



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

En Cotutelle Internationale avec
Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa, PB, Brésil

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

André Luiz MENEZES de OLIVEIRA

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226 - ISCR
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

et au Departamento de Química - CCEN
Laboratório de Combustíveis e Materiais - LACOM

**Synthèse et
caractérisations
de poudres et
couches minces de
 $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$**

**Thèse soutenue à João Pessoa
le 7 octobre 2013**

devant le jury composé de :

Valmor Roberto MASTELARO
Professeur, IFSC, USP São Carlos / *rapporteur*

Cauê RIBEIRO de OLIVEIRA
Chercheur, EMBRAPA, São Carlos / *rapporteur*

Elson LONGO da SILVA
Professeur, LIEC, UNESP Araraquara / *examineur*

Cesar Renato FOSCHINI
Professeur, UNESP Bauru / *examineur*

Ieda Maria GARCIA dos SANTOS
Professeur, LACOM, UFPB / *directeur de thèse*

Valérie BOUQUET
Maître de Conférences, ISCR Rennes / *co-directeur de thèse*



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

En Cotutelle Internationale avec
Universidade Federal de Paraiba, João Pessoa, PB, Brésil

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

André Luiz MENEZES de OLIVEIRA

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226 - ISCR
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

et au Departamento de Química - CCEN
Laboratório de Combustíveis e Materiais - LACOM

**Synthèse et
caractérisations
de poudres et
couches minces de
 $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$**

**Thèse soutenue à João Pessoa
le 7 octobre 2013**

devant le jury composé de :

Valmor Roberto MASTELARO
Professeur, IFSC, USP São Carlos / *rapporteur*

Cauê RIBEIRO de OLIVEIRA
Chercheur, EMBRAPA, São Carlos / *rapporteur*

Elson LONGO da SILVA
Professeur, LIEC, UNESP Araraquara / *examineur*

Cesar Renato FOSCHINI
Professeur, UNESP Bauru / *examineur*

Ieda Maria GARCIA dos SANTOS
Professeur, LACOM, UFPB / *directeur de thèse*

Valérie BOUQUET
Maître de Conférences, ISCR Rennes / *co-directeur de thèse*

André Luiz MENEZES DE OLIVEIRA*

**Síntese e Caracterização de pós e filmes finos
de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$**

Tese apresentada em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba (Brasil) e pela Université de Rennes 1 (França) dentro de uma convenção em Co-tutela.

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB)

Prof^a Dr^a Valérie Bouquet (Université de Rennes 1)

*Bolsista CNPq e CAPES (Projeto CAPES/COFECUB)

João Pessoa – PB – Brasil

Outubro / 2013

O48s Menezes de Oliveira, André Luiz

Síntese e caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ /
André Luiz Menezes de Oliveira.- João Pessoa, 2013.
182f. : il.

Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Valérie Bouquet
Tese (Doutorado) – UFPB – Université de Rennes 1 (França)

1. Química Inorgânica. 2. Perovskita. 3. SrSnO_3 . 4. SrTiO_3 .
5. Solução sólida. 6. Fotoluminescência. 7. Fotocatálise.

UFPB/BC

CDU: 547(043)

Dedicatória

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Argemiro e Zenilda.*

Epígrafe

*Deus,
Em tuas mãos, coloco minhas preocupações, cuidados e
problemas.
Em tua sabedoria, coloco meu caminho, minhas direções e
meus objetivos.
E, em teu amor, coloco minha vida!*

*"A única coisa que se coloca entre um homem e o que ele
quer na vida é normalmente meramente a vontade de tentar
e a fé para acreditar que aquilo é possível."*

(Richard M. Devos)

Agradecimentos

Nesta etapa da vida, chegar e agradecer a todos que participaram não é uma tarefa tão simples, uma vez que inúmeras pessoas têm me ajudado, sem medir esforços, no dia após dia da minha vida pessoal e profissional. Estas pessoas sempre se fizeram presentes, embora muitas delas distante, nos mais inusitados momentos, auxiliando-me, incentivando-me e contribuindo, direta e indiretamente. Enfim, tudo isso fez com que este trabalho fosse realizado. Diante de todas as dificuldades e obstáculos encontrados ao longo desta trajetória, meu sonho se tornou realidade, mais uma vitória alcançada e com sabor de vitória e superação, e por isso tenho de agradecer sinceramente a todos que estiveram comigo.

Agradeço primeiramente a DEUS, pois Ele é quem me deu o dom da vida e que me dar forças diante todos os obstáculos que encontro ao longo da vida;

Agradeço à minha família, principalmente meus pais (*Argemiro e Zenilda*) pela ótima educação que me proporcionaram, pelo amor, força e compreensão, e a meus irmãos (*Marcela, Andréa, M^a de Fátima e Edvan*) e meus sobrinhos (*Clinds, Juliana, Bruno e o pequeno Kayron*) e meu cunhado (*Keng*) pelo companheirismo, ajuda e incentivo que têm me dão sempre;

Em seguida, eu gostaria de dirigir os meus agradecimentos à minha orientadora brasileira, *Prof^a Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos*, que sempre me incentivou na busca do conhecimento desde a época de iniciação científica, passando pelo mestrado e chegando até o doutorado. Obrigado professora, pela sugestão do tema para esta tese, pela proposta oferecida do estágio doutoral na Université de Rennes 1 na França. Agradeço também pela orientação profissional e também pessoal, pelo apoio constante e críticas construtivas em todas as etapas de minha vida acadêmica, o que certamente contribuíram para o sucesso deste trabalho;

Ao professor e coordenador do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), *Prof Dr Antônio Gouveia de Souza*, pelo apoio e colaboração;

Agradeço profundamente à minha orientadora francesa, *Dr^a Valérie Bouquet*, não apenas pelos ensinamentos sobre a tecnologia de filmes finos e pela proposta de mudança do meu estágio doutoral em um doutorado em convenção de co-tutela na Université de Rennes 1, mas principalmente pelo caloroso acolhimento em seu frio país, bem como pela amizade construída, pelo apoio dado e compreensão infinita nos momentos difíceis os quais passei;

Eu gostaria de agradecer gentilmente às minhas amiga *Márcia Rejane* e *Sayonara Eliziário*, que me ajudaram muito desde a época de IC. Agradeço também aos grandes amigos *Fagner Ticiano, Soraia Carvalho, Mary Cristina, Danniely Melo* e a *Rosa Medeiros*, pelo apoio, amizade e forte incentivo pessoal e profissional;

Também agradeço a todos os outros amigos de laboratório, principalmente *Alex, Aline, Andinho, Andréa, Arnayra, Cristiano, Gibran, Herbet, Jefferson, Kléber, Laís, Poliana, Suelen*, além dos outros que, mais recentemente, tive o prazer de conhecer: *Ana Flávia, Ana Rosa, Adervando (Kiko), Francisco, Fátima, Guilherme, Grayce, Jaqueline, Juliana (JK), Luzia, Mariana, Nagib, Thiago Marinho, Raquel e Walter*, que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho, ajudando na execução de análises experimentais mas também pela companhia do dia a dia no laboratório;

As minhas grandes amigas: *Helena, Lela e Nataly* por todo o apoio e compreensão em todos os momentos que estivemos juntos, seja bons ou ruins, mais que serviram apenas pra fortalecer ainda mais nossa amizade. Agradeço também aos amigos do grupo: *Danilo, Léo, Lidiane, Penha e Tânia* por todo apoio, incentivo e amizade;

Aos amigos *Guilherme Eduardo, Natália e Sérgio* pelo apoio e incentivo infinitos para realização deste trabalho;

A *Fernando Dagnone*, pela amizade e apoio durante a estadia em Rennes na França. Obrigada “muleke cabeça” por ter tornado o estágio doutoral na França inesquecível. - *Hey Muleke, qu’est-ce que tu fais, ohhh...?*;

Aos técnicos de laboratório *Rogério e Lúcia* pelas execuções das numerosas análises e pelo inestimável apoio e compreensão;

Aos professores que aceitaram participar da banca examinadora desta tese, *Dr Caue Ribeiro, Dr César Foschini, Dr Valmor Mastelaro e o Dr Elson Longo*;

A todos os professores do Departamento de Química da UFPB os quais tive o prazer de conhecer e pelos ensinamentos durante o mestrado e doutorado;

Aos outros professores do LACOM, *Dr Ary Maia, Dr José Rodrigues, Drª Mª Gardênnia* e a *Drª Neide Queiroz* por todo apoio;

Aos secretários da coordenação do PPGQ, *Marcos Pequeno e Danila*, e do LACOM, *Dalva*;

Ao *CNPq* pela bolsa de estudos concedida e pela *CAPES* pelo apoio do programa *CAPES/COFECUB* e pela bolsa concedida durante o doutorado sanduiche na França, além de todo o incentivo ao LACOM os quais viabilizaram a realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos aqueles que tenham contribuído direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Só tenho à dizer, MUITO OBRIGADO!

Remerciements

J'adresse chaleureusement mes remerciements à ma co-directrice de thèse, Madame Valérie Bouquet, Maître de Conférences, non seulement pour m'avoir initié aux couches minces et pour m'avoir proposé de changer mon stage de doctorat en convention de co-tutelle à l'Université de Rennes 1, mais surtout pour l'accueil chaleureux au sein de l'équipe « Chimie du Solide et Matériaux ». Merci pour l'amitié construite, pour le soutien et la compréhension dès le début de mon séjour à Rennes jusqu'au moment présent et en particulier lors des périodes difficiles par lesquelles je suis passé.

J'exprime ma profonde gratitude à ma co-encadrante française, Madame Stéphanie Députier, Maître de Conférences, pour ses enseignements, discussions, soutien, ainsi que pour son aide et son amitié. Je suis également reconnaissant à Madame Maryline Guilloux-Viry, Professeur et Directrice de l'équipe « Chimie du Solide et Matériaux » de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) de l'Université de Rennes 1, Rennes - France, pour m'avoir accueilli dans le groupe de recherche sur les couches minces et pour tous les conseils et les contributions aux discussions des résultats.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Ronan Lebullenger, Maître de Conférences, du groupe « Verres et Céramiques » de l'ISCR pour le support et soutien concernant les tests photocatalytiques et analyses d'UV-visible, mais aussi principalement pour l'amitié.

Je voudrais remercier toute l'équipe « Chimie du Solide et Matériaux » de l'ISCR principalement les collègues: Aurore Gandubert, Florent Tonus, Florian, Guillaume Champignon, Laurent Jouvrey, Maxime Mérel, Nathalie Troalic, Thierry Guizouarn, Sébastien Maugeon, Sophie Ollivier, Stéphanie Boursicot et Tangi Jauber, Valérie Le Cam, Vincent Dorcet pour la compagnie et les bons moments partagés ensemble dans et/ou hors du laboratoire. De plus, je remercie mes grands amis Arnaud LeFebvrier, Antoine Moigneau et Francis Gouttefangeas pour les bons moments vécus qui ont rendu mon séjour à Rennes le plus agréable possible... Je ne vais jamais oublier ces moments, car je les ai bien gardés dans mon cœur pour toujours.

Au personnel du Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA) de l'Université de Rennes 1, France : Isabelle Peron, Francis Gouttefangeas et Joseph Le Lannic pour les analyses de FE-SEM et EDS;

Aux autres collègues hors de l'équipe « Chimie du Solide et Matériaux » que j'ai eu le plaisir de connaître: Ana Vidigal, Cláudia Lalli, Éric Kéraudran, Fabrice Poitillart, Joice Klitzke, Marie-Emmanuelle, Mariko Murata, Mathilde et Pascal Hamon pour le support à Rennes;

Je voudrais simplement vous dire: MERCI BEAUCOUP

Resumo

Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$)

O estannato (SrSnO_3) e o titanato de estrôncio (SrTiO_3) são óxidos do tipo perovskita que apresentam estrutura ortorrômbica ($Pbnm$) e cúbica ($Pm3m$), respectivamente. Estes materiais têm recebido bastante atenção nos últimos anos devido às suas características físicas e químicas interessantes, levando à diferentes tipos de aplicações tecnológicas. Portanto, estes dois materiais foram combinados com intuito de obter uma solução sólida, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, na forma de pós e filmes finos. Em relação aos pós, esta solução sólida apresentou transições de fase sucessivas com o aumento da quantidade de Ti^{4+} no sistema, passando de uma estrutura ortorrômbica à tetragonal levando à cúbica. Estas transições foram observadas através de difração de raios-X e refinamento Rietveld, e confirmadas por espectroscopia vibracional Raman. Os diferentes tipos de estrutura cristalina das composições da solução sólida levaram a diferentes propriedades fotoluminescentes no espectro visível, variando a região de emissão de mais baixa à mais alta energia com o aumento de Ti^{4+} na estrutura, ou seja, passando da estrutura ortorrômbica (SrSnO_3), tetragonal ($\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$) até à cúbica ($\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ e SrTiO_3). Estas emissões foram provavelmente favorecidas pelos tipos de defeitos específicos criados dentro do *band gap* destes materiais. Por outro lado, os filmes finos deste sistema apresentaram diferentes tipos de crescimento os quais são associados à natureza cristalina dos substratos, composição dos filmes e com o método de deposição utilizado (método de deposição química em solução - CSD - e método de deposição por laser pulsado – PLD). Os filmes depositados sobre sílica e safira-R (Al_2O_3 -012) apresentaram como policristalinos (crescimento aleatório dos cristalitos), enquanto os filmes depositados por PLD apresentaram orientação preferencial ($h00$) (crescimento texturizado), com exceção do filme de SrTiO_3 que é epitaxial rotacionado em 45° no plano da safira-R. Todos os filmes depositados através dos dois métodos de deposição sobre LAO (LaAlO_3 -100) apresentaram um crescimento epitaxial ($h00$). Além disso, as características morfológicas e as propriedades fotocatalíticas também apresentaram forte influencia dos mesmos parâmetros acima citados. Em relação às propriedades fotocatalíticas, os filmes obtidos pelo método CSD apresentaram maior eficiência que os obtidos por PLD e os filmes com composições mais ricas em Sn^{4+} foram os mais ativos na fotodegradação do corante azo Remazol amarelo ouro, chegando a uma eficiência fotocatalítica máxima com o filme policristalino de SrSnO_3 obtido por CSD com percentagem de degradação e de descoloração de 55 e 90 %, respectivamente. A orientação dos filmes de SrSnO_3 também mostrou uma forte influencia na fotodegradação do corante, sendo os filmes policristalinos com orientação aleatória mais eficiente que o texturizado e estes por sua vez mais eficientes que os epitaxiais.

Palavras-chaves: Perovskita, SrSnO_3 , SrTiO_3 , solução sólida, $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$, fotoluminescência, filmes finos, CSD, PLD, fotocatalise.

Résumé

Synthèse et Caractérisation de poudres et couches minces de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et $1,0$)

Le stannate (SrSnO_3) et le titanate de strontium (SrTiO_3) sont des oxydes de type pérovskite, de structures orthorhombique ($Pbnm$) et cubique ($Pm3m$), respectivement. Ces matériaux ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes conduisant à différents types d'applications technologiques. Pour ces raisons, ces deux matériaux ont été combinés pour obtenir la solution solide de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, sous forme de poudres et couches minces. Au niveau des poudres, la solution solide a présenté des transitions de phases successives allant d'une structure orthorhombique à tétragonale puis cubique avec l'augmentation de la quantité de Ti^{4+} dans le système. Ces transitions ont été observées par affinement Rietveld des spectres de diffraction des rayons X et confirmées par spectroscopie Raman. Ces différentes structures cristallines ont conduit à des propriétés différentes de photoluminescence dans le spectre visible, l'émission variant d'une région de basse énergie vers les régions de plus haute énergie avec l'augmentation de Ti^{4+} dans la structure (structure orthorhombique (SrSnO_3), tétragonale ($\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$) à cubique ($\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ et SrTiO_3). Ces émissions sont probablement favorisées par différents types de défauts formés dans le *band gap* de ces matériaux. Par ailleurs, les couches minces ont montré différents types de croissance qui ont été fortement influencés par la nature cristalline du substrat, la composition des films ainsi que par la méthode de dépôt utilisée (dépôt par voie chimique en solution – CSD – et dépôt par ablation laser pulsé – PLD). Les films minces déposés sur silice sont polycristallins (croissance aléatoire des cristallites), les couches sur saphir-R (Al_2O_3 -012) sont également polycristallines mais avec une orientation préférentielle (h00) quand préparées par PLD (croissance texturée), excepté SrTiO_3 qui est épitaxié avec une rotation de 45° par rapport au plan du substrat de saphir-R. Tous les films déposés sur LAO (LaAlO_3 -100) sont épitaxiés (h00) quelle que soit la méthode de dépôt. De plus, les caractéristiques morphologiques et les propriétés photocatalytiques des films ont également été fortement influencées par ces mêmes paramètres cités précédemment. Concernant les propriétés photocatalytiques, les films préparés par la méthode CSD ont été plus efficaces que ceux obtenus par PLD et les couches de compositions plus riches en Sn^{4+} ont été plus actives face à la photodégradation du colorant Remazol jaune or, l'efficacité maximale étant observée pour la couche polycristalline de SrSnO_3 obtenue par CSD avec un pourcentage de dégradation et de décoloration d'environ 55 et 90 %, respectivement. Le type de croissance des films de SrSnO_3 préparés par les deux méthodes de dépôt a aussi montré une forte influence sur la photodégradation du colorant, les couches polycristallines d'orientation aléatoire obtenues sur silice étant plus efficaces que les texturées, elles-mêmes plus efficaces que les couches épitaxiales.

Mot-clés: Pérovskite, SrSnO_3 , SrTiO_3 , solution solide, $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$, photoluminescence, couches minces, CSD, PLD, photocatalyse.

Abstract

Synthesis and characterization of $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) powders and thin films

Strontium stannate (SrSnO_3) and titanate (SrTiO_3) are perovskite type oxides that have orthorhombic (*Pbnm*) and cubic (*Pm3m*) structures, respectively. These materials have received much attention due to their interesting physical and chemical characteristics, leading to a variety of technological applications. In this sense, these two materials were combined to each other in order to obtain powders and thin films of a solid solution, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. In relation to the powders, this solid solution presented successive phase transitions ranging from orthorhombic and tetragonal structures to a cubic one with increasing of Ti^{4+} amount in the composition. These transitions were observed by XRD Rietveld refinement of the samples and confirmed by Raman spectroscopy. The different crystalline structures of the compositions within the solid solution led to different photoluminescent properties in the visible spectrum varying the range of emission, moving from a lower energy region to a higher one with increasing of Ti^{4+} in the structure (from orthorhombic (SrSnO_3), tetragonal ($\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$) to cubic ($\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$; $\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ and SrTiO_3). These emissions were probably favored by specific defects created inside the band gap of these materials. On the other hand, the thin films of this system showed different growth orientations that are associated to the crystalline nature of the substrates, the composition of the thin films and the deposition method (Chemical Solution Deposition - CSD - and Pulsed Laser Deposition - PLD). The films deposited on silica substrate were polycrystalline (random growth of the crystallites), whereas the films deposited on sapphire-R (Al_2O_3 -012) were also polycrystalline, with a preferred orientation (*h00*) for the films deposited by PLD (textured growth), except SrTiO_3 which was rotated 45° epitaxially in the sapphire plane. On the contrary, all of the films deposited on LAO (LaAlO_3 -100) had an (*h00*) epitaxial growth. In addition to that, the morphological characteristics and photocatalytic properties were strongly influenced also by the same parameters described above. Regarding the photocatalytic efficiency of the films, those obtained by CSD were more efficient than the ones obtained by PLD. Moreover, the films with Sn^{4+} richer compositions were the most active in the photodegradation of the azo dye Remazol yellow gold, reaching a maximum efficiency with the polycrystalline SrSnO_3 thin film obtained by CSD whose degradation and decolorization percentage were 55 and 90 %, respectively. The type of orientation of the SrSnO_3 films showed also a strong influence on the photodegradation of the dye. The polycrystalline films with a random orientation obtained on silica were more efficient than the textured films and these ones were more than the epitaxial films.

Keywords: Perovskite, SrSnO_3 , SrTiO_3 , solid solution, $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$, photoluminescence, thin films, CSD, PLD, photocatalysis.

Publicações durante o doutorado

Artigos relacionados a este trabalho

- **OLIVEIRA, A. L. M.**; Silva, M.R. S.; Sales, H.; Longo, E.; Maia, A. S.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G. **Effect of the composition on the thermal behaviour of the $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ precursor prepared by the polymeric precursor method.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 114, p. 565-572, 2013.
- **A.L.M. de OLIVEIRA**, V. Bouquet, S. Ollivier, V. Dorcet, S. Députier, A.G. Souza, I.T. Weber, I.M.G. Santos and M. Guilloux-Viry. **$\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films synthesized by Chemical Solution Deposition and Pulsed Laser Deposition.** (Em Avaliação).
- **André Luiz Menezes de Oliveira**, Stephanie Députier, Ingrid Tavora Weber, Antonio Gouveia de Souza, Maryline Guilloux-Viry, Odile Merdrignac-Conanec, Ronan Lebullenger, Iêda Maria Garcia dos Santos, Valérie Bouquet. **$\text{SrTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ thin films used as photocatalysts for azo-dye degradation.** (Em preparação).

Outras publicações

- Maul, J.; Brito, A. S.; **OLIVEIRA, A. L. M.**; Lima, S. J. G.; Maurera, M. A. M. A.; Keyson, D.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G. **Influence of the synthesis media in the properties of CuO obtained by microwave-assisted hydrothermal method.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 106, p. 519-523, 2011.
- Vieira, F. T. G.; **OLIVEIRA, A. L. M.**; Melo, D. S.; Lima, S. J. G.; Longo, E.; Maia, A. S.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G. **Crystallization study of $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 106, p. 507-512, 2011.

- **OLIVEIRA, A. L. M.**; Ferreira, J. M.; Silva, Márcia R. S.; Souza, S. C.; Vieira, F. T. G.; Longo, E.; Souza, A. G.; Santos, Iêda M. G. **Influence of the thermal treatment in the crystallization of NiWO₄ and ZnWO₄.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 97, p. 167-172, 2009.

- Vieira, F. T. G.; Souza, Soraia C.; **OLIVEIRA, A. L. M.**; Lima, S. J. G.; Longo, E.; Paskocimas, C. A.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G.; Santos, Iêda M. G. **Thermogravimetric and UV-vis spectroscopic studies of chromium redox reactions in rutile pigments.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 97, p. 99-103, 2009.

- Souza, Soraia Carvalho ; Alves, Mary Cristina Ferreira ; **OLIVEIRA, A. Luiz M.** ; Longo, E.; Ticiano Gomes Vieira, F.; Gomes, Rodinei Medeiros; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G.; Garcia dos Santos, Iêda M. **SrSnO₃:Nd obtained by the polymeric precursor method.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 97, p. 185-190, 2009.

Sumário

Capítulo I: Aspectos Gerais

1.1. Introdução.....	1
1.2. Perovskitas.....	3
1.2.1. Introdução.....	3
1.2.2. Titanato de Estrôncio - SrTiO_3 (STO)	7
1.2.3. Estanato de Estrôncio - SrSnO_3 (SSO)	8
1.2.4. Solução sólida de Estanato e Titanato – $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$ (SST)	9
1.3. Métodos de Síntese.....	10
1.3.1. Síntese dos pós.....	11
Método dos Precursores Poliméricos – Método Pechini.....	11
1.3.2. Síntese dos filmes.....	16
1.3.2.1. Deposição por solução química – <i>Spin-coating</i>	17
1.3.2.2. Deposição por ablação a laser pulsado (PLD)	19
1.3.2.3. Tipo de crescimento de filmes	22
1.3.2.4 . Síntese de filmes finos à base de SrTiO_3 e SrSnO_3	24
1.4. Luminescência	27
1.4.1. Fotoluminescência em SrTiO_3	28
1.4.2. Fotoluminescência em SrSnO_3	32
1.5. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	34
1.5.1. Fotocatálise.....	35
1.5.2. Fotocatálise de corantes orgânicos utilizando SrTiO_3 e SrSnO_3	38
1.6. Objetivos e Escopo da Tese.....	45

Capítulo II: Pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) obtidos pelo método dos precursores poliméricos: Efeito da composição no comportamento térmico, estrutural e óptico.

2.1. Introdução.....	47
2.2. Procedimento experimental.....	48
2.2.1. Preparação do Citrato de Estanho.....	49
2.2.2. Preparação do Citrato de Titânio.....	51
2.2.3. Síntese de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$)	52
2.2.4. Caracterizações.....	54
2.3. Resultados.....	55
2.3.1. Avaliação da cristalização do $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	55
2.3.2. Aprofundamento da avaliação da ordem a curto e longo alcance.....	68
2.4. Conclusões.....	87

Capítulo III: Filmes de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) obtidos por PLD e CSD

3.1. Introdução.....	89
3.2. Procedimento experimental.....	90
3.2.1. Preparação dos filmes finos de SST pelo método de deposição por solução química (CSD).....	90
3.2.2. Preparação dos filmes finos de SST pelo método de Deposição por Laser Pulsado (PLD).....	91
3.3. Caracterizações.....	92
3.4. Resultados.....	93
3.4.1. Filmes finos de SST depositados em sílica	95
3.4.2. Filmes finos de SST depositados em safira-R	97
3.4.3. Filmes finos de SST depositados em substrato de LAO.....	105
3.5. Conclusão.....	112

Capítulo IV: Fotocatalisadores baseados em filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) para degradação de corantes têxteis.

4.1. Introdução.....	115
4.2. Procedimento experimental.....	116
4.2.1. Preparação dos filmes de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ por CSD e PLD.....	116
4.2.2. Caracterizações.....	116
4.2.3. Testes fotocatalíticos.....	118
4.3. Resultados.....	119
4.3.1. Características estruturais e morfológicas dos filmes finos de SST	119
4.3.2. Eficiência fotocatalítica dos filmes finos de SST	120
4.3.2.1. Influência da composição dos filmes	120
4.3.2.2. Influência do tipo de crescimento dos filmes.....	126
4.3.3. Reutilização fotocatalisador.....	132
4.4. Conclusões.....	136

Capítulo V

Conclusões Gerais.....	137
-------------------------------	------------

Capítulo VI

Perspectivas para Trabalhos Futuros.....	139
---	------------

Capítulo VII

Referências Bibliográficas.....	141
--	------------

Capítulo VIII

Versão Francesa / Version Française.....	159
---	------------

Lista de Figuras

Figura 1.1. Representação da estrutura Perovskita.....	4
Figura 1.2. Representação da estrutura perovskita ABO_3 mostrando (a) a vista poliédrica das unidades dos octaedros $\{BO_6\}$ compartilhados pelos vértices para uma forma cúbica de maior simetria e (b) a vista poliédrica de uma perovskita distorcida, do tipo ortorrômbica.....	5
Figura 1.3. Exemplos de distorção da estrutura perovskita.....	5
Figura 1.4. Desvios estruturais na estrutura cristalina da perovskita ABO_3 , caso para os estannatos (a) $BaSnO_3$ (estrutura cúbica), (b) $SrSnO_3$ (Ortorrômbica) e (c) $CaSnO_3$ (Ortorrômbica).....	6
Figura 1.5. (a) Estrutura cúbica do $SrTiO_3$ e (b) <i>clusters</i> octaédrico e dodecaédrico. Obtido pelo software Diamond3 com bases nas posições atômicas teóricas de Sr, Ti e O nesta estrutura.....	7
Figura 1.6. Estrutura ortorrômbica $Pbnm$ do $SrSnO_3$. Obtido pelo software Diamond3 com bases nas posições atômicas teóricas de Sr, Sn e O nesta estrutura.....	8
Figura 1.7. Representação esquemática das reações que ocorrem no método dos precursores poliméricos.....	13
Figura 1.8. Representação esquemática do complexo citrato metálico.....	13
Figura 1.9. Ilustração esquemática da deposição por <i>spin-coating</i>	17
Figura 1.10. Esquema do princípio da técnica de ablação a laser pulsado e fotografia do plasma.....	20
Figura 1.11. Ilustração esquemática dos processos que ocorrem durante a deposição do filme utilizando o método PLD.....	20
Figura 1.12. Diagrama esquemático do processo de nucleação tridimensional de <i>clusters</i> durante a deposição de filme na superfície do substrato.....	22
Figura 1.13. Diagrama esquemático dos modos de crescimento de filmes finos. (a) Crescimento de Frank-van der Merwe (b) Crescimento de Volmer-Weber e (c) Crescimento de Stranski-Krastinov	22
Figura 1.14. Ilustração esquemática dos diferentes tipos de crescimento dos filmes finos	23
Figura 1.15. Ilustração esquemática do crescimento heteroepitaxial de um filme fino	

resultando em deformações provocadas pelo valor de <i>mismatch</i> $ f $	24
Figura 1.16. Ilustração esquemática do crescimento das partículas e a sua relação com a FL de SrTiO ₃ obtido em diferentes tempos de síntese	31
Figura 1.17. Esquema dos processos luminescente em SrSnO ₃	33
Figura 2.1. Fluxograma da síntese do Citrato de Estanho	49
Figura 2.2. Fluxograma da síntese do Citrato de Titânio	51
Figura 2.3. Fluxograma da síntese de SrSn _{1-x} Ti _x O ₃ (x = 0, 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0) pelo Método dos Precursores Poliméricos	53
Figura 2.4. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA dos precursores de SrSn _{1-x} Ti _x O ₃	55-56
Figura 2.5. Espectros IV das amostras de (a) SrSnO ₃ e (b) SrTiO ₃ calcinados em diferentes temperaturas.....	63
Figura 2.6. Espectros IV das amostras de (a) SrSnO ₃ e (b) SrTiO ₃ calcinados em diferentes temperaturas.....	63
Figura 2.7. DRX dos pós de (a) SrSnO ₃ (b) SrSn _{0,75} Ti _{0,25} O ₃ , (c) SrSn _{0,50} Ti _{0,50} O ₃ , (d) SrSn _{0,25} Ti _{0,75} O ₃ e (e) SrTiO ₃ calcinados em diferentes temperaturas.....	66
Figura 2.8. DRX dos pós de SrSn _{1-x} Ti _x O ₃ calcinados em a 500 °C.....	67
Figura 2.9. Difrátogramas de raios-x dos pós de SrSn _{1-x} Ti _x O ₃ calcinados em a 700 °C (a). Ampliação do pico principal da perovskita situado na região de 2θ = 30-33°	68
Figura 2.10. Difrátograma de raios-x refinados pelo método de Rietveld para o SrSnO ₃	69
Figura 2.11. Representação das transições estruturais dentro da solução sólida SrSn _{1-x} Ti _x O ₃	72
Figura 2.12. Representação dos planos (001), (010) e (110) da estrutura <i>Pbnm</i> do SrSnO ₃ e rotações em fase em torno de <i>c</i> (<i>c</i> ⁺), e antifases em <i>a</i> e <i>b</i> (<i>a</i> ⁻ , <i>a</i> ⁺), levando a (<i>a</i> ⁻ <i>a</i> ⁻ <i>c</i> ⁺).....	73
Figura 2.13. Representação dos planos (100), (001) e (110) da estrutura <i>I4/mcm</i> do SrSn _{0,75} Ti _{0,25} O ₃ e rotações antifase em torno de <i>c</i> (<i>c</i> ⁻), e sem rotações em <i>a</i> e <i>b</i> (<i>a</i> ⁰ , <i>a</i> ⁰), levando a (<i>a</i> ⁰ <i>a</i> ⁰ <i>c</i> ⁻).....	74
Figura 2.14. Representação dos planos (100) e (110) da estrutura <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> do SrTiO ₃ , sem rotações nos eixos <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> , levando a (<i>a</i> ⁰ <i>a</i> ⁰ <i>a</i> ⁰)	75
Figura 2.15. Espectros Raman de amostra de (a) SrSnO ₃ , (b) SrSn _{0,75} Ti _{0,25} O ₃ , (c) SrSn _{0,50} Ti _{0,50} O ₃ , (d) SrSn _{0,25} Ti _{0,75} O ₃ e (e) SrTiO ₃ calcinados a 700 °C.....	76

Figura 2.16. Espectros de UV-Visível de (a) SrSnO_3 , (b) $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$, (c) $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, (d) $\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ e (e) SrTiO_3 calcinados em diferentes temperaturas.....	80
Figura 2.17. Espectros de UV-Visível de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados a 700 °C.....	81
Figura 2.18. Espectros Fotoluminescentes dos pós de (a) SrSnO_3 , (b) $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$, (c) $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, (d) $\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ e (e) SrTiO_3 calcinados em diferentes temperaturas.....	82
Figura 2.19. Modelo proposto para a emissão fotoluminescente em $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Ênfase nos octaedros BO_6 distorcidos, inclinados e alinhados.....	86
Figura 3.1. Difrátogramas de raios-X dos filmes finos de SST depositados em sílica amorfa por: CSD (a) e PLD (b).....	95
Figura 3.2. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO depositados em sílica pelo método CSD	96
Figura 3.3. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO depositados em sílica pelo método PLD.....	96
Figura 3.4. Difrátogramas de raios-x dos filmes finos depositados em safira-R por CSD (a) e ampliação da região $2\theta = 43\text{-}55^\circ$ com ênfase no deslocamento do pico (200) (b). Picos marcados com (*) são atribuídos ao substrato.....	98
Figura 3.5. Difrátogramas de raios-x dos filmes finos depositados em safira-R por PLD (a) e ampliação da região $2\theta = 43\text{-}55^\circ$ com ênfase no deslocamento do pico (200) (b). Picos marcados com (*) são atribuídos ao substrato.....	98
Figura 3.6. DRX dos filmes de STO depositado em safira-R por PLD: (a) ω -scan do pico (200) do STO; (b) fitting do ω -scan do pico (200) do STO e (c) ϕ -scan das reflexões {110} de STO e {006} da safira-R.....	100
Figura 3.7. Esquema da proposta de disposição do crescimento epitaxial entre o filme fino de STO e o substrato de safira-R (as figuras mostram somente a subrede do Ti na rede do STO e a subrede do Al na rede da safira-R)	101
Figura 3.8. Visão esquemática do plano (100) do STO disposto no plano (012) da safira-R	102
Figura 3.9. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO depositados em safira-R pelo método CSD	103
Figura 3.10. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50,	

(d) SST75 e (e) STO depositados em safira-R pelo método PLD	103
Figura 3.11. Imagens AFM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST50 e (c) STO depositados em safira-R pelo método CSD	104
Figura 3.12. Imagens AFM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST50 e (c) STO depositados em safira-R pelo método PLD	104
Figura 3.13. Difractogramas de raios-X dos filmes de SST depositados em LAO(100) por CSD (a) no modo θ -2 θ ; (b) ampliação da região $2\theta = 41$ -53° com ênfase no deslocamento do pico (200)	106
Figura 3.14. Difractogramas de raios-X dos filmes de SST depositados em LAO(100) por PLD (a) no modo θ -2 θ ; (b) ampliação da região $2\theta = 41$ -53° com ênfase no deslocamento do pico (200)	106
Figura 3.15. ω -scan da reflexão {200} dos filmes de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO em LAO obtidos por CSD	107
Figura 3.16. ω -scan da reflexão {200} dos filmes de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO em LAO obtidos por PLD	107
Figura 3.17. ϕ -scan da reflexão {110} dos filmes de SST em LAO obtidos por (a) CSD e (b) PLD	108
Figura 3.18. Possíveis disposições dos filmes SSO e STO sobre o substrato de LAO.....	110
Figura 3.19. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO depositados em LAO pelo método CSD	111
Figura 3.20. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO depositados em LAO pelo método PLD	111
Figura 4.1. Estrutura molecular do corante remazol amarelo ouro RNL	118
Figura 4.2. Soluções de remazol após testes fotocatalíticos com filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (SST) em (a) LAO e (b) sílica obtidos por PLD; (c) em sílica obtido por CSD	120
Figura 4.3. Espectros de absorção UV-vis da solução do corante remazol após fotocatalise usando os filmes de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ depositados em substratos de (a) LAO e (b) sílica por PLD; e (c) depositados em sílica por CSD.....	121
Figura 4.4. Eficiência fotocatalítica dos filmes de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ depositados em substratos de (a) LAO e (b) sílica por PLD; e (c) depositados em sílica por CSD.....	122

Figura 4.5. Espectros de absorbância UV-vis e valores de <i>band gap</i> dos filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ depositados em sílica, obtidos por CSD	125
Figura 4.6. Relação entre a estrutura de banda de SrTiO_3 e SrSnO_3 e os potenciais redox para a quebra de água	126
Figura 4.7. DRX dos filmes finos de SrSnO_3 depositados em LAO, safira-R e sílica pelos métodos PLD e CSD. Legenda: os picos marcados em * e # são correspondentes aos substratos de LAO e safira-R, respectivamente.....	127
Figura 4.8. Soluções de remazol após testes fototocatalíticos com filmes finos de SrSnO_3 (SSO) em LAO, safira-R e sílica obtidos por (a) PLD e (b) CSD	128
Figura 4.9. Espectros de absorção UV-vis da solução do corante remazol após fotocatalise usando os filmes de SrSnO_3 preparados por (a) PLD e (b) CSD em diferentes substratos.....	128
Figura 4.10. Eficiência fototocatalítica dos filmes de SrSnO_3 preparados por (a) PLD e (b) CSD em diferentes substratos	128
Figura 4.11. Espectros de absorbância UV-vis e valores de <i>band gap</i> dos filmes finos de SrSnO_3 depositados em LAO, safira-R e sílica obtidos por CSD	130
Figura 4.12. Imagens FE-SEM do filme de SrSnO_3 em LAO por PLD (a) antes e (b) depois da fotocatalise.....	131
Figura 4.13. Imagens FE-SEM do filme de SrSnO_3 em safira-R por PLD (a) antes e (b) depois da fotocatalise.....	131
Figura 4.14. Imagens FE-SEM do filme de SrSnO_3 em sílica por PLD (a) antes e (b) depois da fotocatalise.....	131
Figura 4.15. Soluções de remazol após testes fototocatalíticos com filme fino de SrSnO_3 (SSO) em sílica obtidos por PLD.....	132
Figura 4.16. (a) Espectro UV-vis das soluções de remazol após testes fototocatalíticos utilizando o filme de SSO em sílica como fototocatalisador e (b) eficiência fototocatalítica do filme de SSO após vários testes fototocatalíticos.....	133
Figura 4.17. Imagens de AFM do filme fino de SrSnO_3 antes (a) e depois (b) de ser submetido ao teste fototocatalítico do corante remazol.....	134
Figura 4.18. Imagens FE-SEM de menor (1.000x) e maior aumento (50.000x) da superfície do filme de SrSnO_3 em sílica (a) antes e (b) depois da fotocatalise e (c) após tratamento térmico a 300 °C / 2h em O_2	135

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Soluções sólidas baseadas no sistema $\text{ASnO}_3\text{-ATiO}_3$	10
Tabela 1.2. Perovskitas à base de SrTiO_3 aplicadas na fotodegradação de diferentes tipos de corantes orgânicos	39
Tabela 1.3. Perovskitas à base de SrSnO_3 aplicadas na fotodegradação de diferentes tipos de corantes orgânicos	43
Tabela 2.1. Reagentes utilizados na síntese das perovskitas de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	49
Tabela 2.2. Resultados das análises de TG/DTA para os pós precursores de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados em atmosfera oxidante.....	57
Tabela 2.3. Atribuições das bandas dos espectros de IV (em cm^{-1}) das amostras de SrSnO_3 e SrTiO_3 calcinadas em diferentes temperaturas.....	61
Tabela 2.4. Atribuições das bandas dos espectros de IV (em cm^{-1}) das amostras de $\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ e $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ calcinadas em diferentes temperaturas.....	62
Tabela 2.5. Valores de Δv para as amostras de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	64
Tabela 2.6. Parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld das amostras de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	71
Tabela 2.7. Valores de band gap de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados em diferentes temperaturas calculados pelo método de Tauc	79
Tabela 2.8. Bandas do espectro fotoluminescente de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados em diferentes temperaturas	83
Tabela 3.1. Informações estruturais para SrSnO_3 , SrTiO_3 , safira-R ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-012}$) e LAO ($\text{LaAlO}_3\text{-100}$). O SiO_2 é amorfo.....	94
Tabela 3.2. Parâmetros de rede dos filmes finos depositados em safira-R e em LAO por CSD e PLD.....	99
Tabela 3.3. <i>Mismatch</i> para os filmes finos de SSO e STO em substrato de safira-R	99
Tabela 3.4. Medidas de rugosidade RMS por AFM das filmes finos de SSO, SST50 e STO depositados em safira-R pelo método CSD e PLD.....	105
Tabela 3.5. Valores de dispersão angular fora do plano ($\Delta\omega$) e no plano ($\Delta\phi$) para os filmes finos de SST obtidos por CSD e PLD.....	109

Lista de Siglas e Abreviaturas

AFM	- Microscopia de Força Atômica, do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>)
BC	- Banda de Condução
BTS	- Titanato Estanato de Bário Ba(Ti,Sn)O ₃
BV	- Banda de Valência
CSD	- Método de Deposição por Solução Química, do inglês <i>Chemical Solution Deposition</i> .
D	- Doador de elétrons
DFT	- Teoria do Funcional de Densidade, do inglês <i>Density Functional Theory</i>
DRAM	- Memória dinâmica de acesso ramdômico, do inglês <i>Dynamic random access memory</i>
DRX	- Difração de Raios-X
DTA	- Análise Térmica Diferencial
EDS	- Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, do inglês <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
E_g	- Energia de <i>Bang Gap</i>
EPR	- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica, do inglês <i>Electron paramagnetic resonance</i>
eV	- elétron-voltz
FE-SEM	- Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo, do inglês <i>Field Emission Scanning Eletron Microscopy</i>
FL	- Fotoluminescência
GC	- Gel-cristalino
HTS/SFQ	- Circuitos de fluxo quântico simples de supercondutores de alta temperatura crítica <i>T_C</i> , do inglês <i>High-temperature superconductor single-flux-quantum circuits</i>
IV	- Espectroscopia de Infravermelho
ICDD	- Centro internacional de dados de difração, do inglês <i>International Centre for Diffraction Data</i>
JCPDS	- Comissão mista sobre normas em difração de pós, Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KI	- Iodeto de potássio
LAO	- Aluminato de lantânio, LaAlO ₃ -100
MIS	- Metal-isolante-semicondutor
P	- Poluentes
P25	- Catalisador comercial TiO ₂
P.A.	- Pureza Analítica
pH	- Potencial de Hidrogênio
PLD	- Método de Deposição por Laser Pulsado, do inglês <i>Pulsed Laser Deposition</i>
POAs	- Processos Oxidativos Avançados
PPM	- Método dos Precursores Poliméricos, do inglês <i>Polymeric Precursor Method</i>
RBS	- Detergente RBS

RF	- Rádio frequência
RMN C¹³	- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13
R_{RMS}	- Rugosidade quadrática média, do inglês <i>Root Mean Square Roughness</i>
RNL	- Remazol Amarelo Ouro RNL
Safira-R	-: Substrato monocristalino de Al ₂ O ₃ orientado no plano (012).
SC	- Semicondutor
Sn	- Estanho metálico
SNOM	- Microscópio Óptico de Campo Próximo, do inglês <i>scanning optical microscopy</i>
SQUID	- Dispositivos supercondutores de interferência quântica, do inglês <i>Superconducting quantum interference device</i>
SST	- Solução Sólida de Estanato Titanato de Estrôncio – Sr(Sn,Ti)O
SSO	- Estanato de Estrôncio – SrSnO ₃
STE	- Éxciton auto-aprisionado, do inglês <i>Self-trapped exciton</i>
STO	- Titanato de estrôncio – SrTiO ₃
R	- Receptor de elétrons
T_c	- Temperatura crítica
TG	- Termogravimetria
TPR	- Redução à temperatura programada, do inglês <i>Temperature-programmed reduction</i>
UVA	- Radiação ultravioleta que predispõe o envelhecimento, do ingles <i>Ultraviolet Age</i>
UVB	- Radiação ultravioleta que predispõe a queima, do inglês <i>Ultraviolet Burn</i>
UVC	- Radiação ultravioleta que predispõe o câncer, do inglês <i>Ultraviolet Cancer</i>
UV-vis	- Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta e Visível.
V^zO	- Vacância de oxigênio neutra
V[•]O	- Vacância de oxigênio monoionizada
V^{••}O	- Vacância de oxigênio di-ionizada.
V^{''}Sr	- Vacância de estrôncio.
XANES	- Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de raios-X, do inglês, <i>X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy</i>
XPS	- Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, do inglês <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

CAPÍTULO I

Aspectos Gerais

1.1. Introdução

A inovação tecnológica torna necessário o desenvolvimento de materiais com propriedades diferentes e específicas. Nesse sentido, destacam-se os óxidos de estrutura do tipo perovskita que abrangem uma vasta gama de materiais ferroelétricos como BaTiO_3 , manganitas com propriedades magneto-resistentes gigantes, e minerais geologicamente importantes como a perovskita, CaTiO_3 . As propriedades apresentadas pelos óxidos desta família são influenciadas principalmente pelo tipo de estrutura cristalina, como mudanças sutis que alteram consideravelmente a simetria, e consequentemente configurações eletrônicas e os níveis das bandas de energia.

Dentre a ampla variedade de compostos do tipo perovskita, o titanato e o estanato de estrôncio, SrTiO_3 e SrSnO_3 , são bastante interessantes. O SrTiO_3 tem estrutura perovskita cúbica (grupo espacial $Pm\bar{3}m$), sendo amplamente utilizado em diversos dispositivos eletrônicos, incluindo memória dinâmica de acesso randômico (DRAM) ^[1], dispositivos sintonizáveis por micro-ondas ^[2, 3], sensor de oxigênio ^[4-6], fotocatalisador ^[7] e outros. Por outro lado, o estanato de estrôncio, SrSnO_3 , com estrutura ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$), possui propriedades dielétricas atrativas, com forte potencial de aplicação em baterias de lítio ^[8], em sensor de umidade ^[9] e devido a suas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas ^[10-11].

Nos últimos anos, SrTiO_3 e SrSnO_3 têm sido obtidos tanto na forma de pós cerâmicos, quanto na forma de filmes. Para a produção de partículas, diversos métodos foram utilizados, tais como reação no estado sólido ^[7,10], hidrotermal via aquecimento por micro-ondas ^[12,13], e método dos precursores poliméricos ^[14-17], etc. Para a preparação de filmes finos os métodos mais comumente utilizados são o de deposição por solução química (CSD) ^[18-20], por ablação a laser pulsado (PLD) ^[6,21-22], por rádio frequência na presença de campo magnético (*RF magnetron sputtering*) ^[23,24], dentre outros. A solução sólida constituída por eles, ou seja, $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$, foi obtida apenas pelo método de reação no estado sólido ^[25,26] e por conversão cristalina de gel ^[27].

Em relação à aplicação desses materiais, a fotoluminescência tem sido um dos principais focos de muitos trabalhos. Muitos deles referem-se a propriedade fotoluminescência a temperatura ambiente de amostras de SrTiO_3 obtido pelo método dos

precursores poliméricos ^[28-31] e nenhum trabalho a respeito do SrSnO_3 obtido pelo mesmo método, apenas na forma de filmes finos ^[20]. Nos trabalhos sobre a FL destes materiais, esta propriedade está fortemente associada à formação de defeitos estruturais e eletrônicos dentro do *band gap* de energia. Tais defeitos, ligados à vacâncias de oxigênio formadas por muitas vezes pelas distorções locais através da formação de “clusters complexos” do tipo $[\text{BO}_5.\text{Vo}^z]$ ($\text{Vo}^z = \text{Vo}^x$, $\text{Vo}^\bullet$ ou $\text{Vo}^{\bullet\bullet}$), onde o B é o formador de rede e no presente caso Ti e/ou Sn. A formação destes clusters leva a redistribuição dos estados eletrônicos como um todo próximo à banda de valência e a banda de condução pela hibridização dos orbitais dos átomos que compõem o material. Tal fenômeno é um fator primordial nas propriedades FL destes e de outros materiais.

Em relação à fotocatalise, muitos são os trabalhos envolvendo partículas de SrTiO_3 ^[32-34] e de SrSnO_3 ^[10,11,35] na fotodecomposição de H_2O para geração de H_2 e O_2 . Porém, em se tratando da fotodegradação de corantes orgânicos, muitos trabalhos têm se voltado para o SrTiO_3 ^[6,13,36-44] por ele ser um material com propriedades bastante parecidas as do TiO_2 . Por outro lado, apenas um trabalho sobre a fotodegradação de corantes utilizando partículas de SrSnO_3 como fotocatalisador tem sido encontrado na literatura ^[45].

Em se tratando das propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas da solução sólida constituída por SrTiO_3 e SrSnO_3 nenhum trabalho tem sido encontrado na literatura, seja na forma de partículas ou na forma de filmes finos. Dessa maneira, o presente estudo tem se voltado para a síntese de pós desta solução sólida pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) ^[46] e na forma de filmes finos pelo método de deposição por solução química utilizando o método dos precursores poliméricos para a produção da resina polimérica ^[20] e pelo método de deposição por ablação a laser pulsado ^[22]. Cabe ressaltar que a solução sólida, ainda não foi sintetizada na forma de pós pelo método dos precursores poliméricos e nem na forma de filme em nenhum método conhecido até então. Além da síntese de pós e filmes finos de $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$, a fotoluminescência dos materiais na forma de partículas e a degradação fotocatalítica de corantes têxteis por filmes finos também foram exploradas neste trabalho, o que ainda não foi reportado pela literatura.

1.2. Perovskitas

1.2.1. Introdução

O termo perovskita foi primeiro designado em 1839 por um químico e mineralogista alemão, Gustav Rose, que descobriu o mineral CaTiO_3 . Anos depois, este termo se tornou familiar e passou a representar a grande classe de família de compostos, sintéticos e naturais, que apresentam estrutura similar. Estes compostos apresentam formula geral ABX_3 , em que o A representa os cátions de tamanho grande (metal alcalino, alcalino terroso ou terra rara) ocupando sítios dodecaédricos; o B representa cátions de pequeno tamanho, principalmente metais de transição $4d$ e $5d$ os quais ocupam sítios octaédricos, enquanto que o X é um anion, geralmente O^{2-} ou S^{2-} mas podendo ser também F^- ou N^{3-} , sendo que a classe mais numerosa e mais interessante corresponde aos óxidos ^[47-50].

A estrutura cristalina destes óxidos é muito flexível e tem uma grande capacidade de acomodar, em diferentes graus, uma grande variedade de cátions na sua rede. Várias combinações de metais A e B são possíveis para assegurar o balanço de carga nos óxidos ABO_3 estequiométricos: isto inclui as formulações normalmente encontradas $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{O}^{2-}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}^{2-}_3$ e $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}^{2-}_3$ (embora não sejam materiais estritamente iônicos como estas fórmulas podem sugerir) ^[47]. Esta característica oferece um grande espaço para diferentes propriedades que podem advir de substituições químicas, tornando as perovskitas de grande interesse científico e tecnológico ^[47,50].

As perovskitas têm um arranjo atômico particular, como ilustrado na Figura 1.1. A estrutura ideal da perovskita é conhecida como cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m\text{-O}_h^1$ ^[51-53]. Esta estrutura pode ser classicamente descrita como o empilhamento de poliedros ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ do cubo de planos compactos AO_3 . Os anions oxigênio e os cátions B formam os octaedros BO_6 regularmente conectados por seus vértices ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ do cubo, enquanto os cátions A, de maior tamanho, dispõem-se no centro da grande cavidade dodecaédrica formada por 8 octaedros BO_6 ^[47,52].

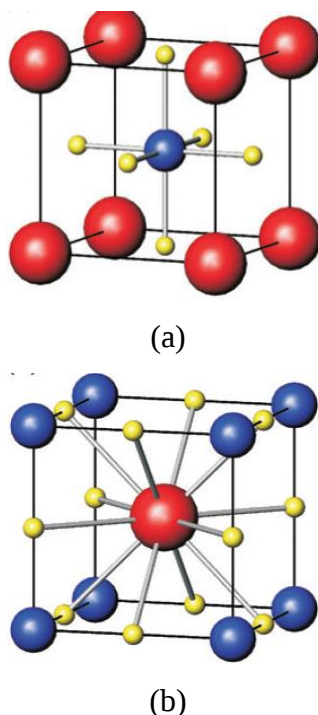


Figura 1.1. Representação da estrutura perovskita com ênfase no cátion B em sítio octaédrico (a) e no cátion A em sítio dodecaédrico (b) ^[48]. Legenda: as bolinhas em vermelho, azul e amarelo correspondem ao átomo A, B e O, respectivamente.

Embora a estrutura ideal da perovskita seja cúbica, a grande maioria dos compostos dessa classe exibe desvios na estrutura, caracterizada por ligeiras distorções da estrutura cúbica com perda de sua simetria. Esta quebra de simetria estrutural leva à cristalização de estruturas diferentes ^[53-55], como por exemplo: tetragonal, ortorrômbica, romboédrica, dentre outras. Segundo Megaw ^[54], as estruturas do tipo perovskita poderiam ser descritas em termos de inclinações dos octaedros dos ânions, deslocamento dos cátions (paralelo ou antiparalelo) e distorções octaédricas ^[68,69], como apresentado nas figuras 1.2 e 1.3. Usualmente, a distorção surge pela combinação dos cátions A e B e uma distorção dos octaedros BO_6 , possuindo duas causas básicas: efeito Jahn-Teller e/ou substituição do cátion A ^[48,54-57].

A estrutura do SrSnO_3 tem simetria ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$. Nesse grupo espacial, a inclinação octaédrica origina-se de rotações ou inclinações dos octaedros BO_6 . Para esse caso, a inclinação é difícil de ser detectada por difração de raios-X, devido ao baixo poder de espalhamento dos raios-X pelos ânions oxigênio ^[49]. Já o SrTiO_3 tem simetria cúbica, a temperatura ambiente.

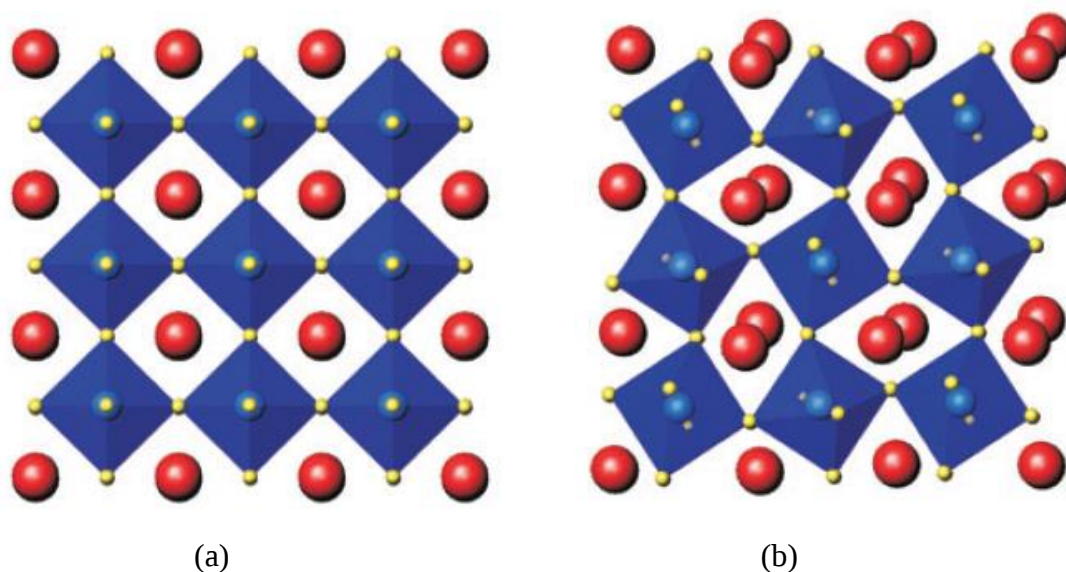


Figura 1.2. Representação da estrutura perovskita ABO_3 mostrando (a) a vista poliédrica das unidades dos octaedros $\{BO_6\}$ compartilhados pelos vértices para uma forma cúbica de maior simetria e (b) a vista poliédrica de uma perovskita distorcida, do tipo ortorrômica ^[48]. Legenda: as bolinhas em vermelho, azul e amarelo correspondem ao átomo A, B e O, respectivamente.

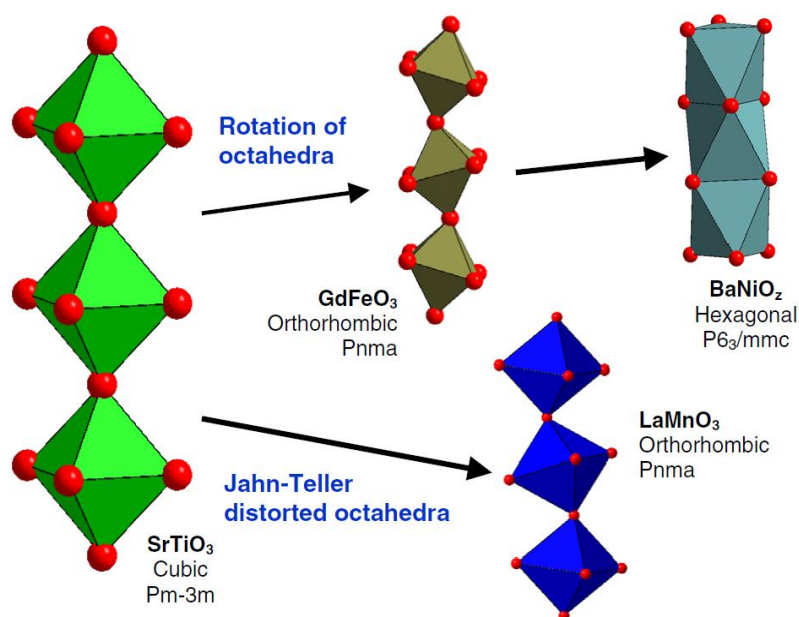


Figura 1.3. Exemplos de distorção da estrutura perovskita ^[48].

Zhang et. al. ^[11] estudaram três tipos diferentes de estannatos de estrutura perovskita (CaSnO_3 , SrSnO_3 e BaSnO_3). Estes autores afirmaram que quanto menor o tamanho do cátion A, mais inclinados/distorcidos são os octaedros. Na figura 1.4, pode-se observar que o grau de distorção dos octaedros destas perovskitas segue o seguinte intervalo: $\text{BaSnO}_3 < \text{SrSnO}_3 < \text{CaSnO}_3$.

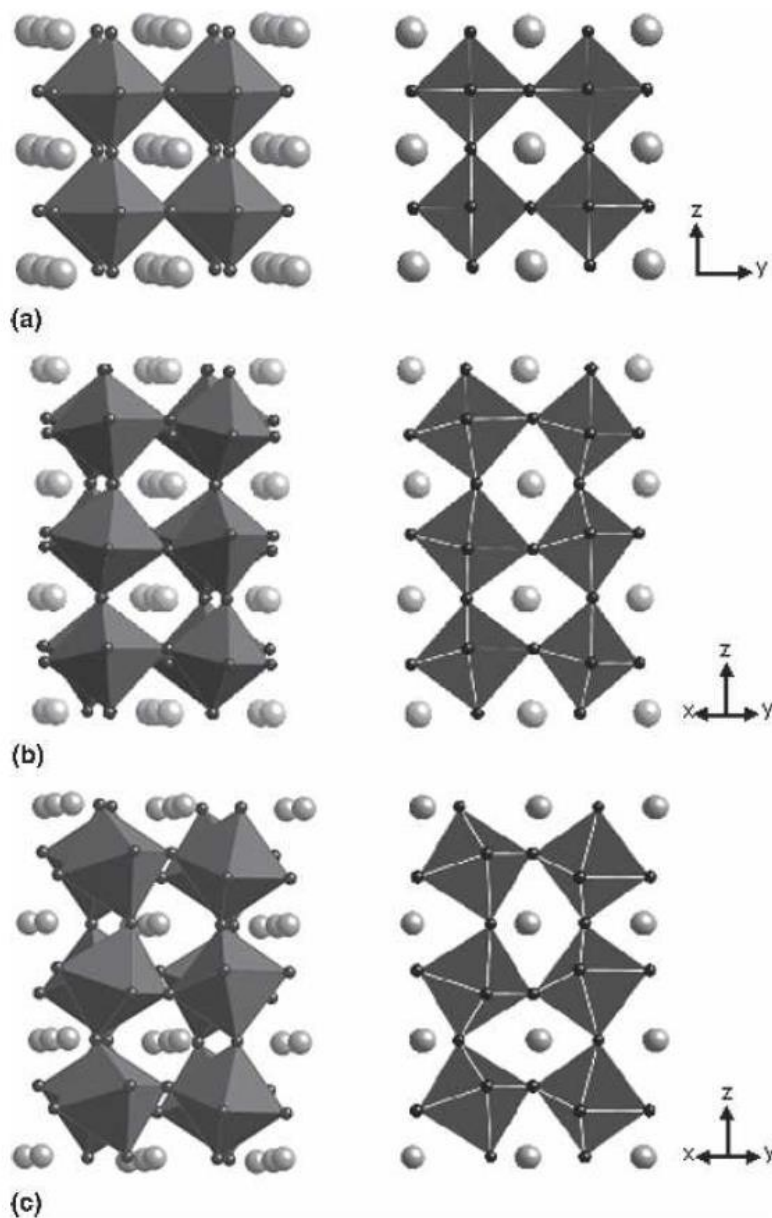


Figura 1.4. Desvios estruturais na estrutura cristalina da perovskita ABO_3 , caso para os estannatos (a) BaSnO_3 (estrutura cúbica), (b) SrSnO_3 (Ortorrômica) e (c) CaSnO_3 (Ortorrômica) ^[11].

1.2.2. Titanato de Estrôncio - SrTiO_3 (STO)

O titanato de estrôncio, SrTiO_3 , é um semicondutor com um *band gap* indireto de 3,2-3,4 eV, além de ser um dos materiais ferroelétricos mais populares, sendo usado em porta isolante de silício utilizado em dispositivos *MIS* (metal-isolante-semicondutor), podendo ser usado também em, memória dinâmica de acesso randômico (DRAM), devido a sua alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica, alta capacidade de armazenamento de cargas, boa propriedade isolante e um coeficiente de capacitância com baixa dependência da temperatura ^[1]. Ele também pode ser aplicado em dispositivos sintonizáveis por micro-ondas devido ao comportamento não-linear da permissividade em função das ondas de micro-ondas e perda dielétrica razoavelmente baixa ^[2], e como sensor de oxigênio por ser estável em temperaturas mais altas e ambientes quimicamente agressivos ^[4-6] podendo ainda ser aplicado como fotocatalisador ^[7].

O SrTiO_3 apresenta uma estrutura cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ ^[58] em temperatura ambiente como mostrado na figura 1.5. Embora a estrutura seja cúbica, algumas transições estruturais foram observadas. Baseados em diferentes dados, Doichilovich et al afirmaram que transições de fase foram observadas nos cristais de SrTiO_3 em 10, 30, 65 e 105 K. Porém trabalhos experimentais não mostraram evidências dessas transições, exceto para a última, em 105 K. Essa transição estrutural é do tipo deslocamento, sendo acompanhada por uma mudança na simetria do cristal de tetragonal para cúbica, com o aumento da temperatura ^[59].

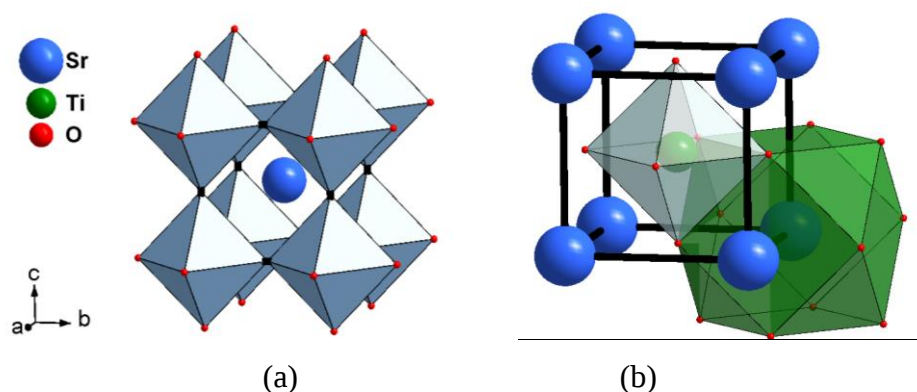


Figura 1.5. (a) Estrutura cúbica do SrTiO_3 e (b) *clusters* octaédrico e dodecaédrico. Obtido pelo software Diamond3 com bases nas posições atômicas teóricas de Sr, Ti e O nesta estrutura.

1.2.3. Estanato de Estrôncio - SrSnO_3 (SSO)

O estanato de estrôncio, SrSnO_3 , é um material dielétrico e antiferroelétrico com um grande potencial para uma variedade de aplicações tecnológicas, principalmente em dispositivos eletrônicos. Estas aplicações são devido a suas propriedades dielétricas interessantes com uma alteração térmica ultrabaixa em sua constante de capacitância dielétrica sendo estável entre 27 e 300 °C. Com isso, pode ser usado como capacitor ^[60], camada isolante em supercondutor de alta temperatura crítica T_c , circuito quântico de fluxo simples ^[24] e dispositivo de interferência quântica supercondutora de alta T_c (SQUID) ^[61]. Além disso, pode ser utilizado como material anódico para pilhas de lítio ^[8], catalisador para o acoplamento oxidativo de metano ^[62], sensor de oxigênio em gás de combustão a base de hidrocarbonetos ^[9], bem como fotocatalisador para a decomposição da água ^[10,11,35].

Diferentemente do SrTiO_3 , o SrSnO_3 possui uma estrutura ortorrômbica de grupo espacial $Pbnm$ ^[63] que é proveniente de distorções dos octaedros de SnO_6 , figura 1.6. Nesta estrutura tridimensional o ambiente local do íon de metal de transição d^{10} , Sn^{4+} , é mantido, como para o Ti^{4+} em SrTiO_3 , porém inclinações entre os octaedros de SnO_6 promovem mudanças significativas no ambiente local do íon de metal alcalino terroso, Sr^{2+} .

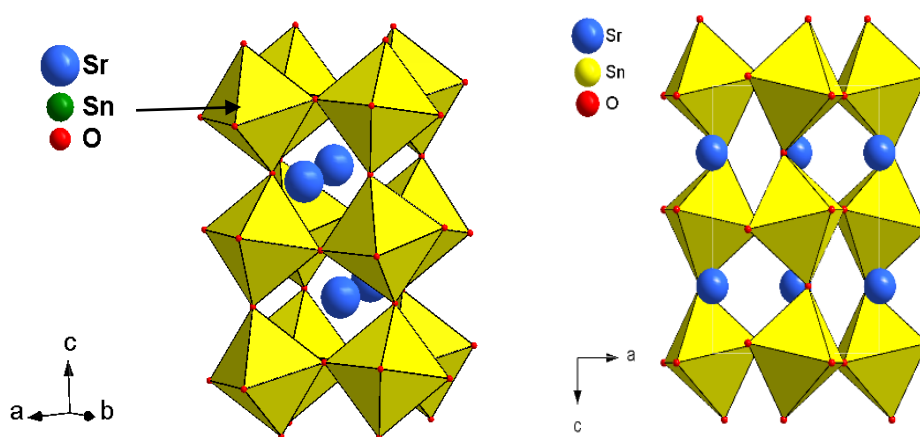


Figura 1.6. Estrutura ortorrômbica $Pbnm$ do SrSnO_3 . Obtido pelo software Diamond3 com bases nas posições atômicas teóricas de Sr, Sn e O nesta estrutura.

Este óxido puro, embora ortorrômbico a temperatura ambiente, pode sofrer algumas transições estruturais passando de ortorrômbico para tetragonal e cúbico a temperaturas de 800 e 1000 °C, respectivamente ^[64]. Essas transições também podem ser conseguidas por substituições do cátion Sr^{2+} ou do Sn^{4+} ^[65,66]. O SrSnO_3 possui elevado grau de pseudo-simetria a temperatura ambiente. A presença de inclinação entre os octaedros SnO_6 favorece um maior número de transições eletrônicas nestes materiais, levando a propriedades interessantes como citadas anteriormente ^[10,11].

1.2.4. Solução sólida de Estanato e Titanato de Estrôncio – $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$ (SST)

Em função da grande importância dos titanatos e dos estanatos, estes materiais têm sido amplamente estudados nos últimos anos. A forma conjugada, $\text{A}(\text{Ti,Sn})\text{O}_3$, por sua vez, passou a despertar maior interesse após a descoberta da forte ampliação das transições de fase ferroelétricas na solução sólida de titanato e estanato de bário $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ (BTS) ^[67-71]. Esta solução sólida tem sido estudada tanto na forma de partículas quanto na forma de filmes finos e espessos, relacionando suas propriedades a substituições dos cátions A e/ou B em $\text{Ba}(\text{Ti,Sn})\text{O}_3$. Por exemplo, Wernick et al. ^[68] relataram a síntese da solução sólida de BaSnO_3 - BaTiO_3 e mostraram a sua utilização na fabricação de capacitores cerâmicos, sendo que suas propriedades são realçadas quando aumenta a quantidade de Sn^{4+} no sistema. Kajtoch ^[71] estudou as propriedades dielétricas de cerâmicas de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ e também observou que o aumento do Sn^{4+} na solução sólida diminui a temperatura de transição de fase paraelétrica-ferroelétrica, tornando-se mais difusa dentro de uma ampla faixa temperatura. Além disso, outros compostos relacionados soluções solidas formadas com Sn^{4+} e Ti^{4+} nos sítios B têm sido explorados como é mostrado na tabela 1.1.

Tabela 1.1. Soluções sólidas baseadas no sistema $\text{ASnO}_3\text{-ATiO}_3$.

Solução Sólida	Método de Síntese	Forma	Referência
$(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Sn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10})\text{O}_4$	PLD	Filme fino	[72]
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$	CSD	Filme fino	[73,74]
$\text{BaSn}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$	PLD	Filme fino	[75]
$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$	Reação no estado sólido	Bulk	[76]
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$	Reação no estado sólido	Bulk	[77]
$(\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30})(\text{Sn}_{0.20}\text{Ti}_{0.80-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$	PLD	Filme fino	[78]
$(\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})(\text{Sn}_{0.80}\text{Ti}_{0.20})\text{O}_3$	Screen-printing	Filme espesso	[79]
$\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}(\text{Ti}_{0.80}\text{Sn}_{0.20})\text{O}_3$	CSD	Filme Fino	[80]

Apesar da variedade de propriedades do SrSnO_3 e do SrTiO_3 e de compostos relacionados a estes óxidos, as propriedades relacionadas à solução sólida $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$ (SST) não foram tão bem explorada. Poucos trabalhos foram encontrados até então. Wu et al. [25] foram os primeiros a relatar a síntese de titanato estanato de estrôncio $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$ ($0,25 \leq x \leq 0,75$) na forma de bulk por reação de estado sólido. Os autores avaliaram a propriedade sensora desta solução sólida e identificaram a composição $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ como um promissor sensor de umidade, com tempo de resposta muito curto e histerese pequena. Singh et al. [26] sintetizaram $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,50$) pelo método convencional de reação no estado sólido e mostraram que a solução sólida monofásica é alcançada apenas em composições com $x \leq 0,40$. Diferentemente dos dois trabalhos anteriormente mencionados, Stanulis et al. [27] sintetizaram esta mesma solução sólida pelo método de conversão cristalina de gel e estudaram as características estruturais e microestruturais das amostras.

1.3. Métodos de Síntese

O SrSnO_3 e o SrTiO_3 têm sido sintetizados, na forma de partículas, filmes finos e espessos, utilizando diversos métodos. Para as partículas, foram reportadas sínteses por reação no estado sólido [7,10], método dos precursores poliméricos [14-17], reação hidrotermal de micro-ondas [12,13], dentre outros. Na síntese de filmes finos, os métodos de deposição por

solução química (*dip* e *spin-coating*)^[18-20], *sputtering*^[23,24], *screen-pretting*^[79] e deposição por ablação a laser pulsado^[21,22] têm sido amplamente empregados. Nenhum trabalho relacionado à solução sólida SrSnO₃-SrTiO₃ na forma de filmes finos foi encontrado na literatura.

1.3.1. Síntese dos pós

Durante muitos anos, a síntese de partículas tem sido realizada pelo método convencional da mistura de óxidos. Neste método a formulação dos pós requer calcinação em altas temperaturas de uma mistura de óxidos e carbonatos de metais moídos mecanicamente em proporções estequiométricas. Com o objetivo de evitar processos de sinterização e contaminação durante a moagem, métodos utilizando solução química têm sido utilizados^[81]. No presente trabalho, foi utilizado o método em solução baseado no método dos precursores poliméricos mais comumente conhecido como método Pechini^[46] que é um método do tipo sol-gel.

Método dos Precursores Poliméricos – Método Pechini

O Método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini em 1967. Como apresentado na patente original^[46,82], o método tem como princípio básico a preparação de pós cerâmicos de titanatos, zirconatos e niobatos de metais alcalinos terrosos e chumbo e algumas combinações e proporções selecionadas, partindo da imobilização dos íons metálicos em uma rede polimérica rígida, evitando segregação^[83]. A patente expõe a formação de resinas poliméricas intermediárias através de reações de formação de um complexo entre um ácido α -hidroxicarboxílico (usualmente o ácido cítrico) e cátions dissolvidos como sais em uma solução aquosa e em seguida, a formação de um poliéster oriundo da mistura do complexo formado a um poliálcool (geralmente etilenoglicol) sendo levemente aquecido (80-100 °C) até a obtenção de uma solução. Um novo aquecimento (110-200 °C) causa a reação de condensação com a formação de uma molécula de água e se o aquecimento persistir, acontece a poliesterificação

e a maior parte do excesso de água é removida, resultando em uma “resina” polimérica sólida (Figura 1.7). Após este estágio, o poliéster é decomposto em CO_2 e H_2O , a aproximadamente 300 °C, para eliminar parte do excesso de matéria orgânica. Este resultado é particularmente interessante quando se deseja a obtenção de materiais com alta cristalinidade e distribuição controlada dos constituintes na rede cristalina. A decomposição da parte orgânica residual em temperaturas mais altas (geralmente acima de 500 °C) promove a cristalização do produto final.

O método dos precursores poliméricos apresenta como vantagens ^[84]:

- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- Um método limpo que depende grandemente das interações químicas entre os cátions e os precursores, conseguindo assim uma maior reprodutibilidade e homogeneidade em escala molecular;
- Flexibilidade, pois o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis.

Sua desvantagem é a grande quantidade de matéria orgânica e formação de agregados durante a calcinação ^[15]. A decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir um aquecimento adicional, devido à combustão, levando à formação de agregados. Logo, a redução da perda de massa bem como o controle da decomposição térmica do precursor são fundamentais para o melhoramento deste método. Outro problema enfrentado por este método é a formação de carbonatos como fases intermediárias.

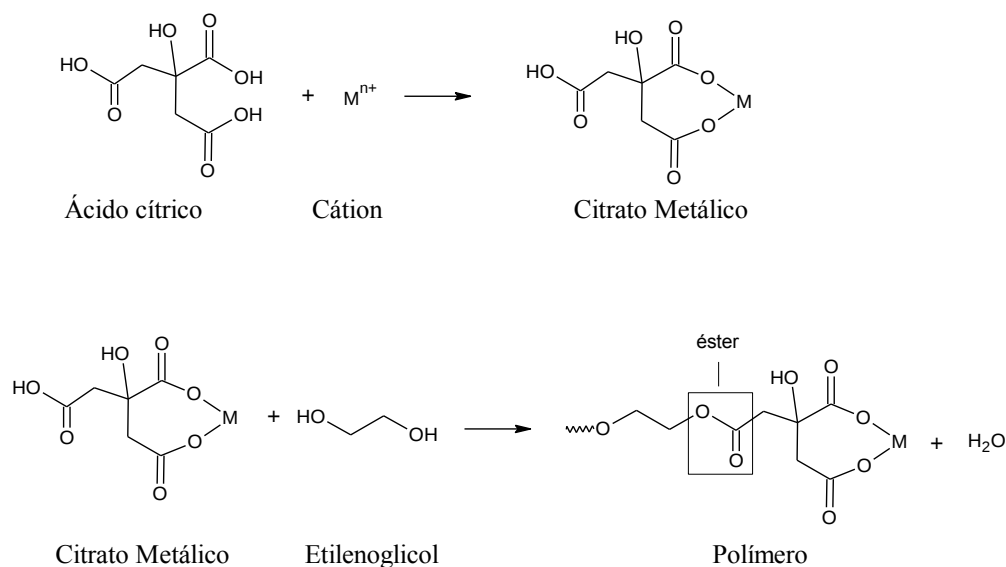


Figura 1.7. Representação esquemática das reações que ocorrem no método dos precursores poliméricos.

Na literatura, a proporção de ácido cítrico:cátion mais comumente utilizada é de 2:1 ou 3:1 [85]. Reduzindo a quantidade de ácido cítrico, uma menor quantidade de matéria orgânica será formada e então eliminada no processo de tratamento térmico. No entanto, se a quantidade de ácido utilizada é pequena, mais difícil será a complexação do cátion o que pode induzir a uma precipitação depois da mistura das soluções precursoras ou até mesmo a falta de homogeneidade da resina. Dessa maneira, para garantir a maior complexação dos cátions presentes na solução, vários trabalhos utilizam uma razão de ácido cítrico:metal de 3:1, favorecendo, assim, a quelação dos cátions, como é mostrado na figura 1.8. Nota-se que uma coordenação octaédrica pode ser formada durante a síntese.

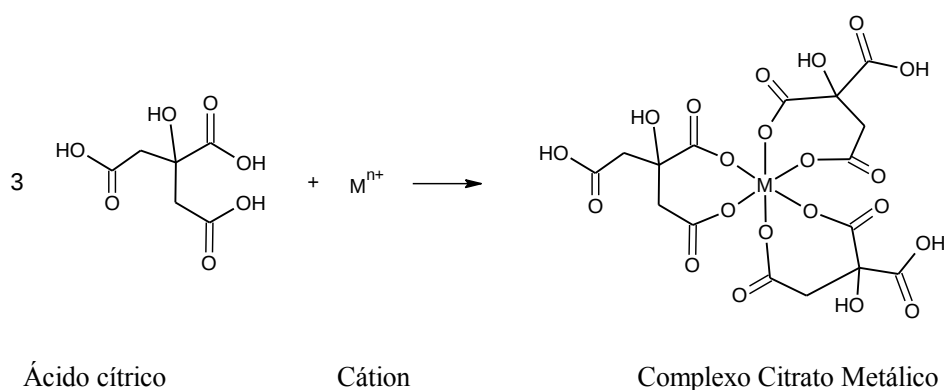


Figura 1.8. Representação esquemática do complexo citrato metálico.

No método dos precursores poliméricos, o ácido cítrico e do etileno glicol são geralmente usados por apresentarem algumas características, tais como:

- A maioria dos íons metálicos forma complexos do tipo quelato estável com o ácido cítrico;
- O complexo metal-ácido cítrico formado pode ser estabilizado pelo etileno glicol devido aos grupos funcionais hidróxi-álcool presentes na estrutura do etileno, que apresenta uma forte afinidade de esterificação com grupos carboxílicos;
- Estas características favorecem reações sucessivas de esterificação entre o complexo metal-ácido cítrico e o etileno glicol levando à formação de um poliéster estável.

Devido a tais características e vantagens, o método dos precursores poliméricos tem sido bastante utilizado na preparação de pós e filmes finos de diversos tipos de materiais, inclusive dos materiais do tipo perovskita. Dessa maneira, ele foi escolhido para ser estudado no presente trabalho.

Desde que Pechini desenvolveu o método para a obtenção de óxidos do tipo perovskita que o método tem ganhado popularidade para obtenção de titanatos e estannatos de metais alcalinos terrosos, incluindo o SrTiO_3 .

Cho et al ^[82] sintetizaram partículas de SrTiO_3 pelo método Pechini e avaliaram a decomposição térmica dos precursores de Sr e Ti durante o processo de síntese. Eles estudaram a natureza estrutural das espécies geradas na evolução da resina de Sr,Ti até a formação de SrTiO_3 . Os autores observaram que durante o processo de síntese, algumas espécies intermediárias como SrCO_3 , TiO_2 bem como um carbonato complexo ($\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$) podem ser formadas.

Leite et al ^[14,15] em dois trabalhos avaliaram a influência da polimerização na síntese de SrTiO_3 pelo método dos precursores poliméricos, derivado do Pechini. No primeiro trabalho ^[14], os autores estudaram as características dos precursores formados e suas decomposições térmicas e a formação da fase de SrTiO_3 . Os autores mostraram que a formação de um precursor mais estável de SrTiO_3 pode ser conseguida por precipitação induzida com acetona. Além disso, a perda de massa dos precursores e a temperatura de formação da fase SrTiO_3 depende extensivamente do excesso de etileno glicol utilizado no processo de

poliesterificação. No segundo trabalho, os autores ^[15] avaliaram a morfologia das partículas de SrTiO_3 e a formação de seus aglomerados. Pelo método de síntese empregado, os autores observaram que a obtenção de aglomerados de partículas é induzida pelo excesso de energia liberada pela combustão da matéria orgânica. Esta energia favorece a sinterização destas partículas e formação de aglomerados, porém com o processo de prensagem estes aglomerados podem ser eliminados.

Kakihana et al ^[86] sintetizaram partículas de SrTiO_3 pelo método de complexos polimerizados tipo Pechini. Os autores observaram que a fase pura da perovskita para o SrTiO_3 é conseguida a uma temperatura de 500 °C que está fortemente relacionada a formação de um complexo termicamente estável entre (Sr,Ti)-ácido cítrico disperso homogeneamente na resina polimérica.

Em relação à síntese de partículas de SrSnO_3 pelo método dos precursores poliméricos, poucos são os trabalhos encontrados na literatura quando comparado com o SrTiO_3 . Nosso grupo de pesquisa, em particular, tem investido bastante a síntese de SrSnO_3 tanto puro quanto dopado. Nos primeiros trabalhos, em relação apenas ao SrSnO_3 puro, Alves et al ^[16,17] em dois trabalhos estudaram a síntese de SrSnO_3 e avaliaram a influência do modificador de rede na desordem a curto e longo alcance na estrutura perovskita do SrSnO_3 ^[16] e das condições de síntese no aprisionamento de carbonato na rede de SrSnO_3 ^[17].

No primeiro trabalho ^[16], os autores sintetizaram partículas de SrSnO_3 e observaram que a estrutura perovskita cristaliza depois de calcinação a uma temperatura superior a 600 °C com presença de carbonato como fase secundária. No outro ^[17], os autores avaliaram duas rotas diferentes para eliminar a matéria orgânica dos precursores de SrSnO_3 e a influência deles no aprisionamento de SrCO_3 na rede do SrSnO_3 . Neste trabalho, eles observaram que a utilização de diferentes condições para a eliminação da matéria orgânica conduz a mudanças significativas no arranjo dos átomos na rede do SrSnO_3 . Um processo de moagem dos precursores e posterior tratamento térmico em atmosfera oxidante induzem diminuição e/ou eliminação da fase secundária, SrCO_3 .

As principais desvantagens do método dos precursores poliméricos consistem na formação de uma grande quantidade de matéria orgânica, que pode levar à formação de carbonatos e/ou de óxidos simples como fase secundária, bem como gerar agregados de

partículas dos materiais diminuindo a homogeneidade dos mesmos. Porém esta etapa, pode ser aprimorada, como sugerido por Alves et al ^[17] por um processo de moagem e tratamento térmico adequado em atmosfera oxidante para eliminação controlada da matéria orgânica e diminuir a possibilidade de formação de carbonatos.

1.3.2. Síntese dos filmes

Filmes finos cerâmicos são constituídos de camadas de material cerâmico com espessura abaixo de 1µm, suportadas em um substrato. Estes materiais são produzidos por diversos métodos classificados em duas categorias: processos químicos e físicos, os quais têm grande influência sobre a qualidade dos filmes obtidos.

Os métodos físicos são responsáveis pela obtenção de filmes finos com uma alta qualidade, porém, a preparação destes materiais depende de equipamentos caros e de operação complicada. Dentre estes métodos podem ser citados o método *sputtering*, ablação a laser pulsado (*PLD*).

Os métodos químicos, por sua vez, têm a vantagem de oferecer um maior e mais rigoroso controle estequiométrico e por apresentar uma aparelhagem, muitas vezes, mais simples que os métodos físicos. Nos processos de deposição química, a síntese de filmes ocorre em temperaturas mais baixas e o custo final do processo é menor, tornando a preparação de filmes mais acessível, além disso favorece a obtenção de filmes com boa homogeneidade e pureza. A deposição de filmes finos a partir de soluções tem sido muito explorada, especialmente o método sol-gel, sendo que outros métodos, entre eles o dos precursores poliméricos (Pechini) também tem sido bastante utilizado.

Dessa maneira, dois métodos de deposição foram escolhidos para as deposições dos filmes neste trabalho, sendo um método químico (deposição por *spin-coating*, utilizando solução química – CSD) e outro físico (deposição por ablação a laser pulsado - PLD). Estes métodos serão mais detalhados a seguir. A obtenção do material sob forma de filme é interessante para as aplicações porque permite a miniaturização e a integração dos dispositivos. Além disso, a síntese dos filmes pelos dois métodos de deposição (CSD e PLD)

vai dar acesso a diferentes microestruturas que podem influenciar as propriedades tais como a fotocatalise.

1.3.2.1. Deposição por solução química (CSD) – *Spin-coating*

Muitos são os métodos que utilizam solução química para preparação destes filmes, sendo o método de deposição por *dip-coating* e por *spin-coating* ^[87,88] os dois mais conhecidos. Estas técnicas baseiam-se na formação de uma película de líquido que contém os precursores. Em ambos os processos, alguns fatores contribuem para a obtenção do filme e a sua espessura é uma função de diversos parâmetros físico-químicos, como: velocidade de deposição; viscosidade da solução; tensão da interface líquido-vapor; densidade da solução; taxa de evaporação do solvente.

Neste trabalho, foi utilizando o método de deposição por spin-coating que ocorre em 4 etapas distintas (Figura 1.9):

1. Preparação da solução de deposição;
2. Deposição da solução sobre um substrato;
3. Tratamento térmico;
4. Cristalização do produto final (obtenção do filme)

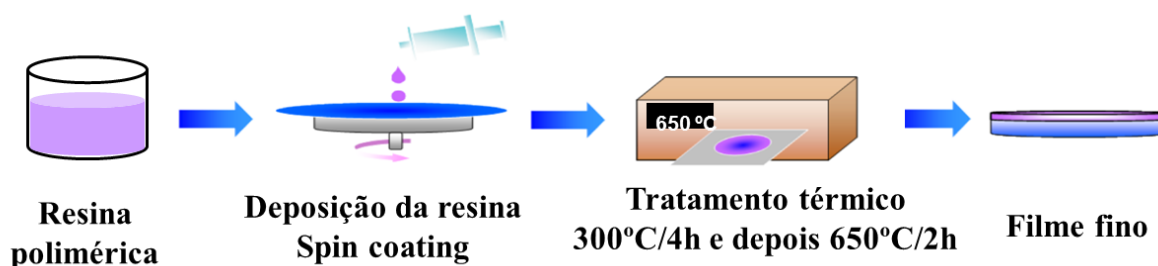


Figura 1.9. Ilustração esquemática da deposição por *spin-coating*.

Este método de deposição consiste na preparação do filme por centrifugação da solução sobre um substrato. Segundo Bornside et al ^[89] quatro etapas sucessivas ocorrem

durante o processo de deposição por *spin-coating*: deposição da solução, "*spin-up*", "*spin-off*" e evaporação. No primeiro passo, um excesso de líquido é depositado na superfície do substrato e então este excesso flui radialmente para fora sob o efeito da força centrífuga durante a fase de rotação de "*spin-up*". Depois disso, o excesso de líquido é ejetado como gotas (*spin-off*) em torno do perímetro do substrato. Durante esta fase, a eliminação do excesso de líquido diminui à medida que a fase de *spin-off* é diminuída, tornando o filme mais fino e mais resistente ao fluxo. Finalmente, a evaporação ocorre resultando na formação de filmes finos uniformes.

De acordo com Scriven ^[90], uma vantagem do método de deposição por *spin-coating* é a tendência de o filme ter uma espessura muito uniforme (de 100 nm a alguns micrômetros). Esta tendência é devido ao balanço de duas principais forças: força centrífuga, que direciona o fluxo radialmente para fora, e a força viscosa (fricção), que age radialmente para o centro. Como reportado por Meyerhofer ^[91] a espessura do filme pode ser caracterizada de acordo com a seguinte equação.

$$h = \left(\frac{3\eta E}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Sendo, $E = k(x_1^0 - x_{1\infty})$

Onde: h é a espessura do filme;

- η é a viscosidade da solução a ser depositada;
- E é a razão de evaporação;
- ρ é a densidade da solução a ser depositada;
- ω é a velocidade angular de rotação em rad/s;
- x_1^0 é a fração de massa inicial do solvente;
- $x_{1\infty}$ é a fração de massa do solvente no equilíbrio.

Dessa maneira, a espessura da película é inversamente proporcional à velocidade de rotação. Além disso, aumenta com a taxa de evaporação, e a viscosidade da solução. Alterando estes parâmetros, é possível, também, alterar a espessura do filme ^[91].

A última etapa de deposição consiste no tratamento do filme depositado sobre o substrato para promover a cristalização do material final. Esta etapa tem duas funções principais: eliminação das espécies orgânicas presentes na solução de partida e a densificação do material ^[92]. É apenas depois deste tratamento térmico, que se obtém o filme fino propriamente dito. Este procedimento é geralmente realizado a temperaturas entre 300 °C e 700 °C. Para acelerar a remoção das espécies de carbono, para uma dada temperatura, um gás oxidante é muitas vezes utilizado, sendo injetado no forno durante o tratamento térmico.

1.3.2.2. Deposição por ablação a laser pulsado (PLD)

Dentre os métodos físicos destaca-se o método de deposição por ablação a laser pulsado, do inglês *Pulsed Laser Deposition – PLD*), que permite depositar filmes finos de óxidos complexos e estruturas com várias camadas.

O método de deposição por ablação a laser foi utilizado pela primeira vez na década de 60 após a invenção do laser comercial de rubi ^[93]. No entanto, a utilização deste método na pesquisa de crescimento de filmes finos não recebeu tanto interesse até meados de 1980 quando foi utilizada para o crescimento de filmes supercondutores a altas temperaturas críticas T_c ^[94]. Desde então, o desenvolvimento do método de deposição por ablação a laser pulsado (PLD) tem crescido extensivamente e a pesquisa dedicada a este tema tem aumentado significativamente.

O método de deposição por ablação a laser pulsado consiste de um feixe de laser dirigido para um alvo sólido, geralmente na estequiometria desejada para a produção do filme. O processo pode ser dividido em três etapas (Figura 1.10):

1. Interação laser-alvo;
2. Expansão do plasma;
3. Deposição do filme

O crescimento e a qualidade do filme resultante dependerá, em geral, da escolha do substrato, da temperatura de deposição e das energias cinéticas relativas e absolutas e/ou taxas de chegada dos vários constituintes presentes no plasma. Este último parâmetro pode ser afetado pela escolha do comprimento de onda de excitação, pela duração do pulso, pela

energia e intensidade do laser, pela presença (ou não) de qualquer gás dentro da câmara, e por qualquer ativação secundária do plasma entre o alvo e o substrato ^[95-97].

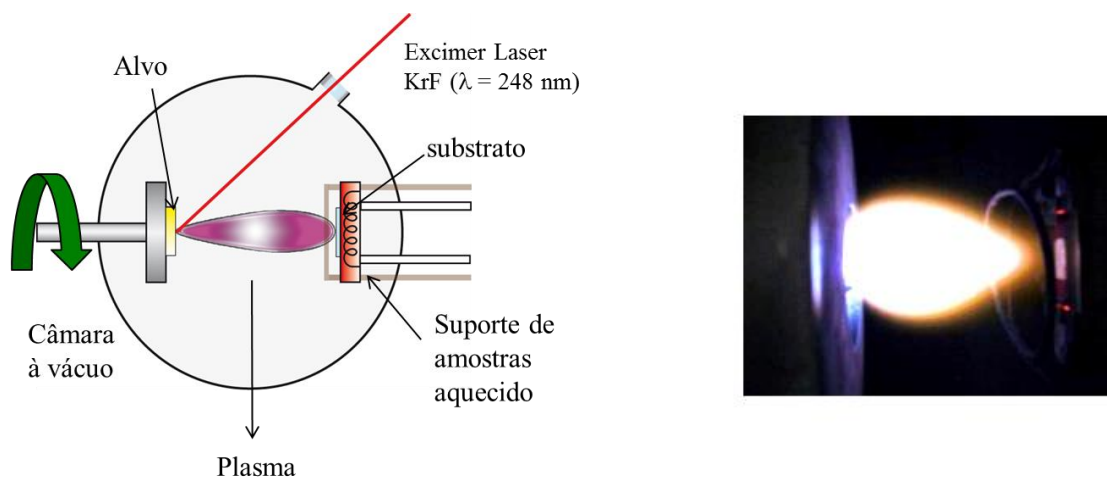


Figura 1.10. Esquema do princípio da técnica de ablação a laser pulsado e fotografia do plasma (Adaptado ^[98]).

Do processo de interação com laser, ocorre a ablação do material do alvo levando à formação do plasma (figura 1.11). Superficialmente, a ablação pode ser considerada simplesmente como uma ebulição rápida de material a partir de um determinado volume de interação, e perto da superfície do alvo.

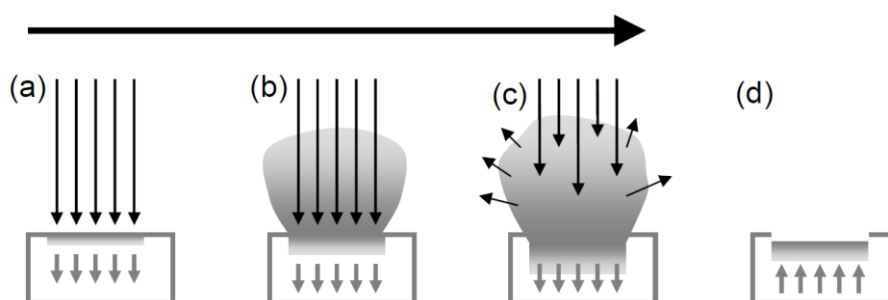


Figura 1.11. Esquema dos processos que ocorrem durante a deposição do filme utilizando o método PLD. (a) Inicialmente ocorre a absorção da radiação do laser (indicado pelas setas longas), início da fusão e vaporização do alvo (a área sombreada indica o material fundido, as setas curtas indicam o movimento da interface sólido-líquido); (b) O sólido fundido propaga para dentro do alvo, enquanto a vaporização continua e as interações do laser-plasma começam a se tornar importantes, (c) Absorção da radiação do laser incidente pelo plasma e formação do plasma e (d) o sólido fundido na frente do alvo recua levando a parte fundida a uma re-solidificação ^[95]

Quando investigado mais profundamente, no entanto, a complexidade se torna evidente. Se um sólido é irradiado com um intenso feixe de laser, uma pequena quantidade de material da superfície é vaporizada e ejetada para longe da amostra. Esse vapor ou mais comumente conhecido como plasma é composto de átomos, moléculas, íons e elétrons, sendo que a proporção exata e energia cinética dependem dos parâmetros do laser (intensidade, comprimento de onda, pulso) e até certo ponto do material do alvo. Se este vapor entra em contato com outra superfície ele pode re-condensar sobre ela. Pulsos repetidos da radiação do laser levam a plasmas subsequentes formando o material sobre a superfície, o chamado filme fino ^[95].

A terceira etapa do processo PLD consiste na deposição de material ejetado do alvo em um substrato, levando ao crescimento de filmes. Esse processo pode ser descrito da seguinte forma: as espécies que chegam ao substrato devem adsorver na sua superfície; depois ocorre uma difusão por uma certa distância antes da reação entre as próprias partículas e com a superfície do substrato, que leva à formação de núcleos cristalinos. A forma como as partículas formam os sítios de nucleação pode determinar a estrutura ou a morfologia do filme em crescimento. Em algumas circunstâncias, a alta temperatura do substrato, as interações de difusão dentro do filme e com o substrato, abaixo da superfície do filme em crescimento, pode posteriormente modificar a composição do filme bem como suas propriedades. Dessa maneira, considerando a teoria geral de nucleação e crescimento do filme fino, três modos convencionais de nucleação e crescimento podem ser observados (figura 1.12 e 1.13):

1. Crescimento tridimensional na forma de ilhas - crescimento Volmer-Weber;
2. Crescimento bidimensional em monocamada - crescimento Frank-van der Merwe;
3. Crescimento bidimensional de monocamadas seguido pela nucleação e crescimento tridimensional na forma de ilhas - crescimento Stranski-Krastinov.

O tipo de crescimento de um dado sistema filme-substrato depende das energias de superfície do filme e do substrato, e da energia de interface entre o filme e substrato ^[95]

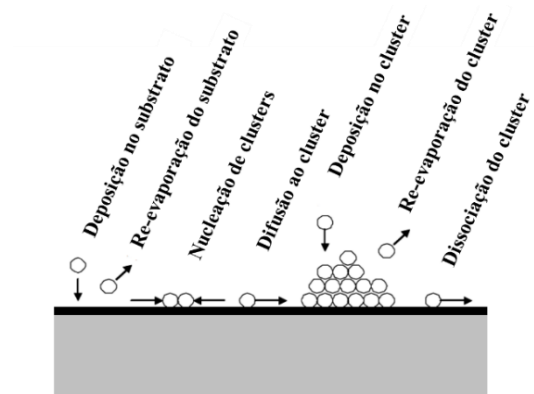


Figura 1.12. Diagrama esquemático do processo de nucleação tridimensional de clusters durante a deposição de filme na superfície do substrato.

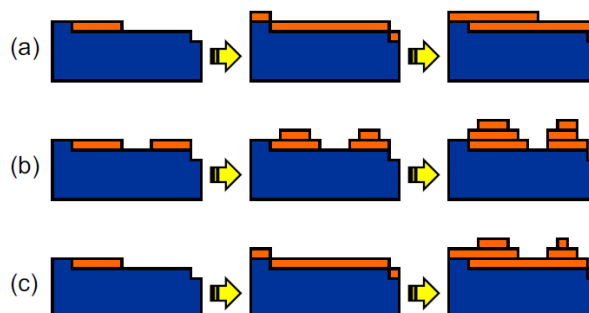


Figura 1.13. Diagrama esquemático dos modos de crescimento de filmes finos. (a) Crescimento de Frank-van der Merwe (b) Crescimento de Volmer-Weber e (c) Crescimento de Stranski-Krastinov ^[50].

1.3.2.3. Tipo de crescimento de filmes

Os filmes finos podem ser classificados de acordo com a orientação dos grãos cristalizados no filme. Dessa maneira, três tipos de orientação de crescimento podem ser distinguidos, tais como: aleatório, texturizado e epitaxial (Figura 1.14). O crescimento aleatório corresponde aos filmes cujos grãos não apresentam orientação; este tipo de crescimento é mais observado sobre os substratos amorfos e policristalinos. O difratograma de raios-X no modo $\theta-2\theta$ de um filme de crescimento aleatório é similar ao de um pó, e dessa maneira o filme é chamado de policristalino.

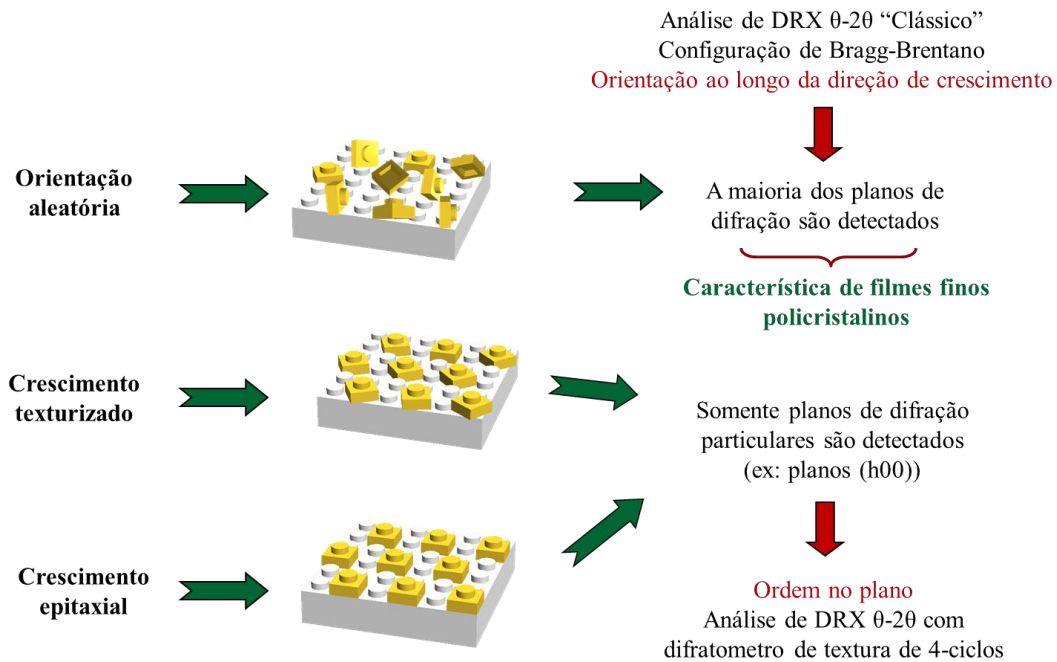


Figura 1.14. Ilustração esquemática dos diferentes tipos de crescimento dos filmes finos (Adaptado de [98]).

Os filmes orientados podem ser classificados em texturizados e epitaxiais. Os filmes finos texturizados possuem uma orientação de crescimento particular ao longo da direção de crescimento, porém estes filmes são desordenados no plano. Por outro lado, o crescimento epitaxial de um filme é classificado pela orientação de grãos bem ordenados cristalograficamente nas três direções no espaço. Este tipo de crescimento é fortemente favorecido pelo substrato e sua rede cristalográfica, uma vez que reflete uma “continuidade” estrutural entre o filme e o substrato. Como consequência, uma importante avaliação envolve a diferença entre os parâmetros de rede do substrato (a_s) e do filme (a_f), chamado de *mismatch* (f) e que pode ser definido por:

$$f = \frac{a_f - a_s}{a_s}$$

Tipicamente, para um crescimento epitaxial, $|f|$ deve ser $< 10\%$, sendo que se $|f|$ exceder este valor o crescimento epitaxial será pouco viável, pois poucas ligações interfaciais entre o filme e o substrato serão bem alinhadas, havendo pouca redução na energia de interface [50]. Como ilustrada na Figura 1.15, valores de $f < 0$ resultam em expansão do filme na direção do plano do substrato (fora do plano), (Figura (1.15.a)), e se $f > 0$, uma força de compressão será favorecida nas respectivas direções (Figura 1.15.b).

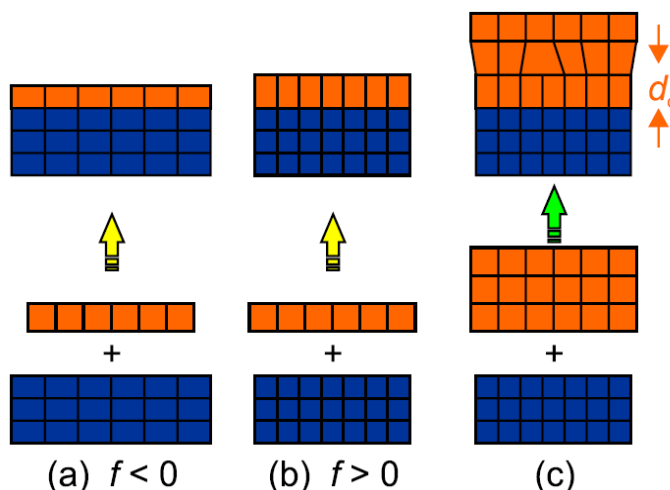


Figura 1.15. Ilustração esquemática do crescimento heteroepitaxial de um filme fino resultando em deformações provocadas pelo valor de *mismatch* $|f|$. (a) Tensão expansiva, (b) tensão compressiva, e (c) crescimento de um filme fino relaxado para uma espessura $> d_c$ [50].

1.3.2.4 . Síntese de filmes finos a base de SrTiO_3 e SrSnO_3

Alguns trabalhos têm relatado a síntese de filmes finos de SrTiO_3 e SrSnO_3 pelos métodos que serão estudados nesta tese. Filmes de SrTiO_3 puros têm sido amplamente estudados pelo método PLD [21,23,99-101] e CSD [18,19,102], porém poucos têm sido os trabalhos relacionados à preparação de filmes de SrSnO_3 pelos mesmos métodos [20,22,103,104].

Em relação aos filmes de SrTiO_3 puros obtidos pelo método PLD, Yu et al. [21] depositaram filme fino de SrTiO_3 sobre um substrato monocristalino de LaAlO_3 (001), LAO, e estudaram as características estruturais e o mecanismo de crescimento deste filme. Eles mostraram que o filme é orientado na direção (h00), mesma orientação do substrato, e apresentou crescimento do tipo epitaxial. Por microscopia de força atômica, foi determinado que os filmes cresceram na forma de ilhas (3D).

Petrov et al. [99] prepararam filmes finos de SrTiO_3 também pelo método PLD sobre substratos de LAO (001) e MgO (001) por PLD. Os resultados mostraram que o filme sobre LAO tem crescimento epitaxial na direção (001) e estrutura ortorrômbica com uma coexistência de tensão compressiva ao longo do eixo a e uma tensão elástica sobre o eixo b , de modo que forças termo-compressivas geram essa estrutura. Por outro lado, o filme de

SrTiO₃ depositado em MgO apresentou uma orientação preferencial (001), mas os picos (110) e (111) também foram observados. A célula unitária do SrTiO₃ é alongada ao longo do eixo *c* e comprimida no plano, caracterizando a estrutura tetragonal. De acordo com os autores, estes comportamentos são atribuídos ao impacto causado pelos substratos. Uma das principais fontes de tensão residual em um filme fino é o *mismatch*. Porém, outro fator pode se tornar importante, a diferença entre o coeficiente de expansão térmica do filme e do substrato. No entanto, a peculiaridade estrutural do filme de SrTiO₃ sobre o substrato de MgO pode ser entendida considerando as duas fontes de tensão residual agindo em direções opostas: a diferença de parâmetro de rede expandindo a célula unitária do SrTiO₃, e o alto coeficiente de expansão térmica do MgO comprimindo-a.

Filmes finos de SrTiO₃ também têm sido depositados em substrato de sílica amorfa pelo mesmo método físico de deposição de filmes finos, PLD. Em um dos trabalhos, Du et al.^[100] sintetizaram filmes de SrTiO₃ sobre sílica a 600°C. Os filmes foram depositados a 600 °C durante 30 min a uma pressão de oxigênio de 30 Pa e posteriormente tratados termicamente a 700 °C por 30 minutos sob atmosfera de oxigênio de 0,05 Pa. Em um outro, Deng et al.^[105] também sintetizaram os filmes sobre o mesmo substrato utilizando as mesmas condições de deposição, porém utilizando um tratamento térmico a 600 °C. Em ambos os trabalhos, os filmes apresentam crescimento aleatório (filmes policristalinos), sendo todos os picos referentes à fase cúbica do SrTiO₃. Os filmes apresentaram espessuras similares, 250 e 260 nm, bem como valores de “*band gap*” também similares, 3,5 e 3,6 eV.

Wördenweber et al.^[23] sintetizaram pela mesma técnica de deposição, PLD, filmes de SrTiO₃ em substrato de safira-R utilizando um filme tampão de CeO₂ em diferentes condições de síntese. Segundo os autores os filmes apresentaram crescimento heteroepitaxial, com uma pequena tensão compressiva em relação ao substrato.

Além de serem bastante explorados pelo método PLD, os filmes finos de SrTiO₃ também têm sido amplamente estudados pelo método CSD utilizando *spin-coating*^[19,102].

Chen et al.^[102] prepararam filmes de SrTiO₃ utilizando uma solução pelo método sol-gel e depositaram por “spin coating” sobre substrato de LAO (100), tratando termicamente em diferentes temperaturas (800, 900, 950 e 1000 °C). Todos os filmes foram orientados na mesma orientação do substrato (100) com boa qualidade cristalina quando sintetizados em

temperaturas mais elevadas. Segundo os autores, os filmes apresentam crescimento texturizado, com espessura na faixa de 70 nm.

Pontes et al ^[19] prepararam filmes de SrTiO₃ utilizando uma solução preparada pelo método dos precursores poliméricos e também depositaram por “spin coating” em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si, tratados termicamente em diferentes temperaturas (400 a 700 °C). Os autores mostraram que os filmes começaram a cristalizar depois de serem tratados termicamente em uma temperatura superior a 500 °C, apresentando um crescimento policristalino acima de 600 °C. Os autores também mostraram que o filme tratado a 600 °C não apresenta interdifusão entre o eletrodo e o filme, o que indica uma interface estável entre o SrTiO₃ e a camada de Pt do substrato. Além disso, o filme apresentou uma alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica (fator de dissipação), alta densidade de armazenamento de cargas e boa capacitância de acordo com a voltagem aplicada.

Contrariamente aos filmes de SrTiO₃, os filmes de SrSnO₃ têm sido poucos explorados pelas técnicas de CSD ^[20] e PLD ^[22,103,104].

Liu et al. em dois trabalhos sintetizaram filmes de SrSnO₃ dopados com Nd ^[103] e com Sb ^[103,104] pelo método PLD em substrato de SrTiO₃ (001) em diferentes temperaturas (de 600 a 750 °C) e avaliaram a condutividade elétrica dos mesmos. Tais filmes apresentaram crescimento epitaxial, com um aumento da qualidade cristalina do filme com o aumento da temperatura de deposição. Além disso, os filmes apresentaram boa transmitância na região do visível e condutividade elétrica à temperatura ambiente.

Alves et al ^[22] sintetizaram filmes de SrSnO₃ puros em substratos de SiO₂, safira-R, LaAlO₃ (100) e SrTiO₃ (100) pelo mesmo método de deposição citado anteriormente e avaliaram o tipo de substrato e da temperatura na obtenção dos filmes. Os autores observaram que os filmes depositados em LAO e SrTiO₃ apresentaram uma elevada qualidade epitaxial na mesma direção de orientação dos substratos, ou seja, (*h*00), sendo texturizados quando depositados em safira-R e amorfos quando depositados em sílica tornando-se policristalinos com orientação aleatória após tratamento térmico a 800 °C.

Em relação aos filmes obtidos pelo método CSD por *spin-coating* apenas um trabalho foi encontrado ^[20]. Neste, Alves et al ^[20] sintetizaram filmes de CaSnO₃ e de SrSnO₃ em substratos de safira-R, safira-C e SrTiO₃ (100) e em diferentes temperaturas. Além disso, os

autores avaliaram as propriedades fotoluminescentes dos filmes. Os autores observaram que os filmes são epitaxiais apenas quando depositados em SrTiO_3 (100), e policristalinos quando depositados em safira-R e -C, porém com uma certa orientação preferencial de crescimento no plano ($h00$) quando depositado em substrato de safira-C. A fotoluminescência destes filmes é fortemente dependente do tipo de crescimento, sendo que os filmes epitaxiais em SrTiO_3 (100) foram os que apresentaram emissão, atribuída à desordem a curto alcance induzida pelo substrato.

Embora o grande interesse na preparação de filmes finos de SrTiO_3 e observando o grande número de trabalhos deste material na literatura, poucos são os relacionados a SrSnO_3 na forma de filmes finos e nenhum trabalho ainda foi reportado em relação a solução sólida formada por estes dois materiais, ou seja, $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$.

1.4. Luminescência

A luminescência é um termo dado ao fenômeno em que os elétrons de uma substância ganham energia de alguma fonte excitadora (particularmente da radiação eletromagnética no caso da fotoluminescência) e como consequência é promovido a um orbital de mais alta energia e, retornam após certo tempo ao seu estado fundamental, com emissão de energia [106]. Esta emissão é entendida como decaimento radiativo, emitindo luz na forma de fótons, enquanto que processos de decaimento não radiativo, ou seja, na forma de fônons, não resultam da emissão de radiação.

A radiação eletromagnética emitida na forma de fótons por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, podendo ocorrer em outras regiões do espectro, como na região do ultravioleta ou na região do infravermelho [106]. A frequência do fóton emitido pela amostra está intimamente relacionada com o material que o compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica. A luminescência é observada em todos os estados da matéria, seja líquido, sólido ou gasoso, tanto para compostos inorgânicos como orgânicos [107]. O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno e caracteriza-se pelo tipo de mecanismo de excitação dos elétrons. A fotoluminescência, por exemplo, é causada pela radiação eletromagnética, a catodoluminescência é causada por um feixe de elétrons de alta energia ou raios catódicos, a eletroluminescência é causada por uma diferença de potencial

aplicada na substância luminescente, a termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio, a triboluminescência é causada pela excitação mecânica, a quimiluminescência é causada pela energia proveniente de uma reação.

A fotoluminescência inclui tanto a fluorescência quando a fosforescência. Na primeira, a energia responsável pela transmissão eletrônica não envolve uma mudança no spin do elétron e conseqüentemente, apresenta um tempo de vida curto que leva a uma emissão imediata de luz ($< 10^{-5}$ s). Já na segunda, uma mudança de spin eletrônico acompanha as emissões, que por isso levam tempo maior para decair (10^{-4} a 10 s).

A luminescência, muitas vezes, envolve impurezas ou defeitos estruturais, que são denominados ativadores. Estas imperfeições são do tipo atômicas/iônicas e suas características dependem da natureza das mesmas e dos estados eletrônicos do sólido. Os estados eletrônicos envolvidos na luminescência, devido às impurezas, estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido [106,107].

1.4.1. Fotoluminescência em SrTiO_3

Desde a descoberta das propriedades fotoluminescentes (FL) em perovskitas desordenadas a temperatura ambiente, o interesse nesses materiais tem sido bastante crescente. Hoje é conhecido que as propriedades ópticas como a FL dependem de suas propriedades estruturais e eletrônicas o que tem reforçado ainda mais o interesse nestas propriedades. A emissão nestes materiais é originada, principalmente, de uma desordem estrutural [28,108,109], que resulta em estados intermediários dentro do *band gap* do material. A formação destes estados foi demonstrada experimentalmente e teoricamente a partir de simulações ab-initio [109,110].

Em relação à fotoluminescência do SrTiO_3 , Kan et al [111] demonstraram que as deficiências de oxigênio em cristais de SrTiO_3 agem como centros de recombinação, provocando emissão na região do azul à temperatura ambiente. Além disso, as deficiências de oxigênio possuem um papel importante no mecanismo FL desta perovskita, além de gerarem portadores de cargas que estabilizam buracos em estados auto-aprisionados dentro do “*gap*”.

Orhan et al. ^[29] estudaram a FL no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ ($x = 0$ até 0,9) e mostraram experimentalmente uma larga e intensa emissão FL a temperatura ambiente para estes materiais deficientes em estrôncio e oxigênio. Para o estudo de filmes finos deficientes em oxigênio e estrôncio, assumindo que o cluster TiO_5 pode co-existir com o cluster octaedro TiO_6 . Essas informações ajudaram na criação de modelos teóricos para representar as estruturas cristalina e defeituosa. Tais modelos foram utilizados a fim de verificar a estrutura eletrônica do SrTiO_3 e investigar as condições que permitem a emissão a temperatura ambiente.

Em outro estudo, Orhan et al ^[112] estudaram as propriedades fotoluminescentes e o efeito da desordem estrutural em filmes de $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ e SrTiO_3 , e revelaram que a presença de níveis eletrônicos localizados no gap, resultante da quebra na simetria, é responsável pela fotoluminescência no visível. Os autores também observaram que a propriedade FL das amostras é bastante sensível à temperatura e à duração de tratamento térmico usadas para a síntese. A intensidade FL aumenta com o aumento do tratamento térmico e quando a temperatura de cristalização é alcançada (700 °C), a emissão desaparece. As emissões observadas abrangem todo o espectro visível, que pode ser decomposto por deconvolução, levando a uma curva gaussianas localizada na região do laranja (2,1 eV) e uma outra na região do verde (2,3 eV). Com o aumento do tempo do tratamento térmico, as duas componentes aumentam de intensidade, mas a proporção da componente verde (de maior energia) aumenta mais, indicando uma maior organização do sistema após tratamento térmico.

Em trabalho, Longo et al. ^[30] mostraram as condições estruturais que levam à emissão FL no SrTiO_3 por um estudo teórico-experimental. Para simular diferentes origens para a desordem no SrTiO_3 , os autores construíram três modelos teóricos gerando um deslocamento do modificador de rede, do formador de rede e um terceiro modelo fazendo deslocar o modificador e o formador. Neste trabalho, os autores atribuíram a FL do SrTiO_3 à presença de clusters complexos $[\text{TiO}_5\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]/[\text{SrO}_{11}\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ e $[\text{TiO}_5\text{V}_\text{O}^\bullet]/[\text{SrO}_{11}\text{V}_\text{O}^\bullet]$ presentes no *band gap* associados a defeitos profundos e rasos.

Em trabalhos recentes, Gracia et al ^[113] realizaram um estudo teórico sobre o SrTiO_3 com estruturas cúbica e tetragonal em seus estados fundamental e excitado, com o objetivo de entender a FL durante o processo de excitação. Segundo os autores, a FL no SrTiO_3 puro

resulta da presença dos estados eletrônicos excitados das duas estruturas como consequência da distorção dos clusters $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{SrO}_{12}]$. Essa distorção local modifica não somente os comprimentos das ligações, mas também induz mudança notáveis na estrutura alterando assim a interação entre as distribuições eletrônicas nos átomos da célula. Esses resultados indicam fortemente que a existência de distorções tetragonais na estrutura cúbica do SrTiO_3 é necessária para a formação do estado excitado. Esse processo de quebra de simetria, associado aos efeitos de ordem-desordem, é uma condição necessária para a FL. Além disso, o estudo também mostrou que o dipolo já está formado antes mesmo de a excitação ocorrer, como sugeriam os trabalhos anteriores.

Da Silva et al., em dois trabalhos recentes ^[31,114], estudaram a FL de nanopartículas de SrTiO_3 , com diferentes tipos de morfologia obtidas pelo método dos precursores poliméricos ^[31] e pelo hidrotermal assistido por micro-ondas ^[114]. No primeiro trabalho, os autores prepararam nanopartículas de SrTiO_3 em diferentes temperaturas e tratamentos térmicos (750 °C/2 h em ar, 750 °C/2 h em atmosfera de nitrogênio e 400 °C/4 h em atmosfera de oxigênio). Os autores mostraram que as amostras apresentam uma larga emissão associada ao processo de decaimento radiativo multifônico, sendo a amostra tratada em atmosfera oxidante a que apresentou uma maior emissão FL. Este comportamento está associado ao menor tamanho de partículas, maior área superficial e ao balanço em menor grau de ordem-desordem estrutural apresentada por tal amostra.

Em outro trabalho de Silva et al ^[114], os autores observaram diferentes tipos de comportamento na FL das nanopartículas de SrTiO_3 . As nanopartículas obtidas apresentaram uma larga emissão na região do azul, sendo que as nanopartículas de morfologia esférica apresentaram uma emissão mais intensa que as de morfologia cúbica. Segundo os autores a diferença de comportamento frente à FL das nanopartículas de SrTiO_3 é resultado do tipo de morfologia. De acordo com esses estudos, a geometria intrínseca das partículas esféricas minimiza a dispersão de luz na superfície em comparação com uma partícula em forma de cubo. Além disso, a melhoria da emissão também pode ser atribuída a uma redução dos defeitos de superfície e a maior uniformidade das nanopartículas na forma de esferas.

Mais recentemente, Souza et al ^[115] também estudaram a propriedade fotoluminescente de nanopartículas de SrTiO_3 obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Os autores estudaram a influência do tempo de síntese na obtenção das nanopartículas e em suas

propriedades FL. Segundo os autores, as amostras apresentaram uma larga emissão na região do azul (460 nm) atribuída à recombinação multifônica radiativa entre os pares elétrons e buracos presos no estados intermediários no *band gap*, formados pela distorção de clusters TiO_6 e/ou de complexos contendo vacância de oxigênio - $[\text{TiO}_5\text{V}_\text{O}^\bullet]/[\text{SrO}_{11}\text{V}_\text{O}^\bullet]$ e $[\text{TiO}_5\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]/[\text{SrO}_{11}\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ - como fora observado em trabalhos anteriores. Além disso, os autores observaram que o aumento do tempo de síntese provocou apenas uma diminuição na banda de FL, mas nenhum deslocamento na região da banda de emissão foi observado. Como a energia da fonte não muda (3,53 eV, 350,7 nm) e os valores de *band gap* observados neste estudo não mudam significativamente, é provável que a diminuição da emissão com o aumento da temperatura de síntese está relacionada com a maior densidade de portadores de carga ou defeitos nas amostras sintetizadas em menor tempo. Com o aumento do tempo de síntese, a concentração de defeitos diminui e, conseqüentemente, o número dos portadores de carga (vacâncias e elétrons aprisionados) também diminui, reduzindo a emissão destas amostras. A figura 1.16. ilustra o comportamento das amostras preparadas por Souza et al [115].

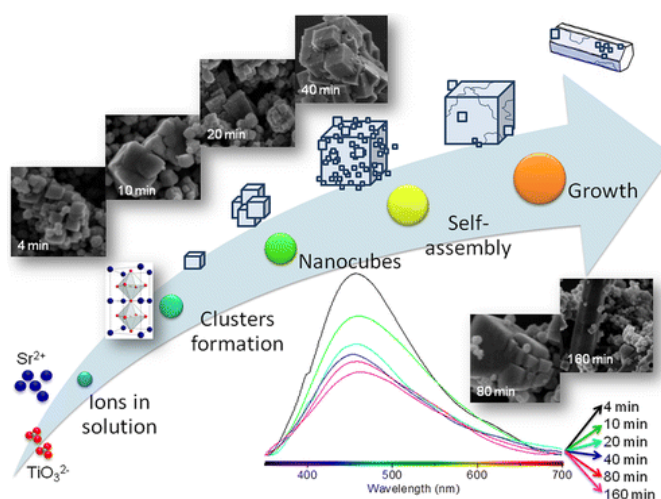


Figura 1.16. Ilustração esquemática do crescimento das partículas e a sua relação com a FL de SrTiO_3 obtido em diferentes tempos de síntese [115].

1.4.2 Fotoluminescência em SrSnO_3

Fotoluminescência em perovskitas a base de estannatos tem sido reportada na literatura. Assim como o SrTiO_3 , o SrSnO_3 também apresenta propriedades FL interessantes, porém poucos são os trabalhos reportados na literatura.

Lu et al ^[116] sintetizaram partículas de SrSnO_3 por reação no estado sólido a altas temperaturas e estudaram suas propriedades FL. Os autores observaram uma emissão de máxima intensidade na região do azul centrada em 425 nm, porém em baixa temperatura (77 K), sob uma fonte de excitação de 260 nm.

Zhang et al, em dois trabalhos distintos ^[10,11], sintetizaram o SrSnO_3 pelo método de reação no estado sólido e avaliaram as propriedades fotoluminescentes deste material bem com suas propriedades fotocatalíticas na decomposição de H_2O . No primeiro trabalho ^[10], foi observado que a emissão ocorre devido às transferências de carga entre os orbitais $\text{O}2p$ e $\text{Sn}5s$ a partir de estimulações externas. Não foi detectada luminescência para o SrSnO_3 a temperatura ambiente, enquanto uma banda intensa e larga foi observada em 425 nm, a 77 K, a partir de uma excitação de 260 nm. Quase nenhuma emissão foi observada quando o comprimento de onda de excitação usado foi maior que 302 nm ($E = 4,1$ eV). Os autores propuseram um modelo para explicar a fotoluminescência nesse sistema (Figura 1.17). Os resultados indicaram que a emissão observada é intrínseca, causada pela absorção banda-a-banda, diferente da absorção devido a defeitos ou impurezas. Alguns elétrons são promovidos para a banda de condução, pela absorção de um fóton, formando pequenos polarons (processo 4). Os polarons podem interagir tanto com buracos na banda de valência ou com buracos originados de defeitos ou impurezas (processo 3), formando um estado intermediário: O STE (nos processos 5 e 6 ou 5 e 7). A recombinação no STE's promove a luminescência. A temperatura ambiente é difícil observar a emissão, devido a sua baixa energia de ligação e vida radiativa curta. No segundo trabalho, Zhang et al ^[11] também investigaram a FL em amostra de SrSnO_3 obtidas pelo método de reação no estado sólido pelas mesmas condições do trabalho anterior. Os autores observaram a mesma emissão FL, larga e intensa, centrada a 425 nm a uma temperatura de 77 K e que é atribuída a distorções nos octaedros de SnO_6 presentes na rede tridimensional do SrSnO_3 .

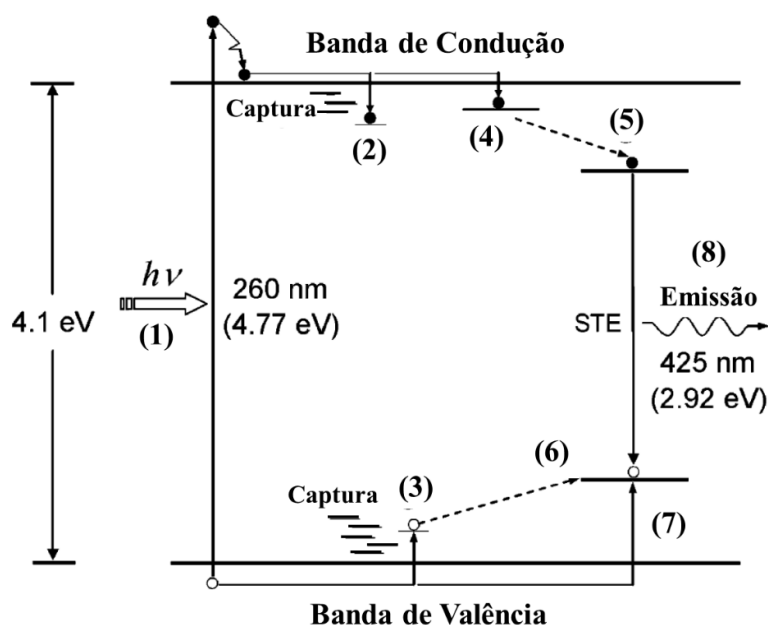


Figura 1.17. Esquema dos processos luminescente em SrSnO_3 . 1- absorção do fóton; 2- captura de elétron; 3- buraco de captura; 4- formação de pequenos polarons; 5 e 6-, formação retardada de um STE; 5 e 7, formação direta, de um STE; 8, recombinação de STE (Adaptado de ^[10]).

Bohnenmann et al. ^[12] sintetizaram amostras de SrSnO_3 por um rota química em solução a partir de $\text{SrSn}(\text{OH})_6$, utilizando dois tratamentos térmicos diferentes, um por aquecimento via micro-ondas e outro em forno convencional. Os autores observaram diferentes comportamentos para amostras, com uma elevada FL para aquelas obtidas por calcinação via micro-ondas. Esse comportamento foi explicado pela presença de desordem estrutural a médio alcance, ao passo que as amostras tratadas no forno convencional apresentaram uma baixa emissão, devido a estruturas altamente ordenadas. Segundo os autores, a propriedade FL observada em SrSnO_3 está relacionada ao aparecimento de níveis intermediários (centros de recombinação) em consequência de uma redistribuição da densidade de estados sobre os clusters SnO_6 e SrO_{12} na rede do estannato de estrôncio. O aparecimento destes níveis dentro do *band gap* é resultante de distorções, em ambos os clusters, devido à dependência direta entre as suas redes, ou seja, se houver distorção em um cluster, o outro cluster também será distorcido, levando a novas configurações de densidade de estados na amostra.

Recentemente, Patel et al ^[117] sintetizaram amostras de SrSnO₃ puras e dopadas com Eu³⁺ pelo método de solução química a partir do precursor SrSn(OH)₆ e decomposto termicamente a 900 °C/5 h. Os autores avaliaram a influência da quantidade de Eu³⁺ nas propriedades FL destas amostras em temperatura ambiente e a 77 K, utilizando uma fonte de excitação de 280 nm. Neste estudo, os autores observaram que as amostras apresentaram emissão apenas a 77 K, sendo a banda larga e intensa centrada na região do verde, em 550 nm, para a amostra não dopada. Para as amostras contendo Eu³⁺, o espectro FL mostra duas bandas de emissão estreitas, uma intensa em 592 nm e outra fraca em 615 nm, que consistem principalmente da transição eletrônica permitida ⁵D₀ → ⁷F₁ (transição dipolo magnético) e proibida ⁵D₀ → ⁷F₂ (transição dipolo elétrico), respectivamente.

Alves et al ^[20] reportaram a obtenção de filmes finos de SrSnO₃ depositados em diferentes substratos e suas propriedades FL. Os autores observaram uma larga emissão para as amostras de SrSnO₃ crescidas em substrato SrTiO₃ (100). Os autores atribuíram este comportamento à desordem a curto alcance nesta amostra que é induzida pelo substrato de SrTiO₃.

Embora muitos trabalhos a respeito das propriedades de SrTiO₃ e SrSnO₃ tenham sido bem exploradas, nenhum trabalho sobre a FL da solução sólida composta por estas duas perovskitas foi encontrado na literatura.

1.5. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Glaze et al ^[118] foram os primeiros a definirem os processos oxidativos avançados (POAs) como sendo processos em que a oxidação de contaminantes orgânicos ocorre primariamente pela reação com os radicais hidroxila (*OH), sendo a sua geração o passo fundamental para a eficiência do processo. Estes radicais são os responsáveis pela mineralização completa dos compostos orgânicos levando, provavelmente, à CO₂, H₂O, NO₃⁻, SO₄²⁻, e Cl⁻ [119].

Os POAs são divididos em processos homogêneos e heterogêneos, fotoquímicos e não fotoquímicos. Os processos homogêneo e heterogêneo especificam a natureza do meio de reação em que o processo ocorre. Quando uma única fase está presente no processo, ele é

chamado homogêneo, enquanto que na presença de mais de uma única fase o processo é chamado de heterogêneo. Neste último, há presença da fase sólida (catalisador) e da fase fluida (gás ou líquido) ^[120]. Por sua vez, os processos classificados como fotoquímicos e não fotoquímicos são aqueles em que os radicais (*OH) são gerados pela absorção ou não de radiação ultravioleta, respectivamente ^[121].

Estes processos abrangem uma variedade de vantagens em relação aos métodos convencionais, dentre os quais podem ser citadas:

- Capacidade de mineralização do poluente e não somente adsorção na superfície do catalisador;
- Grande capacidade de oxidação de compostos recalcitrantes e não biodegradáveis;
- Possibilidade de uso combinado com outros processos de tratamento (pré ou pós-tratamento);
- Altas velocidades de reação, normalmente minutos;
- Melhoria das propriedades organolépticas da água;
- Possibilidade de remediação *in situ*.

Dentre estes processos que abrangem os POAs, a fotocatalise é uma tecnologia eficiente empregada no tratamento de purificação da água e do ar, podendo ser utilizada no tratamento de efluentes, incluindo a descoloração e degradação de corantes orgânicos.

1.5.1. Fotocatálise

A fotocatalise está relacionada a uma reação catalítica que inicia a partir da ação da luz. Normalmente é utilizada a radiação ultra-violeta para promover a excitação eletrônica do fotocatalisador no processo fotocatalítico. O comprimento de onda situa-se entre 100 e 380 nm no espectro eletromagnético, podendo ser subdividido em três bandas (UVC, UVB e UVA) ^[122].

No presente trabalho, a fotocatalise refere-se mais especificamente à “fotocatálise heterogênea” na qual o fotocatalisador empregado é um semicondutor. Esse tipo de trabalho ganhou popularidade a partir de 1972, quando Fujishima e Honda ^[123] descreveram a

decomposição da água mediada por partículas de TiO_2 irradiadas com UV em uma célula fotoeletroquímica.

O mecanismo global da fotocatalise heterogênea envolve 5 etapas:

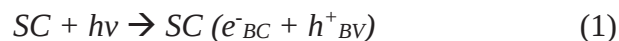
1. Migração por difusão dos reagentes da fase fluida até a superfície do catalisador;
2. Adsorção de pelo menos um reagente;
3. Reação na superfície;
4. Dessorção dos produtos de reação;
5. Migração por difusão dos produtos da superfície do catalisador para a fase fluida.

A reação do fotocatalisador propriamente dita corresponde à etapa 3. A eficiência fotocatalítica é uma sinergia entre diversos parâmetros: quantidade e tempo de vida dos portadores de cargas, velocidade de adsorção/dessorção e velocidade das reações em cena.

Na fotocatalise heterogênea, o uso de energia luminosa, água e oxigênio do ar e dos fotocatalisadores leva, por reações de oxi-redução foto induzidas, à formação de moléculas bastante reativas (geralmente radicais livres), capazes de decompor centenas de substâncias orgânicas e inorgânicas, presentes em diversos meios (ar, água, superfícies), podendo transformá-las em compostos menos tóxicos.

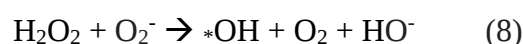
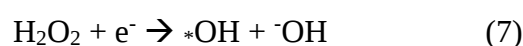
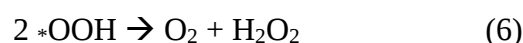
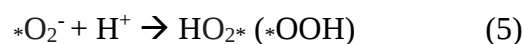
A fotocatalise é baseada na absorção, por um fotocatalisador (geralmente um semicondutor – SC), de uma radiação luminosa de energia superior ou igual à energia de seu *band gap* (E_g). Esta absorção de energia resulta na excitação eletrônica, ou seja, passagem de elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), levando à formação de pares de cargas positivas (buracos ou h^+) e negativas (elétrons ou e^-).

Os pares elétrons-buracos (e^-/h^+) então gerados dão ao semicondutor suas propriedades oxi-redutoras. Estes pares podem se recombinar, seja diretamente ou indiretamente via defeitos de superfícies, pelos processos radiativos ou não, sem dar origem a uma reação química (recombinação de cargas). Por outro lado, se as cargas fotogeradas migrarem à superfície e encontrarem um receptor (R) e um doador de elétrons (D) adsorvidos, uma transferência de cargas ocorre, conforme descrito nas equações (1) a (3) ^[124]:

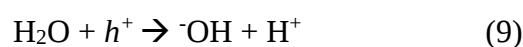


Nos processos fotocatalíticos, além dos radicais hidroxilas (*OH) outros compostos intermediários reativos também são formados, tais como *O₂⁻ e HOO* ^[125], segundo as reações apresentadas a seguir.

Na presença de oxigênio e água, o receptor de elétrons é geralmente oxigênio. O O₂ é então reduzido a um radical aniônico superóxido *O₂⁻ (4) ou, dependendo do pH, em sua forma protonada, o radical hidropéroxido *OOH (5). Estes radicais podem reagir entre eles para formar o peróxido de hidrogênio, H₂O₂, ou ainda o radical hidroxila, *OH, extremamente reativo.



A via mais direta da formação do radical *OH é a oxidação por um buraco, h^+ , dos doadores H₂O ou íons hidróxidos (^-OH), adsorvidos na superfície do semicondutor (SC):



Estes radicais diferentes podem reagir com os compostos orgânicos (poluentes – P) para levar à formação de CO₂ e H₂O (mineralização). No entanto, muitos compostos orgânicos são susceptíveis a serem oxidados diretamente pelos buracos fotogerados formando radicais catiônicos, *P⁺, conforme apresentado na equação (11)



Finalmente os radicais catiônicos *P⁺ podem reagir, por exemplo, com H₂O, O₂ e *O₂⁻, para levarem aos produtos finais de oxidação, sendo assim, responsáveis pela descoloração dos corantes. Neste processo, os radicais formados podem reagir com os contaminantes orgânicos dependendo da sua estrutura, por diferentes tipos de reações: por adição eletrofílica de radicais, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e reações radical-radical ^[126].

1.5.2. Fotocatálise de corantes orgânicos utilizando SrTiO₃ e SrSnO₃

Dentre os compostos do tipo perovskita conhecidos, os mais estudados nos processos fotocatalíticos são os do grupo dos titanatos e estanatos, porém na fotodecomposição de água para geração de hidrogênio. Por outro lado, na fotocatálise de corantes orgânicos, muitos trabalhos têm sido realizados com o SrTiO₃ ^[13,36-44] e apenas um único referente ao SrSnO₃ foi publicado até o presente ^[45]. Na tabela 1.2 estão apresentados, resumidamente, os trabalhos reportados na literatura a respeito do SrTiO₃ aplicados na fotodegradação de corantes orgânicos.

Tabela 1.2. Perovskitas à base de SrTiO₃ aplicadas na fotodegradação de diferentes tipos de corantes orgânicos.

Fotocatalisador / massa	Método	Lâmpada	Corante	Concentração	% de degradação	Referência
SrTiO ₃ -Ni ₁ La 40 mg	Sol-Gel	Lâmpada de Xe 500 W, $\lambda < 400$ nm	Verde-malaquita	200 mg.L ⁻¹	100 %	[36]
SrTiO ₃ -Ni ₁ La 30 mg	Sol-Gel	Lâmpada incandescente 100 W, $\lambda > 380$ nm	Azul de metileno	20 mg.L ⁻¹	100 %	[37]
SrTi _{1-x} Cr _x O ₃ (x = 0; 0,02; 0,04; 0,08) 20 mg	Método dos Precusores Poliméricos	Lâmpada de halogênio- tungstênio 250 W	Azul de metileno	200 mg.L ⁻¹	45 % (x = 0,02 e 0,04) 20 % (x = 0 e 0,08)	[38]
SrTi _{1-x} Fe _x O _{3-y} (x = 0 ≤ x ≤ 1) 0,0313 M	Reação do Estado Sólido	4 fluorescentes 8 W cada + filtro UV	Azul de metileno	10,8 mg.L ⁻¹	~ 30 % com SrTiO ₃ ~ 100 % com SrFeO ₃	[39]
ATiO ₃ (A = Ca, Sr e Ba) 50 mg	Reação do Estado Sólido	Luz solar e Lâmpada de Hg 400 W	Azul de metileno	10 mg.L ⁻¹	~ 100 % c/ CaTiO ₃ em 2h ~ 100 % c/ SrTiO ₃ em 3h ~ 90 % c/ BaTiO ₃ em 5h Sob luz solar	[7]
SrTiO ₃ 100 mg	Sol-Gel	Luz solar	Alaranjado de metila	60 mg.L ⁻¹	93 %	[40]
SrTiO ₃ 0,075 mg SrTiO ₃ comercial	Sol-Gel	Lâmpada UV 15W, $\lambda = 365$ nm	Alaranjado de metila	10 mg.L ⁻¹	~ 100 % c/ SrTiO ₃ em 3h 10 % c/ SrTiO ₃ comercial	[41]
SrTiO ₃ /CeO ₂ 1,5 e 2,0 g.L ⁻¹ SrTiO ₃ comercial	Sol-Gel	Lâmpada UV 170-400W,	C.I. Vermelho direto 23	100 mg.L ⁻¹	~ 95 % c/ SrTiO ₃ ~ 77 % c/ SrTiO ₃ comercial	[42]
SrTiO ₃ /CeO ₂ 0,01 a 1,5 mg.L ⁻¹	Sol-Gel	Lâmpada UV, 250 W	C.I. Preto reativo 5	120 mg.L ⁻¹	100 % com 0,02 mg.L ⁻¹ de SrTiO ₃ /CeO ₂	[43]
SrTi _x Zr _{1-x} O ₃ (x = 0 a 1,0)	Sol-Gel	Lâmpada de Hg	Preto Ácido	Não especificado	Não especificado	[44]
SrTiO ₃ 225 mg.L ⁻¹	Hidrotermal assistido por micro-ondas	6 Lâmpadas UV (15 W cada, $\lambda = 254$ nm)	Rodamina B	5 mg L ⁻¹	~ 47 % e ~ 59 % com SrTiO ₃ obtidos em 10 e 160 min, respectivamente. Após 270 min	[13]

O SrTiO_3 co-dopado com Ni^{2+} e La^{3+} foi preparado por Jia et al ^[36]. Os autores obtiveram uma eficiência de quase 100 % na degradação do corante, para a composição com 1% de dopante (Ni^{2+} e La^{3+}), $\text{Ni,L a-SrTiO}_3\text{-1,0}$. Segundo os autores, tal eficiência é resultado da combinação de muitas propriedades, tais como a alta atividade sob luz visível, elevada área superficial e o volume de poro do fotocatalisador, Ni,L a-SrTiO_3 .

Em outro trabalho dos mesmos autores ^[37], foi estudada a influência da composição do fotocatalisador Ni,L a-SrTiO_3 , na degradação do corante azul de metileno. As atividades fotocatalíticas mais altas foram encontradas para o SrTiO_3 co-dopado, sendo que a composição $\text{SrTi}_{0,98}\text{Ni}_{0,01}\text{La}_{0,01}\text{O}_3$ apresentou a melhor eficiência chegando a 100 % de degradação do corante após 14 h de irradiação. Segundo os autores, tal desempenho pode ser devido a uma maior área superficial, maior volume do poro e o balanço de cargas resultante da co-dopagem com La. A atividade fotocatalítica destes materiais co-dopados foi avaliada ainda por iluminação com luz visível e, apesar de uma atividade mais baixa (60 % em 10 h de irradiação) quando comparado com o resultado anterior, é ainda muito superior à atividade lançada pelo catalisador comercial TiO_2 P25 Degussa que foi de somente 25 % de degradação.

Chang e Seng ^[38] avaliaram pós de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ em diferentes composições ($x = 0,0; 0,02; 0,04; 0,08$). Os autores observaram que um novo “*band gap*” na região da luz visível foi obtido com a dopagem com Cr, com uma eficiência fotocatalítica muito maior quando $x = 0,02$ e $0,04$, após 2 h de irradiação, chegando a uma degradação de 45 % do corante. Para as outras composições, SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,992}\text{Cr}_{0,008}\text{O}_3$, a fotodegradação não passou de 20%.

Ainda com respeito à fotocatalise do corante azul de metileno, outros compostos a base de SrTiO_3 foram bastante estudados. Ghaffari et al ^[39] sintetizaram pós de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 1$), sendo que o SrFeO_3 apresentou melhor desempenho fotocatalítico mesmo quando comparado com o TiO_2 . Segundo os autores, este comportamento está relacionado principalmente ao tamanho de partícula, uma vez que o SrFeO_3 apresentou o menor tamanho de partícula e consequentemente maior área superficial em relação aos demais, o que o torna mais ativo na degradação do corante.

Recentemente, Arbuj et al ^[7] sintetizaram perovskitas ATiO_3 ($A = \text{Ca, Sr e Ba}$) avaliadas na degradação do corante azul metileno. Os autores observaram que a ordem de

atividade fotocatalítica dos titanatos frente à degradação de azul de metileno tanto sob irradiação solar quanto sob luz de Hg foi $\text{CaTiO}_3 > \text{SrTiO}_3 > \text{BaTiO}_3$. Esta observação foi atribuída a uma combinação de três fatores: (i) área superficial, (ii) valor do “band gap” e (iii) estrutura cristalina dos titanatos – a estrutura ortorrômbica do CaTiO_3 pode ter um papel fundamental na degradação do corante em questão.

Além dos estudos de degradação de corantes como o verde-malaquita e azul de metileno, a degradação de corantes do tipo azo, que apresentam (-N=N-) em sua estrutura, tem sido bastante estudada e merece atenção por ser um dos principais corantes usados na indústria têxtil. Em se tratando deste tipo de corante, os titanatos, sobretudo o SrTiO_3 nanoestruturado, também têm sido bastante empregados.

He ^[40] sintetizou nanopartículas de SrTiO_3 e TiO_2 pelo método sol-gel e avaliaram suas propriedades fotocatalíticas. Os resultados revelaram que ambos os pós, SrTiO_3 e TiO_2 , preparados pelo método sol-gel apresentaram boa eficiência fotocatalítica, sendo o SrTiO_3 mais eficiente com cerca de 93 % de descoloração comparado com 72 % quando o TiO_2 foi utilizado.

Puangpech et al ^[41] também avaliaram a fotodegradação do alaranjado de metila. Nesse caso, foram utilizados agregados mesoporosos de SrTiO_3 obtido pelo método sol-gel, bem como o SrTiO_3 comercial. A atividade fotocatalítica para a degradação de alaranjado de metila da amostra obtida por calcinação a 700 °C foi muito maior que da amostra mesoporosa de SrTiO_3 comercial. Segundo os autores, este comportamento está relacionado à área superficial, cristalinidade e característica dos poros.

Song et al. ^[42,43], em um trabalho bastante interessante, estudaram o SrTiO_3 usando o CeO_2 como co-catalisador e avaliaram sua eficiência fotocatalítica frente a corantes orgânicos, como o C.I. vermelho direto 23 ^[42] e o C.I. preto reativo ^[43]. No primeiro caso ^[42], os autores avaliaram vários parâmetros que poderiam influenciar na atividade catalítica do fotocatalisador em questão. Dentre estas variáveis, está a natureza do fotocatalisador (SrTiO_3 comercial e o composto sintetizado, $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$), a concentração do catalisador, pH, concentração inicial do corante a ser degradado, bem como a intensidade da fonte luminosa usada para excitação eletrônica dos fotocatalisadores e o efeito de um aditivo (KI). O SrTiO_3 comercial mostrou uma eficiência de 77% na degradação do corante, enquanto que o

fotocatalisador sintetizado ($\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$) apresentou cerca de 95% de eficiência, em apenas 45 min de exposição a luz UV. O sistema $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$ apresentou maior eficiência devido ao CeO_2 possuir uma alta absorção na região UV, facilitando a transferência de cargas entre o SrTiO_3 e o CeO_2 . Os estudos mostraram ainda que em um pH mais alcalino, ou seja, $\text{pH} = 12$, a remoção fotocatalítica do corante foi maior, sendo pior em um $\text{pH} = 6$. A intensidade da radiação de UV também foi avaliada, mostrando que com o aumento da intensidade da luz de 170 para 400 W, a percentagem de descoloração passa de 65% para 99% em apenas 30 min de exposição. O último parâmetro estudado pelos autores foi o efeito do aditivo KI, tendo sido mostrado que a sua adição leva a uma diminuição na degradação do corante. Isso se deve ao fato de que o íon iodeto reage com os buracos e radicais hidroxilas na superfície provocando, então, uma redução no número de espécies oxidantes disponíveis para a reação com o corante. Assim, o íon iodeto compete com as moléculas do corante impedindo-as de se ligarem aos sítios ativos na superfície do $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$, resultando na diminuição da eficiência fotocatalítica deste material. Dessa forma, analisando todos os fatores estudados neste trabalho, os autores afirmaram que o $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$ é um catalisador efetivo para a degradação fotocatalítica de corantes azo.

Em outro estudo, Song et al ^[43] avaliaram o mesmo fotocatalisador frente à degradação do corante preto reativo C.I. Os autores avaliaram a influência de aditivos, tais como íon iodeto, álcool terc-butilico, íon fluoreto ou íon persulfato, na fotocatalise por $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$. Os autores mostraram que a adição destes aditivos provocam uma inibição da atividade fotocatalítica uma vez que os mesmos agem como capturadores de elétrons/buracos ou até mesmo de grupos $\cdot\text{OH}$ adsorvidos na superfície do fotocatalisador,

Khunrattanaphon et al ^[44] sintetizaram um novo fotocatalisador nanocristalino mesoporoso a base de $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0$ a $1,0$) pelo método sol-gel. Foram avaliados os efeitos da razão molar Ti:Zr no sistema $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ e a temperatura de calcinação das amostras. Os resultados revelaram que o fotocatalisador $\text{SrTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ calcinado a 700°C apresentou uma constante de reação mais alta dentre todos os fotocatalisadores do sistema $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$. Os resultados foram explicados considerando maior área superficial do $\text{SrTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$. Segundo os autores, isto indica que este fotocatalisador apresentou mais sítios de reação ativos na superfície que os outros fotocatalisadores, levando assim a uma atividade fotocatalítica mais alta. Além disso, $\text{SrTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ exibiu maior absorbância na região visível,

sugerindo que tal composto pode ser excitado mais facilmente pela irradiação UV quando comparado com os outros fotocatalisadores. Recentemente, Silva et al. [13] sintetizaram partículas de SrTiO_3 pelo método hidrotermal assistido por aquecimento de micro-ondas a 140°C em diferentes intervalos de tempo (10 a 160 min) e estudaram suas atividades fotocatalíticas frente ao corante orgânico RodaminaB. Os autores mostraram que aumento do tempo de síntese das partículas não induziu efeito significativo na ordem-desordem estrutural a curto e longo alcance no SrTiO_3 . Tanto a amostra obtida em menor quanto em maior tempo apresentaram uma boa atividade fotocatalítica na degradação da RodaminaB e tal atividade está associada à presença de clusters complexos do tipo $[\text{TiO}_5, V_O^z]$ (em que $V_O^z = V_O^\times, V_O^\bullet$ ou $V_O^{\bullet\bullet}$) na superfície do SrTiO_3 podendo interagir com o oxigênio molecular e/ou moléculas de água, gerando radicais $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{OOH}$ e promovendo fotodegradação do corante. Além disso, os autores propuseram um mecanismo pelo qual estas espécies oxidantes são geradas. Quando o fotocatalisador SrTiO_3 é irradiado, o processo de criação de pares elétrons/buracos (e^-/h^+) e a separação destas cargas é intensificada. Quando estas espécies não se recombinaem, elas podem ser capturadas pelos clusters complexos $[\text{SnO}_5, V_O^\bullet]$ e $[\text{TiO}_5, V_O^{\bullet\bullet}]$ ou defeitos locais de $[\text{TiO}_6]'$ da rede do SrTiO_3 com espécies oxidativas (O_2 e H_2O) gerando radicais e degradando a RodaminaB.

Em relação aos estannatos, apenas dois trabalhos foram encontrados utilizando esses compostos na fotodegradação de corantes orgânicos, Tabela 1.3.

Tabela 1.3. Perovskitas à base de SrSnO_3 aplicadas na fotodegradação de diferentes tipos de corantes orgânicos.

Fotocatalisador / massa	Método	Lâmpada	Corante	Concentração	% de degradação	Referência
CaSnO_3 100 mg	Método hidrotermal	3 lâmpadas UV (4W cada, $\lambda = 254\text{ nm}$)	Alaranjado de metila Rodamina 4- hidroxiazobenz eno	10 mg.L^{-1} (cada solução)	97 % - 120 min 99 % - 60 min 97 % - 120 min	[127]
SrSnO_3 100 mg	Método de solução química com aquecimento de micro-ondas	2 lâmpadas UV (18W cada)	Azul de metileno	$5 \cdot 10^{-6}\text{ M} \approx 1,6\text{ mg.L}^{-1}$	87 % - 320 min	[45]

Wang et al ^[127] sintetizaram um novo fotocatalisador a base de CaSnO_3 pelo método hidrotermal, tendo avaliado a influência da temperatura de calcinação das amostras de CaSnO_3 na fotocatalise. Os resultados mostraram que o CaSnO_3 apresenta uma efetiva atividade fotocatalítica na degradação de alaranjado de metila e rodamina, podendo servir como um fotocatalisador promissor para outros poluentes orgânicos. A amostra calcinada a 800 °C apresentou uma atividade mais alta comparada com as outras calcinadas em temperaturas mais baixas, com uma percentagem de degradação da rodamina B de cerca de 99 % em apenas 60 min de exposição à irradiação, enquanto que percentagens de degradação superiores a 97 % foram conseguidas para os outros corantes depois de 120 min de irradiação. Os autores sugeriram que esta alta habilidade fotocatalítica do CaSnO_3 pode estar relacionada ao octaedro SnO_6 de sua estrutura cristalina. A presença de uma rede de octaedros compartilhados por seus vértices é certamente um importante fator que aumenta a mobilidade dos portadores de cargas que governam a atividade fotocatalítica dos materiais.

Outro trabalho, relacionado ao SrSnO_3 , foi publicado recentemente. Nele, Junpoy et al ^[45] prepararam SrSnO_3 por um método de solução química associada ao aquecimento por radiação cíclica de micro-ondas e utilizaram-no na fotodegradação do corante azul de metileno. Os resultados apontaram que 85 % da solução foi fotodegradada em 320 min de exposição à luz UV. Este comportamento sugere que o SrSnO_3 é um candidato promissor para uso como fotocatalisador de corantes orgânicos.

De um modo geral, assim como a fotoluminescência, a propriedade fotocatalítica dos materiais está associada à presença de defeitos estruturais e/ou eletrônicos em suas redes tridimensionais. Tais defeitos levam a uma quebra de simetria estrutural e consequentemente a uma redistribuição dos estados eletrônicos como um todo próximo à banda de valência e à banda de condução, diminuindo, assim, o *band gap* dos materiais. Esta diminuição no valor do *band gap* favorece a excitação eletrônica e a formação dos pares elétrons buracos, espécies extremamente importantes no processo fotocatalítico, uma vez que os mesmos são os responsáveis pela geração de outras espécies como o $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$ e $\text{HO}_2\cdot$, principais responsáveis pela fotodegradação indireta dos compostos orgânicos.

1.6. Objetivos e Escopo da Tese

Este estudo visa a síntese de partículas de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ pelo método dos precursores poliméricos e de filmes pelo método de deposição por solução química utilizando em *spin-coating* (CSD) e por ablação a laser pulsado (PLD). Para cada um desses 2 objetivos principais, buscou-se atingir os seguintes objetivos específicos:

1. Para as partículas de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ obtidas pelo método dos precursores poliméricos os objetivos foram:
 - a. Avaliar o comportamento térmico dos precursores de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ obtidos após tratamento térmico a 300 °C em atmosfera oxidante;
 - b. Avaliar o comportamento estrutural a curto, médio e longo alcance da solução sólida e estudar o efeito da composição e do tratamento térmico nas propriedades óticas dos materiais;
2. Para os filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ obtidos pelo método de deposição por solução química (CSD) e por ablação à laser pulsado (PLD), os objetivos foram:
 - a. Avaliar a influência do método de síntese, composição, e tipo de crescimento nas propriedades estruturais e morfológicas dos filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$;
 - b. Testar os filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ na fotodegradação do corante azo, remazol amarelo ouro, e avaliar a influência da composição, tipo de crescimento dos filmes e do método de deposição na eficiência fotocatalítica destes filmes.

CAPÍTULO II

**Pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x= 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$)
obtidos pelo método dos precursores
poliméricos: Efeito da composição no
comportamento térmico, estrutural e óptico.**

Resumo

Estanato titanato de estrôncio $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$ é uma solução sólida entre dois óxidos do tipo perovskitas, o estanato e o titanato de estrôncio, SrSnO_3 e SrTiO_3 , respectivamente. Neste capítulo, será apresentada a síntese de SrSnO_3 , SrTiO_3 e da solução sólida $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$ pelo método dos precursores poliméricos. Os pós foram calcinados em atmosfera de oxigênio, a fim de eliminar a matéria orgânica e impedir e/ou diminuir a formação de SrCO_3 formados durante a síntese. Depois do tratamento em atmosfera oxidante, os pós foram calcinados em diferentes temperaturas (400, 500, 600 e 700 °C) para induzir a cristalização das amostras em estruturas do tipo perovskita. Todas as amostras foram analisadas por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia de infravermelho (IV), difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do UV-vis (UV-vis), espectroscopia Raman e Fotoluminescência. Os formadores de rede, Ti^{4+} e Sn^{4+} , têm uma influência significativa na perda de massa, sem alterar o perfil da curva TG. Por outro lado, as curvas de DTA foram fortemente modificadas segundo a proporção de $\text{Ti}^{4+}:\text{Sn}^{4+}$ no sistema $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$), indicando que diferentes compostos intermediários podem ser formados durante a síntese sendo eliminados em diferentes intervalos de temperatura, enquanto que a eliminação de SrCO_3 ocorre em temperaturas mais elevadas, como mostrado por DRX e espectros de IV. Em uma segunda etapa do trabalho, foi feito um aprofundamento da avaliação da estrutura a curto e a longo alcance. Através de refinamento estrutural de Rietveld, transições estruturais de ortorrômbica ($Pbnm$), tetragonal ($I4/mcm$) à cúbica ($Pm\bar{3}m$) foram observadas com o aumento da quantidade de Ti^{4+} na composição da solução sólida. Estas diferenças estruturais estão correlacionadas com as propriedades ópticas dos compostos. Fotoluminescência com bandas intensas e largas foram observadas para todas as amostras calcinadas em diferentes temperaturas, porém foram observadas variações na região de emissão de acordo com a composição. Estes resultados estão fortemente ligados à ordem-desordem estrutural dos compostos a curto e médio alcance.

2.1. Introdução

Óxidos metálicos de estrutura perovskita, com fórmula ABO_3 , pertencem a uma das classes mais importantes no campo da ciência dos materiais e têm atraído uma atenção considerável nas últimas décadas devido à simplicidade de suas estruturas cristalinas ^[128,129]. Além disso, este tipo de estrutura, por ser versátil, permite modificações em diferentes níveis pela seleção adequada de um cátion para substituição nos sítios de A e B, tornando, assim, possível obter diferentes propriedades e aplicações ^[53,128,129]. Dentre estes materiais, o estannato ($SrSnO_3$) e o titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) têm sido bastante investigados devido às suas propriedades interessantes podendo ser aplicados em diferentes áreas tecnológicas.

O $SrSnO_3$, por exemplo, pode ser aplicado como material dielétrico para uso em capacitores ^[60], como camada isolante em circuitos de fluxo simples de supercondutores de alta temperatura (HTS/SFQ) ^[24] e como sensores de umidade ^[9]. Por outro lado, o $SrTiO_3$ pode ser empregado em dispositivos de micro-ondas sintonizáveis ^[2], como sensor de oxigênio ^[6], material fotocatalítico ^[33], dentre outros. Portanto, considerando as excelentes propriedades destas duas perovskitas, $SrTiO_3$ e $SrSnO_3$, nesse trabalho, elas foram combinadas a fim de obter a solução sólida de estannato titanato de estrôncio, $Sr(Sn_{1-x}Ti_x)O_3$.

Como é sabido, $SrSnO_3$ e $SrTiO_3$ têm sido extensivamente estudados desde muitos anos até os dias atuais, porém a solução sólida correspondente, $Sr(Sn,Ti)O_3$, não foi muito estudada. Wu et al. ^[25] foram os primeiros a relatar a síntese de estannato titanato de estrôncio $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$ com $0,25 \leq x \leq 0,75$ pela reação no estado sólido em temperaturas altas (1250-1400 °C) para aplicação como sensores de umidade. Foi observado que a solução sólida de composição intermediária, $SrSn_{0,50}Ti_{0,50}O_3$, apresentou a melhor propriedade sensora, sendo bastante promissor neste tipo de aplicação. Da mesma forma, Singh et al. ^[26] sintetizaram o $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$ com composições $0 \leq x \leq 0,50$ e mostraram que a solução sólida monofásica é formada apenas até uma certa composição ($x = 0,40$), quando calcinada a 1250 °C durante 12 horas e, em seguida, 1500 °C por mais 12 h. Quando a composição muda para $x = 0,50$, este composto deixa de ser uma solução sólida, formando assim dois compostos diferentes, $SrSnO_3$ e $SrTiO_3$. Todas as composições sintetizadas foram indexadas à simetria cúbica. Diferentemente destes autores, recentemente Stanilus et al ^[27] estudaram as características estruturais e microestruturais do $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$ ($x = 0,05-0,5$), porém obtido pelo método de conversão de gel-cristalino (GC) entre 700 e 1100 °C.

Considerando que as propriedades químicas e físicas de óxidos metálicos, incluindo os óxidos de titanatos e estannatos, dependem do método de síntese utilizado, foi escolhido o método dos precursores poliméricos que é caracterizado por uma elevada reprodutibilidade e de baixo custo, quando comparado a outros métodos de síntese química para a preparação dos pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [14]. Este método tem sido usado com bastante sucesso na síntese de partículas e de filmes finos de diferentes óxidos e baseia-se na quelação de cátions por um ácido hidrocarboxílico (normalmente ácido cítrico), seguido pela poliesterificação com um glicol (normalmente etileno glicol) [46]. As resinas precursoras formadas contêm cátions aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica [130]. Nosso grupo de pesquisa tem obtido com sucesso pós de SrTiO_3 [131] e SrSnO_3 [132] pelo método dos precursores poliméricos em uma temperatura inferior à 700 °C. Porém, nenhum trabalho relatando a síntese de $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$ pelo método dos precursores poliméricos foi encontrado na literatura, bem como o estudo de seu comportamento térmico e suas propriedades fotoluminescentes.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo sintetizar as perovskitas $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) pelo método dos precursores poliméricos. Na primeira etapa do trabalho (dados publicados no J. Thermal Anal Calorim), foi estudado o comportamento térmico, sendo os resultados foram comparados ao espectro de infravermelho (IR) e aos difratogramas de raios-X (DRX). Na segunda etapa (dados ainda não publicados), foi feito um aprofundamento da avaliação do sistema a curto e longo alcance, utilizando refinamento Rietveld, espectroscopia Raman e fotoluminescência. De um modo geral, a influência do formador de rede, Ti^{4+} e Sn^{4+} , nas propriedades foi avaliada.

2.2. Procedimento experimental

As perovskitas de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$) foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos, tal como já descrito na literatura para o SrTiO_3 [14] e SrSnO_3 [132]. Vale salientar que a síntese da solução sólida será primeiramente descrita no presente trabalho. O método empregado é derivado do método Pechini [46].

Para a síntese das várias composições do sistema estudado, os reagentes listados na Tabela 2.1 foram utilizados como materiais de partida.

Tabela 2.1. Reagentes utilizados na síntese das perovskitas de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99,0	Vetec
Cloreto de Estanho Dihidratado	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,9	J.T.Backer
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	Dinâmica
Isopropóxido de Titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97,0 – 98,0	Hulls-AG
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	P.A.	Vetec
Ácido Cítrico Monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5	Cargill
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,0	Vetec

Os pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ foram sintetizados pelo método acima citado seguindo três etapas sucessivas: síntese do citrato de estanho, síntese do citrato de titânio e síntese das resinas de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Tais etapas serão descritas detalhadamente nos itens a seguir.

2.2.1. Preparação do Citrato de Estanho

Inicialmente o citrato de estanho foi preparado de acordo com o fluxograma apresentado na figura 2.1.

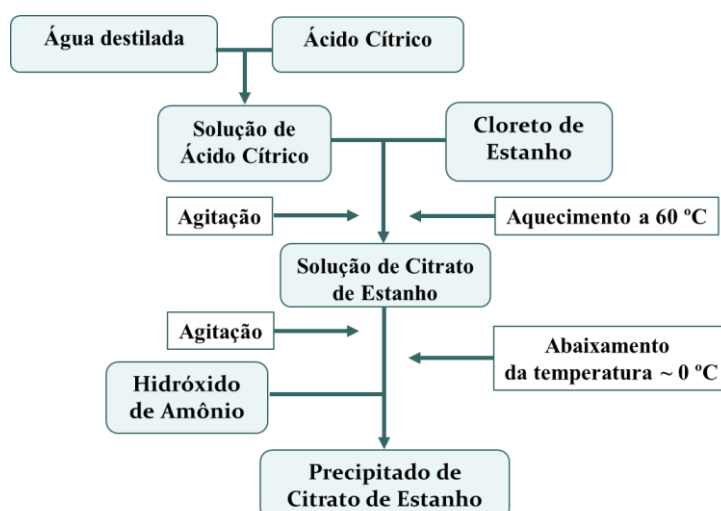


Figura. 2.1. Fluxograma da síntese do Citrato de Estanho.

Inicialmente, dissolve-se, sob agitação constante e aquecimento a aproximadamente 60 °C, uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) em um béquer contendo água destilada. Em seguida, adiciona-se a esta solução, lentamente, o cloreto de estanho dihidratado ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), em uma razão de 3:1 em mol (ácido cítrico:cloreto de estanho). Após a adição completa do cloreto de estanho e sua total dissolução, obtém-se uma solução límpida de citrato de estanho. Depois desta etapa, com auxílio de uma bureta, adiciona-se o hidróxido de amônio (NH_4OH) ajustando o pH para um valor menor ou igual a 3. Concomitante a este processo, o béquer contendo a solução de citrato de estanho é imerso em água gelada e bastante gelo a fim de facilitar o processo de precipitação do citrato de estanho. O controle do pH, além de precipitar o citrato, impede que o estanho seja hidrolisado para formar o hidróxido de estanho ($Sn(OH)_4$) ou reduzido para formar o estanho metálico (Sn).

Após a formação do precipitado branco, citrato de estanho, íons cloreto (Cl^-) remanescentes do precursor, ainda permanecem em solução, sendo necessária a sua eliminação. Para isto, a solução contendo o precipitado de citrato de estanho é então “lavada” por diversas vezes. A ausência de Cl^- em solução é confirmada fazendo-se um teste qualitativo com nitrato de prata ($AgNO_3$). Com a eliminação completa destes íons, a solução é filtrada a vácuo, recolhe-se o filtrado e coloca-o em estufa para secagem em uma temperatura de 60 °C por um dia. Depois de seco, o citrato é pulverizado e armazenado na geladeira em recipiente plástico, para posterior padronização por gravimetria.

Para esta padronização, pesa-se, em triplicata, os cadinhos de alumina vazios e em seguida os cadinhos contendo aproximadamente 1 g de citrato de estanho. Nas duas vezes os cadinhos são levados ao forno à 1000 °C por 2 h e por fim, pesa-se os cadinho contendo o produto da calcinação do citrato, o óxido de estanho (SnO_2). Sabendo-se a massa de SnO_2 resultante da calcinação do citrato e seu peso molecular, calcula-se a quantidade de estanho (em grama e mol) por grama de citrato de estanho.

2.2.2. Preparação do Citrato de Titânio

Para a preparação do citrato de titânio, foi utilizada a mesma proporção de 3:1 em mol (ácido cítrico:titânio) utilizada para preparar o citrato de estanho, previamente discutido. Todo o processo da preparação do citrato de titânio é mostrado na figura 2.2.

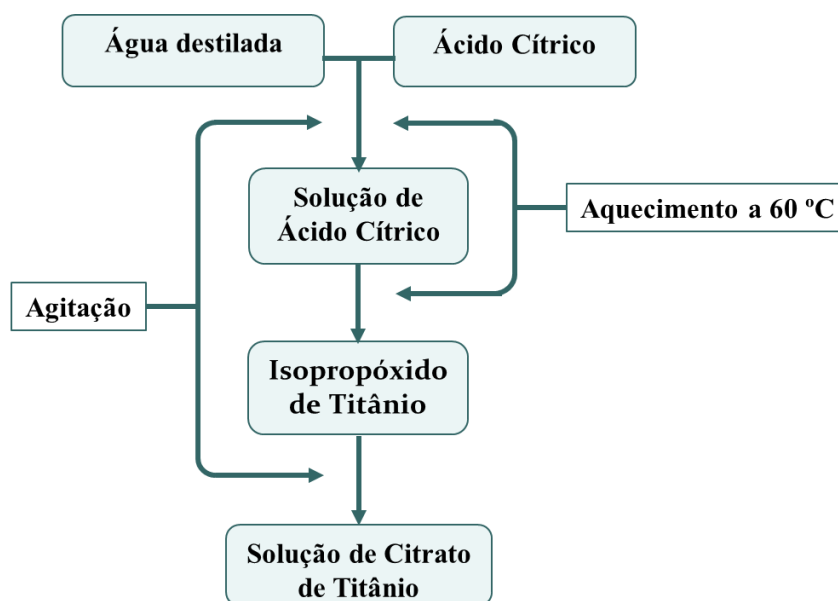


Figura 2.2. Fluxograma da síntese do Citrato de Titânio.

Inicialmente, partindo de quantidades estequiométricas dos reagentes a serem utilizados na síntese, o ácido cítrico é dissolvido em um béquer contendo água destilada, sob uma agitação constante e aquecimento em uma temperatura de aproximadamente 60 °C. Após completa dissolução do ácido, foi adicionado, aos poucos com auxílio de uma bureta, o isopropóxido de titânio. Uma vez adicionado todo o isopropóxido de titânio e mantendo-se o volume inicial da solução com adição de água destilada (sempre que necessário), obtém-se uma solução límpida de coloração amarelada que é o citrato de titânio. Esta solução é então filtrada e armazenada em vidro âmbar para posterior padronização por gravimetria, conforme descrito anteriormente.

2.2.3. Síntese de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$)

Para a preparação da resina polimérica, o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada a 60 ° C, seguido da adição do nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – em uma proporção de 3:1 em mol de ácido cítrico:estrôncio, sob agitação constante para a obtenção de citrato de estrôncio. Esta solução foi adicionada à solução de citrato de titânio, à mesma temperatura, seguindo-se da adição do citrato de estanho previamente dissolvido em ácido nítrico concentrado (HNO_3). Finalmente, o etileno glicol foi adicionado com uma proporção em massa de 40:60 (etileno glicol: ácido cítrico total) também sob agitação constante e em uma temperatura de aproximadamente 90 °C a fim de eliminar a água e obter uma resina polimérica viscosa. A resina polimérica foi levada a uma calcinação primária a 300 °C durante 60 min, obtendo assim os respectivos pós precursores que foram desaglomeradas, moídos a seco durante 10 min em um moinho planetário Spex de alta energia e em seguida levados a um tratamento térmico a 300 °C em atmosfera oxidante durante 12 h, para eliminar a matéria orgânica. Após tratamento térmico, as amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas (400, 500, 600 e 700 °C) e então caracterizadas por difração de raios-x (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do UV-vis (UV), espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência (FL). Todas as análises foram realizadas a temperatura ambiente.

O resumo do processo está ilustrado no esquema mostrado pela figura 2.3.

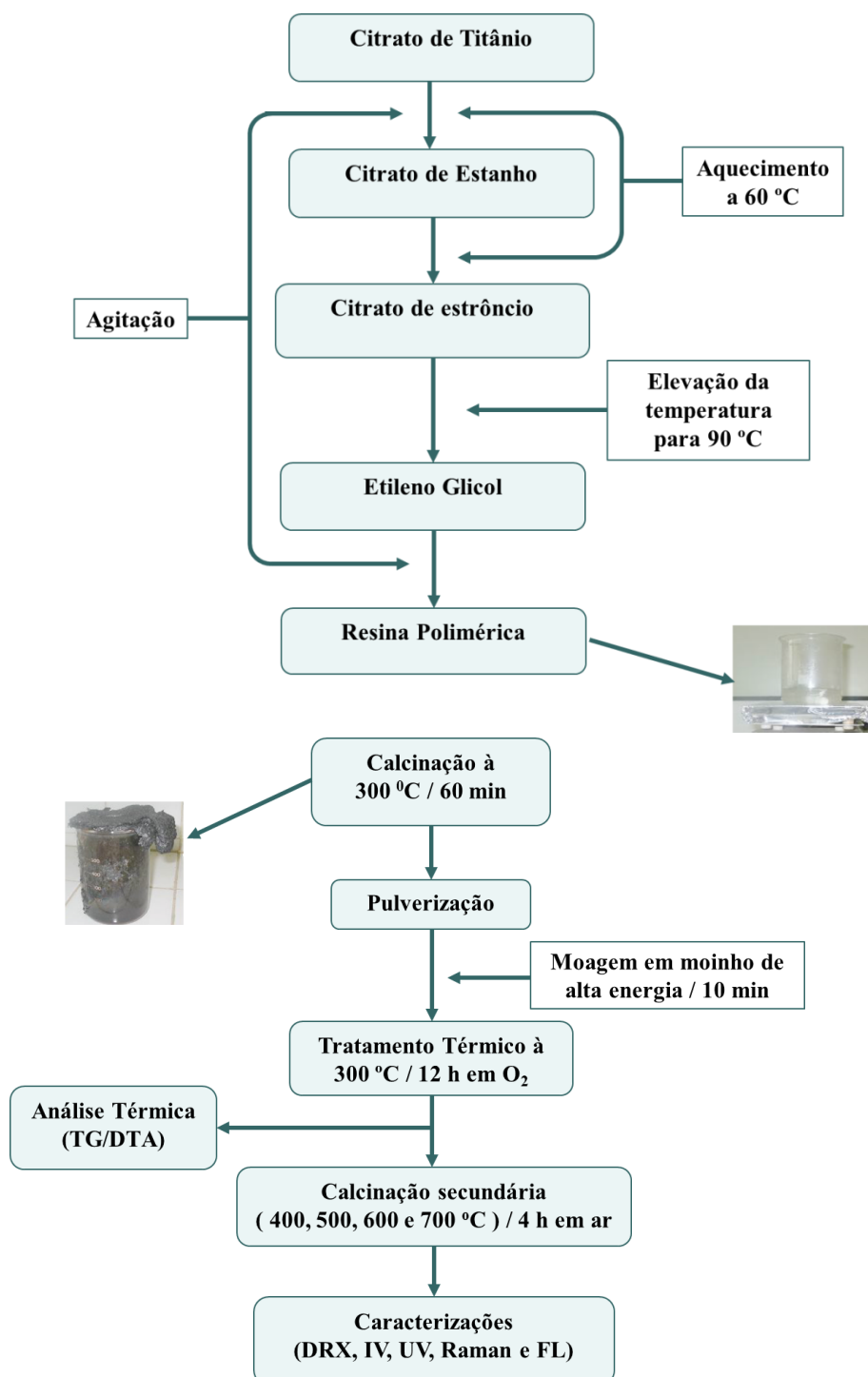


Figura 2.3. Fluxograma da síntese de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,0$) pelo Método dos Precursores Poliméricos.

2.2.4. Caracterizações

Os pós precursores (obtidos após tratamento térmico a 300 °C em atmosfera oxidante durante 12 h) foram analisados por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), utilizando uma termobalança (SDT 2960-TA Instruments) com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 900 ° C, em ar sintético, com um fluxo de 100 mL.min⁻¹, utilizando cadinhos de alumina.

As determinação de fases cristalinas foi feita por difração de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro Siemens D-5000 com radiação CuK α . As amostras foram analisadas utilizando um passo de 0,03° e tempo de passo de 1 s no intervalo de $2\theta = 20$ a 80°. Para melhor detalhamento estrutural dos materiais, foram realizados refinamento Rietveld com o uso do software computacional “FullProf.2k” (versão 4.8, janeiro de 2010) de autoria de Thierry Roisnel (Centre de difratométrie X – Université de Rennes 1 – Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1 – Rennes, França) e Juan Rodrigues Carvajal (Institut Laue Langevin – Grenoble, França). As simulações estruturais, em 3 dimensões (3D), foram realizadas com o software “Diamond3”. As informações estruturais, necessárias para a simulação, tais como: parâmetros de rede, ângulo entre parâmetros de rede, grupo espacial, posição atômica, entre outras, foram obtidas dos próprios refinamentos estruturais de Rietveld, garantindo assim a maior fidelidade da simulação com os parâmetros estruturais das amostras.

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21, no intervalo de 2000 a 400 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr. As análises de espectroscopia de absorção na região do UV-visível foram feitas em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2550, registradas na região de 900 a 190 nm, no modo reflectância. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Departamento de Química / CCEN da Universidade Federal da Paraíba.

As análises de espectroscopia vibracional Raman Confocal foram realizadas em um Microscópio Óptico de Campo Próximo (SNOM) WITec Alpha 300 S, com módulos para Raman Confocal (Raman) e para Microscopia de Força Atômica (AFM). O microscópio é equipado de um laser Ar, com comprimento de onda de 514 nm e 50 mW de potência de

saída. Estas análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste – CETENE / PE.

As medidas de fotoluminescência (FL) foram obtidas em um espectrofotômetro Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 com monocromador acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R446 e laser multi-linhas de Kr Coherent Innova com comprimento de onda de 350,7 nm e de potência máxima de saída de 250 mW. Tais análises foram realizadas no Instituto de Física da USP – São Carlos / SP.

2.3. Resultados

2.3.1. Avaliação da cristalização do $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

As curvas TG com as suas respectivas derivadas (DTG) bem como as curvas DTA dos pós precursores após tratamento térmico em atmosfera de O_2 são apresentados na Fig. 2.4a, b e c, respectivamente. Os resultados estão resumidos e apresentados na Tabela 2.2 em que as temperaturas de picos são máximas nos eventos exotérmicos e mínimas para os endotérmicos.

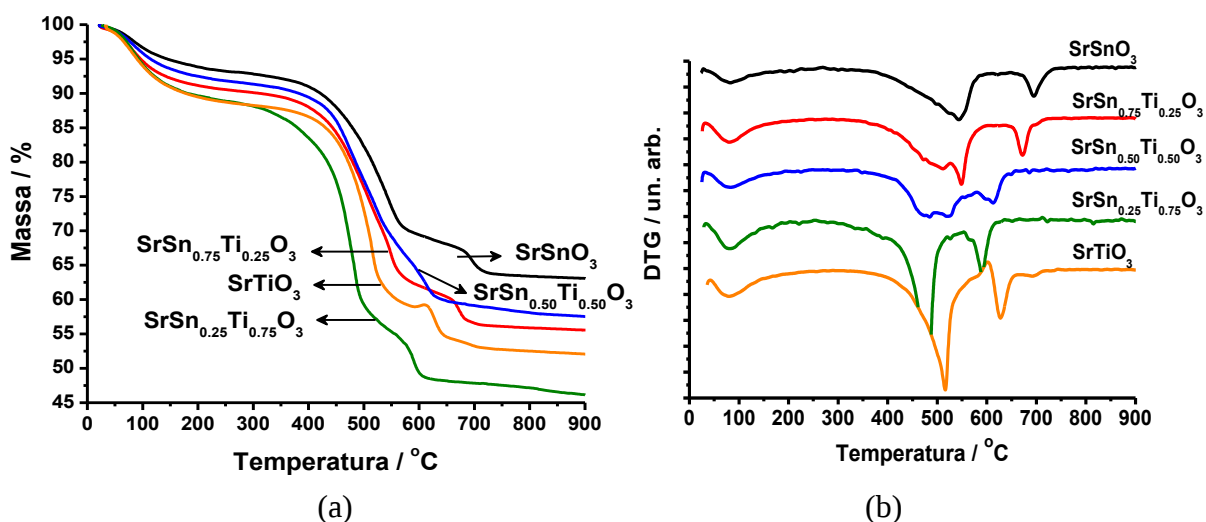


Figura 2.4. Curvas (a) TG e (b) DTG dos precursores de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

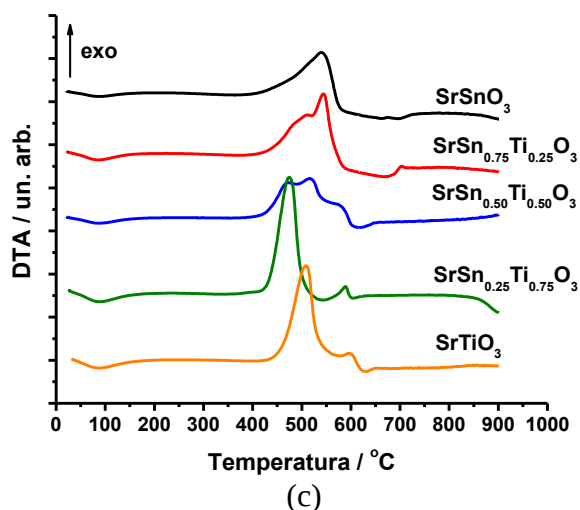


Figura 2.4. (c) Curvas DTA dos precursores de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

As curvas TG mostram três etapas de decomposição térmica para as amostras com $0 \leq x \leq 0,75$ na solução sólida $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Para SrTiO_3 ($x = 1$), também foi observada uma etapa de ganho de massa. A primeira etapa de decomposição, à temperatura mais baixa, está relacionada com a desidratação dos pós além da eliminação de gases adsorvidos na superfície dos precursores. Este processo está associado a um pico endotérmico nas curvas DTA. A segunda etapa, a temperaturas mais elevadas, é atribuída a uma combustão da matéria orgânica, levando à formação de CO , CO_2 , H_2O , característico do método de síntese, tal como já descrito em ^[131-136]. Como o método de precursores poliméricos é caracterizado pela formação de um complexo de citrato-metálico, uma elevada quantidade de matéria orgânica é eliminada durante o tratamento térmico. Assim, a liberação de uma grande quantidade de energia é observada. Além disso, a formação de carbonatos é favorecida, especialmente quando metais alcalino-terrosos estão presentes ^[132].

Tabela 2.2. Resultados das análises de TG/DTA para os pós precursores de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados em atmosfera oxidante.

Amostras	Etapas	Variação de massa (%)	Temperatura (°C)	Temperatura de pico no DTA (°C)	Temperatura de pico no DTG (°C)
SrSnO₃	1	6.5	34-262	87 (endo)	82
	2	23.2	262-584	540 (exo)	544
	3	6.5	584-779	662 (endo), 675 (exo) e 696 (endo)	695
SrSn_{0.75}Ti_{0.25}O₃	1	9.4	26-286	87 (endo)	80
	2	28.4	286-608	510 e 544 (exo)	512 e 548
	3	5.7	608-757	668 (endo)	565 and 672
SrSn_{0.50}Ti_{0.50}O₃	1	8.2	25-273	88 (endo)	83
	2	25.9	273-583	472, 515 e 570 (exo)	485 e 520
	3	8.1	583-868	616 (endo)	613
SrSn_{0.25}Ti_{0.75}O₃	1	11.1	27-250	89 (endo)	83
	2	33.2	250-554	475 (exo)	484
	3	9.2	544-860	589 (exo)	591
SrTiO₃	1	11	37-286	87 (endo)	80
	2	29.2	286-580	509 (exo)	516
	3	+0.04	580-609	596 (exo)	602
	4	7.4	609-875	629 (endo)	627

Comparando os eventos térmicos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), percebe-se que as temperatura de pico de decomposição são mais altas para as amostras ricas em Sn^{4+} indicando que o estanho dificulta a eliminação da matéria orgânica. Os picos exotérmicas bastante intensos estão relacionados com a combustão de ésteres ^[132]. Além disso, a elevada quantidade de matéria orgânica pode induzir à formação de compostos intermediários, como apontado por dados da literatura ^[82,137-140].

De acordo com Fang e Tsay ^[137], durante a síntese, um elevado número de íons de titânio são quelados com uma quantidade ainda mais elevada de ácido cítrico facilitando a formação de citrato de titânio ($\text{Ti}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7)_2$). Estes autores também estudaram o efeito do pH na química do gel de citrato de bário e titânio e a decomposição térmica para a síntese pelo método Pechini, avaliando as soluções precursoras por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN C^{13}) e os pós por difração de raios-x (DRX). Eles observaram a formação de oxocarbonato metálico misto, como um composto intermediário originado a 600 °C a partir da decomposição térmica do complexo de ácido cítrico misturado com metal, o citrato metálico. Este intermediário, $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$, decomposto em uma temperatura mais elevada (700 °C) leva à formação de BaTiO_3 e BaCO_3 . Por outro lado, Zhou et al. ^[138] sintetizaram e estudaram as estruturas dos cristais dos compostos de cátions mistos, $\text{KMg}_{0,5}[\text{Ti}(\text{H}_2\text{cit})_3]6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)\text{Mg}_{0,5}[\text{Ti}(\text{H}_2\text{cit})_3]$, e também observaram a formação de $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ como composto intermediário originado durante a decomposição térmica (214-494 °C). A decomposição deste intermediário ocorreu no intervalo de 494-700 °C, levando à formação de BaTiO_3 .

No presente trabalho, a forma e a posição do pico exotérmico mais intenso (Fig. 2.4c) são influenciadas pela proporção $\text{Ti}^{4+}:\text{Sn}^{4+}$ no sistema, sua posição muda de 540 °C para amostras ricas em Sn^{4+} para 509 °C para as amostras mais ricas em Ti^{4+} . Este comportamento pode ser atribuído à formação de diferentes complexos de citrato metálico que leva a diferentes energias de decomposição. Além disso, os picos exotérmicos sobrepostos para as composições intermediárias, $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ e $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, indicam que a matéria orgânica não é completamente eliminada em uma única etapa. Com base nestes resultados, acredita-se que a possível formação de complexos de citratos metálicos mistos como fase intermédia ocorre em tais temperaturas. Estes resultados mostram boa concordância com os dados da literatura, como fora anteriormente mencionado ^[137-139].

Neste estudo, a terceira etapa de decomposição térmica é observada acima de 583 °C sendo associada a uma transição endotérmica nas curvas de DTA (Figura 2.4c). De acordo com a literatura, esta faixa de temperatura corresponde à decomposição dos intermediários de oxocarbonatos metálicos, $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ (690-750 °C) ^[139] e $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ (570-730 °C) ^[140], formados da decomposição térmica de oxalatos. No presente estudo, cremos que a formação deste tipo de intermediário pode ocorrer seguida pela sua decomposição conduzindo à formação do respectivo óxido de estrutura perovskita.

Cabe também ressaltar que um ganho pequeno de massa (0,04 %) é observado para a amostra de SrTiO_3 (Figura 2.4a), confirmado pelo desvio de linha de base observada na curva DTG (Figura 2.4b). Este evento está associado ao pico exotérmico na curva de DTA (Figura 2.4c). Tal comportamento também foi relatado por Silva et al. ^[131] para os pós de SrTiO_3 . Ganho de massa associado a uma reação exotérmica é geralmente atribuído a um processo de oxidação ^[141]. Além disso, dados da literatura reportam a redução de Ti^{4+} no SrTiO_3 reticulado a baixas temperaturas. Por exemplo, $\text{Y}_{0,08}\text{Sr}_{0,88}\text{TiO}_3$ foi sintetizado por Puengjinda et al. ^[142] e a presença de Ti^{3+} foi deduzida por redução por temperatura programada (TPR) a 300 °C, devido à redução de Ti^{4+} . Khunrattanaphon et al. ^[44] sintetizaram novos nanocristais mesoporosos de $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ por um processo sol-gel, e os resultados de TPR para este sistema mostraram um pico de redução associada à $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ em temperaturas acima de 400 °C. Em outro trabalho, a presença de Ti^{3+} associada à vacâncias de oxigênio em amostras $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ foi confirmada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) ^[143]. De acordo com os autores, a adsorção de oxigênio na superfície leva à oxidação de Ti^{3+} para Ti^{4+} sendo confirmado pelos resultados de XPS. Quando titanatos são sintetizados pelo método dos precursores poliméricos ^[30,144], tal como no presente estudo, as técnicas como a espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de raios-X (XANES) e EPR confirmaram a presença de clusters complexos de $[\text{TiO}_5\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ e $[\text{SrO}_{11}\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ para amostras termicamente tratadas em temperaturas baixas. Para temperaturas de síntese mais elevadas, as vacâncias destes complexos desaparecerem ou diminuem. Considerando os dados da literatura, o ganho de massa observado para o SrTiO_3 sintetizado no nosso estudo é provavelmente correlacionado com a eliminação de vacâncias de oxigênio.

Os espectros de infravermelho (IV) dos pós precursores de SrSnO_3 e SrTiO_3 antes e depois do tratamento térmico em diferentes temperaturas são mostrados na Fig. 2.5a e b,

respectivamente. Os espectros das amostras de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados a 700 °C são mostrados na figura 2.6. As atribuições das bandas de vibração são apresentadas nas tabelas 2.3 e 2.4.

Tabela 2.3. Atribuições das bandas dos espectros de IV (em cm^{-1}) das amostras de SrSnO_3 e SrTiO_3 calcinadas em diferentes temperaturas.

SrSnO_3					SrTiO_3					Assignments
300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	
-	1765 _p	1768	1779	-	-	1771	1772	-	-	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$
1564	1580 _o	-	-	-	1564	1568 _o	-	-	-	$\nu(\text{C=O})$ of COO-
-	1447	1452	1456	1448	-	1448	1445	1468	-	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$
1385, 1318 _o	1398 _o	1408 _o	-	-	1379	1388 _o	-	-	-	$\nu(\text{C-O})$ of COO-
1061	1062	1065	-	-	1062	1065	1068	-	-	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$
-	858	862	871	864	-	856	857	859 _{mp}	860 _{mp}	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$
672 _o	701 _o	694 _o	662	662	778 _o	-	-	-	-	$\nu(\text{Me-O})$ -est
554 _l	554 _l	554 _l	-	-	579 _l	579 _l	573 _o	567	581	$\nu(\text{Me-O})$ -est
412 _{mp}	410 _{mp}	432 _o	488 _p	-	-	-	443	443 _o	443 _o , 409 _p	$\delta(\text{Me-O})$ -def

Obs: Características das bandas: *p* pequeno, *mp* muito pequeno, *o* ombro, *l* largo. Modos de vibração: *est* estiramento e *def* deformação.

Tabela 2.4. Atribuições das bandas dos espectros de IV (em cm^{-1}) das amostras de $\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ e $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ calcinadas em diferentes temperaturas.

$\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$				$\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$					$\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ (cm^{-1})					Assignments
400°C	500°C	600°C	700°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	
1775	1768	1794	1792	-	1795 _p	1770 _p	1775 _p	1775 _p	-	1773 _p	1772 _p	-	1770 _p	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$
1547 _p	-	-	-	1564 _p	1548 _o	-	-	-	1562	1568 _o	-	-	-	$\nu(\text{C=O})$ de COO-
1452	1452	1464	1462	-	1452	1448	1464	1464	-	1448	1449	1462	1462	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$
1391 _o	-	-	-	1387, 1319 _{sh}	1396 _o	-	-	-	1391	1391 _o	-	-	-	$\nu(\text{C-O})$ de COO-
1065	1059	1065	-	1061	1061	1069	1069	1065	1062	1061	1065	1055	1068	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$
858	8058	860	857	-	858	860	860	860	-	858	858	858	860	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$
-	700 _o	665 _o	700 _o	-	-	-	700	700	-	-	-	-	-	$\nu(\text{Me-O})$ -est
-	630	629	635	642 _l	631 _l	638 _o	630 _o	629 _o	635 _o	673 _o	698 _o	685	687	$\nu(\text{Me-O})$ -est
575 _o	552	559	550	540 _o	559 _l	537 _o	549 _o	550 _o	578 _l	573 _l	536 _l	581 _l	581 _l	$\nu(\text{Me-O})$ -est
												540 _l	537 _l	
496 _p	422 _p	420 _l	-	423 _p	419 _o	423 _p	407	401	-	-	-	-	-	$\delta(\text{Me-O})$ -def

Obs: Características das bandas: *p* pequeno, *mp* muito pequeno, *o* ombro, *l* largo. Modos de vibração: *est* estiramento e *def* deformação.

Os espectros de IV de todos os pós precursores depois de calcinações a 300 e 400 °C mostram bandas intensas relacionadas aos grupos ésters (COO^-) ligados a metais como consequência da reação de transesterificação característica do método de síntese. Estas vibrações são observadas entre 1680 e 1318 cm^{-1} indicando que diferentes complexos quelantes são formados [145,146].

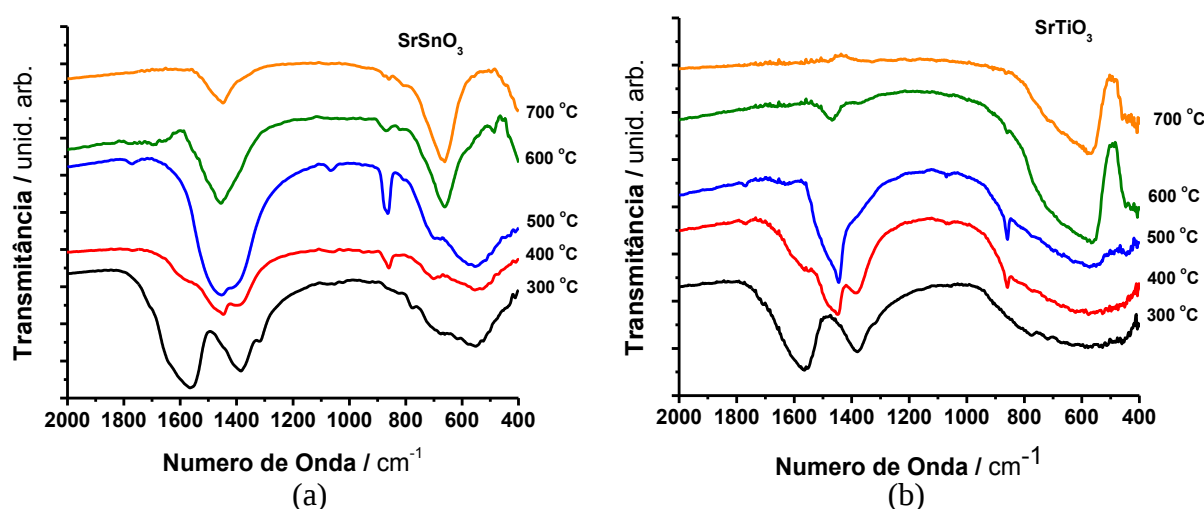


Figura 2.5. Espectros IV das amostras de (a) SrSnO_3 e (b) SrTiO_3 calcinados em diferentes temperaturas.

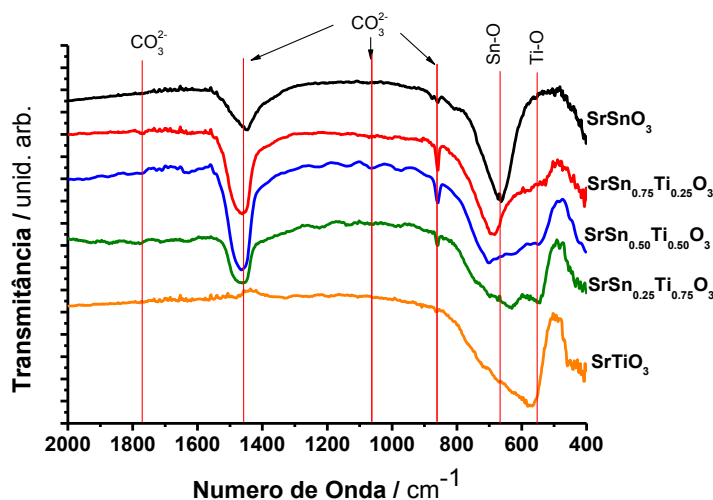


Figura 2.6. Espectros IV das amostras de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados a 700 °C.

De acordo com Nakamoto [145], estas configurações podem ser determinadas pelo cálculo da diferença ($\Delta\nu$) entre as frequências simétricas $\nu_1(\text{C=O})$ e $\nu_2(\text{C-O})$ de grupos COO^- . Para valores de $\Delta\nu$ maiores que 164 cm^{-1} (que é o valor de $\Delta\nu$ observado para o CH_3COO^- iônico), o grupo carboxílico é considerado como tendo uma coordenação unidentada; para

valores de $\Delta\nu$ menores que 164 cm^{-1} , uma configuração bidentada é considerada; se os valores de $\Delta\nu$ são próximos ao CH_3COO^- iônico (164 cm^{-1}), uma configuração em ponte parece ocorrer. Os valores de $\Delta\nu$ calculados para a solução sólida $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ tratados termicamente a 300 e 400 °C são listados na tabela 2.5.

Tabela 2.5. Valores de $\Delta\nu$ para as amostras de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Amostras	300°C		400°C	
	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$
SrSnO_3	180	246	133	Ausente
$\text{SrSn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$	171	244	120	Ausente
$\text{SrSn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$	177	245	102	Ausente
$\text{SrSn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$	176	248	105	Ausente
SrTiO_3	185	244	133	Ausente

$$\Delta\nu_1 = \nu(\text{C=O}) - \nu_1(\text{C-O}) \text{ e } \Delta\nu_2 = \nu(\text{C=O}) - \nu_2(\text{C-O})$$

Baseado nos valores de $\Delta\nu$ calculados, dois tipos de coordenação podem ser apresentados pelos complexos citrato-metálico formados entre os grupos COO^- e os cátions (Sr^{2+} , Sn^{4+} e/ou Ti^{4+}) a 300 °C: configurações unidentada e em ponte, com uma maior quantidade de configurações em ponte já que a vibração $\nu_2(\text{C-O})$ corresponde a um ombro no espectro de IV de todas as amostras. Após tratamento térmico a 400 °C, os perfis dos espectros IV mudam e o ombro atribuído à vibração ν_2 desaparece indicando que a configuração unidentada não ocorre mais. Uma diminuição nos valores calculados para $\Delta\nu_1$ também foi observada, e para perovskitas com a presença simultânea de Ti^{4+} e Sn^{4+} , uma configuração bidentada pode ocorrer. Um comportamento semelhante foi observado por Cho et al. [82] em precursores orgânicos de Sr e Ti, sendo que a natureza da ligação varia da seguinte forma: unidentada $\rightarrow$ ponte $\rightarrow$ iônica.

As bandas atribuídas aos ésteres não são observadas após o tratamento térmico em temperaturas maiores, a partir de 500 °C. Dessa forma, quando compara-se este resultado com as curvas de TG/DTA, pode-se concluir que o pico exotérmico mais intenso observado nas curvas de DTA entre 470 e 575 °C é atribuído à combustão de ésteres, tal como sugerido por Alves et al [132] e Vieira et al [136].

Após tratamento térmico a 400 °C (figura 2.5a), bandas atribuídas a grupos carbonato (CO_3^{2-}), são observadas em 1770, 1440, 1060, e 860 cm^{-1} , sendo mais intensas para a amostra de SrSnO_3 . A intensidade destas bandas diminui com o aumento da temperatura, desaparecendo para o SrTiO_3 após tratamento térmico a 700 °C (figura 2.5b). Como mostrado nas curvas de DTA, a eliminação destes grupos ocorre em temperaturas mais altas, estando de acordo com os resultados apresentados. O diferente comportamento das bandas de carbonato em SrTiO_3 e SrSnO_3 é mais uma indicação da formação de compostos intermediários nestes sistemas.

Bandas largas associadas ao MO_3^{2-} ($M = \text{Sn}$ e/ou Ti) foram observados entre 780 e 400 cm^{-1} para todos os precursores (tratamento térmico a 300 °C) (figuras 2.5a-b). Este comportamento indica a presença de regiões de ordem e desordem estrutural a curto alcance, isto é, diferenças nas estruturas cristalinas das perovskitas ou na simetria do octaedro, indicando a presença de octaedros MO_3^{2-} simétricos e assimétricos ^[147, 148].

As vibrações para SrSnO_3 são observadas na região de 600-700 e 300-400 cm^{-1} , com vibrações de estiramento Sn-O em 674 e 530 cm^{-1} ^[132, 149]. Para Moreira et al. ^[150], vibrações de estiramento assimétrico Sn-O-Sn são observadas em 593 e 576 cm^{-1} . No presente estudo, estas bandas são observadas entre 782 e 548 cm^{-1} para as amostras tratadas termicamente em baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura, estas bandas tornam-se mais intensas e bem mais definidas levando à formação de uma só banda em 662 cm^{-1} , indicando que ocorre uma maior ordem estrutural a curto alcance.

Quando Ti^{4+} substitui Sn^{4+} na solução sólida $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (Figura 2.6), as bandas atribuídas às vibrações de estiramento $M\text{-O}$ ($M = \text{Ti}, \text{Sn}$) são deslocadas para regiões de frequências mais baixas que caracterizam uma mudança da simetria do octaedro. O mesmo comportamento é observado por Last ^[148] para titanatos e niobatos. No presente estudo, para amostras mais ricas em Ti^{4+} , estas bandas aparecem em torno de 570 cm^{-1} indicando a presença de TiO_3^{2-} com maior simetria, característica de Ti^{4+} em compostos cúbicos. Além disso, uma maior definição destas bandas é observada após o tratamento térmico a 600 °C para o SrTiO_3 , indicando que uma maior ordem estrutural a curto alcance é atingida. Outras bandas associadas às vibrações $M\text{-O}_3$ ($M = \text{Sn}, \text{Ti}$) também são observadas em números de onda mais baixos (440-300 cm^{-1}), como mostrado nas Tabelas 2.3 e 2.4. Todos estes resultados mostram boa concordância com os dados reportados na literatura ^[131,132,135,151]. Os

difratogramas de raios-x (DRX) dos pós precursores antes e depois do tratamento térmico em diferentes temperaturas são apresentados nas Figuras 2.7a-e.

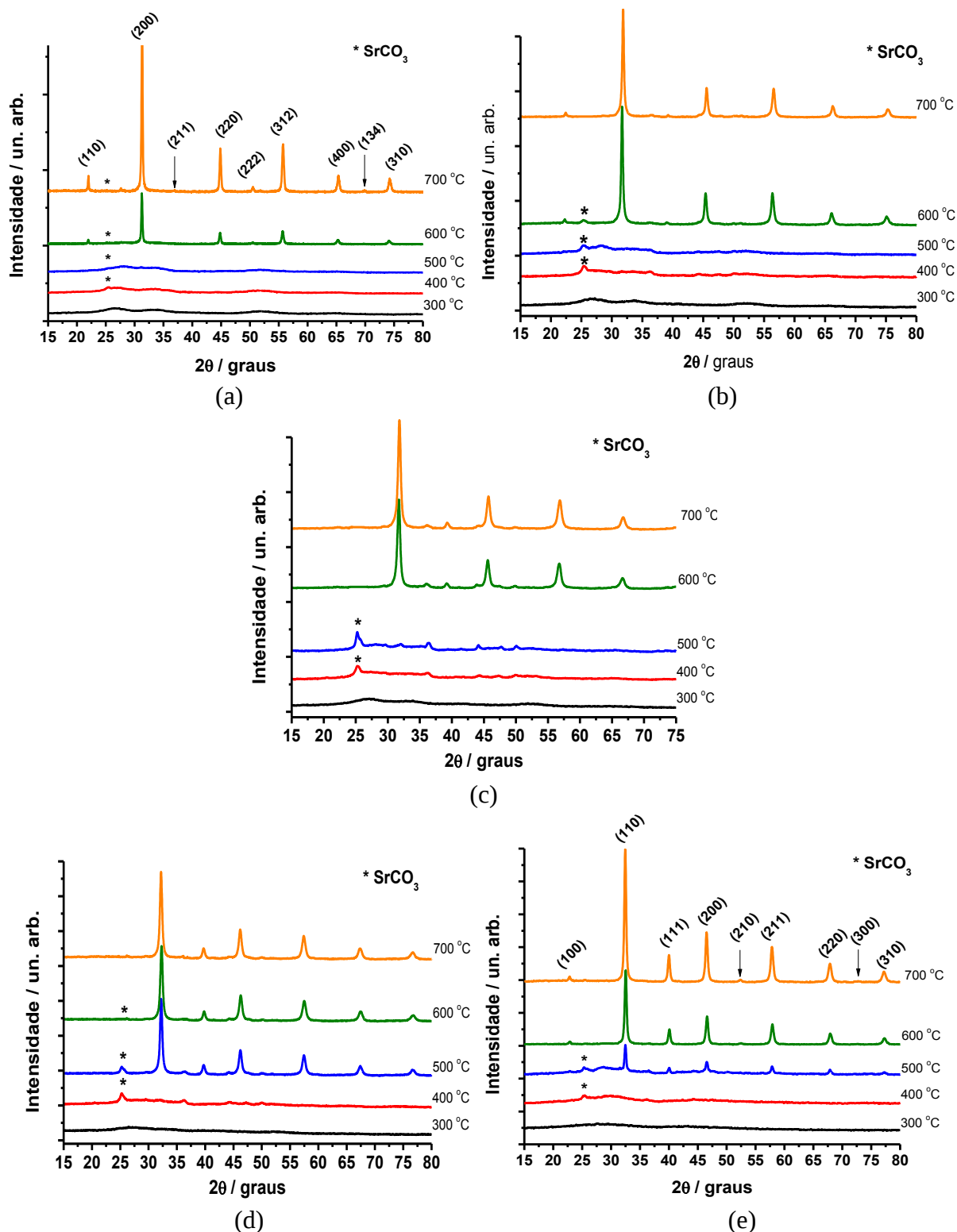


Figura 2.7. DRX dos pós de (a) SrSnO_3 (b) $\text{SrSn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$, (c) $\text{SrSn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$, (d) $\text{SrSn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ e (e) SrTiO_3 calcinados em diferentes temperaturas.

Os difratogramas mostram a desordem a longo alcance para os precursores calcinados a 300 °C, enquanto o pico atribuído ao SrCO_3 é observado após calcinação em 400 °C, como confirmado no espectro de IV. Este pico é mais evidente para as amostras ricas em Sn^{4+} . Além disso, o carbonato cristalino é completamente eliminado após calcinações a 600 °C para o SrTiO_3 , enquanto que ainda é observado para SrSnO_3 mesmo após a calcinação a 700 °C. Estes resultados estão de acordo com os espectros de IV (Figuras 2.5a, b). Após calcinação em altas temperaturas, a fase perovskita é formada sendo que o início da cristalização depende da composição do material (Figura 2.8). Para as amostras mais ricas em Ti^{4+} , a cristalização começa na faixa de temperatura de 400-500 °C e picos bem definidos já são observados após tratamento térmico a 500 °C. Para SrSnO_3 e $\text{SrSn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, pequenos picos são observados após a calcinação a 500 °C, indicando o início da cristalização. Para $\text{SrSn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$, nenhum pico característico de perovskita é observado a esta temperatura, enquanto que picos bem definidos são notados após calcinação em 600 °C (Figuras 2.7a-e), indicando que a cristalização começou entre 500 e 600 °C. Para todas as amostras, uma elevada perda de massa foi observada entre 250 e 600 °C nas curvas TG (Figura 2.4a), com picos exotérmicos devido à combustão dos agentes quelantes. Acredita-se que o pico de cristalização está sobreposto a estes picos exotérmicos e portanto não foi observado nas curvas de DTA.

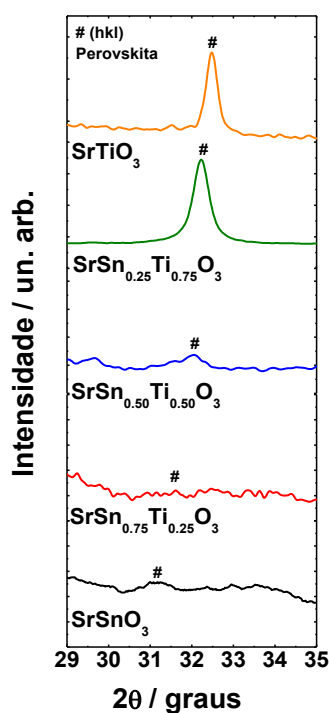


Figura 2.8. DRX dos pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados em a 500 °C.

2.3.2. Aprofundamento da avaliação da ordem a curto e longo alcance

Os difratogramas de raios-X das amostras de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinadas a 700 °C são mostrados na figura 2.9a. Como pode ser observado, as amostras de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ apresentam, dentro dos limites de difração de raios-X, uma cristalização da fase perovskita monofásica, com uma elevada organização a longo alcance. Além disso, foi observado um deslocamento dos ângulos de Bragg para maiores valores de 2θ quando o Sn^{4+} é substituído por Ti^{4+} na solução sólida, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, o que leva a uma diminuição do parâmetro de rede a e compressão da célula unitária. Esta variação é mostrada na figura 2.9b. Este mesmo fenômeno foi observado por outros autores para esse mesmo sistema, utilizando outros métodos de síntese [25-27]. Tal comportamento pode ser atribuído ao maior caráter iônico do Ti^{4+} , que facilita a acomodação deste na célula unitária, levando a um maior empacotamento da rede como previsto pela Lei de Vegard [152,153].

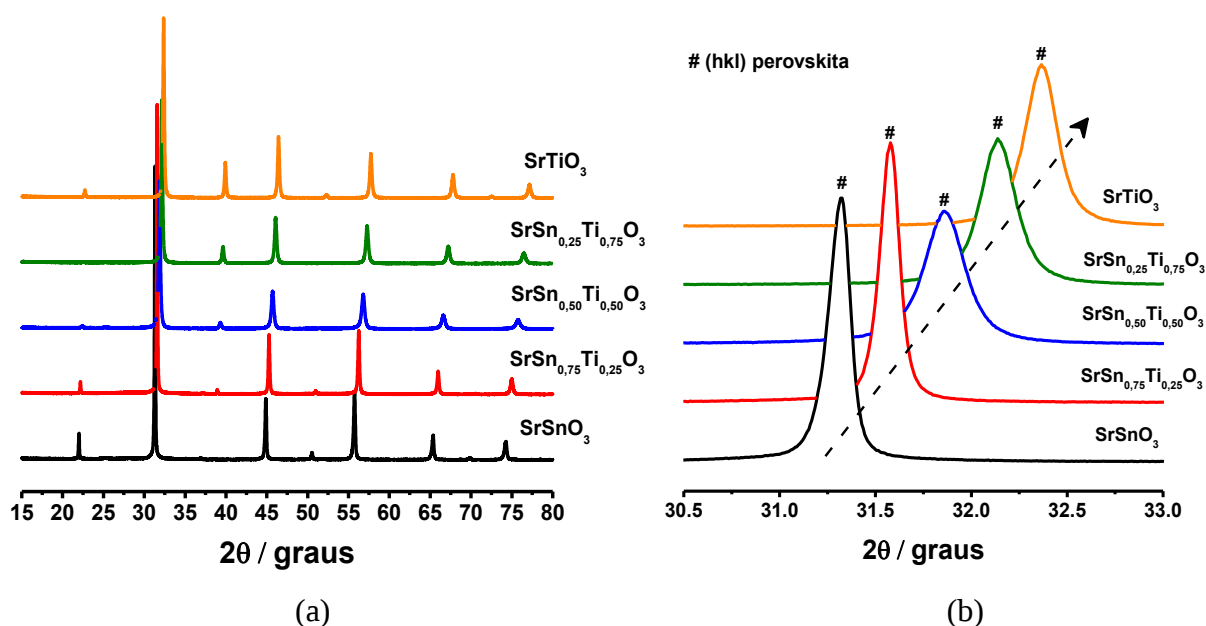


Figura 2.9. Difratogramas de raios-x dos pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados em a 700 °C (a) e ampliação do pico principal da perovskita situado na região de $2\theta = 30\text{--}33^\circ$ (b).

De acordo com os dados da literatura, em temperatura ambiente, as estruturas cristalinas de perovskitas de SrSnO_3 e SrTiO_3 são ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ [63] (JCPDS 22-1442) e cúbica com grupo espacial $Pm3m$ (JCPDS 35-0734) [58], respectivamente. Mas, as composições intermediárias desta solução sólida, aqui estudadas, ainda não apresentam indexação ICDD de sua respectiva estrutura cristalina. Dessa forma, foram feitas

análises de DRX seguido do refinamento Rietveld para todas as amostras para que então se pudesse entender o comportamento estrutural das composições dentro da solução sólida de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) e indexar os picos de difração para estas amostras. Cabe ressaltar, que os refinamentos foram realizados com base nos dados cristalográficos da estrutura da perovskita ortorrômbica de grupo espacial $Pbnm$ para a amostra com $x = 0$ (SrSnO_3) e com base nos dados da estrutura cúbica de grupo espacial $Pm\bar{3}m$ para a amostra com $x = 1$ (SrTiO_3). Para as outras composições foram testados os grupos espaciais $Pbnm$ e $Imma$ (ortorrômbicas), $I4/mcm$ (tetragonal) bem como $Pm\bar{3}m$ (cúbica).

Os modelos calculados se ajustam aos difratogramas de raios-X obtidos experimentalmente para todas as amostras, conforme exemplificado na figura 2.10. Os parâmetros obtidos são detalhados na tabela 2.6, sendo também listados os valores dos parâmetros de ajuste “ R_{wp} ” fator de perfil ponderado, “ R_{exp} ” fator de perfil ponderado esperado, “ R_B ” fator de Bragg e “ χ^2 ” coeficiente de dispersão entre os perfis observado e calculado. Os baixos valores de “ χ^2 ” (tabela 2.6) confirmam o bom ajuste.

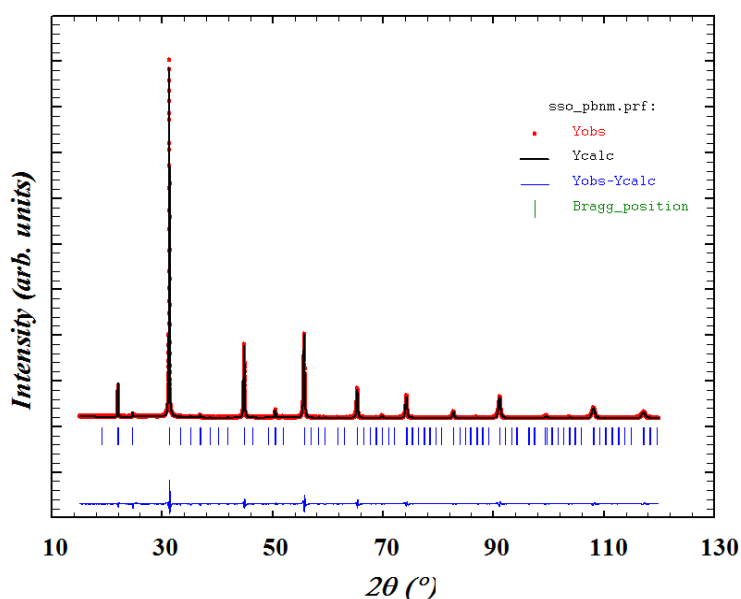


Figura 2.10. Difratograma de raios-x refinados pelo método de Rietveld para o SrSnO_3

A partir dos dados apresentados na Tabela 2.6, pode ser claramente observado que os parâmetros de rede bem como o volume da célula unitária diminuem com o aumento da concentração de Ti^{4+} . Este comportamento está de acordo com o deslocamento do pico

observado anteriormente, devido a $r_{Ti} < r_{Sn}$ ($r_{Sn} = 0.690 \text{ \AA}$; $r_{Ti} = 0.605 \text{ \AA}$) ^[154] e ao caráter da ligação de $Ti^{4+}-O^{2-}$ que é mais iônico em comparação com $Sn^{4+}-O^{2-}$, que induz uma maior compressão da célula unitária. Além disso, os ângulos B-O-B entre os octaedros BO_6 da estrutura perovskita aumenta para 180° , enquanto que os ângulos O-B-O tornam-se retos, tornando a estrutura, a princípio, livre de distorções.

Tabela 2.6. Parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld das amostras de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

Composições $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	Grupo Espacial (estrutura)	Parâmetros de rede (Å)	Distância B-O (Å)	Ângulo B-O-B (°)	Ângulo O-B-O (°)	Vol. célula unitária (Å ³)	R_{Bragg} (%)	R_{WP} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
SrSnO_3	$Pbnm$ (ortorrômbica)	$a = 5,70487$ $b = 5,70588$ $c = 8,08230$	$2 \times 2,0537$ $2 \times 2,0655$ $2 \times 2,0646$	$156,693$ $156,295$	$88,862$ $91,138$ $90,085$	$263,089$	0,12	15,3	6,89	4,93
$\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$	$I4/mcm$ (tetragonal)	$a = 5,65702$ $c = 8,00807$	$2 \times 2,0157$ $2 \times 2,0020$	$180,000$ $165,696$	90	$256,274$	2,30	13,0	7,52	3,07
$\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$	$Pm\bar{3}m$ (cúbica)	$a = 3,96808$	$2 \times 1,9840$	$180,000$ $180,000$	90	$62,480$	2,43	13,6	7,47	3,33
$\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$	$Pm\bar{3}m$ (cúbica)	$a = 3,93683$	$2 \times 1,9681$	$180,000$ $180,000$	90	$60,987$	2,49	10,1	7,41	1,94
SrTiO_3	$Pm\bar{3}m$ (cúbica)	$a = 3,90633$	$2 \times 1,9532$	$180,000$ $180,000$	90	$59,608$	2,51	9,80	7,14	1,88

Legenda: B corresponde aos átomos Sn e/ou Ti dependendo da composição de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

Os resultados de refinamento Rietveld também indicam que o aumento da quantidade de Ti^{4+} na estrutura de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ provoca transições estruturais sucessivas dentro da solução sólida, como apresentado nos modelos ilustrados na Figura 2.11.

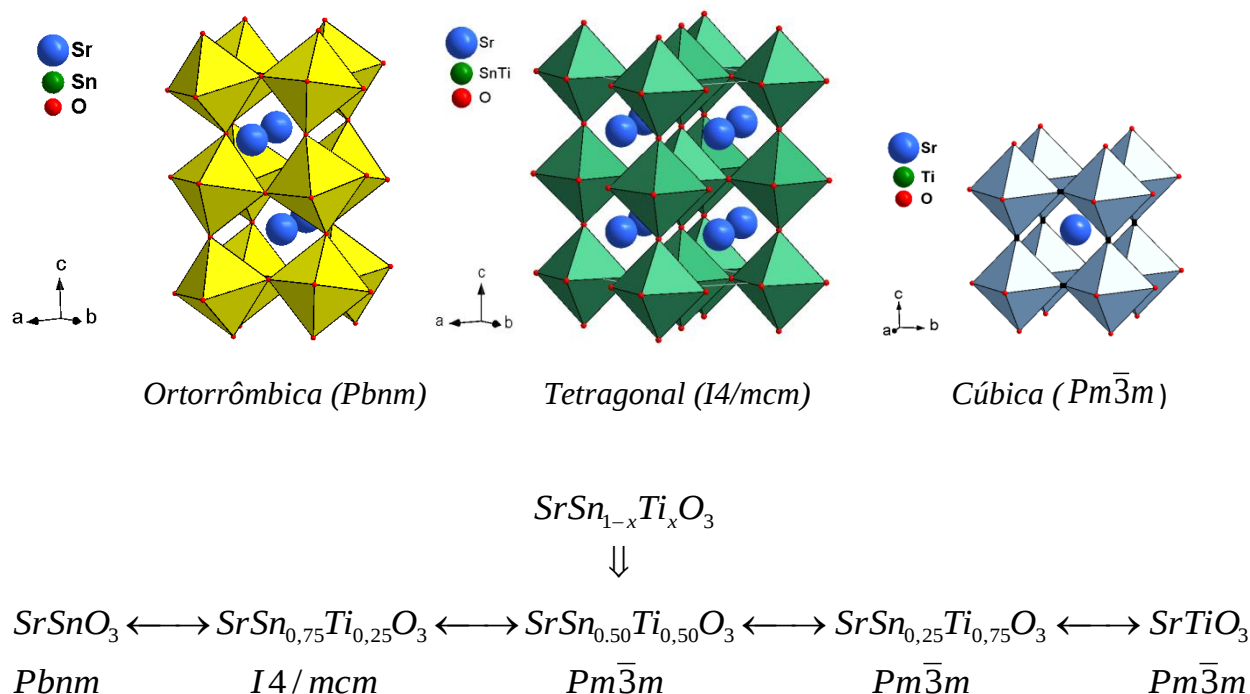


Figura 2.11. Representação das transições estruturais dentro da solução sólida $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

Como é conhecido, a estrutura ortorrômbica de grupo espacial *Pbnm* apresenta inclinações entre os octaedros nos eixos *a* e *b*, enquanto que no eixo *c* uma rotação é observada. Segundo Glazer et al.^[55], estas rotações nos eixos *a* e *b* são denominadas de anti-fase, com notação a^- e b^- , respectivamente. Já a rotação no eixo *c* é denominada em fase e sua notação é c^+ . Quando nenhuma rotação ou inclinação é observada, no caso da estrutura cúbica *Pm\bar{3}m*, a notação é tida como a^0 , b^0 e c^0 , e como os três parâmetros de rede são iguais nesta estrutura, a notação é denominada da seguinte forma: $(a^0a^0a^0)$. Dessa maneira, para a estrutura ortorrômbica *Pbnm* do SrSnO_3 em que $a = b \neq c$ com notações $-$, $-$ e $+$ para as rotações anti-fase e rotações em fase respectivamente, tem-se $(a^-a^-c^+)$. Por outro lado, para a estrutura tetragonal *I4/mcm*, a notação $a^0a^0c^-$ é indicada, uma vez que nesta estrutura, apenas uma rotação anti-fase em torno do eixo *c* é observada e $a = b$. Todas estas rotações e suas respectivas notações são mostradas nas figuras 2.12, 2.13 e 2.14.

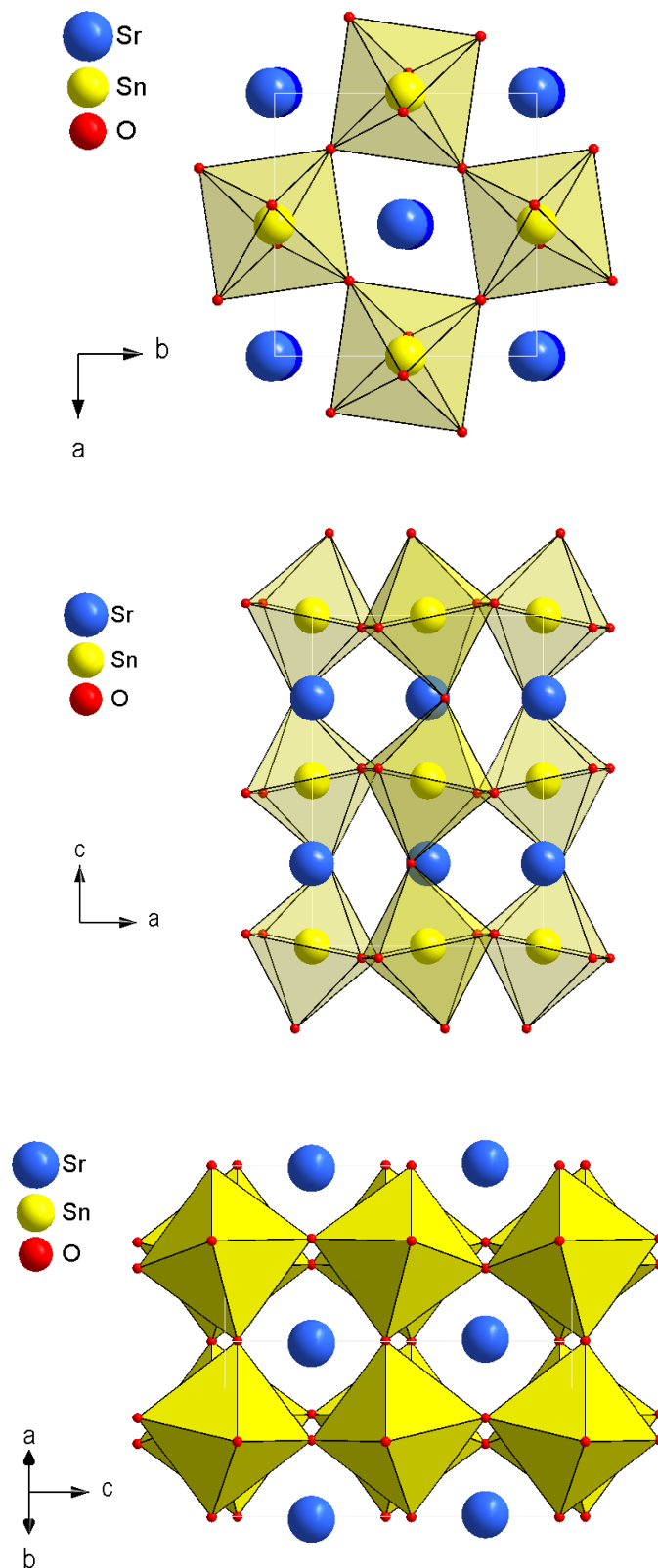


Figura 2.12. Representação dos planos (001), (010) e (110) da estrutura $Pbnm$ do SrSnO_3 e rotações em fase em torno de c (c^+), e antifases em a e b (a^-, a^+), levando a ($a^-a^+c^+$).

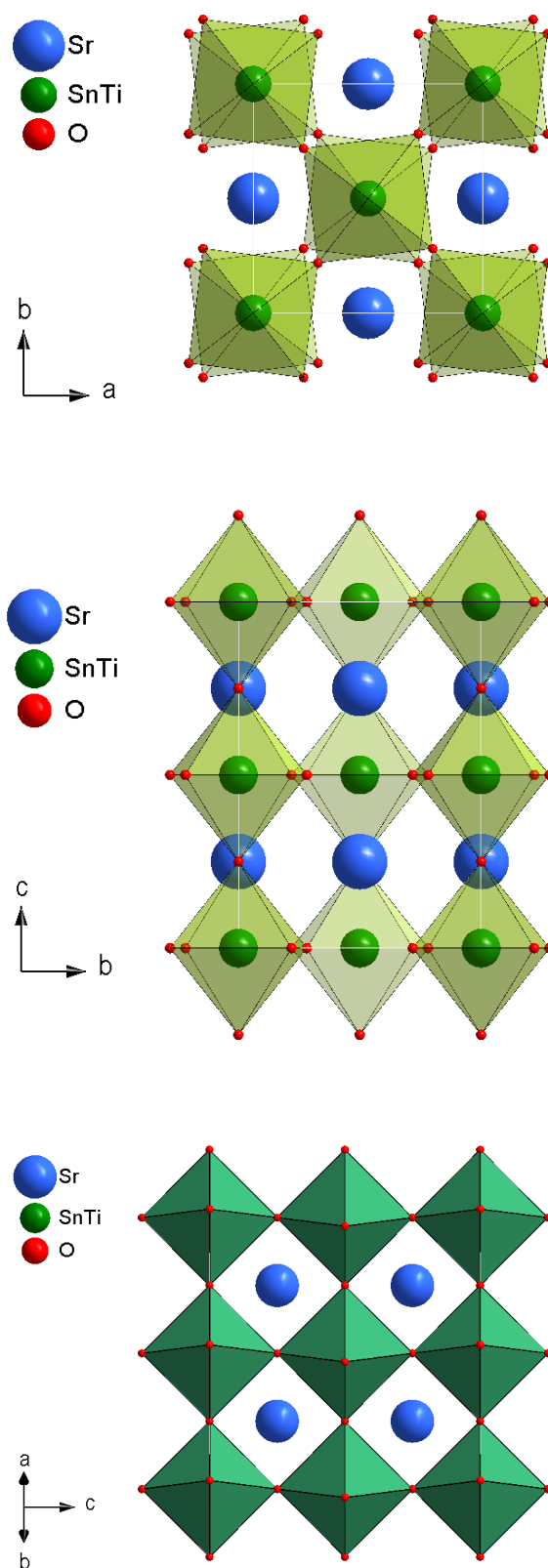


Figura 2.13. Representação dos planos (100), (001) e (110) da estrutura $I4/mcm$ do $\text{SrSn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ e rotações antifase em torno de c (c^-), e sem rotações em a e b (a^0a^0), levando a ($a^0a^0c^-$).

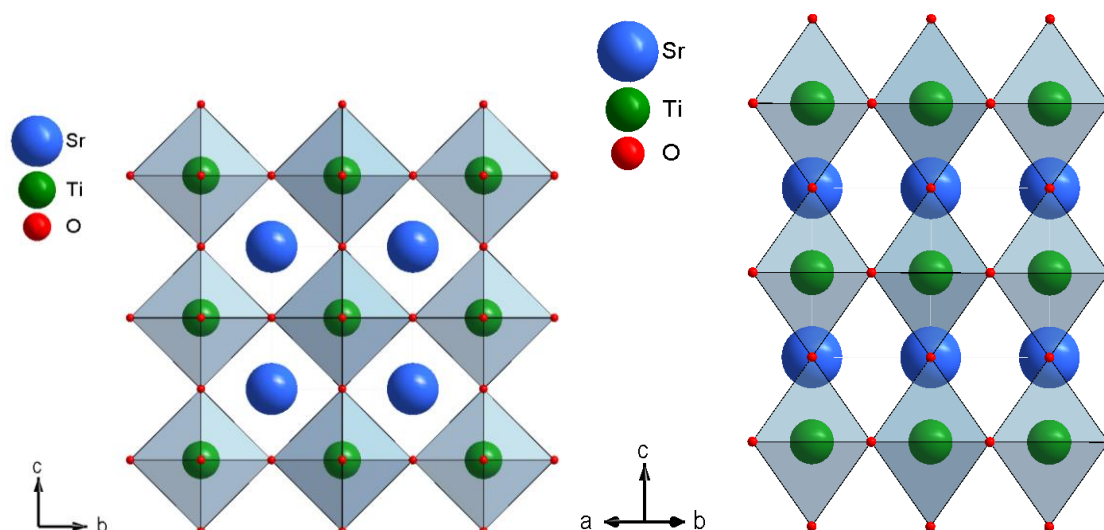
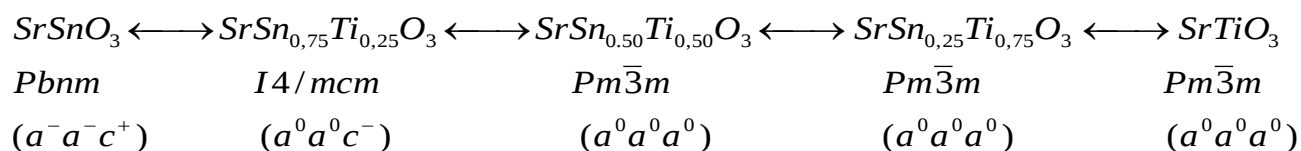


Figura 2.14. Representação dos planos (100) e (110) da estrutura $Pm\bar{3}m$ do $SrTiO_3$, sem rotações nos eixos a , b e c , levando a $(a^0a^0a^0)$.

De um modo geral, as rotações correspondentes às estruturas cristalinas e suas transições dentro da solução sólida são:



Os espectros Raman das amostras de $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$ calcinados a 500, 600 e 700 °C são mostrados nas figuras 2.15a-e. A espectroscopia Raman revela informações adicionais sobre a estrutura cristalina dos materiais em relação à ordem a curto alcance.

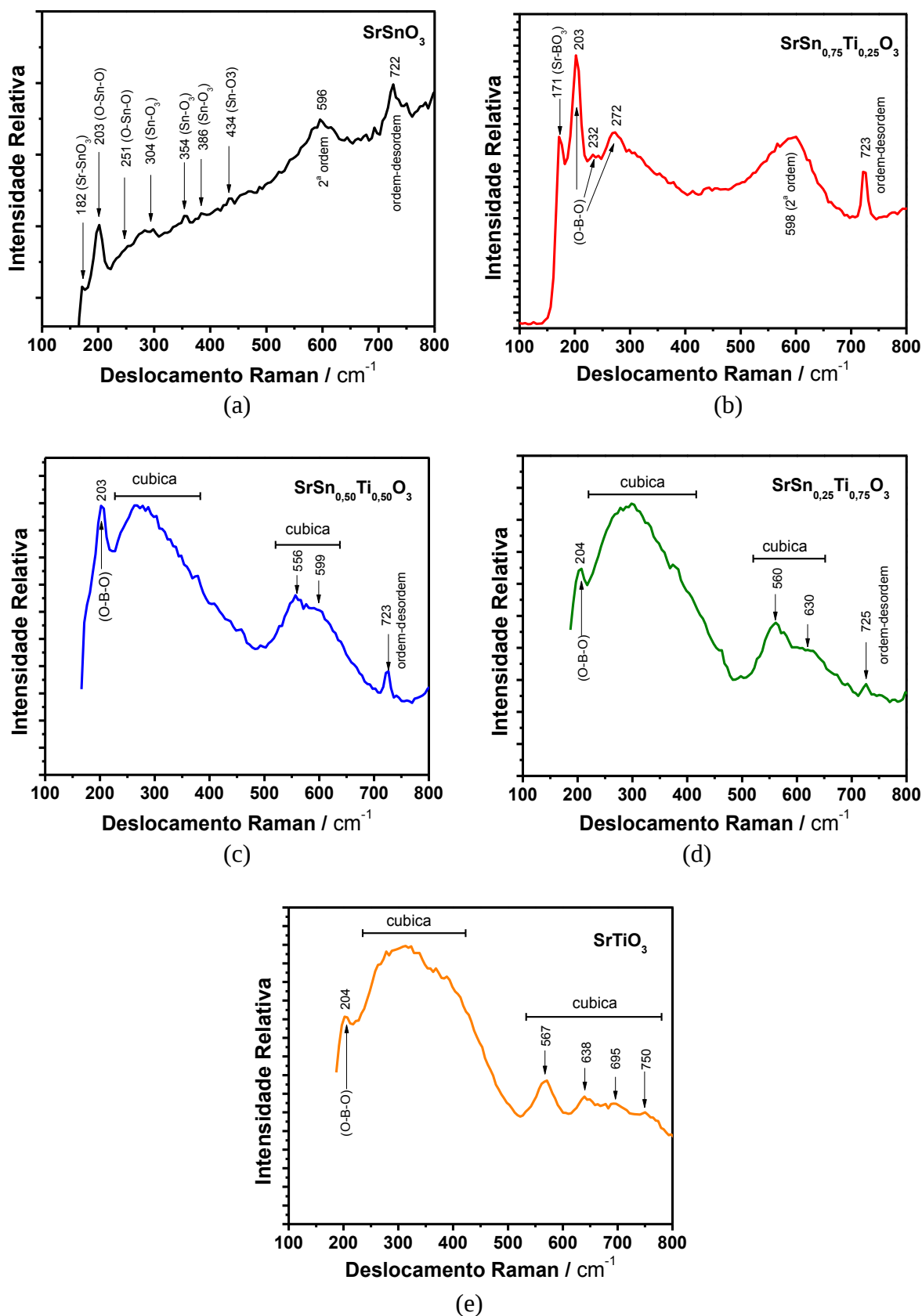


Figura 2.15. Espectros Raman de amostra de (a) SrSnO_3 , (b) $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$, (c) $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, (d) $\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ e (e) SrTiO_3 calcinados a 700 °C.

De acordo com a literatura, a temperatura ambiente, o SrTiO_3 apresenta estrutura cúbica ideal ($Pm\bar{3}m$), enquanto que o SrSnO_3 tem estrutura ortorrômbica distorcida ($Pbnm$). Em estruturas do tipo cúbica ($Pm\bar{3}m$), devido a sua perfeita simetria, modos vibracionais de primeira ordem não são ativos no Raman, porém o são no infravermelho, como mostrado pela representação irreduzível:

$$\Gamma = 3F_{1u} \text{ (infravermelho)} + F_{2u} \text{ (silencioso)} + F_{1u} \text{ (acústico)}$$

Os modos Raman de primeira ordem para perovskitas com estruturas cúbicas são simetricamente proibidos devido à regra de seleção do momento de fônon ser zero, próximo ao centro da zona de Brillouin. Em outras palavras, e tomando como exemplo o SrTiO_3 (cúbico), um único centro de simetria é observado e a polarizabilidade da molécula não varia durante a vibração e, portanto, não há modos Raman ativos ^[155]. Neste tipo de estrutura apenas espalhamentos Raman de segunda ordem ^[155] que envolvem a criação ou destruição de fônons são observados.

Os espectros de primeira ordem são compostos de linhas discretas de vibrações individuais, enquanto que os espectros de segunda ordem tendem a ser contínuos. Os detalhes estruturais nos espectros de segunda ordem são geralmente devido às variações na densidade de estados combinados, às regras de seleção e às intensidades de espalhamento para os pontos individuais na zona de Brillouin. Dessa maneira, o aparecimento de algumas linhas de primeira ordem no espectro Raman pode ser observado apenas quando ocorre perda de simetria estrutural, como uma desordem na subrede do cátion B da perovskita, por exemplo ^[156].

Estudos recentes sobre o espectro Raman do SrTiO_3 mostram que os modos de vibração podem ser modificados, especialmente a ativação dos modos Raman de primeira ordem, devido a vários fatores, tais como o efeito de forças eletrostáticas, vacâncias de oxigênio, ou devido a algumas condições externas ^[115].

O espectro Raman de segunda ordem para as perovskitas cúbicas tem o mesmo perfil dos espectros das amostras de SrTiO_3 , $\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ e $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ sintetizadas neste trabalho (Figuras 2.15c-e). Os espectros destas amostras consistem de duas bandas largas nas regiões de 200-400 e de 500-800 cm^{-1} , características de estrutura cúbica.

As perovskitas ortorrômbricas (*Pbnm*) apresentam 24 modos Raman ativos, no total, como mostrado na representação irreduzível:

$$\Gamma = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$$

Porém, nem todos estes modos podem ser observados. Isso ocorre devido à sobreposição e à polarizabilidade muito baixa de alguns modos, ou até mesmo devido ao mascaramento de bandas fracas por outras mais intensas ^[157].

Segundo Tarrida et al ^[158], estes modos podem ser identificados em cinco regiões no espectro Raman: i) região de baixa frequência (abaixo de 190 cm⁻¹) que é atribuída aos modo de vibração da ligação A-BO₃; ii) entre 190-300 cm⁻¹ que é associada à ligação O-B-O; iii) entre 300-450 cm⁻¹ relacionada à torção da ligação B-O₃; iv) entre 450-600 cm⁻¹ relacionada ao modo de estiramento da ligação B-O e v) a última na região de maiores frequências (acima de 600 cm⁻¹) relacionado ao espalhamento de segunda ordem. Moreira et al. ^[150], relataram que os estannatos de metais alcalinos terrosos com estruturas ortorrômbrica apresentam bandas em torno de 89, 223 e 259 cm⁻¹ que são atribuídas ao modo A_g. A banda em 89 cm⁻¹ corresponde à deformação O-Sn-O no plano *ab* como também aos movimentos simultâneos dos cátions Sr no eixo *b*. A banda em 223 cm⁻¹ está relacionada ao movimento em tesoura do grupo Sn-O-Sn ao longo do eixo *c*. A banda em 259 cm⁻¹ corresponde à ligação O-Sn-O dentro do plano *ab* e ao movimento do grupo Sn-O-Sn perpendicular ao eixo *c*. De acordo com o que foi descrito acima, foi realizada a identificação dos modos vibracionais apresentados nos espectros da amostra de SrSnO₃, figura 2.15a. A mudança significativa do espectro da amostra SrSn_{0,75}Ti_{0,25}O₃, Figura 2.15b, surge devido à mudança estrutural de ortorrômbrica para tetragonal, conforme apresentado nos resultados de Rietveld (Figuras 2.12 e 2.13).

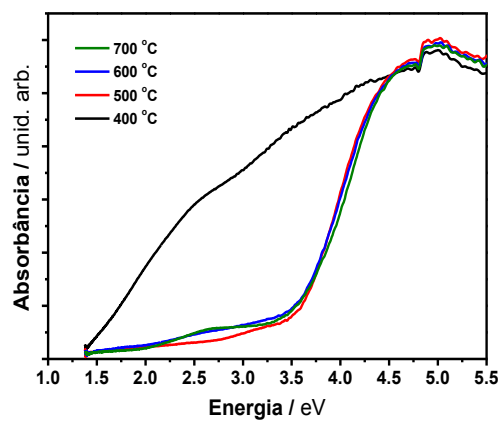
É importante notar as diferenças nos perfis dos espectros de cada amostra. Pode-se observar diferenças nas intensidades das bandas, sobretudo das mais largas nas regiões compreendidas entre 225-450 cm⁻¹ e de 525-700 cm⁻¹. A intensidade e definição destas bandas são fortemente influenciadas pela composição da solução sólida. Tal comportamento é observado devido às transições estruturais de ordem-desordem a curto alcance dentro da rede destas perovskitas. Quando uma maior quantidade de Ti⁴⁺ é adicionada à solução sólida, os octaedros BO₆ tendem a se organizar entre si, levando a uma maior organização estrutural

de toda a rede. Estes resultados corroboram com os resultados de refinamento de Rietveld. De acordo com estes dados, estas transições estruturais são correspondentes às transições de uma estrutura de mais baixa simetria, ortorrômbica ($Pbnm$) (figura 2.12) para tetragonal ($I4/mcm$) (figura 2.13) e passando uma estrutura de simetria mais elevada, a cúbica ($Pm\bar{3}m$) (figura 2.14). Estas transições correspondem à diminuição das inclinações/distorções dos octaedros visíveis na estrutura ortorrômbica, pouco visíveis na tetragonal, e ausentes na estrutura cúbica, como mostrado nos modelos estruturais nas figuras 2.12, 2.13 e 2.14.

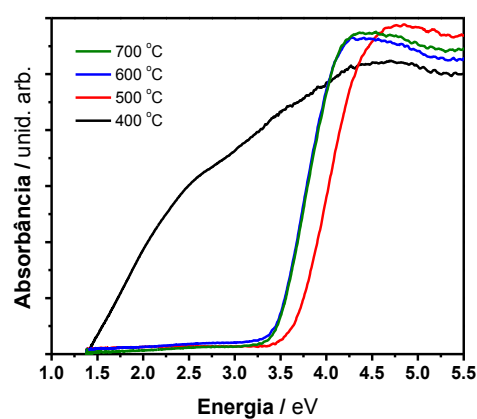
Estes resultados têm uma forte influência no band gap dos materiais como pode ser observado pelos espectros de reflectância UV-vis (figura 16a-e). Os valores do band gap foram calculados utilizando o método de Tauc^[159], e mostrados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Valores de band gap de $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$ calcinados em diferentes temperaturas calculados pelo método de Tauc^[159].

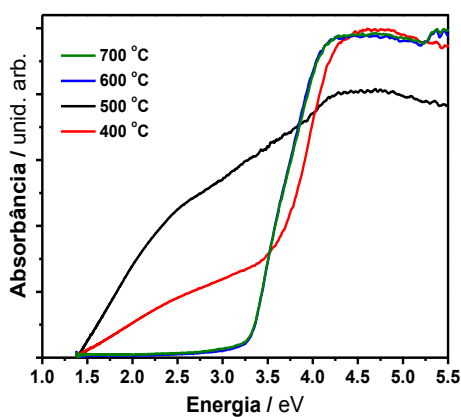
Composição de $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$	Valores de band gap - E_g (eV)			
	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
$SrSnO_3$	1.1	3.5	3.5	3.5
$SrSn_{0,75}Ti_{0,25}O_3$	1.1	3.6	3.4	3.4
$SrSn_{0,50}Ti_{0,50}O_3$	1.3	3.4	3.3	3.3
$SrSn_{0,25}Ti_{0,75}O_3$	1.3	3.2	3.2	3.2
$SrTiO_3$	1.5	3.2	3.2	3.2



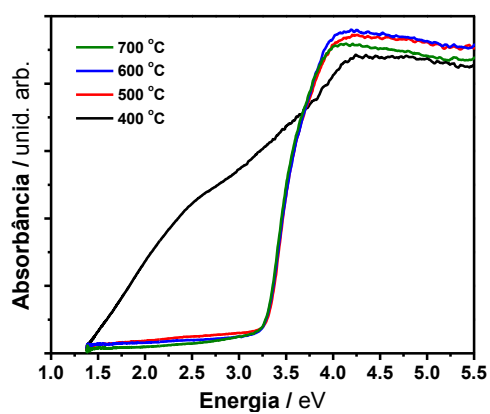
(a)



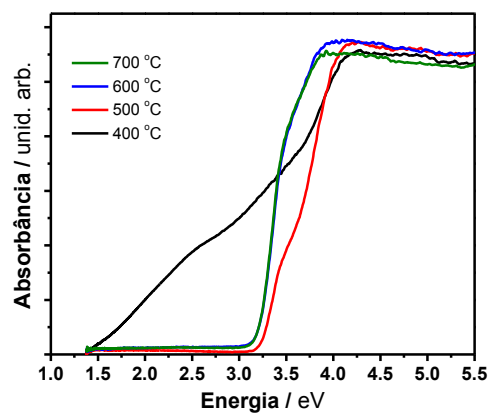
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 2.16. Espectros de UV-Visível de (a) SrSnO_3 , (b) $\text{SrSn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$, (c) $\text{SrSn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$, (d) $\text{SrSn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ e (e) SrTiO_3 calcinados em diferentes temperaturas.

Como pode ser observado, as amostras calcinadas em temperatura mais baixa, 400 °C, apresentam menores valores de band gap que aumentam ligeiramente com a adição de Ti^{4+} . Além disso, nos espectros de todas as amostras calcinadas a esta temperatura, é possível observar um desvio na curva, chamada de cauda de Urbach. Este comportamento é observado para amostras com elevado grau de desordem a curto alcance. Os valores de band gap aumentam com o aumento da temperatura de calcinação para 500, 600 e 700 °C, levando ao desaparecimento da cauda de Urbach, observada nos espectros das amostras calcinadas a 400 °C. Os espectros, assim, apresentam outro perfil, característico de materiais semicondutores. Este comportamento é devido ao aumento da ordem a curto alcance na rede destes materiais, conforme indicado pelos espectros de IV. Pode-se notar nos espectros UV-vis das amostras calcinadas a 700 °C (Figura 2.17) que o aumento de Ti^{4+} na rede provoca um deslocamento do espectro para regiões de menor energia, com uma pequena diminuição nos valores de *band gap* (Tabela 2.7).

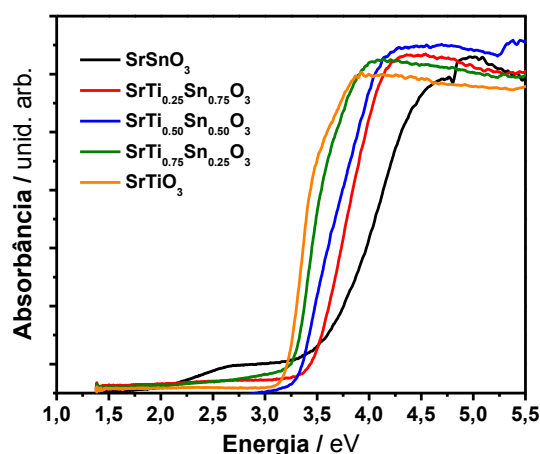


Figura 2.17. Espectros de UV-Visível de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados a 700 °C.

Os espectros de Fotoluminescência das amostras de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados a diferentes temperaturas foram medidos à temperatura ambiente e são mostrados na Figura 2.18a-e.

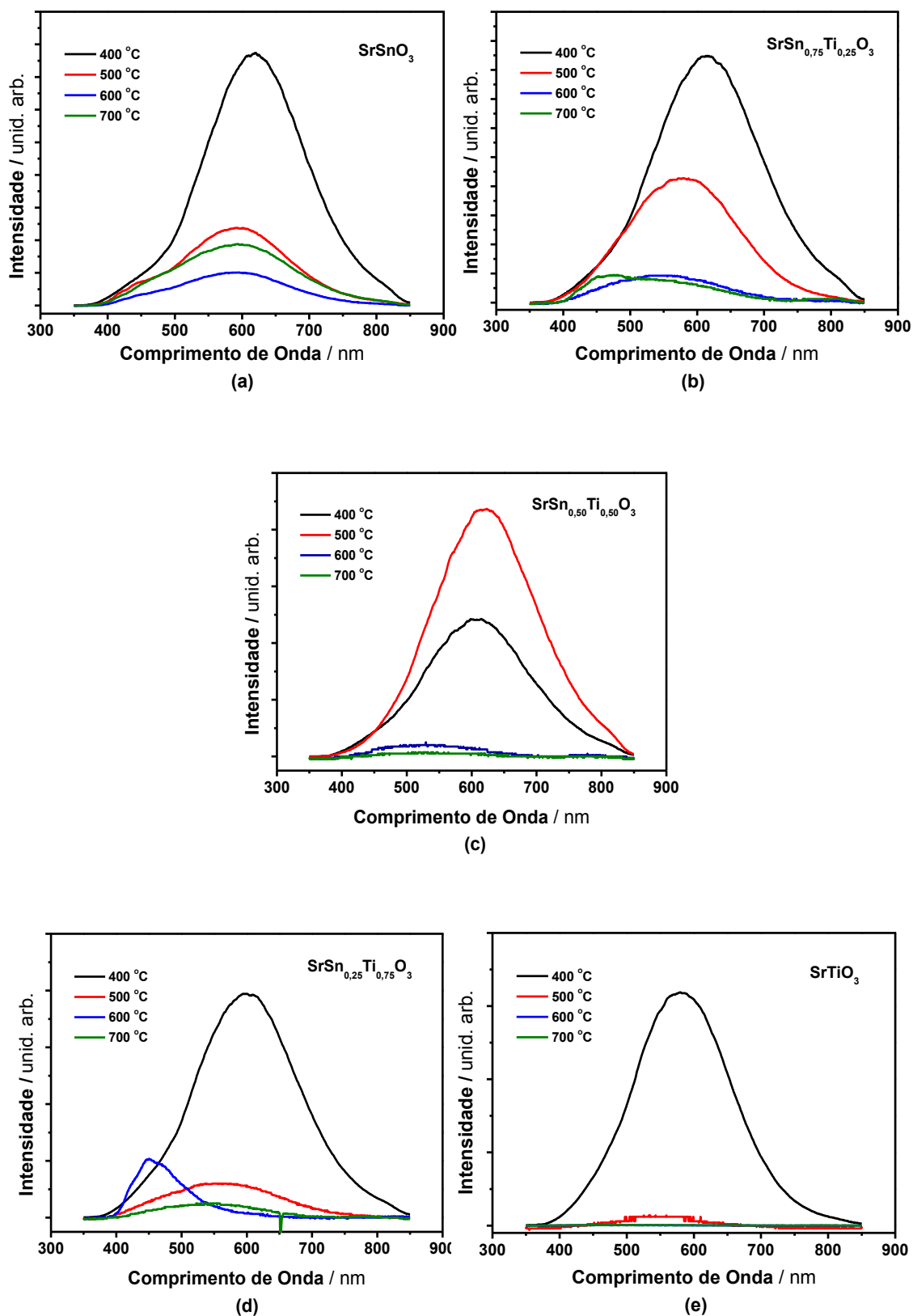


Figura 2.18. Espectros Fotoluminescentes dos pós de (a) SrSnO_3 , (b) $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$, (c) $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, (d) $\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ e (e) SrTiO_3 calcinados em diferentes temperaturas.

De acordo com os espectros, uma banda larga de emissão é observada, característica de emissão do tipo processos multifônons, em que ocorre um relaxamento da estrutura envolvendo vários estados de transição. Este tipo de comportamento ocorre em semicondutores na presença de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio [12]. Esta emissão envolve, praticamente, o espectro visível, sendo necessário realizar a deconvolução do espectro para a sua melhor compreensão. A região de maior emissão é fortemente influenciada pela temperatura de calcinação e pela composição dos compostos. Este comportamento pode estar relacionado a diferenças de simetrias dos octaedros (simétricos e distorcidos) das estruturas a curto alcance de cada perovskita. Na tabela 2.8 é apresentado o resultado da deconvolução.

Tabela 2.8. Bandas do espectro fotoluminescente de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinados em diferentes temperaturas.

Composição de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
	Centro (nm)	Área pico (%)	Centro (nm)	Área pico (%)	Centro (nm)	Área pico (%)	Centro (nm)	Área pico (%)
SrSnO_3	442	2	445	4	455	5	472	7
	618	93	591	93	588	92	593	89
	768	4	769	3	747	3	762	4
$\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$	449	2	488	8	460	13	453	24
	-	-	-	-	540	54	513	30
	-	-	576	75	-	-	586	22
	613	93	658	17	630	23	638	18
	760	5	-	-	757	10	796	6
$\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$	469	3	-	-	466	4	447	5
	-	-	-	-	529	71	532	64
	607	90	619	97	635	11	654	13
	752	7	773	3	779	14	775	18
$\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$	468	3	458	10	444	46	466	8
					481	21		
			556	71	513	19	542	79
					574	14		
	600	92	650	12			629	12
SrTiO_3	755	5	743	7				
	455	2	418	2	453	35	471	50
	580	91	548	90	532	26	584	25
	708	7	674	8	623	23	676	13
					789	16	793	12

De acordo com os dados obtidos, pode-se notar que o aumento da temperatura induz a um deslocamento da banda de emissão para regiões de menores comprimentos de onda. Estes resultados estão relacionados a uma maior ordem estrutural a curto alcance.

De acordo com dados da literatura, a emissão em diferentes regiões do espectro eletromagnético visível está relacionada a diferentes tipos de defeitos presentes no material os quais induzem a criação de níveis intermediários dentro do *band gap*. De acordo com Longo et al.^[160] emissões nas regiões violeta-azul-verde ($380 \text{ nm} < \lambda < 565 \text{ nm}$) são associadas a defeitos do tipo rasos no *band gap*, enquanto que emissões observadas nas regiões amarelo-vermelho ($565 \text{ nm} < \lambda < 740 \text{ nm}$) são atribuídas a defeitos do tipo profundos. Desse modo, a maior distorção a curto alcance leva a defeitos profundos, enquanto que as pequenas distorções estão relacionadas com a presença de defeitos rasos.

De acordo com Longo et al.^[29], para o SrTiO_3 de estrutura cúbica, a FL está relacionada à presença de clusters associados de $[\text{TiO}_5\text{V}_\text{O}^z]-[\text{TiO}_6]$. As emissões na região amarelo-vermelha ocorrem devido à presença de vacâncias de oxigênio duplamente positivas (V_O^{**}) associadas aos clusters TiO_5 e SrO_{11} , $[\text{TiO}_5\text{V}_\text{O}^{**}]$, e $[\text{SrO}_{11}\text{V}_\text{O}^{**}]$, respectivamente. Estes defeitos são localizados na região profunda dentro do *band gap*. Por sua vez, as emissões na região violeta-azul-verde são associadas aos clusters de $[\text{TiO}_5\text{V}_\text{O}^\bullet]$ e $[\text{SrO}_{11}\text{V}_\text{O}^\bullet]$, defeitos estes inseridos numa região mais rasa dentro do *band gap*^[29].

Por outro lado, para o SrSnO_3 , de estrutura ortorrômbica, a FL está associada à presença de níveis intermediários (centros de recombinação) como uma consequência de uma redistribuição na densidade de estados relativos aos clusters SnO_6 e SrO_{12} . O surgimento destes níveis intermediários são resultantes de distorções provocadas em ambos os clusters devido à dependência direta da rede entre eles, isto é, se alguma distorção ocorre em um dos clusters, o outro também será distorcido, levando a uma nova configuração de densidade de estados^[12]. Ainda de acordo com Bohnemann et al.^[12], para descrever as propriedades fotoluminescentes de estruturas cristalinas, é preciso considerar três diferentes graus de ordem-desordem estrutural: curto, médio e longo alcance. Para perovskitas ABO_3 , a ordem a médio alcance é atribuída à distorção entre os clusters da rede cristalina. A ordem a curto alcance está relacionada a arranjos em cada cluster e, à longo alcance, a ordem é representada pela repetição periódica tridimensional dos clusters dentro da rede. A emissão observada para a amostra de SrSnO_3 é resultante, principalmente, da desordem estrutural a médio alcance.

Dessa maneira, de acordo com os dados de deconvolução dos espectros FL das amostras de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ três a quatro componentes são observadas variando desde a região violeta ao vermelho, dependendo da composição e da temperatura de calcinação da amostra. Em relação à composição de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, emissões observadas para as amostras de SrSnO_3 ocorrem nas regiões do azul, amarelo-laranja e vermelho com uma maior contribuição de emissão na região amarelo-laranja sendo assim associada à criação de defeitos mais profundos no *band gap*. Estes defeitos são favorecidos pela distorção e/ou inclinação dos octaedros SnO_6 na rede tridimensional ortorrômbica do SrSnO_3 confirmada pelos resultados de refinamento Rietveld. Este mesmo comportamento também foi observado por Longo et al em amostras de SrZrO_3 [160]. Por outro lado, as emissões observadas para as amostras de SrTiO_3 ocorrem nas regiões do violeta, azul, verde, amarelo, laranja e vermelho, sendo a componente azul a que apresenta maior contribuição. Esta emissão está associada a criação de níveis intermediários mais rasos no *band gap* induzidas por uma maior ordem estrutural a curto alcance sugerida pela ausência de distorção e/ou inclinação dos octaedros TiO_6 da rede tridimensional do SrTiO_3 como também pode ser observado pelos dados obtidos pelo refinamento Rietveld realizado para esta amostra.

As amostras com composições intermediárias, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0,25 \leq x \leq 0,75$), apresentam emissões em regiões bastante variáveis do espectro visível. As maiores contribuições são observadas para as componentes verde e laranja, principalmente quando estas amostras são calcinadas em uma temperatura mais elevada (700 °C) com uma contribuição maior para a componente verde. Essa região de emissão é intermediária às observadas para as amostras puras de SrSnO_3 (laranja) e de SrTiO_3 (azul). Tal comportamento pode estar relacionado à presença simultânea de octaedros, SnO_6 e TiO_6 , na rede tridimensional destas perovskitas, que geram níveis intermediários não tão rasos e nem tão profundos (defeitos intermediários) dentro do *band gap*. Nessas estruturas, os octaedros SnO_6 e TiO_6 apresentam diferentes tipos de simetria, com rotações entre eles e diferenças no comprimento das ligações Sn-O e Ti-O (grau de covalência) que podem induzir inclinações e/ou distorções muito pequenas destes octaedros, levando a mudanças na nuvem eletrônica em toda a rede cristalina das amostras e favorecendo a FL em uma região intermediária às observadas para SrSnO_3 e SrTiO_3 . Todos estes dados corroboram com os resultados de refinamento Rietveld e com os espectros de reflectancia UV-vis, mais especificamente com os valores de *band gap*.

Para melhor compreender tipos de defeitos que podem ter sido criados dentro do *band gap* das perovskitas de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ bem como as respectivas emissões, uma ilustração esquemática das energias foi proposta e é mostrada pela figura 2.18.

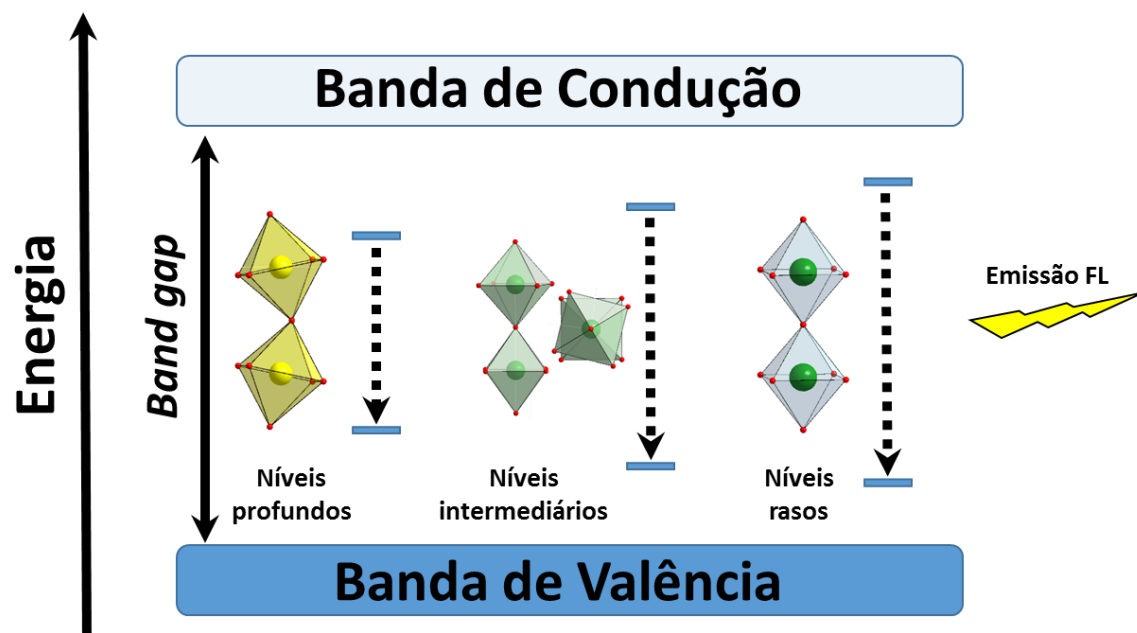


Figura 2.19. Modelo proposto para a emissão fotoluminescente em $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Ênfase nos octaedros BO_6 distorcidos, inclinados e alinhados.

2.4. Conclusões

A solução sólida, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, foi obtida com sucesso em baixa temperatura pelo método dos precursores poliméricos. Apesar da semelhança das curvas TG para todas as composições, os materiais apresentaram diferenças significativas em seus comportamentos térmicos de acordo com a composição dos precursores. O aumento da quantidade de titânio diminuiu a temperatura de combustão de matéria orgânica, provavelmente devido à formação de compostos intermediários antes da cristalização da estrutura perovskita. A combustão dos ésteres foi mais exotérmica para as amostras mais ricas em Ti^{4+} . Além disso, considerando os dados da literatura sobre SrTiO_3 , o ganho de massa observado na curva TG do precursor desse material foi atribuída ao aprisionamento de oxigênio. Todos estes resultados confirmaram a importância de correlacionar a análise térmica com outras técnicas, a fim de compreender o comportamento térmico e o processo de cristalização desses materiais, que dependeram fortemente da composição dos materiais. Por refinamento estrutural Rietveld e através dos espectros Raman, foi possível identificar transições estruturais dentro da solução sólida com o aumento da quantidade de Ti^{4+} . Tais transições ocorreram na ordem: estrutura ortorrômbica ($Pbnm$), tetragonal ($I4/mcm$) e cúbica ($Pm\bar{3}m$), sendo responsáveis, assim, pelo diferenciado comportamento óptico nesta solução. As propriedades fotoluminescentes são fortemente influenciadas pelo tipo de estrutura cristalina das perovskitas da solução sólida, com o SrSnO_3 (ortorrômbica – $Pbnm$) emitindo na região de mais baixa energia (na região amarelo-laranja) provavelmente devido à criação de defeitos profundos no *band gap* induzidos pela forte distorção e/ou inclinação dos octaedros SnO_6 , enquanto que as de composições intermediárias da solução sólida $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0,25$ tetragonal $I4/mcm$ – $x = 0,50$ e $0,75$ cúbica $Pm\bar{3}m$) emitem na região verde devido à provável formação de defeitos em níveis mais intermediários induzidos pela fraca ou ausência de inclinação e/ou distorção dos octaedros SnO_6 / TiO_6 . Por outro lado, o SrTiO_3 de estrutura cúbica $Pm\bar{3}m$ emite na região do azul de mais alta energia, favorecido pela geração de defeitos em níveis mais rasos no *band gap*. Além disso, o aumento da temperatura de calcinação destas amostras induz a um deslocamento das bandas de emissão para regiões de menores comprimentos de onda resultante de uma maior ordem estrutural a curto alcance induzida pela temperatura.

CAPÍTULO III

**Filmes de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$
($x= 0 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ e $1,0$)
obtidos por PLD e CSD.**

Resumo

Filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) foram preparados pelo método de deposição de solução química, utilizando o método dos precursores poliméricos para preparação das soluções, e pelo método de deposição por ablação a laser pulsado. Em ambos os métodos, os filmes foram depositados em substratos de sílica amorfa e substratos monocristalinos de Al_2O_3 -012 (safira-R) e LaAlO_3 -100 (LAO). As características estruturais e microestruturais dos filmes finos foram determinadas por difração de raios-X (θ - 2θ , ω e φ -scans) e por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, respectivamente. A fase pura da perovskita foi obtida para todas as composições dos filmes, independentemente do método e do tipo de substrato utilizado na deposição. Um crescimento epitaxial foi observado quando os filmes foram depositados em LAO, enquanto que materiais policristalinos foram obtidos em sílica amorfa. Um crescimento aleatório ou com orientação preferencial foi obtido em safira-R, exceto para SrTiO_3 que apresentou um crescimento epitaxial. Fatores estruturais relacionados a este comportamento foram discutidos neste capítulo. A microestrutura dos filmes finos foi influenciada pelo método de deposição empregado, tipo de substrato e também pela proporção de $\text{Sn}^{4+}:\text{Ti}^{4+}$ na solução sólida de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$. Além disso, a rugosidade dos filmes foi fortemente influenciada pela composição bem como pelo método de síntese.

3.1. Introdução

Óxidos metálicos baseados na estrutura do tipo perovskita com fórmula geral ABO_3 , constituem uma das classes mais importantes no campo da ciência dos materiais ^[128] e têm atraído muita atenção nas últimas décadas, devido a sua estrutura versátil que permite modificações em diferentes graus pela seleção adequada de diferentes cátions ^[53,129], levando a uma grande variedade de propriedades e diferentes aplicações. Entre eles, o titanato de estrôncio, $SrTiO_3$, com estrutura cúbica de grupo espacial $Pm\bar{3}m$ ^[58] é um material ferroelétrico bastante popular sendo utilizado em diferentes aplicações, como em memória dinâmica de acesso randômico (DRAM), dispositivos sintonizáveis de micro-ondas, sensores de oxigênio, fotocatalisador e outros ^[1-7]. Por outro lado, o estanato de estrôncio, $SrSnO_3$, é um material antiferroelétrico que apresenta uma estrutura ortorrômbica de grupo espacial $Pbnm$ ^[63] e com potencial para uma variedade de aplicações tecnológicas, tais como condensadores, camada isolante para circuitos quânticos de fluxo simples, supercondutores de altas temperaturas, baterias de íons de lítio, catalisador, sensor de oxigênio, entre outros ^[8-11,24,60-62].

Titanatos estanatos de metais alcalino-terrosos também têm sido estudados nas suas formas combinadas $A(Ti,Sn)O_3$. A solução sólida de titanato estanato de bário, $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ tem sido a mais estudada desde a descoberta da forte ampliação das transições de fase ferroelétrica ^[67-71]. Esta solução sólida tem sido estudada na forma de *bulk* ^[71,76], filmes finos ^[73,74] e filmes espessos ^[79], correlacionando as substituições dos cátions A e/ou B em $Ba(Ti,Sn)O_3$ (descrita como BTS) com suas propriedades. A solução sólida de estanato titanato de estrôncio, $Sr(Sn,Ti)O_3$ (descrita como SST) não foi tão bem estudada. Wu et al. ^[25] relataram a síntese de pós cerâmicos de estanato titanato de estrôncio $Sr(Sn,Ti)O_3$ por reação de estado sólido e observaram que $SrSn_{0,50}Ti_{0,50}O_3$ é um sensor de umidade promissor com um tempo de resposta muito curto e uma pequena histerese. Stanulis et al. ^[27] estudaram as características estruturais e microestruturais desse mesmo composto obtido pelo método de conversão de gel a cristal (GC). Recentemente, nosso grupo de pesquisa relatou a síntese de pós da mesma solução sólida, descrita como $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$, pelo método dos precursores poliméricos e seu comportamento térmico de acordo com a composição (artigo relativo aos resultados descritos no capítulo II dessa tese) ^[161]. Em relação a filmes finos de $Sr(Sn,Ti)O_3$, estudos relativos a toda solução sólida não foram relatados na literatura, no entanto, algumas

composições relacionadas já foram estudadas, tais como filmes finos de $(\text{Sr}_{0,98}\text{Eu}_{0,02})_2(\text{Sn}_{0,90}\text{Ti}_{0,10})\text{O}_4$ e $(\text{Ba}_{0,70}\text{Sr}_{0,30})(\text{Sn}_{0,20}\text{Ti}_{0,80-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ obtidos por PLD [72,162] e $\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}(\text{Ti}_{0,80}\text{Sn}_{0,20})\text{O}_3$ obtidos por CSD [80].

Considerando a ausência de trabalhos na literatura, o presente capítulo é destinado à descrição da obtenção de filmes finos da solução sólida de $\text{Sr}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, a fim de avaliar a influência do formador de rede (Sn^{4+} e Ti^{4+}) em suas características estruturais e microestruturais. Além disso, a influência do método de deposição e o tipo de substrato também foram avaliados.

3.2. Procedimento experimental

Os filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (SST), com $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1 (nomeados como SSO, SST25, SST50, SST75 e STO, respectivamente), foram preparados por dois métodos de síntese, o método de deposição de solução química (do inglês *Chemical Solution Deposition* – CSD) e pelo método de deposição por laser pulsado (do inglês *Pulsed Laser Deposition* – PLD).

Para a deposição dos filmes pelos dois métodos, substratos (10 mm x 10 mm) de sílica amorfa (SiO_2), e substratos monocristalinos de safira-R (Al_2O_3 -012) e LAO (LaAlO_3 -100) foram utilizados.

3.2.1. Preparação dos filmes finos de SST pelo método de deposição de solução química (CSD).

Para a preparação dos filmes pelo método CSD, soluções poliméricas de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ foram preparadas de acordo com a descrição feita no capítulo anterior e em [161]. Os materiais de partida para a síntese destas soluções foram: nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Vetec), cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JTBacker), isopropóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Hulls-AG), ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Cargill) e etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Vetec). Após preparadas, as viscosidades das soluções foram ajustadas na faixa de 25-30 cP controlando sempre o teor de água usando um viscosímetro Brookfield DVII + Pro.

Antes da deposição dos filmes pelo método CSD, os substratos utilizados foram limpos usando uma solução de detergente hospitalar RBS (RBS 25MD, *Chemical Products R. Borghgraef s.a.*) durante 30 min, a fim de eliminar impurezas adsorvidas na superfície dos substratos e favorecer uma maior adesão do filme. Após 30 min, os substratos foram retirados da solução e lavados com água destilada em abundância e em seguida, lavados com isopropanol P.A. e depois com acetona P.A. Depois do processo de lavagem, os substratos foram secos utilizando um secador de ar quente, e então levados para deposição das soluções.

Para a deposição dos filmes, utilizando a técnica *spin coating*, 100 µL das soluções foram depositados sobre os substratos a uma velocidade de rotação de 1000 rpm / 3 s e em seguida 3000 rpm / 20 s (spincoater modelo KW-4A, Chemat). Foi feita apenas a deposição de uma única camada para cada filme. Após esta etapa, os substratos foram então submetidos a dois tratamentos térmicos sucessivos. Na primeira etapa, as amostras foram tratadas termicamente a 300 °C durante 4 h para eliminar a matéria orgânica presente nas soluções, e em seguida cristalizadas a 650 °C por 2 h em ar. Estas condições permitiram a formação de filmes com uma espessura variando desde 200 até 300 nm, dependendo da composição e do substrato.

3.2.2. Preparação dos filmes finos de SST pelo método de Deposição por Laser Pulsado (PLD).

Para a preparação dos filmes por PLD, pastilhas cerâmicas de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ foram preparadas pela reação de estado sólido para uso como alvo. Foram utilizadas quantidades estequiométricas de carbonato de estrôncio (SrCO_3 , *Merck*), óxido de estanho (SnO_2 , *Aldrich*) e óxido de titânio (TiO_2 , *Alfa Aesar*). Em uma primeira etapa, os pós foram misturados e moídos em um moinho planetário de bolas de ágata (Retsch, modelo PM100) a uma velocidade de 400 rpm durante 25 min, em seguida prensados em discos com uma pressão de 125 kg cm^{-2} e calcinados em ar a 1000 °C durante 8 h para promover a cristalização da fase desejada. Na segunda etapa, os discos foram triturados para obtenção do pó e em seguida um ligante orgânico, 1,2-propanodiol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, *Merck*), foi adicionado de modo a promover uma boa adesão do pó no processo de prensagem. Por fim, as misturas foram prensadas e levadas

à sinterização a 1250 °C, durante 8 h. A preparação dos alvos de SrTiO₃ (STO) e SrSnO₃ (SSO) foi feita de acordo com as condições relatadas em ^[21] e ^[22], respectivamente.

Mediante caracterizações por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), foram confirmadas a obtenção de estrutura perovskita monofásica para todas as pastilhas e a proporção estequiométrica entre os reagentes.

Antes da deposição dos filmes pelo método PLD, os substratos foram colocados em um béquer contendo acetona P.A. e levados ao ultrassom durante 15 min, depois transferidos a outro béquer contendo isopropanol P.A. e mais uma vez submetidos a ultrassom por 15 min. Em seguida, com o auxílio de uma pinça, os substratos foram secos com um secador de ar quente (Steinel, HL 1810S), depois centralizados e fixados em placas de aço utilizando tinta de prata, e por fim levados à estufa a 80 °C por 4 h para fixação dos substratos e para posterior deposição.

A deposição dos filmes finos por PLD foi realizada em uma câmara sob pressão de oxigênio de 30 Pa (0,3 mbar), utilizando um Excimer laser de KrF (Tuilaser Excistar, $\lambda = 248$ nm, $\nu = 2$ Hz, 210 mJ / de pulso) com uma distância alvo-substrato fixado em 55 mm, a uma temperatura do substrato de 700 °C durante 30 min. Estas condições permitiram obter filmes finos com uma espessura variando de 250 a de 300 nm.

3.3. Caracterizações

Os alvos foram analisados por difração de raios-X (DRX) no modo $\theta-2\theta$, utilizando um difratômetro Bruker D8 de dois-círculos com radiação monocromática de CuK α_1 , no intervalo de $2\theta = 10$ a 90° , com um passo de $0,03^\circ$ e tempo de passo de 1 s. A composição dos alvos foi verificada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

Os filmes finos preparados pelos dois métodos de deposição, CSD e PLD, foram caracterizados por DRX ($\theta-2\theta$, ω e ϕ -scans) de quatro círculos, microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (*do inglês Field Emission Scanning Eletron Microscopy - FE-SEM*) e por microscopia de força atômica (*do inglês, atomic force microscopy - AFM*).

As análises de determinação estrutural dos filmes foram feitas por DRX no modo $\theta-2\theta$, utilizando um difratômetro Bruker D8 de dois círculos com radiação monocromática de $\text{CuK}\alpha_1$, analisadas no intervalo de $2\theta = 10$ a 90° , com um passo de $0,03^\circ$ e tempo de passo de 1 s. Os modos ω - (usados para avaliar a qualidade cristalina dos filmes ao longo da direção de crescimento, ou seja, fora do plano) e ϕ -scans (usado para estudar a orientação no plano) foram realizados em um difratômetro de quatro círculos, modelo Bruker D8 operando com radiação de $\text{CuK}\alpha$ sem monocromador.

As caracterizações microestruturais foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FE-SEM, Jeol 6301-F), operado a baixa voltagem (tipicamente 7-9 kV) a fim de limitar os efeitos de carga e para atingir alta resolução sem a necessidade de metalização da superfície dos filmes.

Análises topográficas adicionais e de rugosidade da superfície dos filmes foram feitas em um microscópio de força atômica (AFM, Cypher Atomic Force Microscope, Asylum Research) em modo AC em ar, com uma ponta de prova de silício, $f_0 = 300$ kHz e $k = 42$ N m^{-2}).

As modelagens estruturais foram feitas utilizando o software Diamond3.

A deposição dos filmes e as caracterizações por DRX e FE-SEM foram realizadas no laboratório do grupo “Chimie du Solide et Matériaux” do “Institut des Sciences Chimiques de Rennes”, Universidade de Rennes 1, Rennes, França. Enquanto que as análises de AFM foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Departamento de Química / CCEN da Universidade Federal da Paraíba. Todas estas análises foram realizadas em temperatura ambiente.

3.4. Resultados

Como é conhecido na literatura, as estruturas cristalinas do estannato de estrôncio, SrSnO_3 (JCPDS de 22-1798), e do titanato de estrôncio, SrTiO_3 (JCPDS 35-0734), são ortorrômbica e cúbica, respectivamente (Tabela 3.1). Para efeito de comparação dos compostos de diferentes composições da solução sólida, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (SST), e dos

parâmetros de rede, uma célula pseudocúbica foi considerada para a fase SrSnO_3 bem como para os substratos de safira e LAO uma vez que eles apresentam estruturas hexagonais. Na tabela 3.1, são apresentados os compostos, grupos espaciais correspondentes, os parâmetros de rede da estrutura cristalina original dos compostos, a matriz de transformação dos parâmetros da rede pseudocúbica para a estrutura cristalina correspondente de cada sistema.

Tabela 3.1. Informações estruturais para SrSnO_3 , SrTiO_3 , safira-R (Al_2O_3 -012) e LAO (LaAlO_3 -100). O SiO_2 é amorfo.

Compostos	Grupo espacial	Parâmetros de rede reais (Å)	Parâmetros de rede pseudocubicos (Å)	Matriz de Transformação
SrSnO_3	$Pbnm$ [63]	$a = 5.7089$ $b = 5.7034$ $c = 8.0648$	$a_p = c_p = 4.034$ $b_p = 4.032$ $\beta_p = 90.01^\circ$ $\langle a_p \rangle = 4.033$	$\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}_{p \rightarrow o}$
SrTiO_3	$Pm\bar{3}m$ [58]	$a = 3.905$	$a = 3.905$	
Al_2O_3 (safira-R)	$R\bar{3}c$ [163]	$a = 4.763$ $c = 13.003$	$a_p = 3.495$ $\alpha_p = 85.7^\circ$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix}_{p \rightarrow h}$
LAO	$R\bar{3}c$ [164]	$a = 5.366$ $c = 13.110$	$a_p = 3.789$ $\alpha_p = 89.9^\circ$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix}_{p \rightarrow h}$

Legenda: $\langle \rangle$ valor médio, “o” ortorrômbico, “h” hexagonal e “p” pseudocúbico.

3.4.1. Filmes finos de SST depositados em sílica

Os difratogramas de raios-X no modo $\theta-2\theta$, para os filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ depositados em sílica amorfa pelo método de CSD e PLD, são mostrados na figura 3.1.

Como pode ser observado, os filmes preparados tanto pelo método CSD quanto PLD, se cristalizam em estrutura perovskita monofásica, apresentando um crescimento policristalino (aleatório). A única exceção é o filme de composição $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ obtido por PLD que é estruturalmente desordenado a longo alcance. Em ambos os casos, um deslocamento dos ângulos de Bragg para valores mais altos de 2θ é observado com o aumento da quantidade de Ti^{4+} no sistema, o que pode confirmar a formação contínua da solução sólida, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Este comportamento é esperado, sendo atribuído a uma diminuição do tamanho médio de cátions ($r_{\text{Sn}} = 0,690 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ti}} = 0,605 \text{ \AA}$) ^[154], que promove uma contração da estrutura pseudocúbica da perovskita, estando também previsto pela lei Vegard ^[152,153]. Além disso, um menor caráter iônico é esperado para a ligação $\text{Sn}^{4+}-\text{O}^{2-}$ em comparação à $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$. Este mesmo fenômeno também foi observado por Zhai et al ^[165] para filmes de $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ preparados pelo método sol-gel e relatado em outros sistemas baseados em Ti ^[26,166], além de ser reportado por Wu et al ^[25] e Stanilus et al ^[27] para pós cerâmicos da mesma solução sólida $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$. O pico largo e intenso em cerca de $2\theta = 20^\circ$ é atribuído à fase amorfa do substrato de sílica.

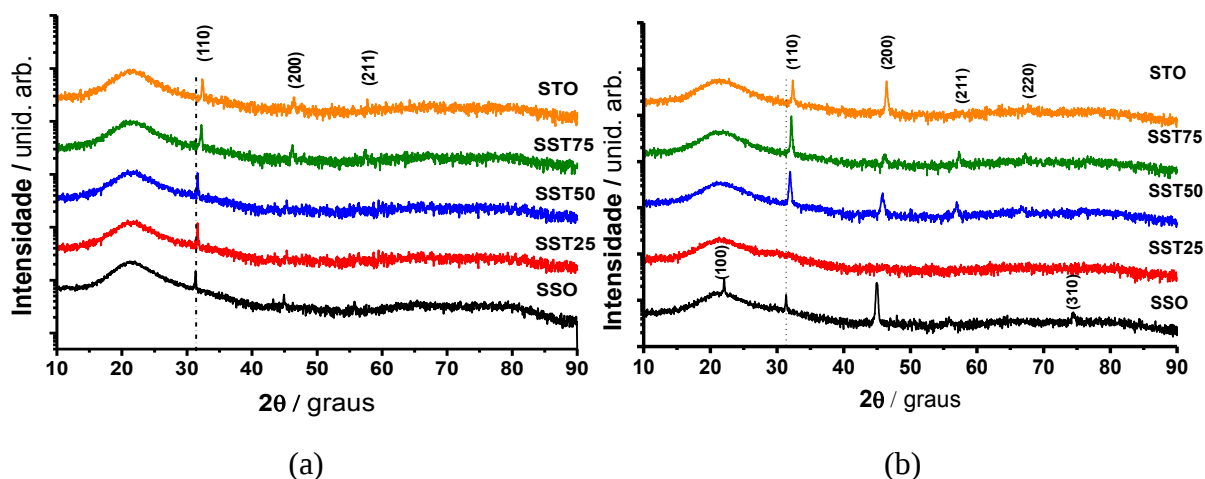


Figura 3.1. Difratogramas de raios-X dos filmes finos de SST depositados em sílica amorfa por: (a) CSD e (b) PLD.

As imagens de FE-SEM dos filmes finos SST depositados em sílica por CSD e PLD são mostradas nas figuras 3.2a-e e 3.3a-e, respectivamente. A morfologia dos filmes finos é fortemente influenciada pelo método de deposição bem como pela composição da solução sólida.

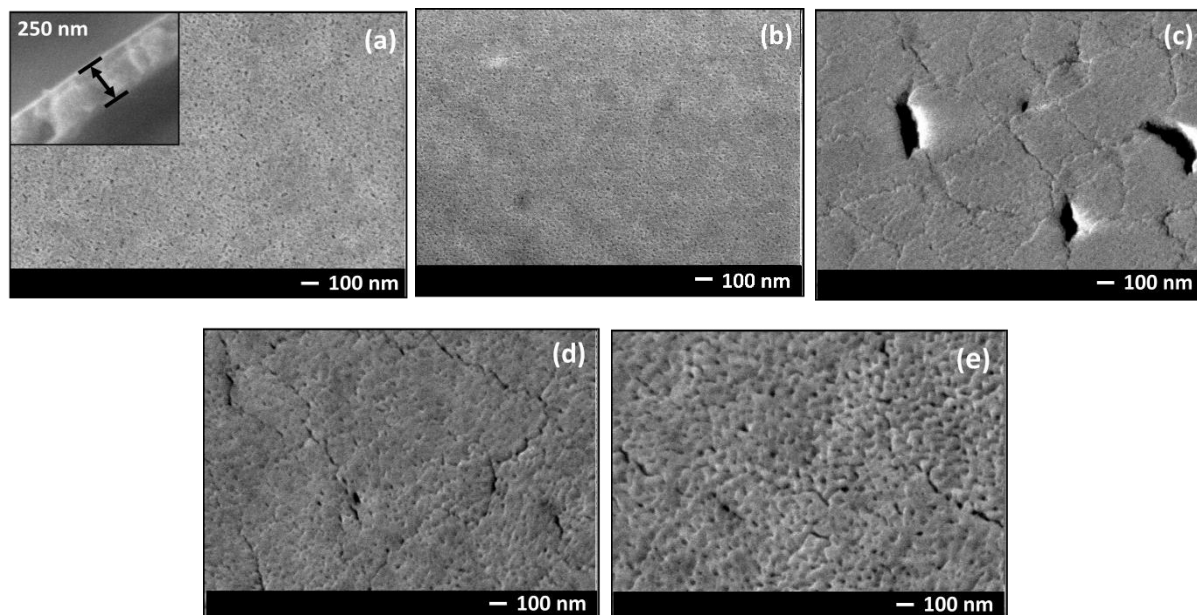


Figura 3.2. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO depositados em sílica pelo método CSD.

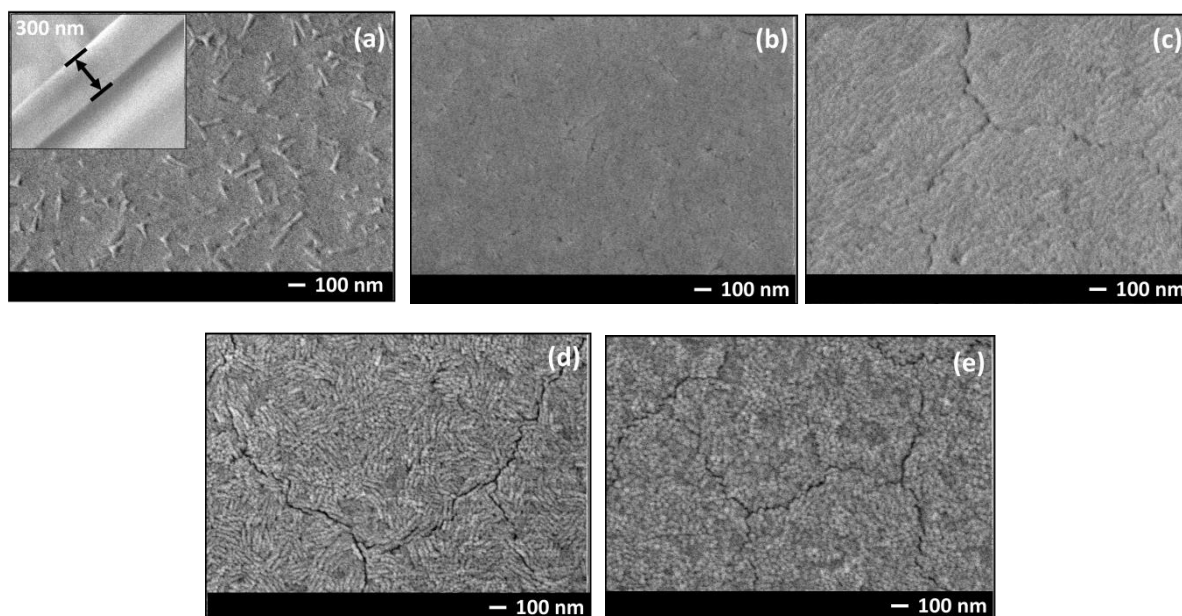


Figura 3.3. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO depositados em sílica pelo método PLD.

Os filmes finos preparados pelo método CSD apresentam uma superfície porosa devido à eliminação de H_2O e CO_2 originados da decomposição da rede polimérica durante o tratamento térmico. A diferença na morfologia em função da composição já foi observada para SrSnO_3 e CaSnO_3 obtido através do mesmo método, estando relacionado ao processo de cristalização da perovskita, além dos processos de nucleação e crescimento dos grãos [20].

Para os filmes obtidos por PLD, as superfícies são mais densas com presença de trincas para os filmes com uma maior quantidade de Ti^{4+} em sua composição. Nota-se que as trincas nos filmes depositados em sílica são bastante comuns devido ao elevado coeficiente de dilatação térmica da sílica. O crescimento de grãos irregulares e alongados é observado, exceto para o filme de STO que apresenta grãos pequenos de forma arredondada. A diminuição do tamanho de grão com o teor de Ti^{4+} também foi observado por Wu et al. em pós cerâmicos de $\text{Sr}(\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ [25].

3.4.2. Filmes finos de SST depositados em safira-R

Os difratogramas de raios-X dos filmes finos depositados em safira-R obtidos pelos métodos CSD e PLD são mostrados nas figuras 3.4a-b e 3.5a-b, respectivamente. Em ambos os casos, todas as composições se cristalizam na estrutura perovskita, como esperado, sem presença de fase secundária. Para efeito de comparação, todos os picos de difração para os filmes depositados em safira-R foram indexados considerando uma célula unitária pseudo-cúbica, como foi feito para os mesmos filmes obtidos em sílica. Também foi observado um deslocamento dos ângulos de Bragg para maiores valores de 2θ com o aumento da quantidade de Ti^{4+} dentro da rede da solução sólida (Figura 3.4-b e 3.5-b), indicando que ocorre uma diminuição do parâmetro de rede a_p . Este comportamento é apresentado na Tabela 3.2, que mostra também uma ligeira dependência do parâmetro de rede com o método de deposição. Além disso, um crescimento policristalino foi observado para todos os filmes, com uma orientação preferencial ($h00$) no caso dos filmes obtidos por PLD, em particular para a composição de STO. Para as outras composições, ϕ -scans indicam que não ocorre crescimento epitaxial. Isto também foi observado por Alves et al. [22] para filmes finos de SrSnO_3 depositados sobre safira-R sendo atribuído aos elevados valores de *mismatch* como mostra a Tabela 3.2.

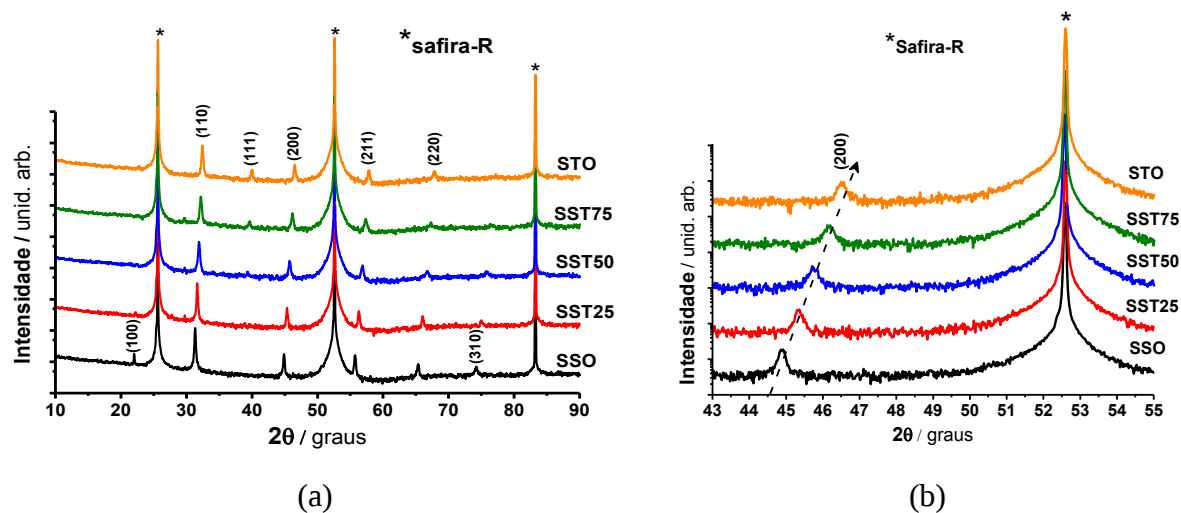


Figura 3.4. Difratomogramas de raios-x dos filmes finos depositados em safira-R por CSD (a) no modo θ - 2θ e (b) ampliação da região $2\theta = 43$ - 55° com ênfase no deslocamento do pico (200). Picos marcados com (*) são atribuídos ao substrato.

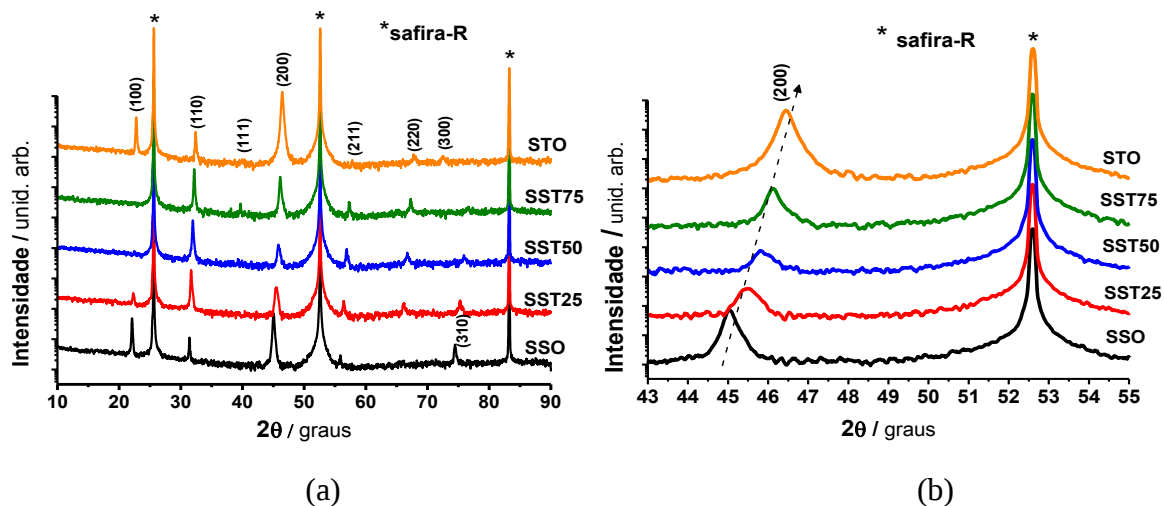


Figura 3.5. Difratomogramas de raios-x dos filmes finos depositados em safira-R por PLD (a) no modo θ - 2θ e (b) ampliação da região $2\theta = 43$ - 55° com ênfase no deslocamento do pico (200). Picos marcados com (*) são atribuídos ao substrato.

Tabela 3.2. Parâmetros de rede dos filmes finos depositados em safira-R e em LAO por CSD e PLD.

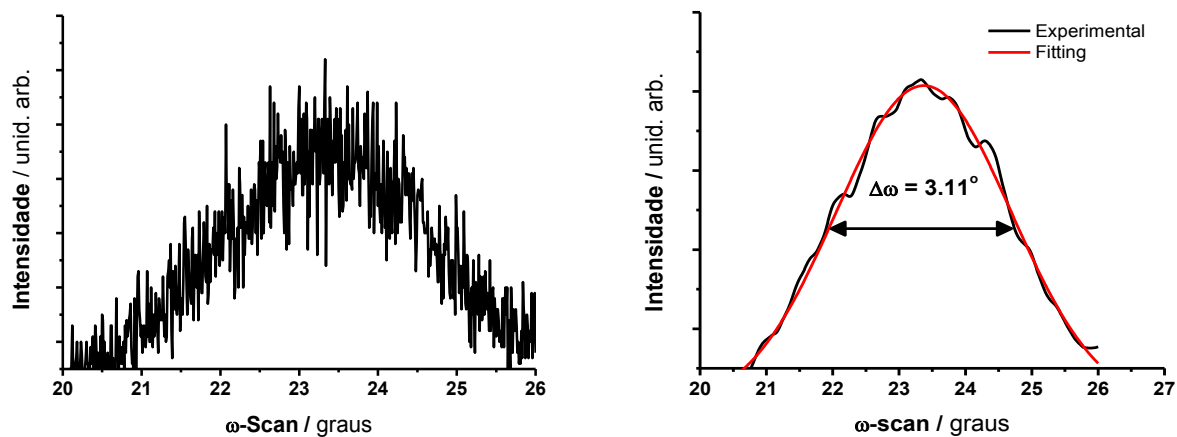
Filmes finos	em safira-R		em LAO	
	CSD	PLD	CSD	PLD
SSO	4,039	4,029	4,027	4,026
SST25	4,001	3,990	3,987	3,994
SST50	3,965	3,963	3,965	3,961
SST75	3,932	3,937	3,931	3,931
STO	3,906	3,911	3,903	3,913

Tabela 3.3. *Mismatch* para os filmes finos de SSO e STO em substrato de safira-R.

	a_p	a	$a_p\sqrt{2}$	
Parâmetro de rede (Å)	SSO	STO	SSO	STO
	4,034	3,905	5,704	5,523
<i>Mismatch</i> (%) nas	-21,2 / -15,2	- 23,7 / -18	11,4 / 19,8	7,8 / 16
direções: $[12\bar{1}] / [100]$				

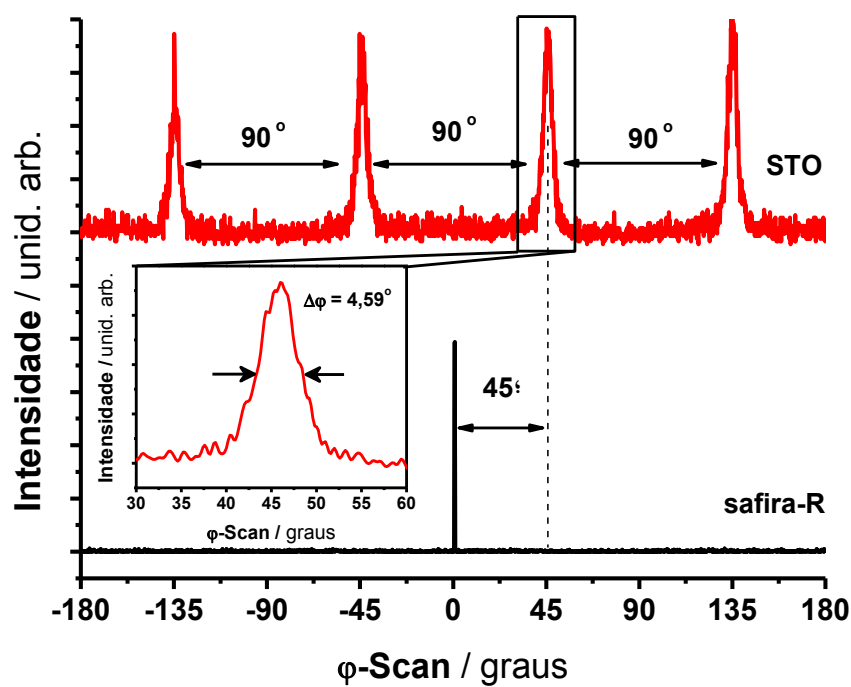
(Parâmetros de rede da safira R: $4,76\text{Å} // [100]$ e $15,38\text{Å} // [12\bar{1}]$; No cálculo dos *mismatch* foi considerado para $[12\bar{1}]$, 1/3 do parâmetro, ou seja $15,38/3 = 5,12\text{ Å}$)

O ω -scan (Figura 3.6a) do pico (200) do filme de STO em safira, obtido por PLD, confirma sua orientação de crescimento fora do plano, mas com um valor relativamente alto de largura à meia altura ($\Delta\omega = 3,11^\circ$) (Figura 3.6b). O φ -scan da reflexão {110} mostra quatro picos igualmente separados uns dos outros em 90° de acordo com a estrutura cúbica de STO, evidenciando o crescimento epitaxial do filme (Figura 3.6c). Estas reflexões são deslocadas em 45° em relação à reflexão (006) do substrato de safira-R, o que significa que a direção $[011]$ do filme fino de STO está alinhada ao longo da direção $[12\bar{1}]$ do substrato de safira-R, $[011]_{\text{STO}} \parallel [12\bar{1}]_{\text{safira-R}}$ (Figura 3.7).



(a)

(b)



(c)

Figura 3.6. DRX dos filmes de STO depositado em safira-R por PLD: (a) ω -scan do pico (200) do STO; (b) fitting do ω -scan do pico (200) do STO e (c) ϕ -scan das reflexões {110} de STO e {006} da safira-R.

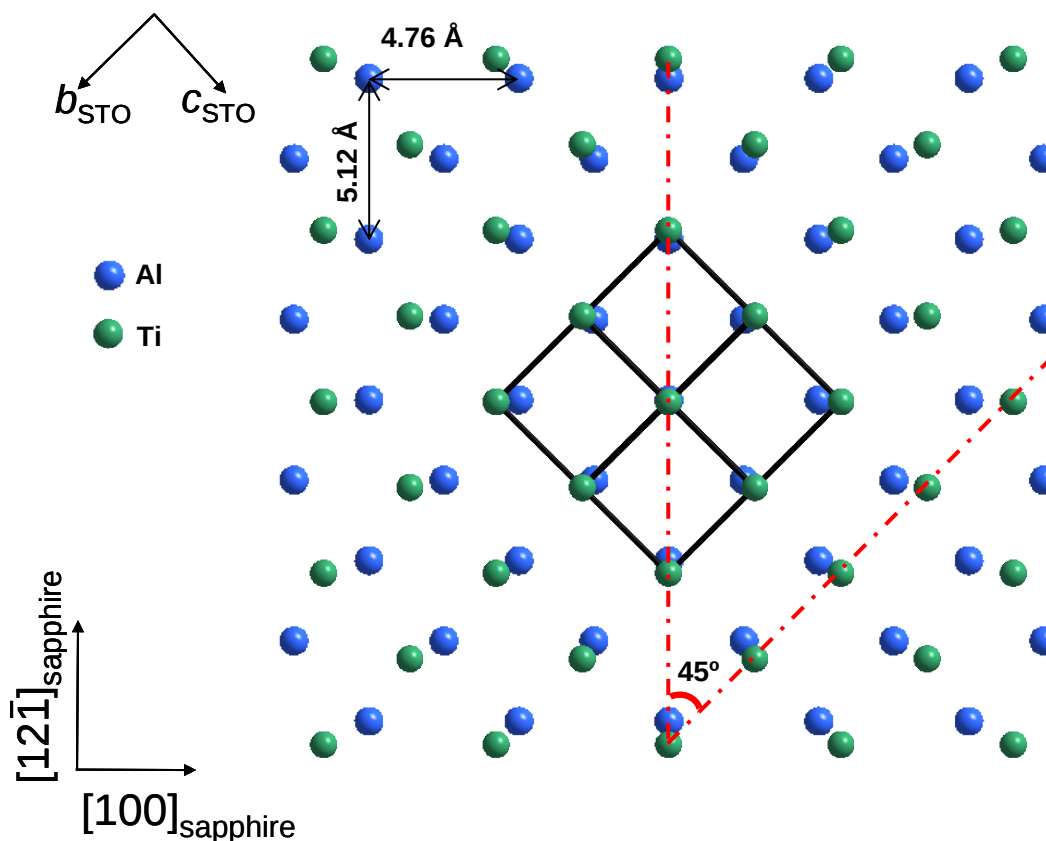


Figura 3.7. Esquema da proposta de disposição do crescimento epitaxial entre o filme fino de STO e o substrato de safira-R (as figuras mostram somente a subrede do Ti na rede do STO e a subrede do Al na rede da safira-R).

O valor um tanto elevado de $\Delta\varphi = 4,6^\circ$, observado para esta amostra, pode ser explicado considerando as diferenças angulares entre a subrede de Al do plano (012) da safira-R e a subrede do Ti do plano (100) do filme de STO. A figura 3.8 mostra três possíveis arranjos locais da subrede do Ti sobre a do Al. O primeiro arranjo representa a direção " c_{STO} " alinhada com a direção $[42\bar{1}]$ de safira-R; o segundo arranjo representa a epitaxia teórica (alinhamento da direção $[011]$ do STO na direção $[12\bar{1}]$ da safira – alinhamento das diagonais dos cubos) e por último é representado a direção " b_{STO} " alinhada à direção $[\bar{2}2\bar{1}]$ da safira-R. Estes três possíveis alinhamentos resultam na amplitude angular teórica de $4,30^\circ$ que é próxima ao valor experimental de $\Delta\varphi = 4,60^\circ$ observado no φ -scan, sugerindo que os três arranjos estruturais existem simultaneamente em diferentes regiões do plano (100) do filme STO sobre o plano (012) da safira-R. Este comportamento pode ser explicado pelo

valor de *mismatch* entre o filme e o substrato (7,8 / 16 % nas direções pseudocúbicas $[12\bar{1}]$ / $[100]$ da safira, respectivamente).

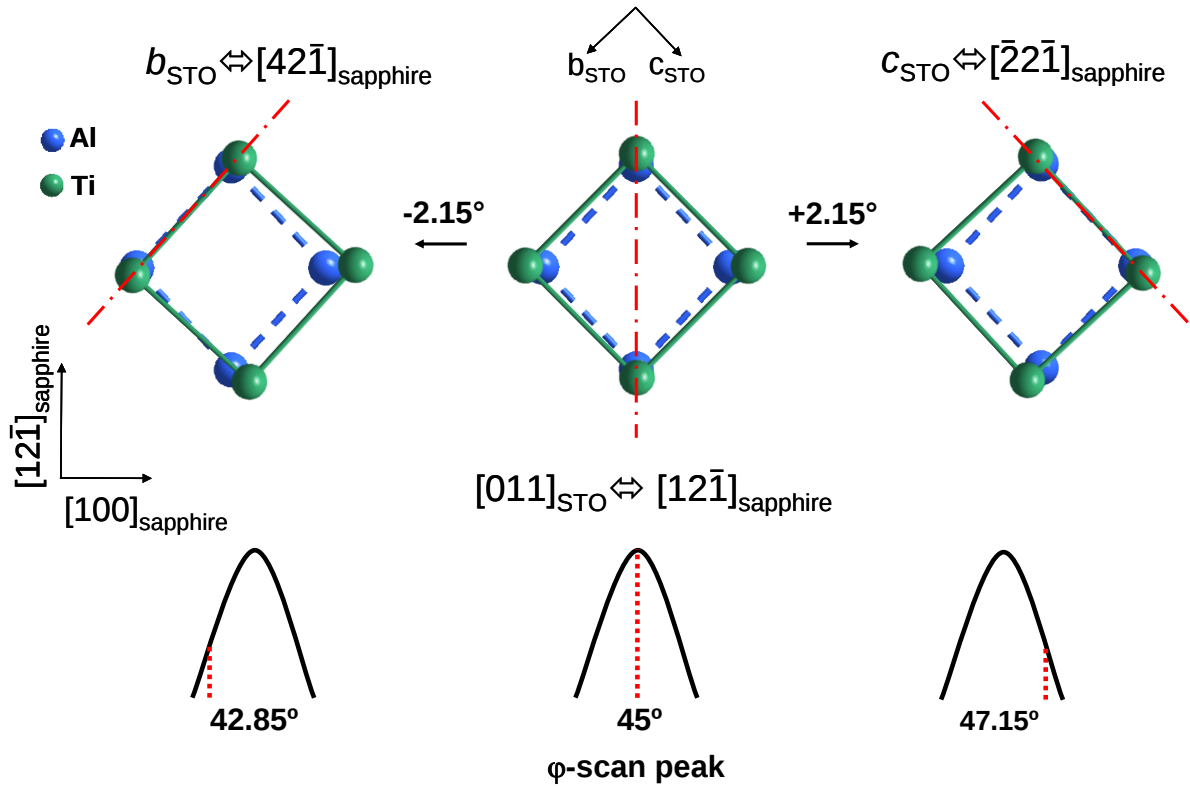


Figura 3.8. Visão esquemática do plano (100) do STO disposto no plano (012) da safira-R. α_{STO} – $\text{angulo}_{\text{Safira-R}} = 4.30^\circ$ (valor teórico) $\Leftrightarrow \Delta\phi = 4.60^\circ$ (valor experimental)

As imagens de FE-SEM dos filmes de SST depositados em R-safira usando CSD e PLD são mostrados nas figuras 3.9a-e e 3.10a-e, respectivamente. Da mesma forma que os filmes depositados em sílica, a microestrutura dos filmes de SST depositados em safira-R também é fortemente influenciada pelo método de deposição e pela composição da solução sólida.

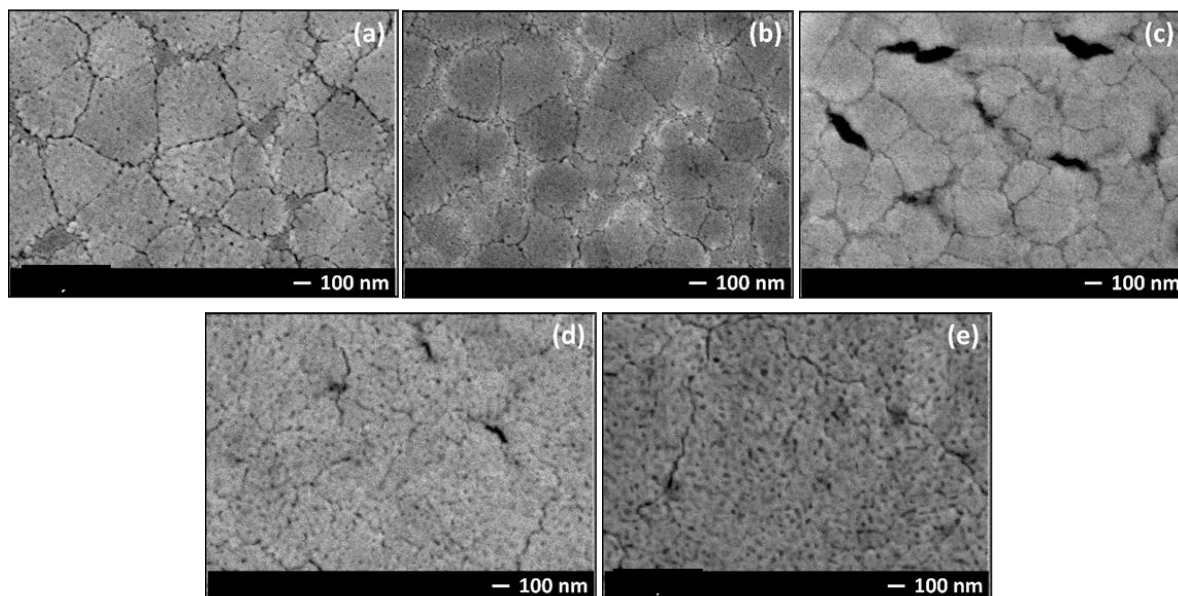


Figura 3.9. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO depositados em safira-R pelo método CSD.

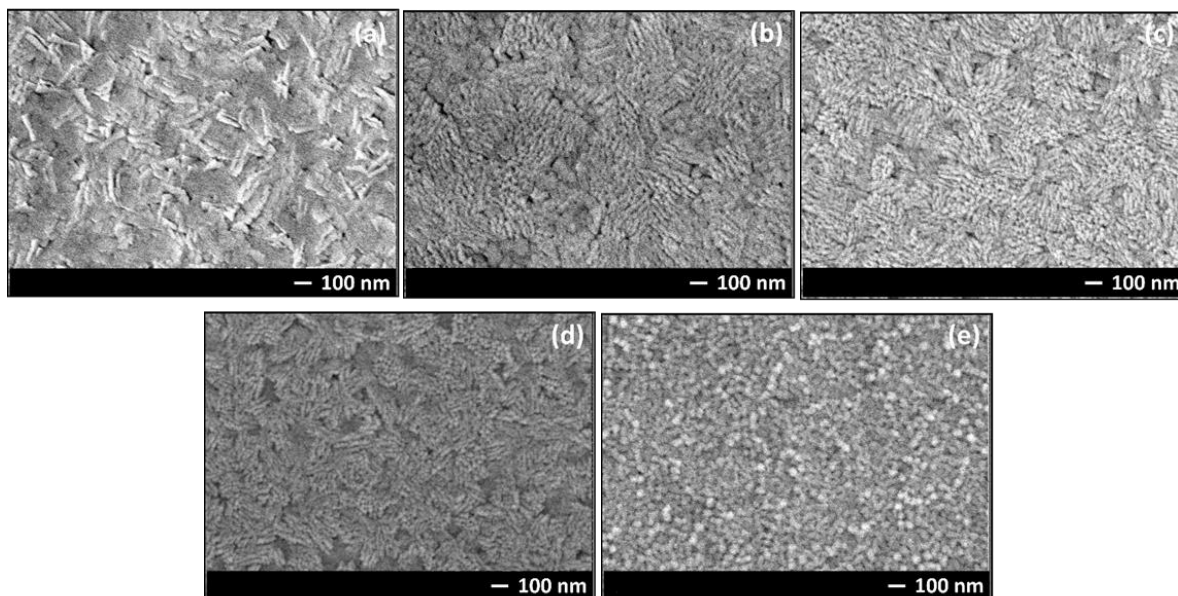


Figura 3.10. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO depositados em safira-R pelo método PLD.

A superfície porosa observada para os filmes finos em safira-R, obtidos por CSD, é devido à eliminação de H_2O e CO_2 durante a decomposição da rede polimérica, como observado para os filmes depositados em sílica.

Para os filmes obtidos por PLD, todas as composições apresentam superfície constituída de grãos irregulares e alongados exceto STO que tem pequenos grãos arredondados. A diminuição do tamanho do grão com o aumento da quantidade de Ti^{4+} também foi observado em pós cerâmicos de $\text{Sr}(\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ sintetizados por Wu et al [25].

Análises por microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas para as amostras SSO, SST50 e STO depositadas em safira-R, numa área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ para observar a rugosidade dos filmes (Figuras 3.11a-c e 3.12a-c).

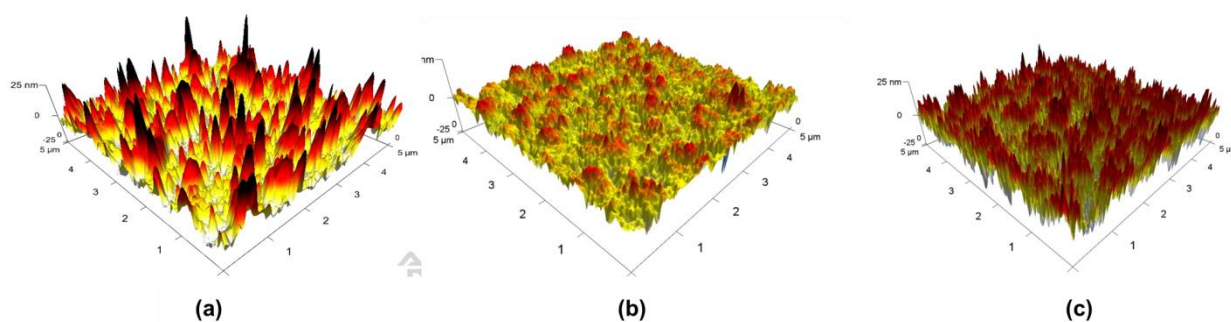


Figura 3.11. Imagens AFM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST50 e (c) STO depositados em safira-R pelo método CSD.

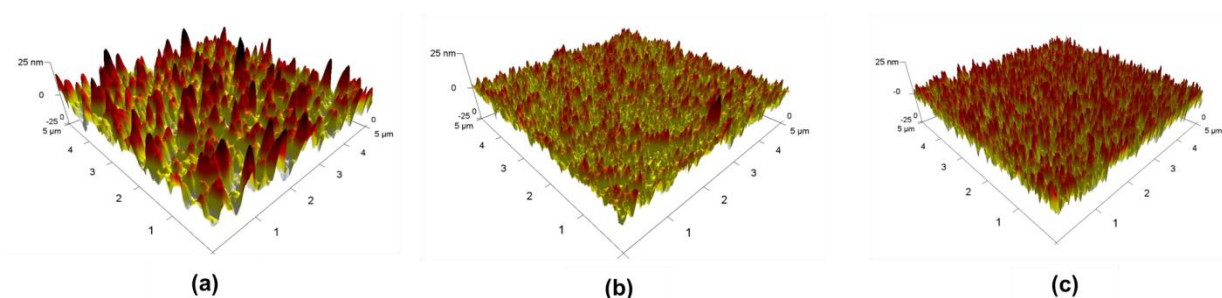


Figura 3.12. Imagens AFM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST50 e (c) STO depositados em safira-R pelo método PLD.

As análises mostram uma significativa mudança na morfologia e na rugosidade em função da composição (Tabela 3.4). Os filmes obtidos por CSD apresentam uma maior rugosidade em comparação com os filmes por PLD podendo estar relacionado à eliminação de matéria orgânica dos filmes obtidos por CSD.

Tabela 3.4. Medidas de rugosidade RMS por AFM dos filmes finos de SSO, SST50 e STO depositados em safira-R pelo método CSD e PLD.

Filmes Finos	Rugosidade R_{RMS} (CSD)	Rugosidade R_{RMS} (PLD)
SSO	8,8 nm	6,6 nm
SST50	3,6 nm	3,4 nm
STO	6,5 nm	4,2 nm

3.4.3. Filmes finos de SST depositados em substrato de LAO.

Os DRX para os filmes finos de SST em LAO(100) obtidos por CSD e PLD são mostrados nas figuras 3.13a-c e 3.14a-c, respectivamente. Todos os filmes são monofásicos com uma elevada orientação no plano (h00). Quando os filmes finos de SST são preparados por CSD, o pico relacionado ao plano (110) com uma baixa intensidade é observado para as composições SSO, SST25 e SST50, sendo ausente em SST75 e STO. Como observado para os filmes depositados em sílica e em safira-R, o deslocamento dos ângulos de Bragg para maiores valores de θ com o aumento de Ti^{4+} também é observado (Figuras 3.13-b e 3.14-b).

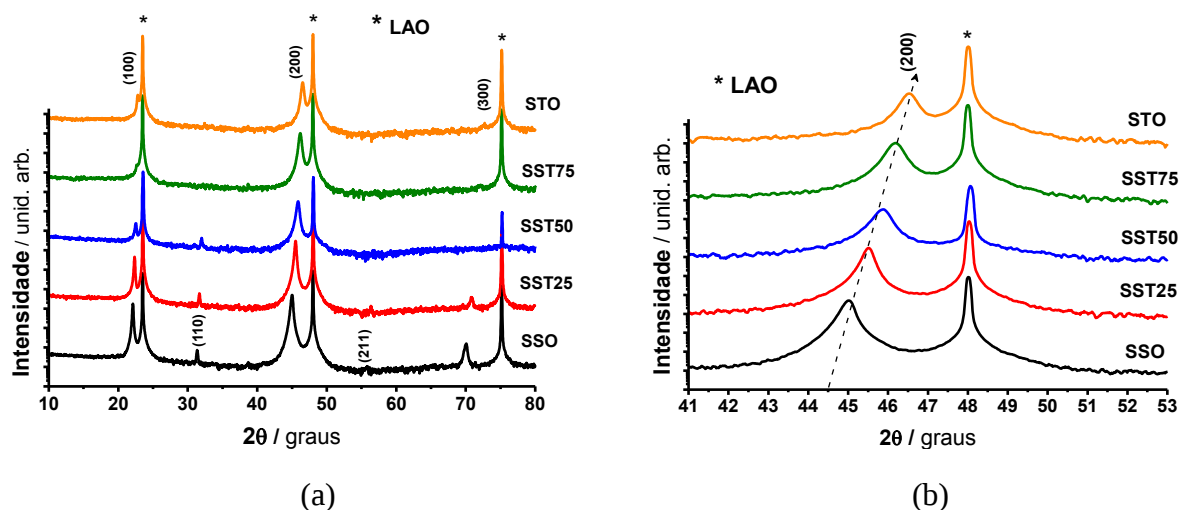


Fig 3.13. Difratogramas de raios-X dos filmes de SST depositados em LAO(100) por CSD (a) no modo θ - 2θ ; (b) ampliação da região $2\theta = 41$ - 53° com ênfase no deslocamento do pico (200).

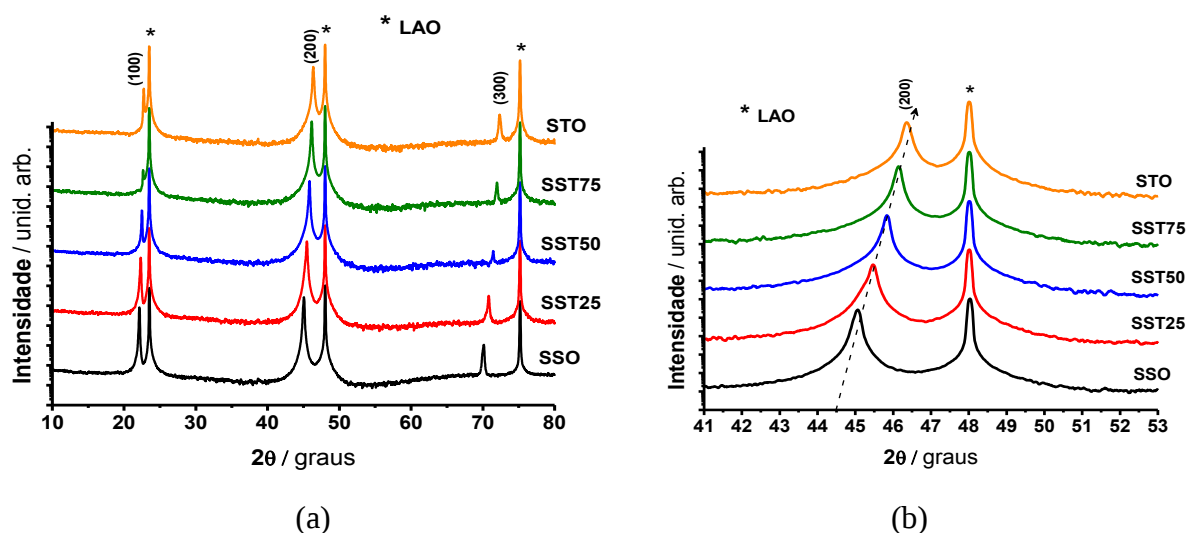


Figura 3.14. Difratogramas de raios-X dos filmes de SST depositados em LAO(100) por PLD (a) no modo θ - 2θ ; (b) ampliação da região $2\theta = 41$ - 53° com ênfase no deslocamento do pico (200).

Os ω -scans (Figuras 3.15a-e e 3.16a-e) confirmaram uma alta orientação fora do plano, sendo mais evidente nos filmes com composições mais ricas em Sn. Os valores mais baixos de $\Delta\omega$ apresentado por estas amostras estão relacionados a uma maior orientação fora do plano (mosaicidade mais baixa), diminuindo quando o teor de Ti^{4+} aumenta na composição da solução sólida (Tabela 3.5).

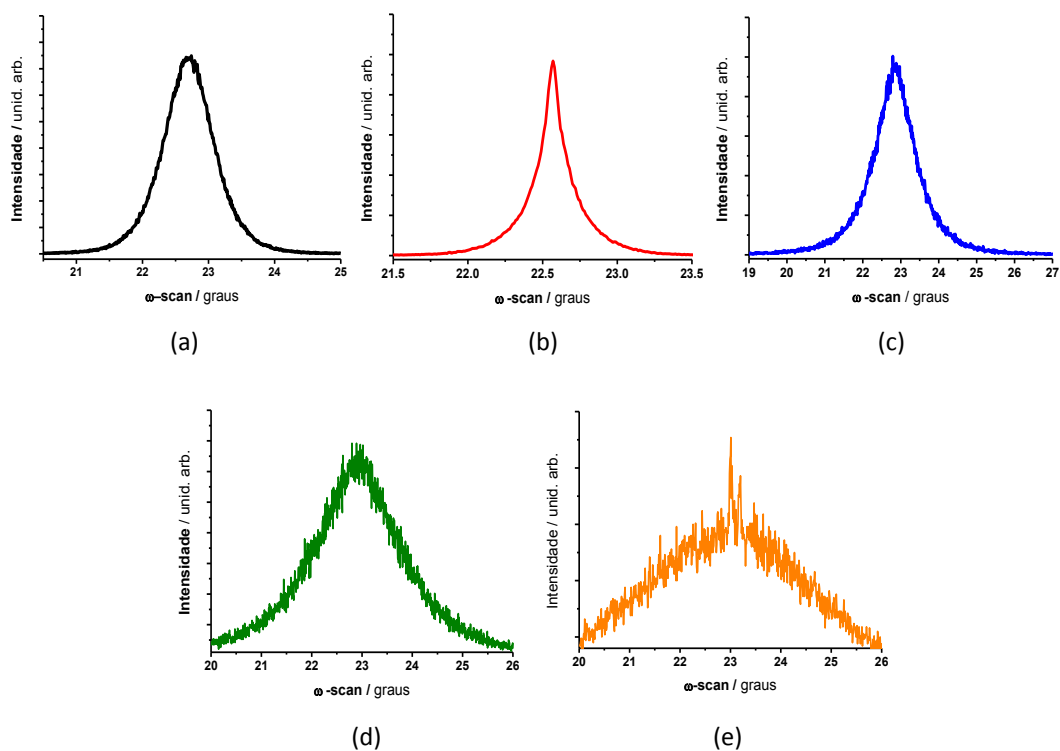


Figura 3.15. ω -scan do pico (200) de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO em LAO obtidos por CSD.

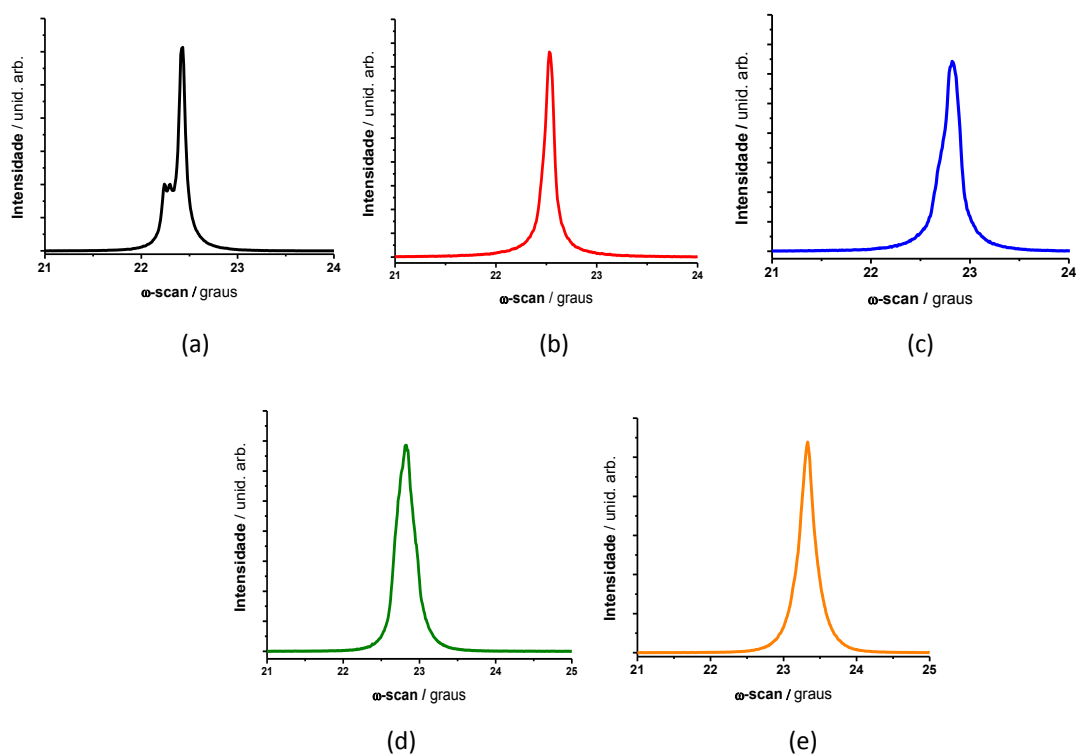


Figura 3.16. ω -scan do pico (200) de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO em LAO obtidos por PLD.

O comportamento observado pode estar relacionado a uma maior dificuldade de obtenção da epitaxia para o STO, apesar de um menor valor de *mismatch* (3,1 % para STO em LAO e 6,5 % para SSO em LAO), devido ao maior caráter iônico da ligação $\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$. Com isso, pode haver uma maior dificuldade em distorcer a rede dos octaedros TiO_6 adaptando-se à estrutura do substrato. Além disso, a menor orientação fora do plano observada para os filmes finos preparados por CSD (Figura 3.15a-e) poderia ser atribuída a uma menor temperatura de síntese, que no método CSD é de 650 °C, enquanto no PLD é de 700 °C.

Tem sido relatado na literatura que filmes finos de STO ^[21] e SSO ^[22] são epitaxiais quando depositados em LAO em condições típicas no método de PLD. Conforme esperado, no presente trabalho os filmes finos baseados na solução sólida SST também apresentam crescimento epitaxial no plano (h00), conforme demonstrado pela presença dos quatro picos equivalentemente separados uns dos outros em 90° no φ -scan, estando de acordo com a estrutura pseudocubica da perovskita (Figura 3.17a-b).

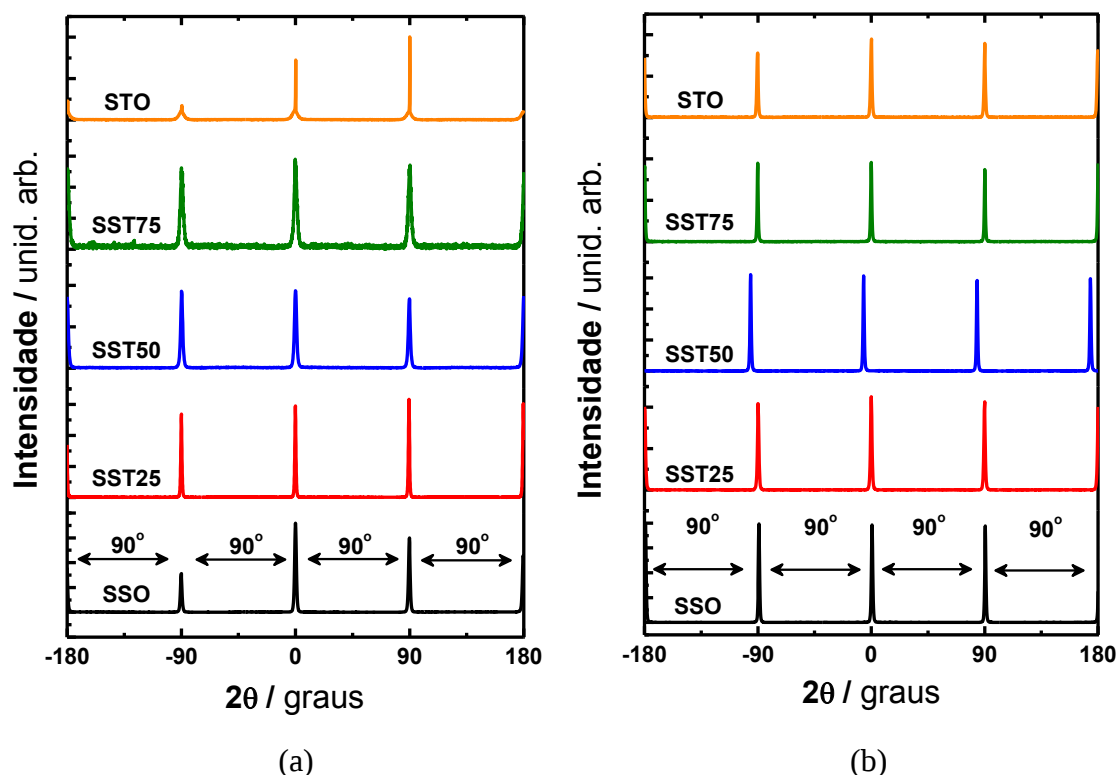


Figura 3.17. φ -scan da reflexão {110} dos filmes de SST em LAO obtidos por (a) CSD e (b) PLD.

Tabela 3.5. Valores de dispersão angular fora do plano ($\Delta\omega$) e no plano ($\Delta\phi$) para os filmes finos de SST obtidos por CSD e PLD.

Filmes Finos	CSD		PLD	
	$\Delta\omega$	$\Delta\phi$	$\Delta\omega$	$\Delta\phi$
SSO	0,83°	1,6°	0,05°	1,3°
SST25	0,13°	1,4°	0,09°	1,4°
SST50	1,07°	1,9°	0,23°	1,2°
SST75	1,60°	2,8°	0,29°	1,2°
STO	3,07°	1,9°	0,22°	1,4°

As difrações relativas às reflexões (100) são azimutalmente projetadas com os atribuídos para o substrato de LAO, indicando que os filmes finos de SST crescem epitaxialmente no topo do plano (100) do substrato de LAO, com uma epitaxia cubo sobre cubo (Figura 3.18). Assim, a relação no plano entre os filmes SST e o substrato de LAO é $\langle 100 \rangle_{\text{SST}} // \langle 100 \rangle_{\text{LAO}}$. Em contraste com o crescimento em safira-R, a epitaxia em LAO é favorecida pelo baixo valor de *mismatch* apresentado entre os filmes finos SST e o substrato de LAO em comparação com safira (3,1% para STO em LAO e 6,5% para a SSO em LAO). Além disso, o mecanismo de rotação estrutural individual devido à distorção da rede não age mais no caso do LAO. Como resultado, os picos do ϕ -scan são consideravelmente mais estreitos neste caso.

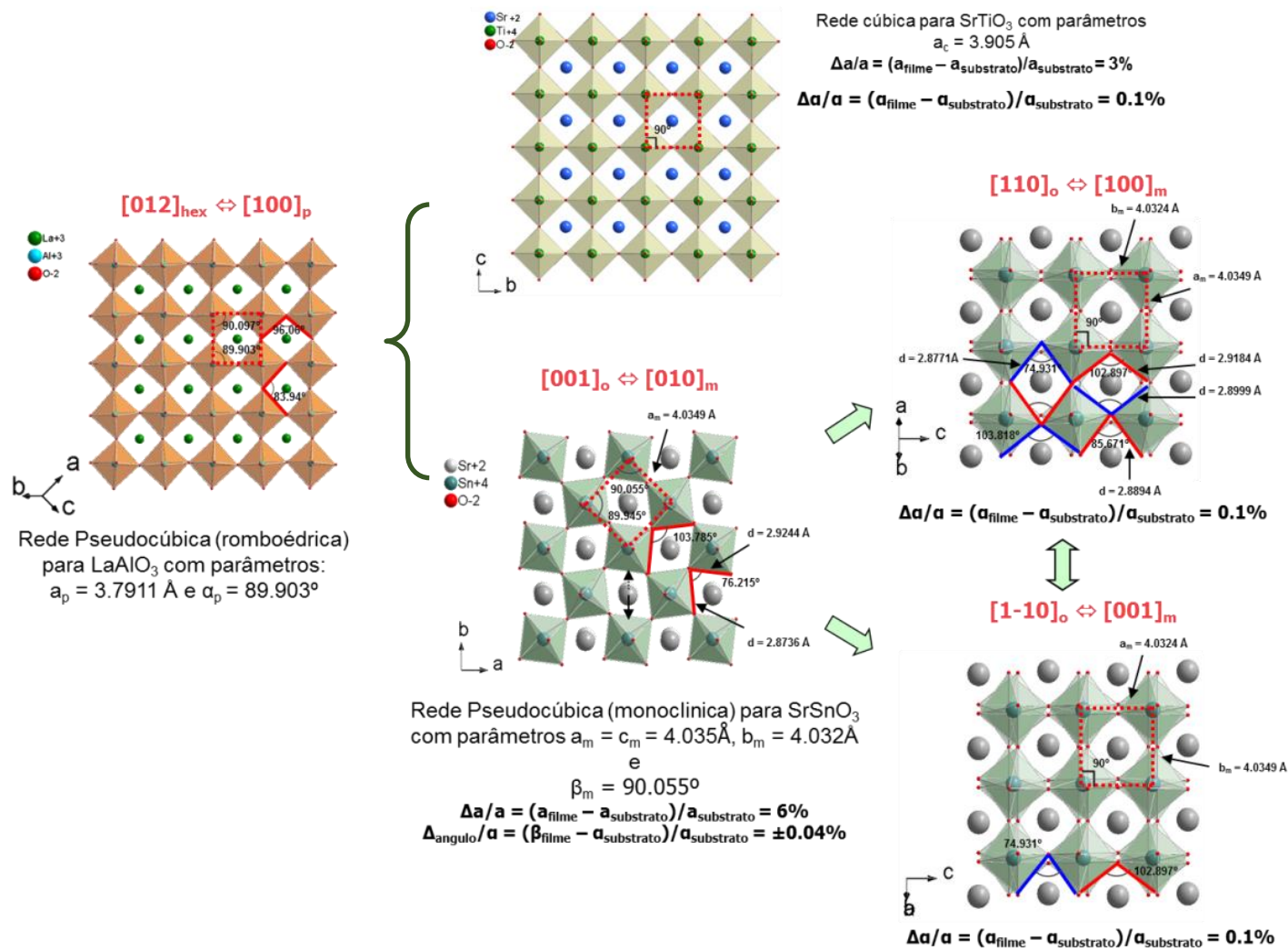


Figura 3.18. Possíveis disposições dos filmes SSO e STO sobre o substrato de LAO.

Figuras 3.19a-e e 3.20a-e ilustram a morfologia dos filmes finos de SST preparados por CSD e PLD, respectivamente. Todos os filmes são livres de trincas, mas a morfologia é fortemente influenciada pelo método de deposição e pelo aumento do teor de Ti^{4+} , tal como observado para os filmes finos em sílica e em safira-R.

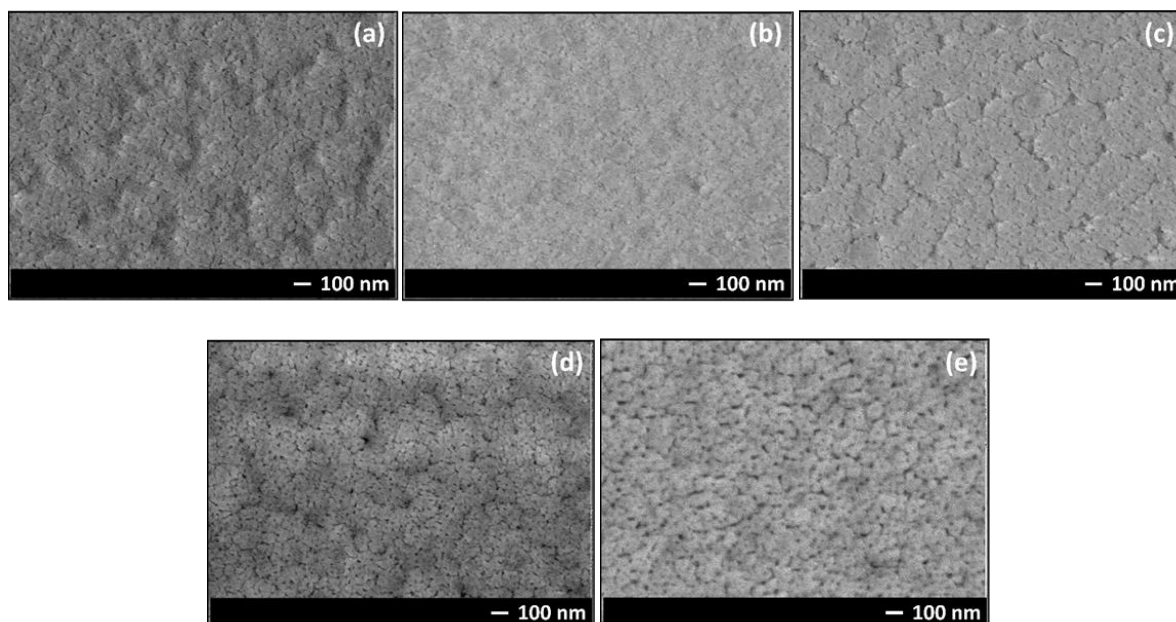


Figura 3.19. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO depositados em LAO pelo método CSD.

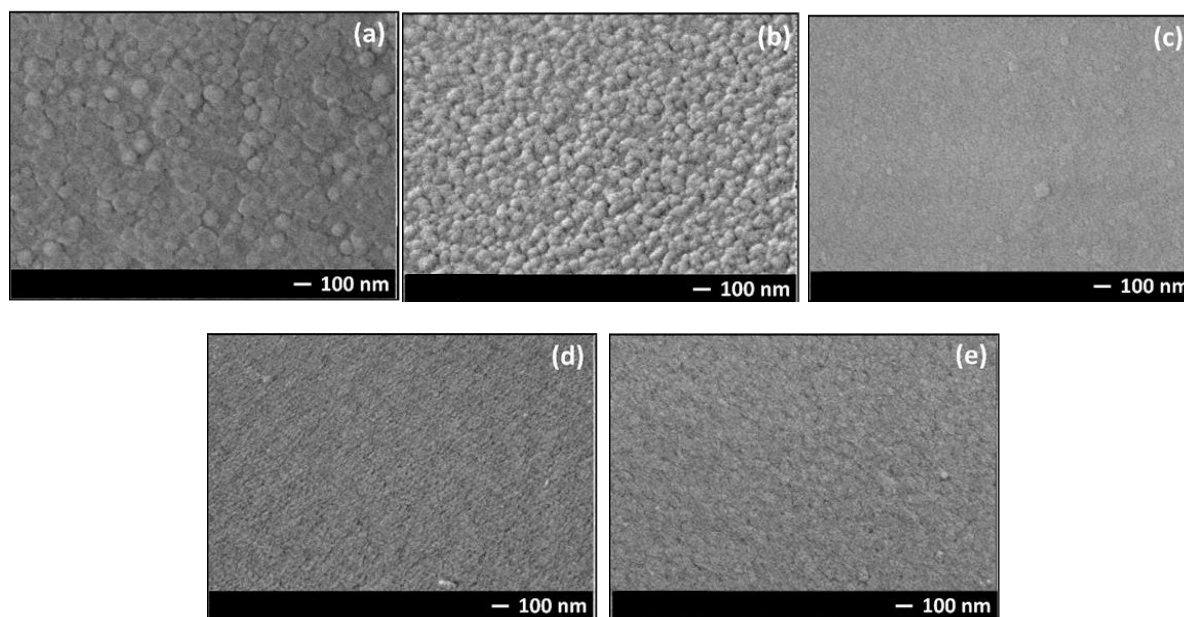


Figura 3.20. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SST25, (c) SST50, (d) SST75 e (e) STO depositados em LAO pelo método PLD.

Os filmes depositados por CSD apresentam uma porosidade mais elevada que aumenta com o aumento da quantidade de Ti^{4+} na solução sólida SST, atribuída ao processo de tratamento térmico, tal como foi previamente discutido. Os filmes finos preparados por PLD apresentam uma superfície mais densa. A presença de Ti^{4+} na solução sólida SST induz uma diminuição do tamanho dos grãos, comportamento semelhante aos filmes depositados em sílica e em safira-R. Este fenômeno pode estar relacionado com a quantidade de sítios de nucleação formados durante o processo de PLD. Os grãos de menor tamanho observados para as amostras mais ricas em Ti^{4+} podem ser associados a uma maior quantidade de núcleos criados, enquanto que grãos maiores para os filmes mais ricos em Sn^{4+} são favorecidos pela menor quantidade de sítios de nucleação que podem crescer mais facilmente. Isso ocorre porque a cristalização do SrTiO_3 ocorre com mais facilidade do que para o SrSnO_3 , conforme apresentado para os resultados dos pós (capítulo II). Com isso, uma maior quantidade de núcleos é formada, levando a um menor crescimento.

3.5. Conclusão

Comparando os dois métodos de deposição, pode-se concluir que o tipo de deposição induz diferenças significativas nas características estruturais e microestruturais dos filmes finos de SST. Por outro lado, os outros parâmetros, tais como a composição do filme e o tipo de substrato utilizado no processo de deposição também podem influenciar nas características de filmes finos. Filmes finos policristalinos de SST pseudocúbico foram preparados com sucesso em sílica e em safira-R, porém neste último caso com uma orientação preferencial (h00) no caso dos filmes obtidos por PLD; Para os filmes depositados em LAO uma alta epitaxia no plano (h00) foi observada, independentemente do método de síntese empregado. Em relação à deposição em substrato de safira-R, somente o filme fino de STO preparado por PLD revelou um crescimento epitaxial observado pelo alinhamento da direção [110] do filme de STO com a direção $[12\bar{1}]$ da safira-R, ou seja, uma inclinação do arranjo estrutural em 45° da rede do STO em relação à safira-R. Os resultados indicaram que os filmes finos de SST foram altamente orientados no eixo a com uma epitaxia cubo sobre cubo sobre LAO, ou seja, $\langle 100 \rangle_{\text{SST}} // \langle 100 \rangle_{\text{LAO}}$. Todas as diferenças podem ser explicadas pela diferença de valores de *mismatch* comparando os filmes SST-safira e SST-LAO. Além disso, a morfologia

dos filmes finos de SST é fortemente correlacionado com o teor de Ti^{4+} , o tipo de substrato e método de deposição.

CAPÍTULO IV

Fotocatalisadores baseados em filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x= 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) para degradação de corantes têxteis.

Resumo

Fotocatalisadores baseados em filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1) foram preparadas pelo método de deposição por laser pulsado (do inglês, *Pulsed Laser Deposition* PLD) e pelo método de deposição por solução química (do inglês, *Chemical Solution Deposition* CSD) em substratos de sílica amorfa, e monocristalinos de safira-R e LAO. As características estruturais e microestruturais dos filmes finos foram investigadas e, então, relacionadas com as suas atividades fotocatalíticas na degradação de um azo corante têxtil reativo comercial, Remazol Amarelo Ouro RNL disperso em água. Os testes foram realizados em um reator caseiro composto por duas lâmpadas UV, 9W cada e $\lambda = 254$ nm. O efeito da composição dos filmes finos, do método de síntese e dos substratos, sobre a descoloração corante também foram investigados. Os resultados mostraram que a degradação das soluções é fortemente influenciada pela composição dos filmes e pelo tipo de crescimento. Os filmes finos policristalinos apresentaram eficiência fotocatalítica superior aos epitaxiais. Para todos os filmes finos, o aumento da quantidade de Sn^{4+} na solução de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ aumenta a eficiência fotocatalítica, sendo melhor quando o filme fino de SrSnO_3 é utilizado no processo.

4.1. Introdução

O uso de corantes sintéticos tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, sendo usados extensivamente por diversas indústrias, tais como as de papel e as têxteis ^[119]. Dentre os diversos tipos de corantes empregados nas indústrias, os azo corantes, caracterizados pela presença do grupo -N=N- ligado a grupos aromáticos, constituem a classe mais ampla e mais importante para estes fins ^[167]. O lançamento de corantes nos efluentes pode causar sérios riscos ambientais bem como problemas tóxicos e mutagênicos a humanos. Dessa maneira, a comunidade científica bem como os órgãos públicos têm se mostrado bastante preocupados com tal problema e assim tem surgido a necessidade de utilizar e otimizar os processos de tratamentos de remoção de poluentes existentes ou até mesmo criar novos processos a fim de eliminar tais substâncias presentes na água ^[7,119]. Dentre os diversos tipos de processos, a fotocatalise heterogênea, um tipo de processo de oxidação avançada, merece destaque tendo sido empregada na degradação de diversos corantes ^[36-45].

Diversos óxidos semicondutores têm sido empregados neste processo por apresentarem uma boa eficiência fotocatalítica. Muitos destes semicondutores são óxidos metálicos com diferentes estruturas cristalinas, os quais incluem compostos do tipo perovskita ^[33,168,169], em particular o titanato de estrôncio, SrTiO₃ ^[32,34]. Além deste material, o estanato de estrôncio, SrSnO₃, também tem sido apresentado como um material promissor em fotocatalise ^[10,11,35]. O SrTiO₃ apresenta estrutura cúbica (grupo espacial $Pm\bar{3}m$) com octaedros TiO₆ simétricos e interconectados pelos vértices, enquanto que o SrSnO₃ apresenta uma estrutura ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$) cujos octaedros SnO₆ são distorcidos. Acredita-se que os octaedros TiO₆ e SnO₆ da estrutura cristalina destas perovskitas apresentam um importante papel na migração de portadores de cargas fotogerados e assim na eficiência fotocatalítica destes óxidos ^[7,11]. Dessa maneira, estes dois compostos na forma de pós têm sido empregados na fotodecomposição de H₂O para a produção de H₂ ^[32-35]. Por outro lado, no processo de fotodegradação de corantes orgânicos, o SrTiO₃ tem sido bastante empregado ^[13,36-44] enquanto que o SrSnO₃ não tem sido tão explorado ^[45], sobretudo na forma de filmes finos.

Poucos dados da literatura aplicam os estanatos como fotocatalisadores na fotodegradação de corantes orgânicos. Wang et al ^[127] mostraram que o CaSnO₃ apresenta forte poder fotocatalítico frente ao alaranjado de metila, rodamina B e 4-hidroxiazobenzeno.

Por outro lado Junploy et al ^[45] sintetizaram o SrSnO_3 e aplicaram este fotocatalisador na degradação de azul de metileno.

Dessa maneira, o interesse deste trabalho foi voltado para a utilização de filmes finos na fotocatalise heterogênea sendo fácil o manuseio destes dispositivos no processo. Além disso, filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) ainda não têm sido empregado em nenhum tipo de fotocatalise. Dessa maneira, este capítulo objetiva estudar a eficiência fotocatalítica da solução sólida formada por estes materiais na forma de filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) obtidos pelo método de deposição por laser pulsado e deposição por solução química, utilizando diferentes substratos, frente à fotodegradação de um corante azo reativo, Remazol Amarelo Ouro RNL.

4.2. Procedimento Experimental

4.2.1. Preparação dos filmes de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ por CSD e PLD.

Os filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (SST), com $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1 (nomeados como SSO, SST25, SST50, SST75 e STO, respectivamente), foram preparados por dois métodos de síntese, o método de deposição por solução química (do inglês Chemical Solution Deposition – CSD) e pelo método de deposição por ablação à laser pulsado (do inglês Pulsed Laser Deposition – PLD) como descrito no capítulo III. Para a deposição dos filmes pelos dois métodos, substratos (10×10 mm) de sílica amorfa, e substratos monocristalinos de safira-R (Al_2O_3 -012) e LAO (LaAlO_3 -100) foram utilizados.

4.2.2. Caracterizações

Os filmes finos foram analisados por Difração de Raios-X, nos modos $\theta-2\theta$, ω e φ -scans (DRX), microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (do inglês *field emission scanning electron microscopy* - FE-SEM) e microscopia de força atômica (AFM). As soluções de remazol amarelo foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do UV-visível (UV-vis).

As análises de determinação estrutural foram feitas por difração de raios-X (DRX) no modo θ - 2θ , utilizando um difratômetro Bruker D8 de dois-círculos usando uma radiação monocromática de $\text{CuK}\alpha 1$, no intervalo de $2\theta = 10$ a 90° , utilizando um passo de $0,03^\circ$ e tempo de passo de 1s. Os modos ω - (usados para avaliar a qualidade cristalina dos filmes ao longo da direção de crescimento) e ϕ -scans (usado para estudar a orientação no plano) foram realizados em um difratômetro de quatro círculos, modelo Bruker D8 operando radiação de $\text{CuK}\alpha$.

As características microestruturais foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FE-SEM, Jeol 6301-F), operado a baixa voltagem (tipicamente 7-9 kV) a fim de limitar os efeitos de carga e para atingir alta resolução sem a necessidade de metalização da superfície dos filmes.

As análises de rugosidade da superfície foram feitas em um microscópio de força atômica (AFM, Veeco D3100, Nanoscope V) em modo contato utilizando uma ponta de prova de silício (*Silicon Nano World Pointprobe NCH*).

As análises de absorbância das soluções de remazol foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-vis (Perkin Elmer Lambda 1050 UV/VIS/NIR) varrendo na região do ultravioleta-visível de 200 a 600 nm.

Todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente, sendo o DRX, FE-SEM e AFM feitos no grupo “Chimie du Solide et Matériaux” e UV-vis no grupo “Verres et Ceramiques” (colaboração com Dr. R. Lebullenger) ambos pertencentes ao “Institut des Sciences Chimiques de Rennes”, Universidade de Rennes 1, Rennes, França.

4.2.3. Testes fotocatalíticos

A eficiência fotocatalítica dos filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ foi investigada pela fotodegradação de corante Remazol Amarelo Ouro RNL (Figura 4.1) em solução aquosa.

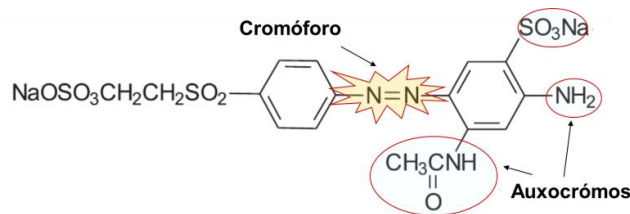


Figura 4.1. Estrutura molecular do corante remazol amarelo ouro RNL (Adaptado de ^[167])

Para preparar as soluções foram utilizados o corante remazol proveniente da Dystar, sem qualquer purificação, e água destilada simples. A concentração padrão para os testes fotocatalíticos foi de 10 mg L^{-1} . Todos os testes foram realizados utilizando um fotoreator caseiro com dimensão de $10 \times 10 \times 50 \text{ cm}^3$ contendo duas lâmpadas UV BiacTM (Light General Electric, 9W, com comprimento de onda de emissão máxima de 254 nm). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, com uma temperatura no interior do reator de $\sim 40^\circ\text{C}$.

Os filmes finos foram submergidos no recipiente de vidro contendo a solução de corante e, em seguida, irradiados durante 180 min. A descoloração e degradação de soluções de corante foram monitorados espectrofotometricamente. O progresso da descoloração fotocatalítica das soluções foi monitorada através da medida da absorbância a 410 nm, que é o comprimento de onda que corresponde ao máximo de absorção do remazol na região do visível, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo diazenodiila ($-\text{N}=\text{N}-$) na molécula de corante, o que caracteriza sua cor. Além disso, a degradação do corante foi monitorada seguindo a evolução da banda de absorção em $\lambda = 240 \text{ nm}$, correspondente aos grupos auxocromos da molécula. Ambos os processos foram analisados após 180 minutos de exposição à radiação UVC. A partir das intensidades dessas bandas de absorção, as concentrações finais de corante (após fotocatalise) foram calculadas por meio da curva de calibração obtida a partir das intensidades das bandas de absorção medidas para diferentes concentrações conhecidas do corante. Testes de fotólise dos corantes (na ausência do fotocatalisador) foram também realizadas durante o mesmo período de exposição à radiação. O percentagem da fotólise após

180 min de ensaio foi de cerca de 4%, sendo descontados nos cálculos das percentagens de descoloração e degradação nos testes fotocatalíticos posteriores.

A percentagem (%) de descoloração e degradação do corante (eficiência fotocatalítica) foi calculada de acordo com a seguinte relação:

$$Eficiência(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Em que C_0 e C_f indicam a concentração de remazol em $t = 0$ (10 mg.L^{-1}) e $t = 180$ min, respectivamente.

4.3. Resultados

4.3.1. Características estruturais e morfológicas dos filmes finos de SST

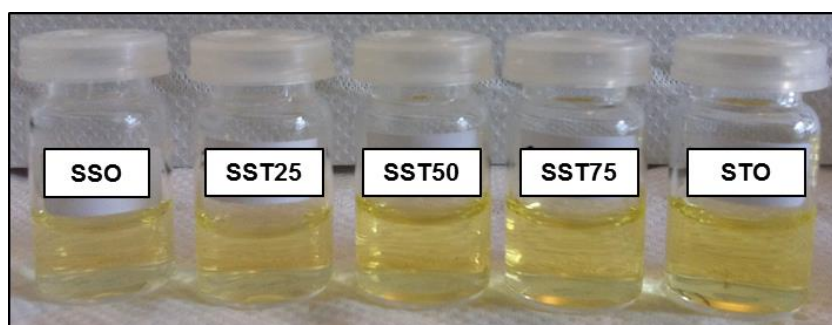
As características estruturais e microestruturais dos filmes foram apresentadas no Capítulo III. Os Resultados obtidos por DRX mostraram que os filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ depositados em sílica amorfa, safira-R e LAO pelo método de PLD e CSD são, respectivamente, policristalinos com crescimento aleatório, policristalinos com orientação preferencial no plano ($h00$) – texturizados – (por PLD) e epitaxiais no plano ($h00$).

Os estudos por FE-SEM mostraram que as microestruturas destes filmes são porosas quando obtidos pelo método CSD e mais densas quando depositados por PLD. A morfologia é fortemente influenciada pelo tipo de substrato utilizado para deposição bem como pela composição da solução sólida. Além disso, a rugosidade dos filmes também sofreu forte influência destes parâmetros, sendo os filmes obtidos por PLD e com maior quantidade de Ti^{4+} menos rugosos que os filmes preparados por CSD e mais ricos em Sn^{4+} .

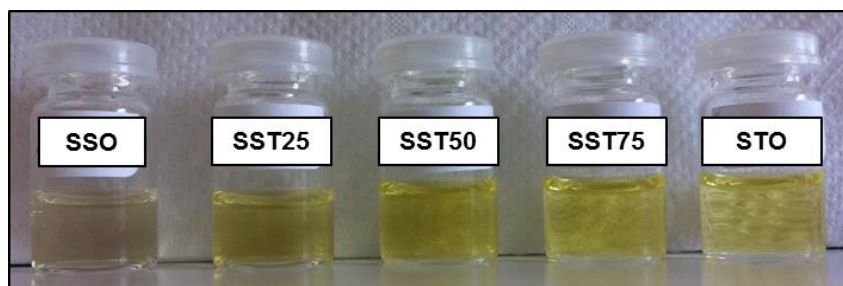
4.3.2. Eficiência fotocatalítica dos filmes finos de SST

4.3.2.1. Influência da composição dos filmes

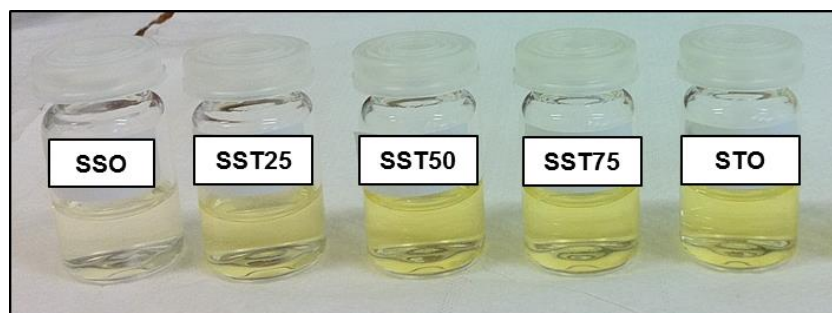
A eficiência fotocatalítica dos filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ foi avaliada frente à fotodegradação do corante remazol amarelo ouro em solução (Figura 4.2) e quantificada a partir do espectro de absorção da solução deste corante (Figura 4.3).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2. Soluções de remazol após testes fotocatalíticos com filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (SST) em (a) LAO e (b) sílica obtidos por PLD; (c) em sílica obtido por CSD

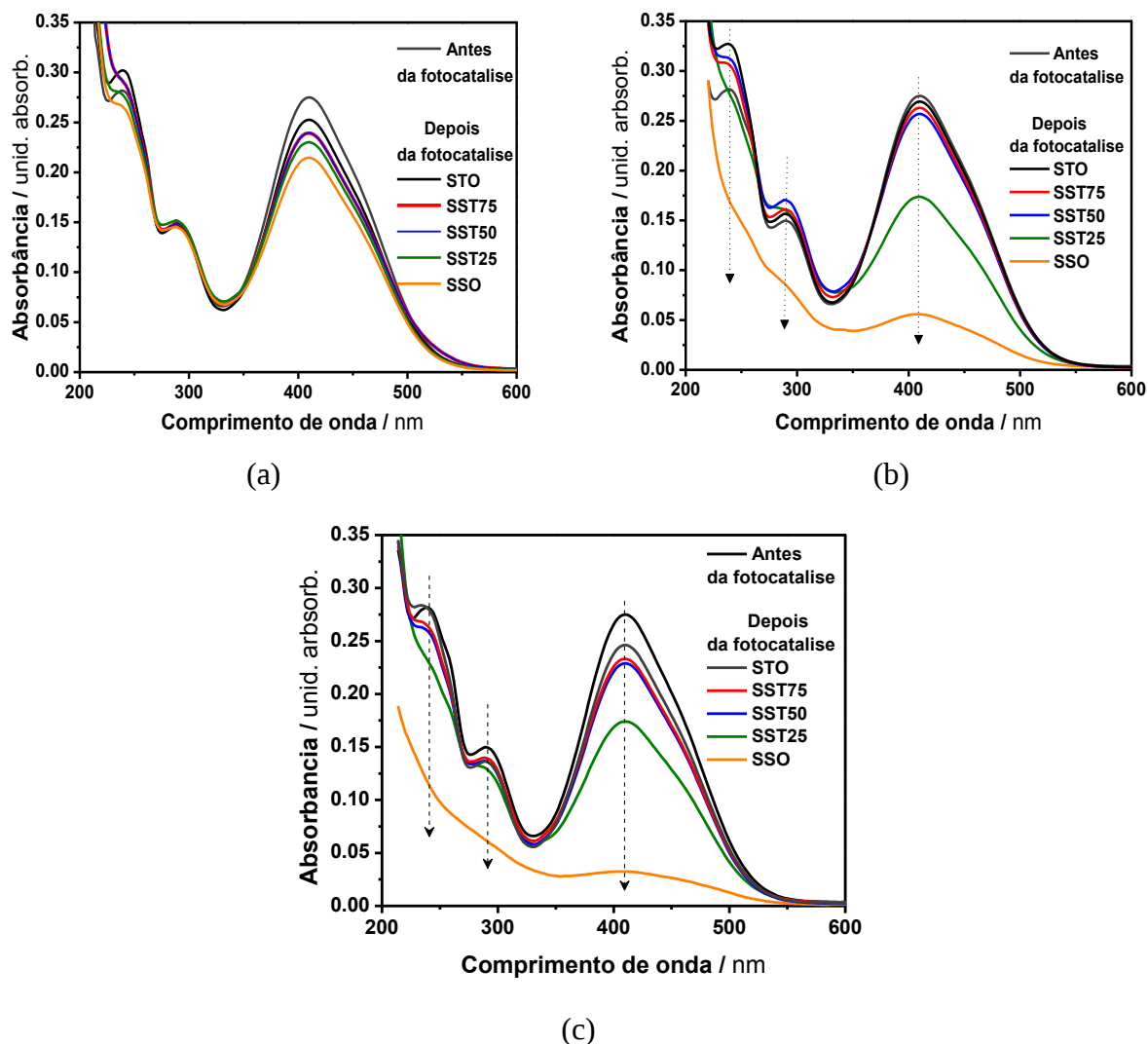


Figura 4.3. Espectros de absorção UV-vis da solução do corante remazol após fotocatalise usando os filmes de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ depositados em substratos de (a) LAO e (b) sílica por PLD; e (c) depositados em sílica por CSD. Legenda: As setas em torno de 240 e 290nm indicam o sentido da degradação do corante, enquanto que a outra em 410 nm indica o sentido do aumento da descoloração do corante

Como pode ser observado, em todos os sistemas, a descoloração e a degradação da solução aquosa de remazol na presença dos filmes de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ depositados em LAO e sílica, aumentam gradativamente com o aumento na quantidade de Sn^{4+} na composição dos filmes finos. Os resultados quantitativos (Figura 4.4) indicam uma eficiência de aproximadamente 40 % de degradação e 75 % de descoloração do corante quando o filme fino de SrSnO_3 depositado em sílica pelo método PLD é utilizado no processo, chegando a aproximadamente 55 e 90 % para os filmes obtidos por CSD, também em sílica, levando a solução praticamente incolor ao final do teste fotocatalítico.

Todos estes resultados sugerem que os filmes finos baseados em SrSnO_3 são bastante eficientes na fotodegradação do corante remazol, sendo um material bastante promissor no processo fotocatalítico. Esta eficiência também foi comprovada por Junploy et al ^[45] que observaram uma boa eficiência fotocatalítica de partículas de SrSnO_3 na fotodegradação do corante azul de metileno, mostrando uma eficiência na descoloração do corante de 85 % em 320 min de exposição à luz UV.

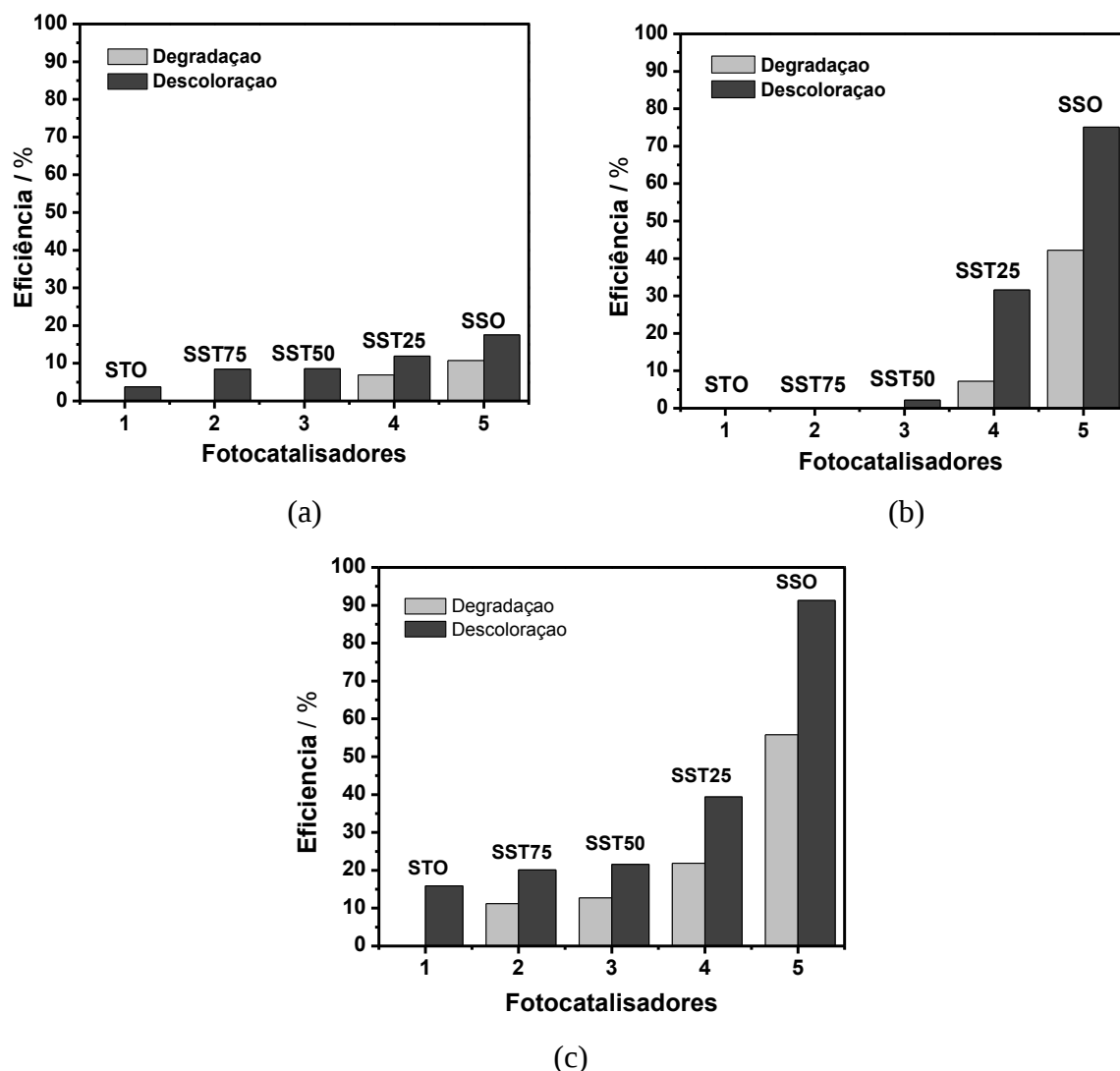


Figura 4.4. Eficiência fotocatalítica dos filmes de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ depositados em substratos de (a) LAO e (b) sílica por PLD; e (c) depositados em sílica por CSD.

Uma das razões para a melhor eficiência fotocatalítica do SrSnO_3 pode ser a sua estrutura cristalina a qual possui octaedros SnO_6 distorcidos. Estas distorções presentes na

estrutura podem desempenhar um papel importante na degradação da solução do corante em questão. Tal comportamento foi sugerido por Arbuj et al.^[7] para titanatos de Ca, Sr e Ba na degradação de azul de metileno e por Zhang et al.^[10,11] para estannatos destes mesmos cátions na fotodecomposição de H₂O e evolução de H₂ e O₂. Além disso, Arbuj et al.^[7] estudaram a eficiência fotocatalítica de titanatos de cálcio, estrôncio e bário e correlacionaram a atividade fotocatalítica destes materiais a suas estruturas cristalinas. Eles reportaram que a estrutura cristalina do SrTiO₃, por ser cúbica, desfavorece a mobilidade dos portadores de cargas e assim tem baixa eficiência fotocatalítica. Este fator também pode ser aplicado para estannatos de bário e estrôncio (BaSnO₃ e SrSnO₃) como demonstrado por Yuan et al.^[170]. Segundo os autores, o aumento da eletronegatividade do Sr²⁺ e a menor distância da ligação Sr-O resultante da distorção octaédrica em SrSnO₃ com relação ao BaSnO₃ facilita o transporte dos portadores de cargas, sobretudo os elétrons fotoinduzidos. Estes elétrons podem reagir com o O₂ adsorvido na superfície do óxido, reduzindo-o a um radical aniônico superóxido, *O₂⁻, ou até mesmo outros radicais como o HOO* ou *OH, o que pode favorecer a oxidação e a posterior degradação do corante em água^[171].

Silva et al.^[13] estudaram as propriedades fotocatalíticas do SrTiO₃ obtido pelo método hidrotermal em micro-ondas e propuseram um mecanismo pelo qual o corante orgânico pode ser degradado pelas amostras obtidas. Segundo os autores, dois efeitos estão associados à atividade fotocatalítica do SrTiO₃: o primeiro efeito é intrínseco aos materiais do tipo perovskita e é derivado do bulk constituído de octaedros distorcidos [TiO₆] assimétricos os quais permitem a formação de grupos de octaedros excitados [TiO₆]_d^{*} favorecendo a criação de níveis intermediários dentro do *band gap*; o outro efeito está associado à superfície e defeitos de interface de clusters complexos [TiO₅.V_O^z] que produzem defeitos extrínsecos diminuindo o *band gap* e favorecendo a atividade fotocatalítica. Segundo os autores, a presença destes clusters favorecem ainda mais a formação de radicais hidróperóxido (*OOH) e hidróxido (*OH), pela captura de elétrons/buracos, aumentando a eficiência fotocatalítica dos materiais.

No presente caso, a alta eficiência do SrSnO₃ pode estar relacionada a estes fatores, uma vez que a rede desta perovskita é constituída de octaedros distorcidos, [SnO₆]. A formação de clusters complexos do tipo [SnO₅.V_O^z] (onde V_O^z = V_O^x, V_O[•] ou V_O^{••}) é também favorecida e, com a formação de pares elétrons/buracos (e⁻/h⁺) pela excitação com UV e

assim a criação de radicais hidroperóxido e hidróxido, induzindo a fotodegradação do corante. A rede distorcida do SrSnO_3 pode levar a uma melhor redistribuição de cargas em comparação ao SrTiO_3 que apresenta uma rede bastante simétrica.

Uma possível razão pela qual a menor eficiência fotocatalítica é observada para o SrTiO_3 e nas amostras mais ricas em Ti pode ser devido à presença de uma maior quantidade de defeitos intrínsecos formados pela redução do Ti^{4+} (d^0) em Ti^{3+} (d^1) e/ou Ti^{2+} (d^2) cujos níveis são localizados dentro do *band gap*, o que diminui ainda mais o *gap* de energia entre os portadores de cargas e consequentemente favorece o efeito de recombinação de pares elétrons/buracos, inibindo assim o poder fotocatalítico destas amostras. Este mesmo comportamento foi observado por Chen et al ^[172] em amostras de filmes finos TiO_2 depositados em alumina. Os autores confirmaram, por análises de XPS, a presença dos cátions Ti^{3+} e Ti^{2+} , que podem agir como defeitos ou impurezas, promovendo uma maior frequência de recombinações significativas de pares elétrons/buracos fotogerados, resultando na redução da atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 . Outro ponto importante é a superfície exposta no filme. Fu et al ^[169] mostraram, através de cálculos teóricos baseados em DFT, que o SrTiO_3 contém dois tipos de superfícies terminais, SrO e TiO_2 , sendo a composta por SrO a menos favorável para o processo fotocatalítico, o que também pode explicar a baixa eficiência observada para os filmes com maior teor de Ti neste trabalho.

Outro ponto importante a ser avaliado é o *band gap* dos materiais. Os espectros de UV-vis dos filmes de SST (Figura 4.5) mostram claramente um deslocamento da curva espectral para uma região de maior energia, aumentando o valor de *band gap* com o aumento da quantidade de Sn^{4+} na solução sólida. Esse resultado indica que existe uma variação da estrutura eletrônica com a mudança na quantidade de cátions Sn^{4+} e Ti^{4+} na solução sólida de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Este comportamento pode ser atribuído ao menor caráter iônico da ligação $\text{Sn}^{4+}-\text{O}^{2-}$ em comparação com $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$. O aumento do valor do *band gap* de acordo com a covalência da ligação B-O em perovskitas também foi observado em pós de $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ em que os valores de *gap* aumentam com o aumento do teor de Zr na solução sólida ^[44]. Alguns autores associam a diminuição do raio iônico dos cátions que ocupam o sítio A destes compostos, com os valores de *band gap*, em outras perovskitas do tipo ABO_3 , como titanatos ^[7,173] e estannatos ^[11,127,170,171].

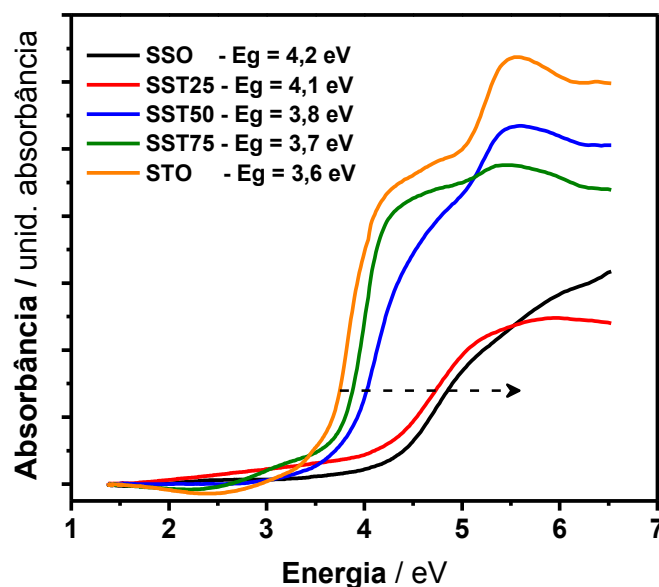


Figura 4.5. Espectros de absorvância UV-vis e valores de *band gap* dos filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ depositados em sílica, obtidos por CSD.

Diferenças no caráter iônico das ligações A-O e B-O podem provocar mudanças na estrutura tridimensional destas perovskitas, levando a possíveis inclinações e distorções dos octaedros BO_6 e, assim, afetando os ângulos de ligações O-B-O dentro dos octaedros e B-O-B fora deles. Em consequência, uma variação na estruturas de bandas é observada. Este fenômeno foi demonstrado por Zhang et al.^[11] em pós de CaSnO_3 , SrSnO_3 e BaSnO_3 e por Borse et al.^[174] em $\text{Ba}(\text{M}_{0,50}\text{Sn}_{0,50})\text{O}_3$, (onde $M = \text{Ti, V, Cr, Zr, Pb e Ce}$). De acordo com Borse et al.^[174], a adição de, por exemplo, Ti na estrutura de $\text{Ba}(\text{M}_{0,50}\text{Sn}_{0,50})\text{O}_3$, leva a uma diminuição no valor do *band gap*. Segundo os autores, este comportamento é devido aos orbitais $3d$ do Ti que contribuem principalmente para a parte inferior da banda de condução do $\text{Ba}(\text{M}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})\text{O}_3$, estreitando, assim, o *band gap* em relação ao valor obtido experimentalmente para o BaSnO_3 (BSO) que é de 3,4 eV.

O alto valor de *band gap* direto do SrSnO_3 (4,06 eV)^[11] em comparação ao SrTiO_3 (3,2 eV)^[168] pode influenciar na eficiência fotocatalítica destes óxidos, de modo que o maior *band gap* do SrSnO_3 fornece um potencial redox superior, e diminuição de possíveis efeitos de recombinação de pares elétrons/buracos fotogerados^[11], como é mostrado na figura 4.6.

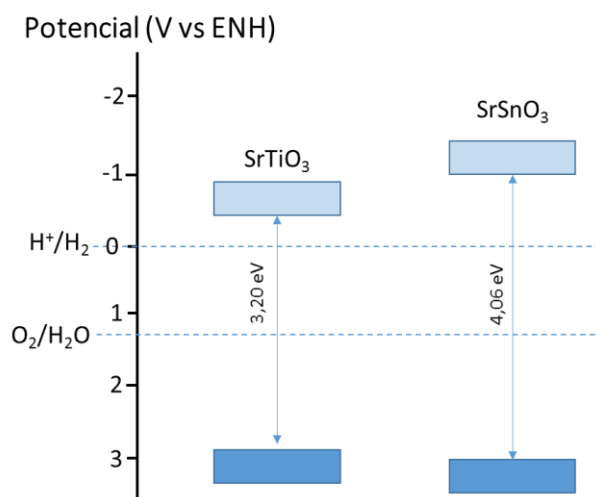


Figura 4.6. Relação entre a estrutura de banda de SrTiO_3 e SrSnO_3 e os potenciais redox para a quebra de água (adaptado de ^[11] e ^[168]).

A maior eficiência na degradação e descoloração da solução de remazol foi observada para filmes depositados em sílica por CSD, em comparação com os filmes preparados por PLD. Este comportamento pode estar relacionado com a superfície porosa dos filmes obtidos por CSD (ver capítulo III). Tal característica aumenta a área superficial disponível para reação.

4.3.2.2. Influência do tipo de crescimento dos filmes

Para melhor avaliar a influência do tipo de crescimento, foram avaliados filmes de SrSnO_3 crescidos em diferentes substratos. Os filmes finos de SrSnO_3 apresentam um crescimento epitaxial do plano ($h00$) quando depositados em substrato monocristalino de LAO e policristalinos com uma orientação preferencial ($h00$), em particular para os filmes obtidos por PLD (filmes texturizados) quando depositados sobre substratos monocristalinos de Safira-R. Os filmes depositados em sílica exibiram, como esperado, característica policristalina com crescimento aleatório (Figura 4.7). Estas diferenças na orientação do crescimento cristalino dos filmes de SrSnO_3 induzidas pelo tipo de substrato levam também a diferenças morfológicas como observadas nas imagens FE-SEM (ver capítulo III) e a diferenças nas propriedades fotocatalíticas que serão discutidas a seguir.

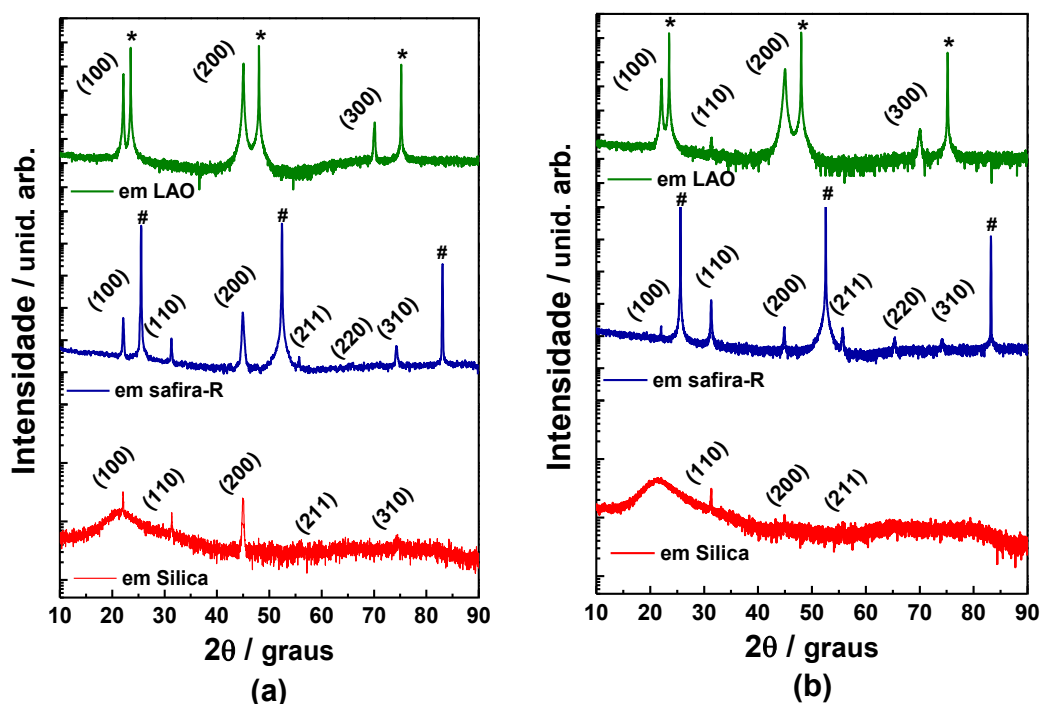


Figura 4.7. DRX dos filmes finos de SrSnO_3 depositados em LAO, safira-R e sílica pelos métodos PLD (a) e CSD (b). Legenda: os picos marcados em * e # são correspondentes aos substratos de LAO e safira-R, respectivamente.

As faces expostas na superfície cristalina dos materiais são diferentes quando eles apresentam crescimentos epitaxial, texturizado e policristalino, sendo que o crescimento policristalino apresenta maior número de faces expostas enquanto que o crescimento epitaxial um menor número de exposição destas faces (Figura 4.7). Por outro lado, nem todas as faces são reativas no processo de reação fotocatalítica heterogênea, sendo que este comportamento foi demonstrado para o TiO_2 [175,176]. Diebold [175] demonstrou que a face do rutilo constituída pelo plano (110) é a mais reativa. Ohno et al. [176] avaliaram o efeito do tipo de face {110} e {011} em partículas de TiO_2 rutilo e {001} e {011} do tipo anatase sobre a atividade fotocatalítica destes óxidos, tendo demonstrado a maior reatividade da face {110} do TiO_2 rutilo. Outros estudos também reforçam a ideia de que a exposição seletiva de faces específicas nas partículas de TiO_2 do tipo anatase pode aumentar sua fotoatividade [177].

As figuras 4.8a-b, 4.9a-b e 4.10a-b mostram as soluções de remazol após tratamento fotocatalítico com os filmes finos de SrSnO_3 depositados em substratos de LAO, safira-R e sílica amorfa, os espectros UV-vis das soluções e a quantificação dos testes fotocatalíticos, respectivamente.

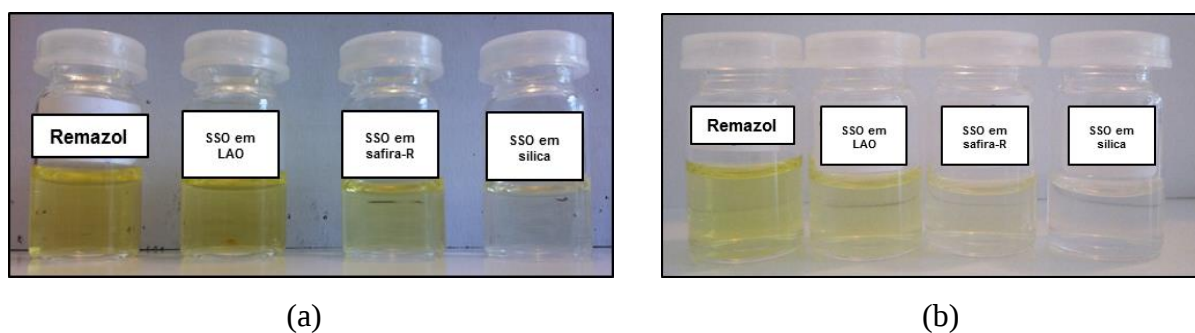


Figura 4.8. Soluções de remazol após testes fotocatalíticos com filmes finos de SrSnO_3 (SSO) em LAO, safira-R e sílica obtidos por (a) PLD e (b) CSD.

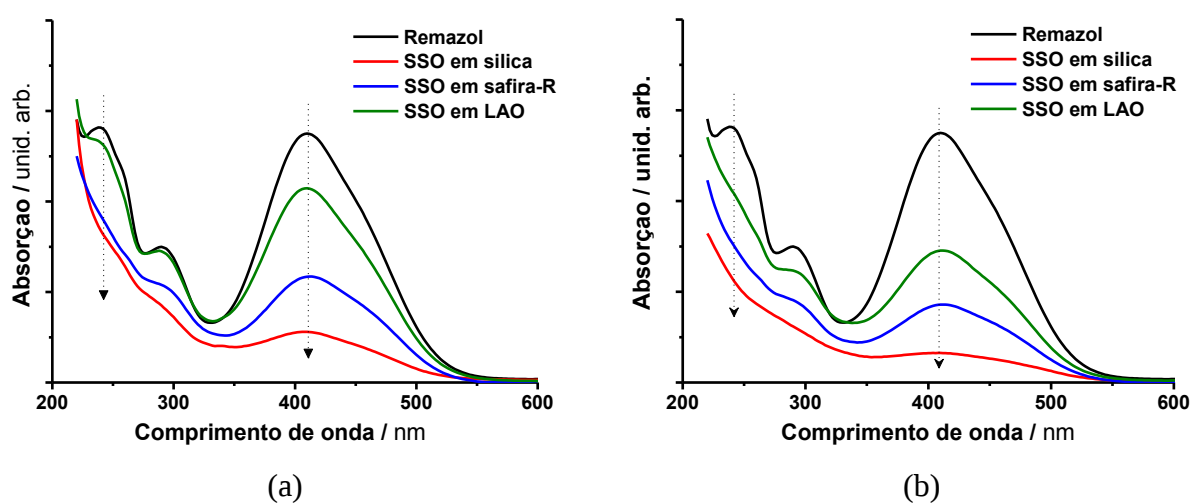


Figura 4.9. Espectros de absorção UV-vis da solução do corante remazol após fotocatalise usando os filmes de SrSnO_3 preparados por (a) PLD e (b) CSD em diferentes substratos.

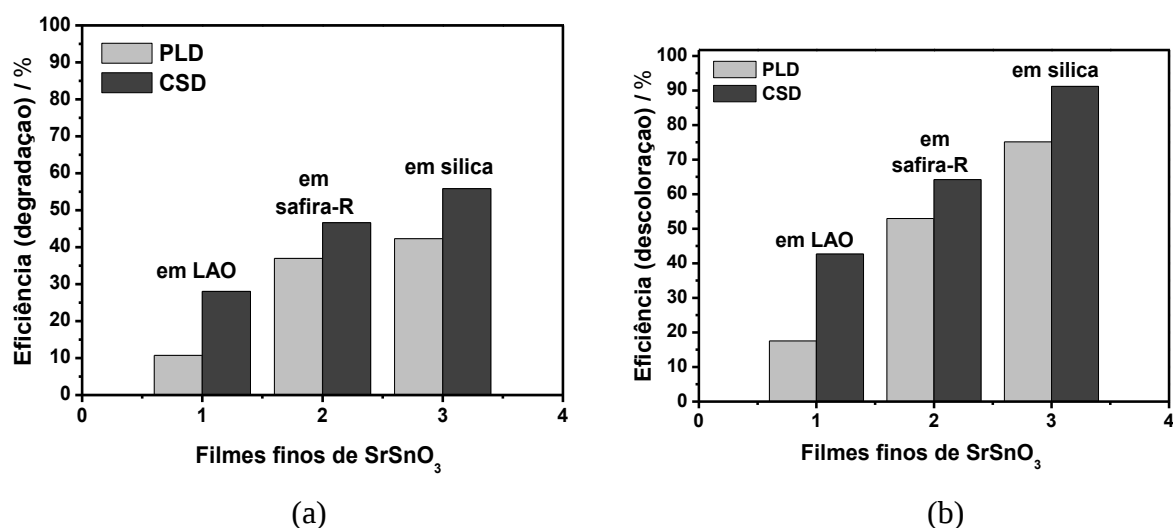


Figura 4.10. Eficiência fotocatalítica dos filmes de SrSnO_3 preparados por PLD e CSD em diferentes substratos.

As imagens das soluções após testes fotocatalíticos indicam, claramente, a mudança na coloração das soluções, em função do grau de orientação dos filmes finos. Uma maior eficiência é conseguida com os filmes de SrSnO_3 em sílica, sendo o obtido pelo método CSD que apresenta maior eficiência, com cerca de 55 % de degradação e 90 % de descoloração da solução de remazol (Figura 4.10a-b). Enquanto que a mais baixa eficiência é observado nos filmes depositados em LAO, sendo que o filme preparado por PLD apresenta a mais baixa eficiência com cerca de 10 % de degradação e 15 % de descoloração da solução do corante (Figura 4.10a).

Os resultados mostram claramente que à medida que o filme de SrSnO_3 passa de epitaxial para policristalino, a eficiência fotocatalítica aumenta. Para os filmes epitaxiais crescidos em LAO, a face $\{h00\}$ terminal exposta na superfície parece ser a de menor energia, tendo menor reatividade na fotodegradação do remazol. Isto ocorre tanto para os filmes obtidos por CSD quanto PLD. Contrariamente aos filmes de SrSnO_3 depositados em LAO, os crescidos em safira-R (que apresentam crescimento policristalino com uma orientação preferencial $(h00)$, em particular para os filmes obtidos por PLD -filmes texturizados) possuem uma eficiência fotocatalítica mais pronunciada, podendo estar relacionada às faces expostas na superfície do filme, como pode ser visto pelos difratogramas de raios-X. Nestes filmes além das faces compostas em sua maioria por $\{h00\}$, outras faces podem ser observadas, tais como $\{110\}$ e $\{310\}$. A presença de mais faces na superfície do filme, aumenta a probabilidade da existência de mais sítios ativos o que deve levar a um eficiência fotocatalítica superior. Para os filmes depositados em sílica, o caráter policristalino sem orientação preferencial favorece ainda mais a fotocatalise. Além de ter várias faces expostas, não se pode excluir o fato que os filmes policristalinos com crescimento aleatório apresentam provavelmente mais defeitos que os filmes epitaxiais ou texturizados, o que também é favorável para a fotocatalise. Como pode ser observado, o filme de SrSnO_3 em sílica preparado por CSD apresenta uma maior eficiência fotocatalítica que o filme obtido por PLD, o que pode estar relacionado a uma microestrutura mais porosa.

Outro fator importante que pode estar influenciando as propriedades dos filmes de SrSnO_3 é o grau de ordem e desordem estrutural a curto, médio e longo alcance induzidos pelo tipo de substrato e consequentemente pelo tipo de crescimento do filme. Os valores de *band gap* foram obtidos a partir do espectro de UV-vis para os filmes de SrSnO_3 depositados em LAO, safira-R e sílica obtidos pelo método CSD (Figura 4.11).

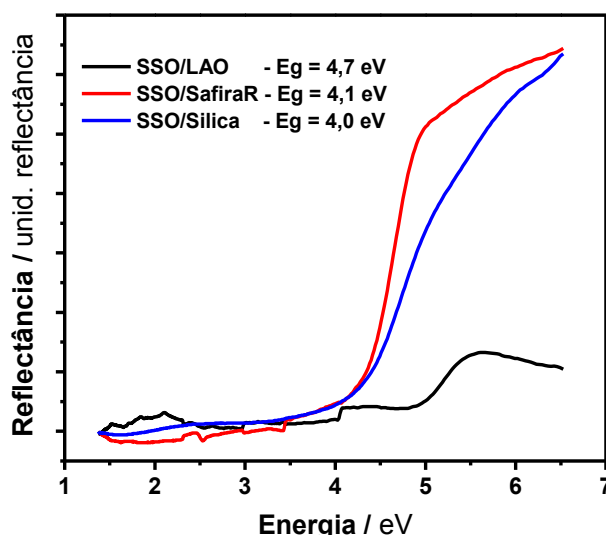


Figura 4.11. Espectros de absorvância UV-vis e valores de *band gap* dos filmes finos de SrSnO_3 depositados em LAO, safira-R e sílica obtidos por CSD.

De acordo com esses espectros, um maior valor de *band gap* é observado para o filme depositado em LAO (4,6 eV), seguido do filme depositado em safira-R (4,1 eV) e do preparado em sílica (4,0 eV). O maior valor de *band gap* observado para o filme em LAO pode estar relacionado ao caráter epitaxial do filme, que reduz as inclinações entre os octaedros. Por sua vez, o menor *band gap* do filme depositado em sílica favorece a excitação de um maior número de elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando mais pares (e^-/h^+) e promovendo a formação de radicais livres na superfície dos filmes e favorecendo ainda mais a reação de fotodegradação do remazol.

Após os testes fotocatalíticos, análises morfológicas da superfície dos filmes em LAO (Figura 4.12), safira-R (Figura 4.13) e sílica (Figura 4.14) preparados por PLD foram realizadas. Como pode ser observado, as morfologias dos filmes em LAO e safira-R não apresentaram mudanças significativas após os testes fotocatalíticos, diferentemente do filme depositado em sílica o qual apresentou uma maior eficiência fotocatalítica na degradação do corante. Após o teste fotocatalítico usando o filme de SrSnO_3 depositado em sílica, a presença de uma substância na superfície deste filme é observada. Tal comportamento indica que a adsorção do corante na superfície do filme ocorre, de modo que, além do mecanismo indireto (degradação do corante por radicais formados a partir da água e do oxigênio), o mecanismo direto também parece estar presente. Esse pode ser um dos motivos para a maior eficiência do filme policristalino de SrSnO_3 em sílica.

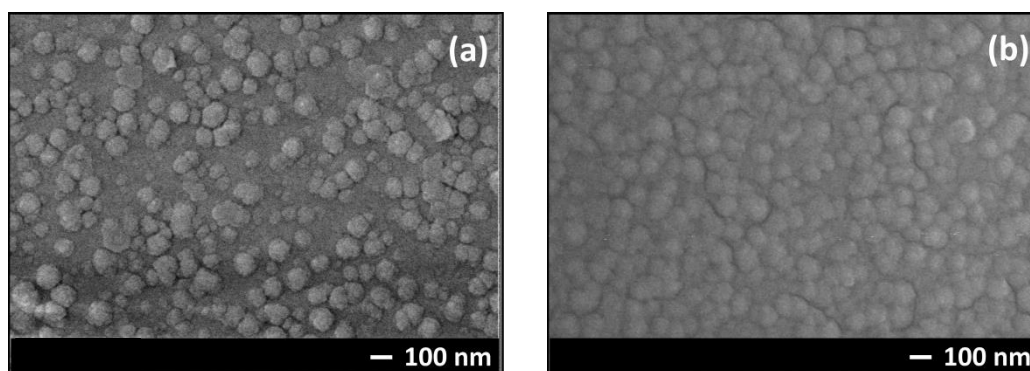


Figura 4.12. Imagens FE-SEM do filme de SrSnO_3 em LAO por PLD (a) antes e (b) depois da fotocatalise.

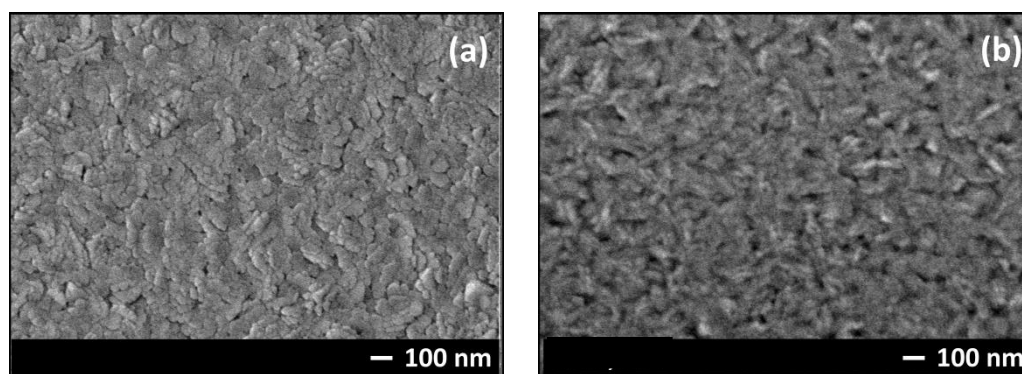


Figura 4.13. Imagens FE-SEM do filme de SrSnO_3 em safira-R por PLD (a) antes e (b) depois da fotocatalise.

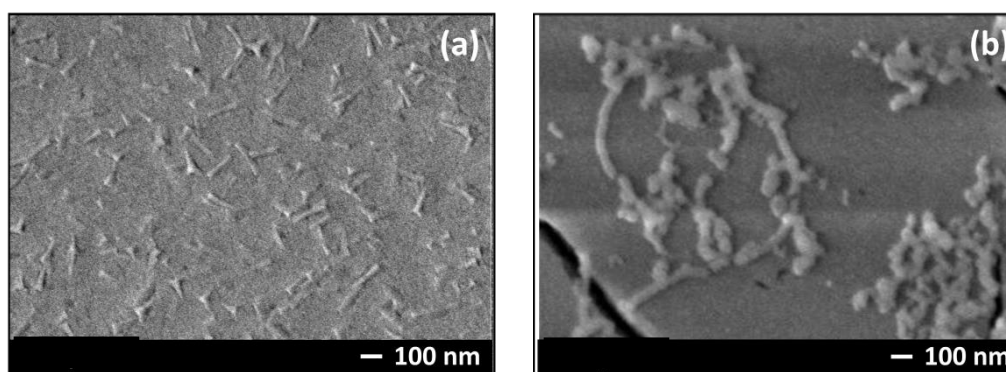


Figura 4.14. Imagens FE-SEM do filme de SrSnO_3 em sílica por PLD (a) antes e (b) depois da fotocatalise.

4.3.3. Reutilização do fotocatalisador

Uma das principais vantagens da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de reuso do catalisador. Neste caso, a utilização de um filme fino como fotocatalisador na fotodegradação de corante remazol em água traz uma vantagem adicional, uma vez que o mesmo pode ser facilmente reutilizado, sendo removido da solução após teste fotocatalítico e repetidamente usado em uma outra solução, ao contrário de um fotocatalisador na forma de pó, que necessita de processos de filtração para ser removido da solução tratada. Dessa maneira, foram realizados testes de reutilização de um filme de SrSnO_3 depositado por PLD em sílica na fotodegradação da solução de remazol. Depois de cada ensaio, a eficiência fotocatalítica do filme fino de SrSnO_3 foi medida como anteriormente, sendo calculadas as percentagens de degradação e de descoloração da solução do corante. Após o quinto ensaio, diferentes tratamentos térmicos do filme também foram experimentados antes de cada novo teste com intuito de regenerar o fotocatalisador.

As figuras 4.15 e 4.16 mostram as soluções após os vários testes fotocatalíticos e a evolução da banda de absorção do espectro UV-vis da solução de remazol.



Figura 4.15. Soluções de remazol após vários testes fotocatalíticos com um filme fino de SrSnO_3 (SSO) obtido em sílica por PLD

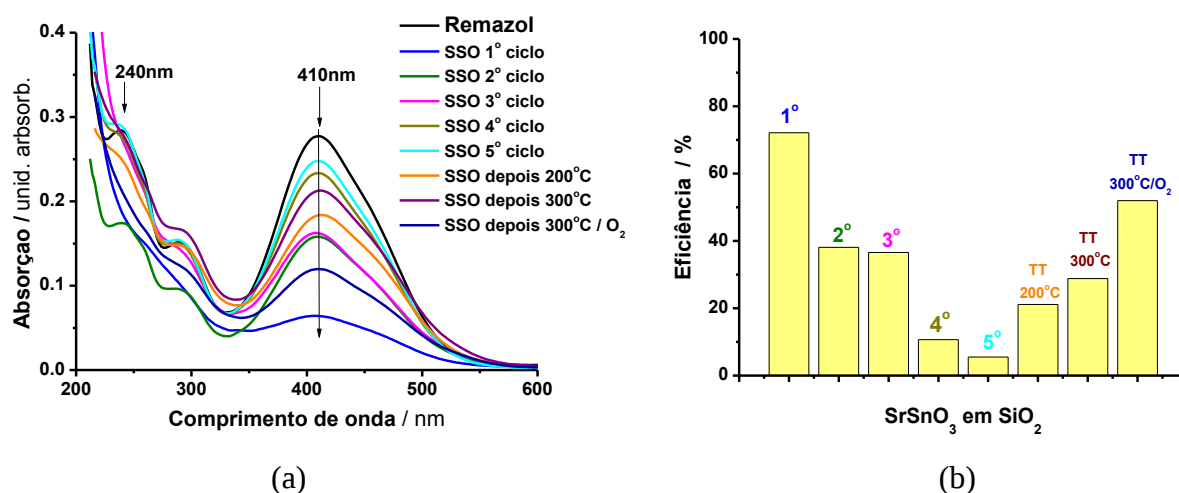


Figura 4.16. (a) Espectro UV-vis das soluções de remazol após testes fotocatalíticos utilizando um filme de SSO obtido em sílica e (b) eficiência fotocatalítica do filme de SSO após os vários testes fotocatalíticos. Legenda: TT tratamento térmico.

Os resultados mostram que, após o primeiro ciclo de 180 min ocorre uma perda na eficiência fotocatalítica do filme fino de SrSnO₃. Esta perda na eficiência é observada gradativamente até o 5º (quinto) ciclo de teste. Este efeito de diminuição da eficiência também foi observado em outros trabalhos utilizando TiO₂ [172,178] bem como SrTiO₃/CeO₂ como fotocatalisadores [47].

Segundo Song et al [47] a desativação observada no catalisador a base de SrTiO₃/CeO₂ foi devido, até um certo grau, pelo menos, pela deposição de hidróxidos na superfície do fotocatalisador, que bloqueiam os sítios ativos.

No presente caso, a diminuição da eficiência fotocatalítica do filme observada após cada ciclo, pode ser devido à inativação de alguns sítios provocados possivelmente pela adsorção de moléculas subprodutos da degradação do remazol, e assim envenenando a superfície do catalisador. Esse resultado indica ser necessária a regeneração do catalisador. A presença de tais subprodutos foi observada logo após o 1º teste fotocatalítico, como mostraram as imagens FE-SEM (Figura 4.14b) e confirmadas pelas imagens de AFM (Figuras 4.17a-b)

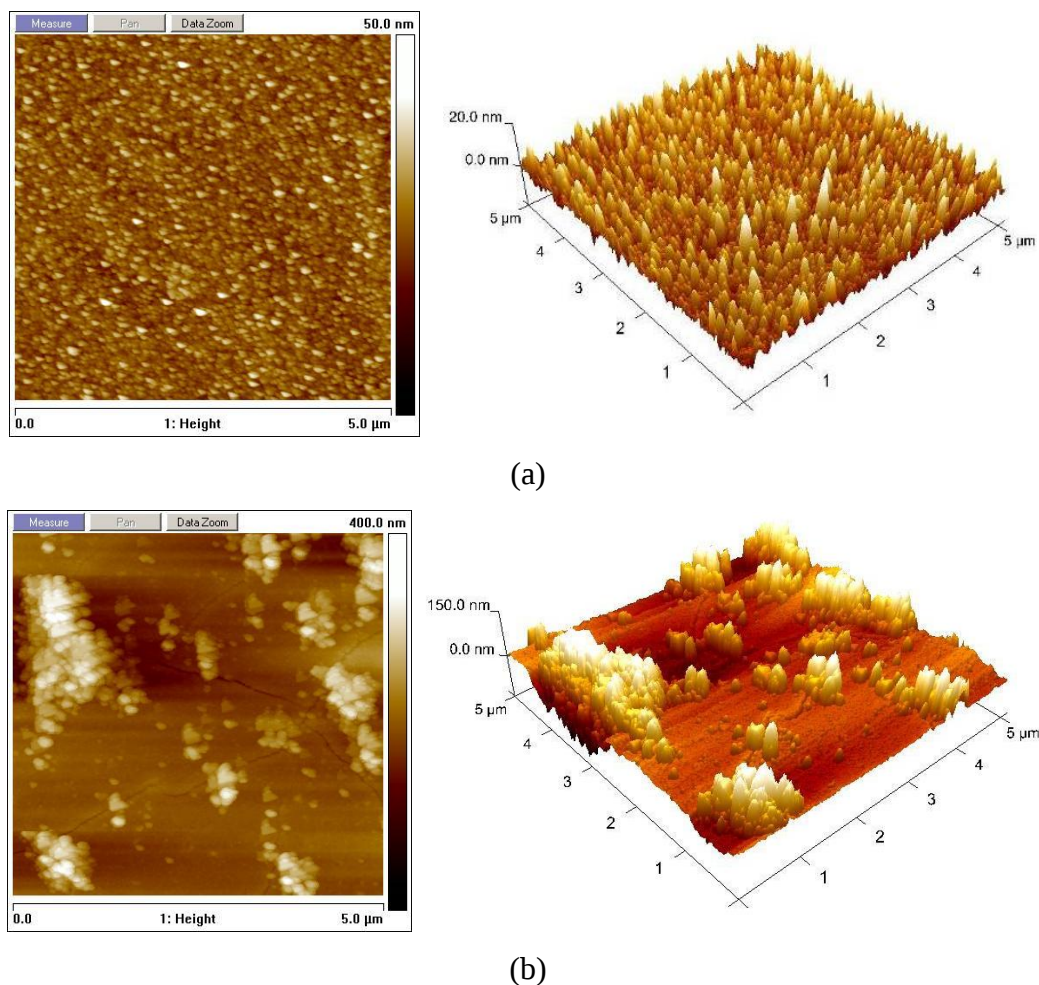


Figura 4.17. Imagens de AFM do filme fino de SrSnO_3 em sílica por PLD antes (a) e depois (b) de ser submetido ao 1º teste fotocatalítico do corante remazol.

Como é possível notar, a superfície do filme antes do processo fotocatalítico tem uma aparência uniforme e homogênea, com morfologia granular nanoestruturada, além de apresentar uma superfície de rugosidade (R_{RMS}) de 4 nm. Após o 1º ciclo fotocatalítico da solução do corante remazol, a superfície do filme fino se torna mais áspera devido à adsorção de substâncias na superfície, subprodutos da degradação do corante. Como resultado, a rugosidade R_{RMS} da superfície do filme aumenta de 4 nm para 27 nm. Esta observação sugere que as moléculas de remazol após fotocatalise são degradadas e seus subprodutos são adsorvidos na superfície do filme de SrSnO_3 . Outra possibilidade é a adsorção das moléculas de corante na superfície do fotocatalisador, levando a um mecanismo direto. Este efeito conduz a um bloqueio da superfície do filme pelas moléculas adsorvidas na superfície do filme e, em ensaios fotocatalíticos posteriores, pode interferir na penetração da radiação e sua absorção pelo fotocatalisador, o que consequentemente induz uma perda na eficiência

fotocatalítica. A mudança no aspecto morfológico de filmes também foi demonstrado através análise de AFM por Chen ^[172] em filmes finos fotocatalisadores a base de TiO_2 após vários ciclos fotocatalíticos na degradação de benzamida.

Estes resultados mostram a necessidade de regeneração do fotocatalisador. Para isso, foram realizados diferentes tratamentos térmicos do filme fino de SrSnO_3 após o quinto teste fotocatalítico sucessivo e em cada novo teste realizado. Os tratamentos térmicos foram escolhidos com base no ponto de fusão e decomposição do corante remazol ^[179] e foram realizados da seguinte forma:

1º tratamento térmico: 200 °C em ar por 2 h (realizado antes do 6º teste)

2º tratamento térmico: 300 °C em ar por 2 h (realizado antes do 7º teste)

3º tratamento térmico: 300 °C em O_2 por 2h (realizado antes do 8º teste)

Após tratamento térmico do filme de SrSnO_3 é possível notar uma melhora significativa na eficiência fotocatalítica do filme, sendo o melhor resultado obtido para um tratamento a 300 °C sob O_2 (Figuras 4.15 e 4.16).

Após tratamento, a superfície do filme tende a se tornar mais limpa (Figura 4.18), o que favorece a penetração da luz e ativação dos sítios para posterior degradação do corante.

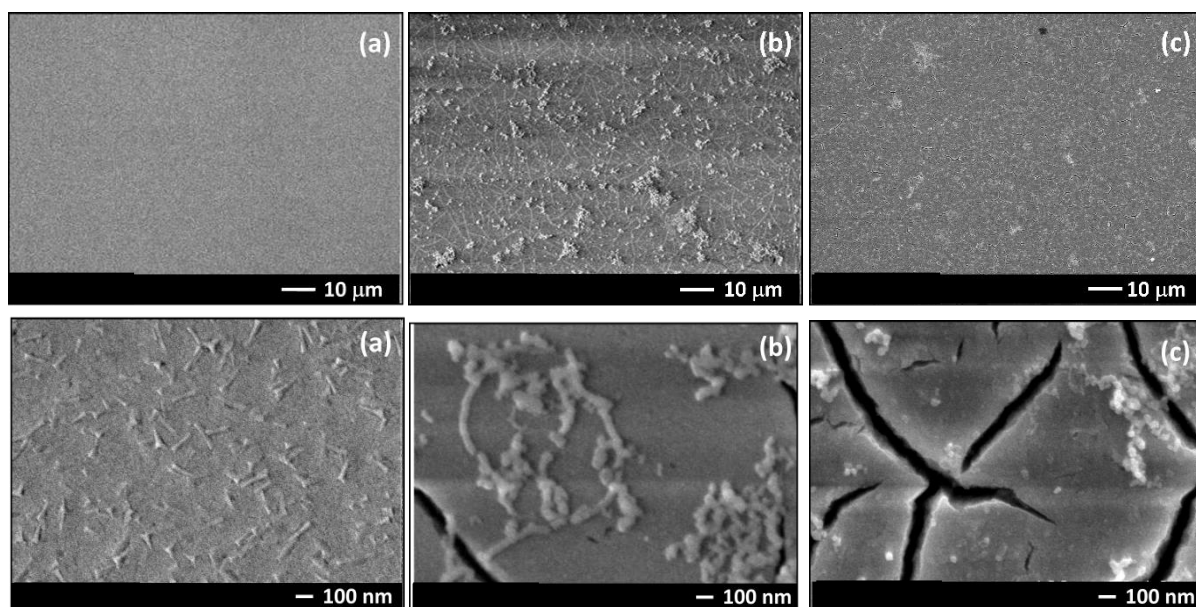


Figura 4.18. Imagens FE-SEM de menor (1.000x) e maior aumento (50.000x) da superfície do filme de SrSnO_3 em sílica (a) antes e (b) depois da fotocatalise e (c) após tratamento térmico a 300 °C / 2h em O_2 .

Estes resultados mostram claramente a capacidade do filme de SrSnO_3 ser reutilizado em testes cíclicos na fotodegradação de remazol. Assim, a utilização de filmes finos a base de SrSnO_3 na verdade pode substituir o uso de pó do mesmo material, devido à problemas associados a filtração, manuseio do pó e não recupera 100 % do fotocatalisador.

4.4. Conclusões

Filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1) foram usados como fotocatalisadores na fotodegradação do corante azo, remazol amarelo ouro. Os resultados mostraram que a composição, método de deposição, tipo de substrato, estrutura e morfologia dos filmes finos têm uma forte influência na eficiência fotocatalítica. Os filmes policristalinos de SrSnO_3 são os mais eficientes, com o de crescimento aleatório sobre sílica obtido por CSD o mais eficiente frente ao corante em estudo. As observações feitas por FE-SEM e AFM, antes e depois de fotocatalise revelaram a presença de possíveis subprodutos oriundos de degradação do corante remazol amarelo sobre a superfície do filme fino de SrSnO_3 , resultando no aumento da rugosidade do filme. Essas moléculas adsorvidas na superfície podem ser eliminadas com um tratamento térmico adequado, levando a reativação dos sítios fotocatalíticos presentes na superfície, sendo o filme assim reutilizado em processos fotocatalíticos consequentes.

Portanto, estes resultados mostram que os filmes de SrSnO_3 são promissores como fotocatalisadores na fotodegradação de corantes orgânicos.

CAPÍTULO V

Conclusões Gerais

Conclusões Gerais

No presente trabalho amostras na forma de pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) de estrutura perovskita foram obtidos com sucesso pela primeira vez pelo método dos precursores poliméricos e na forma de filmes finos pelo método de deposição por solução química (CSD) e por deposição por ablação a laser pulsado (PLD) utilizando diferente tipos de substratos (substratos de sílica amorfa e substratos monocristalinos de safira-R e de LaAlO_3). Os pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ apresentaram transições de fase sucessivas quando Ti^{4+} é incorporado na estrutura, passando de uma estrutura ortorrômbica, tetragonal à cúbica. Esta mudança de estrutura observada leva um comportamento diferenciado nas propriedades destes materiais. A fotoluminescência, em particular, ocorre em regiões diversas devido a criação de diferentes tipos de defeitos dentro do *band gap*. Diferentes tipos de orientação de crescimento foram observados para os filmes finos desta solução sólida, dependendo do substrato e do método de deposição utilizado. Estas características foram fortemente correlacionadas às propriedades fotocatalíticas dos filmes frente ao corante orgânico, Remazol amarelo ouro. Dessa forma, novos fotocatalisadores baseados em filmes finos foram preparados com sucesso. O filme policristalino de SrSnO_3 obtido sobre sílica pelo método CSD apresentou a maior eficiência fotocatalítica frente ao corante estudado, chegando a uma degradação e descoloração do remazol de aproximadamente 55 % e 90 %, respectivamente, o que o torna um candidato promissor na fotodegradação deste e de outros corantes.

CAPÍTULO VI

Perspectivas para Trabalhos Futuros

Perspectivas para Trabalhos Futuros

No intuito de compreender ainda mais o comportamento da solução sólida estudada nesta tese, seja na forma de pó ou na forma de filmes finos, fazem necessários alguns estudos complementares como se segue:

1. Sintetizar pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ com outras composições ($x = 0,05; 0,10; 0,15, 0,20; 0,30; 0,35; 0,40$ e $0,45$) e realizar refinamento Rietveld para determinar a composição exata em que ocorre a transição de fase dentro da solução sólida no intervalo de $0 < x < 0,50$;
2. Avaliar as transições de fase dentro da solução sólida através da espectroscopia vibracional Raman com aumento da temperatura durante as análises espectrais;
3. Investigar as características microestruturais dos filmes finos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) usando Difração de Elétrons de Área Seletiva (SAED) e investigar os efeitos de interface entre filme e substrato de filmes epitaxiais e texturizados;
4. Determinar os efeitos de cargas superfície de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ por Microscopia Eletrônica de Tunelamento e Força Atômica (STM/AFM) e por Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS);
5. Investigar as propriedades fotocatalíticas dos pós de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$;
6. Avaliar o efeito de outros substratos na preparação de filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ e nas propriedades fotocatalíticas na degradação de Remazol amarelo ouro;
7. Avaliar a eficiência fotocatalítica de filmes $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ epitaxiais em diferentes planos cristalográficos;
8. Realizar testes fotocatalíticos com outros tipos de poluentes orgânicos e não apenas corantes.

CAPÍTULO VII

Referências Bibliográficas

Referências

- [1] **P. C. Joshi; S. B. Krupanighi.** Structural and electrical characteristics of SrTiO₃ thin films for dynamic random access memory applications. *Journal of Applied Physics* 73 (1993) 7627.
- [2] **J. Gallop; L. Hao.** Single crystal microwave dielectrics at low temperature: losses and non-linearities. *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2367.
- [3] **A. Gensbittel; A. F. Dégardin; A J Kreisler.** MOCVD-SrTiO₃ Thin Film Microwave Coplanar Tunable Devices: Modelling of Varactors. *Journal of Physics: Conference Series* 97 (2008) 012083.
- [4] **Y.-Z. Yoo; P. Ahmet; Z.-W. Jin; K. Nakajima; T. Chikyow; M. Kawasaki; Y. Konishi; Y. Yonezawa; J. H. Song; H. Koinuma.** 45° rotational epitaxy of SrTiO₃ thin films on sulfide-buffered Si. *Applied Physics Letters* 82 (2003) 4125.
- [5] **Y. Hu; O. K. Tan; J. S. Pan; H. Huang; W. Cao.** The effects of annealing temperature on the sensing properties of low temperature nano-sized SrTiO₃ oxygen gas sensor. *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 244.
- [6] **T. Hara; T. Ishiguro.** Oxygen sensitivity of SrTiO₃ thin film prepared using atomic layer deposition. *Sensors and Actuators B* 136 (2009) 489.
- [7] **S. S. Arbuj; R. R. Hawaldar; S. Varma; S. B. Waghmode; B. N. Wani ;** Synthesis and Characterization of ATiO₃ (A = Ca, Sr and Ba) Perovskites and Their Photocatalytic Activity Under Solar Irradiation. *Science of Advanced Materials* 4 (2012) 568.
- [8] **X. Hu; Y. Tang; T. Xiao; J. Jiang; Z. Jia; D. Li; B. Li; L. Luo.** Rapid Synthesis of Single-Crystalline SrSn(OH)₆ Nanowires and the Performance of SrSnO₃ Nanorods Used as Anode Materials for Li-Ion Battery. *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 947.
- [9] **Y. Shimizu; M. Shimabukuro; H. Arai; T. Seiyama.** Humidity sensitive characteristics of La³⁺-doped and undoped SrSnO₃. *Journal of Electrochemical Society* 136 (1989) 1206.
- [10] **W. F. Zhang; J. Tang; J. Ye.** Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. *Chemical Physical Letter* 418 (2006) 174.

- [11] **W. F. Zhang; J. Tang; J. Ye.** Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO_3 (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. *Journal of Material Research* 22 (2007) 1859.
- [12] **J. Bohnemann; R. Libanori; M. L. Moreira; E. Longo.** High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO_3 . *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 905.
- [13] **L. F. da Silva; W. Avansi Jr; J. Andrés; C. Ribeiro; M. L. Moreira; E. Longo.** Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO_3 powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 12386.
- [14] **E. R. Leite; C. M. G. Sousa; E. Longo; J. A. Varela.** Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO_3 : Part I. Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition. *Ceramis International* 21 (1995) 143.
- [15] **E. R. Leite; J. A. Varela; E. Longo; C. A. Paskocimas.** Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO_3 : Part II. Particle and Agglomerate Morphologies. *Ceramics International* 21 (1995) 153.
- [16] **M.C.F. Alves; S. C. Souza; H.H.S. Lima; M.R. Nascimento; M.R.S. Silva; J.W.M. Espinosa; S.J.G. Lima; E. Longo; P.S. Pizani; L.E.B. Soledade; A.G. Souza; I.M.G. Santos.** Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 507.
- [17] **M.C.F. Alves; M.R. Nascimento; S.J.G. Lima; P.S. Pizani; J.W.M. Espinosa; E. Longo; L.E.B. Soledade; A.G. Souza; I.M.G. Santos.** Influence of synthesis conditions on carbonate entrapment in perovskite SrSnO_3 . *Materials Letters* 63 (2009) 118.
- [18] **E.R. Leite; V.R. Mastelaro; S.M. Zanetti; E. Longo.** Crystallization study of SrTiO_3 thin films prepared by dip coating, *Materials Research* 2 (1999) 93.
- [19] **F.M. Pontes; E.R. Leite; E.J.H. Lee; E. Longo; J.A. Varela.** Preparation, microstructural and electrical characterization of SrTiO_3 thin films prepared by chemical route. *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 419.
- [20] **M.C.F. Alves; R.M.M. Marinho; G.P. Casali; M. Siu-Li; S. Députier; M. Guilloux-Viry; A.G. Souza; E. Longo; I.T. Weber; I.M.G. Santos; V. Bouquet.** Influence of the

network modifier on the characteristics of MSnO₃ (M=Sr and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition. *Journal of Solid State Science* 199 (2013) 34-41.

[21] T. Yu; Y.-F. Chen Z.-G. Liu; N.-B. Min ; X.-S. Wu. Epitaxial growth of dielectric SrTiO₃ thin films by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 138 (1999) 605.

[22] M.C.F. Alves; S. Boursicot; S. Ollivier; V. Bouquet; S. Députier; A. Perrin; I.T. Weber; A.G. Souza; I.M.G. Santos; M. Guilloux-Viry. Synthesis of SrSnO₃ thin films by pulsed laser deposition: Influence of substrate and deposition temperature. *Thin Solid Films* 519 (2010) 614.

[23] R. Wordenweber; E. Hollmann; M. Ali; J. Schubert; G. Pickartz; T. K. Lee. Ferroelectric properties of compressively strained epitaxial SrTiO₃ films on sapphire. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 2899.

[24] H. Wakana; S. Adachi; K. Tsubone; Y. Tarutani; A. Kamitani; K. Nakayama; Y. Ishimaru; K. Tanabe. Fabrication of high-temperature superconductor single-flux-quantum circuits using a multilayer structure with a smooth surface. *Superconductor Science and Technology* 19 (2006) S312.

[25] L. Wu; C.-C. Wu; M.-M. Wu. Humidity sensitivity of Sr(Sn, Ti)O₃ ceramics. *Journal of Electronic Materials* 19 (1990) 197.

[26] S. Singh; P. Singh; O. Parkash; D. Kumar. Synthesis, microstructure and electrical properties of Ti doped SrSnO₃. *Advances in Applied Ceramics* 106 (2007) 231.

[27] A. Stanulis; A. Selskis; R. Ramanauskas; A. Beganskiene; A. Kareiva. Low temperature synthesis and characterization of strontium stannate–titanate ceramics. *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 1246.

[28] P.S. Pizani; E.R. Leite; F.M. Pontes; E.C. Paris; J.H. Rangel; E.J.H. Lee; E. Longo; P. Delega; J.A. Varela. Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites. *Applied Physics Letters* 77 (2000) 824.

[29] E. Orhan; F.M. Pontes; M.A. Santos; E.R. Leite; A. Beltran; J. Andrés; T.M. Boschi; P.S. Pizani; J.A. Varela; C.A. Taft; E. Longo. Combined experimental and theoretical study to understand the photoluminescence of Sr_{1-x}TiO_{3-x}. *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 9221.

- [30] **V.M. Longo; A.T. de Figueiredo; S. de Lázaro; M.F. Gurgel; M.G.S. Costa; C.O. Paiva-Santos; J.A. Varela; E. Longo; V.R. Mastelaro; F.S. de Vicente; A.C. Hernandez; R.W.A. Franco.** Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 023511.
- [31] **L.F. da Silva; L.J.Q. Maia; M.I.B. Bernardi; J.A. Andrés; V.R. Mastelaro.** An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 168.
- [32] **G.-Y. Wang; Y. Qin; J. Cheng; Y.-J. Wang.** Influence of Zn doping on the photocatalytic property of SrTiO₃. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 38 (2010) 502.
- [33] **A. Di Paola; E. García-López; G. Marci; L. Palmisano.** A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials* 211-212 (2012) 3.
- [34] **T.K. Townsend; N.D. Browning; F.E. Osterloh.** Nanoscale Strontium Titanate Photocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Nano* 6 (2012) 7420.
- [35] **C.W. Lee; D.W. Kim; I.S. Cho; S. Park; S.S. Shin; S.W. Seo; K.S. Hong.** Simple synthesis and characterization of SrSnO₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 10557.
- [36] **A. Jia; X. Liang; Z. Su; T. Zhu; S. Liu.** Synthesis and the effect of calcination temperature on the physical-chemical properties and photocatalytic activities of Ni,La co-doped SrTiO₃. *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 233.
- [37] **A. Jia; L. Su; L. Luo; S. Liu.** Synthesis and characterization of highly-active nickel and lanthanum co-doped SrTiO₃. *Solid State Sciences* 12 (2010) 1140.
- [38] **C.-H. Chang; Y.-H. Shen.** Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO₃ photocatalyst. *Materials Letters* 60 (2006) 129.
- [39] **M. Ghaffari; H. Huang; P.Y. Tan; O.K. Tan.** Synthesis and visible light photocatalytic properties of SrTi_(1-x)Fe_xO_(3-δ) powder for indoor decontamination. *Powder Techonology* 225 (2012) 221.

- [40] **H.Y. He.** Comparison study of photocatalytic properties of SrTiO₃ and TiO₂ powders in decomposition of methyl orange. *International Journal of Environmental Research* 3 (2009) 57.
- [41] **T. Puangpetch; T. Sreethawong; S. Yoshikawa; S. Chavadej.** Synthesis and photocatalytic activity in methyl orange degradation of mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystals prepared by sol-gel method with the aid of structure-directing surfactant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 287 (2008) 70.
- [42] **S. Song; L. Xu; Z. He; H. Ying; J. Chen; X. Xiao; B. Yan.** Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 1301.
- [43] **S. Song; L. Xu; Z. He; J. Chen.** Mechanism of the photocatalytic degradation of C.I. Reactive Black 5 at pH 12.0 using SrTiO₃/CeO₂ as the catalyst. *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 5846.
- [44] **P. Khunrattanaphon; S. Chavadej; T. Sreethanwong.** Synthesis and application of novel mesoporous-assembled SrTi_xZr_{1-x}O₃-based nanocrystal photocatalysts for azo dye degradation. *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 292.
- [45] **P. Junploy; S. Thongtem; T. Thongtem.** Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO₃ produced by a cyclic microwave radiation. *Superlattices and Microstructures* 54 (2013) 1.
- [46] **M.P. Pechini.** Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same to form a capacitor. US Patent 3330697, 11 de Julho de 1967.
- [47] **L.G. Tejuca; J.L.G. Fierro; J.M.D. Tascón.** Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. *Advanced in Catalysis* 26 (1989) 237.
- [48] **M. Johnsson; P. Lemmens.** Perovskites and thin films – crystallography and chemistry. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 264001.
- [49] **R. Martínez-Coronado; A. Aguadero; J.A. Alonso; M.T. Fernández-Díaz.** Neutron diffraction and magnetic study of the low-temperature transitions in SrMo_{1-x}Fe_xO_{3-δ}. *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 2148.

- [50] **M. Opel.** M. Spintronic oxides grown by laser-MBE. *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (2012) 033001.
- [51] **M.A. Peña; J.L.G. Fierro.** Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Review* 101 (2001) 1981.
- [52] **R.H. Mitchell.** Perovskites Modern and Ancient. Almaz Press: Ontario, 2002.
- [53] **R. Rajan.** Subtle Structural Distortions in Some dielectric perovskites. *Journal of the Indian Institute of Science* 88 (2008) 211.
- [54] **H.D. Megaw.** Crystal Structures: A Working Approach, Saunders, Philadelphia, 1973.
- [55] **A.M. Glazer.** The classification of tilted octaedra in perovskites. *Acta Crystallographica* B28 (1972) 3384.
- [56] **C.J. Howard; H. Stokes.** Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica* B54 (1998) 782.
- [57] **J.B. Goodenough.** Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics* 67 (2004) 1915.
- [58] **H.E. Swanson; R.K. Fuyat.** Powder diffraction file for perovskite strontium titanate. *National Bureau of Standards U.S. Circular* 539 (1954) 44.
- [59] **Y. Doichilovich; N. Kulagin; D. Popovich; S. Spasovich.** Temperature dependence of the dielectric parameters of nonstoichiometric SrTiO₃ single crystals. *Crystallography Reports* 49 (2004) 469.
- [60] **A.-M. Azad; T.Y. Pang; M. Alim.** Ultra-low temperature coefficient of capacitance (TCC) of the SrSnO₃-based electrical components. *Active and Passive Electronic Components* 26 (2003) 151.
- [61] **S. Adachi; K. Hata; T. Sugano; H. Wakana; T. Hato; Y. Tarutani; K. Tanabe.** Preparation of multilayer films for integrated high-T_c SQUIDS with ramp-edge Josephson junctions. *Physica C: Superconductivity* 468 (2008) 1936.
- [62] **C. Petit; M. Teymouri; A.C. Roger; J.L. Rehspringer; L. Hilaire; A. Kiennemann.** Preparation and characterization of ASnO₃ (A=Ca, Sr or Ba) tin compounds for methane

oxidative coupling. *Studies in Surface Science and Catalysis - Preparation of Catalysts VI* 91 (1995) 607.

[63] **A. Vegas; M. Vallet-Regí; J.M. González-Calbet; M.A. Alario-Franco.** The ASnO_3 ($A = \text{Ca, Sr}$) perovskites. *Acta Crystallographica B* 42 (1986) 167.

[64] **E.H. Mountstevens; J.P. Attfield; S.A.T. Redfern.** Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites. *Journal of Physics Condensed Matter* 15 (2003) 8315.

[65] **E.H. Mountstevens; S.A.T. Redfern; J.P. Attfield.** Order-disorder octahedral tilting transitions in SrSnO_3 perovskite. *Physical Review B* 71 (2005) 220102.

[66] **A.K. Prodjosantoso; Q. Zhou; B.J. Kennedy.** Synchrotron X-ray diffraction study of the $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ solid solution. *Journal of Solid State Chemistry* 200 (2013) 241.

[67] **G.A. Smolenski.** Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transitions. *Journal of the Physical Society of Japan* 28 (1970) 26.

[68] **R. Wernicke.** Influence of microstructure on the electrical properties of intergranular capacitors. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 55 (1978) 356.

[69] **K.C. Singh; A.K. Nath; R. Laishram; O.P. Thakur.** Structural, electrical and piezoelectric properties of nanocrystalline tin-substituted barium titanate ceramics. *Journal of Alloys and compounds*, 509 (2011) 2597

[70] **N. Horchidan; A.C. Ianculescu; L.P. Curecheriu; F. Tudorache; V. Musteata; S. Stoleriu; N. Dragan; D. Crisan; S. Tascu; L. Mitoseriu.** Preparation and characterization of barium titanate stannate solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 4731.

[71] **C. Kajtoch.** Dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ceramics in the paraelectric phase. *Ceramics International*, 37 (2011) 387.

[72] **K. Ueda; T. Maeda; K. Nakayashiki; K. Goto; Y. Nakachi; H. Takashima; K. Nomura; J. Kajihara; H. Hosono.** Photoluminescence from Epitaxial Films of Perovskite-type Alkaline-earth Stannates. *Applied Physics Express*, 1 (2008) 015003.

- [73] **J.W. Zhai; B. Shen; X. Yao; Z. Liangying.** Dielectric and ferroelectric properties of $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ thin films grown by a sol–gel process. *Materials Research Bulletin*, 39 (2004) 1599.
- [74] **S. Song; J. Zhai; L. Gao; X. Yao.** Orientation-dependent dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ thin films prepared by sol–gel method. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 70 (2009) 1213.
- [75] **S. Halder; P. Victor; A. Laha; S. Bhattacharya; S.B. Krupanidhi.** Pulsed excimer laser ablation growth and characterization of $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ thin films, *Solid State Communications* 121 (2002) 329.
- [76] **W. Li; Z. Xu; R. Chu; P. Fu; G. Zang.** Enhanced ferroelectric properties in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *Journal of European Ceramic Society*, 32 (2012) 517.
- [77] **H.H. GU; X.M. Chen; N. Qin.** Tunable dielectric characteristics of $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$ ferroelectric ceramics. *Journal of Electroceramics* 21 (2008) 495.
- [78] **S. Lu; Z. Xu.** Unusual strain dependence of tunability in highly (100)-oriented Mn-doped barium strontium stannate titanate thin films. *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 232907.
- [79] **G.H. Jain; L.A. Patil; V.B. Gaikwad.** Studies on gas sensing performance of $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Sn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ thick film resistors. *Sensors and Actuators B*, 122 (2007) 605.
- [80] **I.A. Souza; A.Z. Simões; S. Cava; L.S. Cavalcante; M. Cilense; E. Longo; J.A. Varela.** Ferroelectric and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ti}_{0.80}\text{Sn}_{0.20})\text{O}_3$ thin films grown by the soft chemical method. *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 2972.
- [81] **J. J. Ebelmen.** *C.R. Académie des Sciences de Paris*, 21 (1845) 502.
- [82] **S.G. Cho; P.F. Johnson Sr; R.A. Condrate Sr.** Thermal decomposition of (Sr,Ti) organic precursors during the Pechini process. *Journal of Materials Science*, 25 (1990) 4738.

- [83] **D. Poleti; D. Vasovic; Lj. Karanovic; Z. Brankovic.** Synthesis and Characterization of ternary zinc-antimony-transition metal spinels. *Journal of Solid State Chemistry*, 112 (1994) 39.
- [84] **P.A. Lessing.** Mixed-cation oxide powder via polymeric Precursors. *Ceramic Bulletin* 68 (1999) 1002.
- [85] **M. Liu; D. Wang.** Preparation of $\text{La}_{1-z}\text{Sr}_z\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-x}$ thin films, membranes, and coatings on dense and porous substrates. *Journal of Material Research*, 10 (1995) 3210.
- [86] **M. Kakihana; T. Okubo; M. Arima; Y. Nakamura; M. Yashima; M. Yoshimura.** Polymerized Complex Route to the Synthesis of Pure SrTiO_3 at Reduced Temperatures: Implication for Formation of Sr-Ti Heterometallic Citric Acid Complex. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 12 (1998) 95.
- [87] **C. J. Brinker; A.J. Hurd; K.J. Ward.** Fundamentals of Sol-gel thin films formation. Wiley, New York, 1988.
- [88] **C.J. Brinker; A.J. Hurd; P.R. Schunk; G.C. Frye; C.S. Ashley.** Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids* 147&148 (1992) 424.
- [89] **D.E. Bornside; C.W. Macosko; L.E. Scriven.** Spin coating: One-dimensional model. *Journal of Applied Physics* 66 (1989) 5185.
- [90] **L.E. Scriven** in Better Ceramics through Chemistry III. Ed. C.J. Brinker ; D.E. Clark ; D.R. Ulrich. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 121 (1988) 717.
- [91] **D. Meyerhofer.** Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied Physics*, 49 (1978) 3993.
- [92] **L.C. Klein.** Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty Shapes. Noyes Publication, New Jersey (1998).
- [93] **H.M. Smith; A.F. Turner.** Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Applied Optics*, 4 (1965) 147.
- [94] **D. Dijkkamp; T. Venkatesan; X.D. Wu; S.A. Shaheen; N. Jisrawi; Y.H. Min-Lee; W.L. McLean; M. Croft.** Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. *Applied Physics Letters* 51 (1987) 619.

- [95] **D. B. Chrisey; G. K. Hubler** (Eds.). Pulsed Laser Deposition, New York: John Wiley and Sons, **1994**.
- [96] **P.R. Willmott; J.R. Huber**. Pulsed laser vaporization and deposition. *Reviews of Modern Physics* 72 (**2000**) 315.
- [97] **A. Giardini; V. Marotta; A. Morone; S. Orlando; G.P. Parisi**. Thin films deposition in RF generated plasma by reactive pulsed laser ablation. *Applied Surface Science*, 197 (**2002**) 338.
- [98] **Q. Simon**, Thèse: Croissance et caractérisations de couches minces ferroélectriques de $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ pour des applications hyperfréquences: contribution à la diminution des pertes diélectriques, Université de Rennes1, 19 novembre **2009**.
- [99] **P.K. Petrov; N.Mcn. Alford; K.F. Astafiev; A.K. Tagantsev; N. Setter; T. Kaydanova; D.S. Ginley**. Structural Investigation of Thin SrTiO_3 Films Grown on MgO and LaAlO_3 Substrates. *Integrated Ferroelectrics*, 53 (2003) 465.
- [100] **Y. Du; M.-S. Zhang; J. Wu; L. Kang; S. Yang; P. Wu; Z. Yin**. Optical properties of SrTiO_3 thin films by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 76 (**2003**) 1105.
- [101] **Y.S. Kim; D.J. Kim; T.H. Kim; T.W. Noh; J.S. Choi; B.H. Park; J.-G. Yoon**. Observation of room-temperature ferroelectricity in tetragonal strontium titanate thin films on SrTiO_3 (001) substrates. *Applied Physics Letters*, 91 (**2007**) 042908.
- [102] **S. Chen; Z. Han; Q. Liu; S.S. Wang; Z.Y. Sun; K. Shi; H.P. Yi**. Epitaxial growth of SrTiO_3 thin films by sol-gel synthesis on LaAlO_3 and Ni substrates. *International Journal of Modern Physics B*, 19 (**2005**) 379.
- [103] **Q. Liu; J. Dai; X. Zhang; G. Zhu; Z. Liu; G. Ding**. Perovskite-type transparent and conductive oxide films: Sb- and Nd-doped SrSnO_3 . *Thin Solid Films* 519 (**2011**) 6059.
- [104] **Q.Z. Liu; H.F. Wang; F. Cheng; W. Wu**. Single-crystalline transparent and conductive oxide films with the perovskite structure: Sb-doped SrSnO_3 . *Journal of Applied Physics* 103 (**2008**) 093709.
- [105] **Y. Deng; Y.L. Du; M.S. Zhang; J.H. Han; Z. Yin**. Nonlinear optical properties in SrTiO_3 thin films by pulsed laser deposition. *Solid State Communications*, 135 (**2005**) 221.

- [106] **G. Blasse.** *Luminescence materials*. Berlin: Springer – Verlag, **1994**.
- [107] **P.R. Lucena; F.M. Pontes; C.D. Pinheiro; E. Longo; P.S. Pizani; S. Lázaro; A.G. Souza; I.M.G. Santos.** Fotoluminescencia em materiais com desordem estrutural. *Ceramica*, 50 (2004) 138.
- [108] **E.R. Leite; E.C. Paris; F.M. Pontes; C.A. Paskocimas; E. Longo; F. Sensato; C.D. Pinheiro; J.A. Varela; P.S. Pizani; C.E.M. Campos; F. Lanciotti.** The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate. *Journal of Materials Science* 38 (2003) 1175.
- [109] **L.F. Liu; T.Y. Ning; Y. Ren; Z.H. Sun; F.F. Wang; W.Y. Zhou; S.S. Xie; L. Song; S.D. Luo; D. Liu; J. Shen; W. Ma; Y. Zhou.** Synthesis, characterization, photoluminescence and ferroelectric properties of PbTiO₃ nanotube arrays. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 149 (2008) 41.
- [110] **M. Anicete-Santos; M.S. Silva; E. Orhan; M.S. Goes; M.A. Zaghete; C.O. Paiva-Santos; P.S. Pizani; M. Cilense; J.A. Varela; E. Longo.** Contribution of structural order-disorder to the room-temperature photoluminescence of lead zirconate titanate powders. *Journal of Luminescence*, 127 (2007) 689.
- [111] **D.S. Kan; T. Terashima; R. Kanda; A. Masuno; K. Tanaka; S.C. Chu; H. Kan; A. Ishizumi; Y. Kanemitsu; Y. Shimakawa; M. Takano.** Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃. *Nature Materials* 4 (2005) 816.
- [112] **E. Orhan; F.M. Pontes; C.D. Pinheiro; E. Longo; P.S. Pizani; J.A. Varela; E.R. Leite; T.M. Boschi; A. Beltrán; J. Andrés.** Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 2337.
- [113] **L. Gracia; J. Andrés; V.M. Longo; J.A. Varela; E. Longo.** A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO₃. *Chemical Physics Letters* 493 (2010) 141.
- [114] **L.F. da Silva; W. Avansi; M.L. Moreira; A. Mesquita; L.J.Q. Maia; J. Andrés; E. Longo; V.R. Mastelaro.** Relationship between Crystal Shape, Photoluminescence, and Local Structure in SrTiO₃ Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *Journal of Nanomaterials*, (2012), doi:10.1155/2012/890397.

- [115] **A. E. Souza; G. T. A. Santos; B. C. Barra; W. D. Macedo Jr.; S.R. Teixeira; C.M. Santos; A.M.O.R. Senos; L. Amaral; E. Longo.** Photoluminescence of SrTiO₃: Influence of Particle Size and Morphology. *Crystal Growth and Design*, 12 (2012) 5671.
- [116] **Z. Lu; L. Chen; Y. Tang; Y. Li.** Preparation and luminescence properties of Eu³⁺-doped MSnO₃ (M = Ca, Sr and Ba) perovskite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 387 (2005) L1.
- [117] **D. K. Patel; B. Rajeswari; V. Sudarsan; R. K. Vatsa; R. M. Kadam; S. K. Kulshreshtha.** Structural, luminescence and EPR studies on SrSnO₃ nanorods doped with europium ions. *Dalton Transactions* 41 (2012) 12023.
- [118] **W.H. Glaze; J.W. Kang; D.H. Chapin.** The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science & Engineering* 9 (1987) 335.
- [119] **K. Singh; S. Arora.** Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: A critical review on present treatment technologies. *Critical reviews in environmental science and technology*, 41 (2011) 807.
- [120] **T.N.M. Cervantes; D.A.M. Zaia; H. Santana.** Estudo da Fotocatálise Heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*, 32 (2009) 2423.
- [121] **R. Munter.** Advanced Oxidation Process – Current Status and Prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Chemistry*, 50 (2001) 59.
- [122] **R.F.P. Nogueira; W.F. Jardim.** A Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21 (1998) 69.
- [123] **A. Fujishima; K. Honda.** Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238 (1972) 37.
- [124] **C. Guillard; B. Kartheuser; S. Lacombe.** La photocatalyse dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants – Dossier Techniques de l'ingénieur, Université de Rennes 1, 2010.
- [125] **M.R. Hoffmann; S.T. Martin; W. Choi; D.W. Bahnemann.** Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Review*, 95 (1995) 69.

- [126] **A.S. Stasinakis.** Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a mini review. *Global NEST Journal*, 10 (2008) 376.
- [127] **W. Wang; J. Bi; L. Wu; Z. Li; X. Fu.** Hydrothermal synthesis and catalytic performances of a new photocatalyst CaSnO_3 with microcube morphology. *Scripta Materialia*, 60 (2009) 186.
- [128] **A.R. West.** Solid state chemistry and its applications. Chichester: Wiley; 1984.
- [129] **A.S. Verma; V.K. Jindal.** Lattice constant of cubic perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 485 (2009) 514.
- [130] **M. Zampieri; S.R. Lázaro; C.A. Paskocimas; A.G. Ferreira; E. Longo; J.A. Varela.** Structural Analysis of Ti and Pb Citrate Using NMR and FT-Raman Signals and Quantum Mechanics Simulations. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 37 (2006) 9.
- [131] **M.R.S. Silva; M.C.F. Alves; S.J.G. Lima; L.E.B. Soledade; E.C. Paris; E. Longo; A.G. Souza; I.M.G. Santos.** Thermal and structural characterization of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97 (2009) 559.
- [132] **M.C.F. Alves; S.C. Souza; M.R.S. Silva; E.C. Paris; S.J.G. Lima; R.M. Gomes; E. Longo; A.G. Souza; I.M.G. Santos.** Thermal analysis applied in the crystallization study of SrSnO_3 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97 (2009) 179.
- [133] **A.L.M. Oliveira; J.M. Ferreira; M.R.S. Silva; G.S. Braga; L.E.B. Soledade; M.A.M.A. Maurera; C.A. Paskocimas; S.J.G. Lima; E. Longo; A.G. Souza; I.M.G. Santos.** Yellow $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{WO}_4$ pigments obtained using a polymeric precursor method. *Dyes and Pigments*, 77 (2008) 210.
- [134] **A.L.M. Oliveira; J.M. Ferreira; M.R.S. Silva; S.C. Souza; F.T.G. Vieira; E. Longo; A.G. Souza; I.M.G. Santos.** Influence of the thermal treatment in the crystallization of NiWO_4 and ZnWO_4 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97 (2009) 167.
- [135] **J. Maul; A.S. Brito; A.L.M. Oliveira; S.J.G. Lima; M.A.M.A. Maurera; D. Keyson; A.G. Souza; I.M.G. Santos.** Influence of the synthesis media in the properties of CuO obtained by microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129 (2011) 14.

- [136] **F.T.G. Vieira; A.L.M. Oliveira; D.S. Melo; S.J.G. Lima; E. Longo; A.S. Maia; A.G. Souza; I.M.G. Santos.** Crystallization study of $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 106 (2011) 507.
- [137] **T.-T. Fang; J.-D. Tsay.** Effect of pH on the Chemistry of the Barium Citrate Gel and Its Thermal Decomposition Behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001) 2475.
- [138] **Z.-H. Zhou; Y.-F. Deng; Y.-Q. Jiang; H.-L.Wan; S.-W. Ng.** The first structural examples of tricitratotitanate $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{cit})_3]^{2-}$ dianions. *Dalton Transactions*, (2003) 2636.
- [139] **Y.B. Kholam; S.V. Bhoraskar; S.B. Deshpande; H.S. Potdar; N.R. Pavaskar; S.R. Sainkar; S.K. Date.** Simple chemical route for the quantitative precipitation of barium-strontium titanyl oxalate precursor leading to $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ powders. *Materials Letters*, 57 (2003) 1871.
- [140] **H.S. Gopalakrishnamurthy; M. Subba Rao; T.R.N. Kutty.** Thermal decomposition of titanyl oxalates IV. Strontium and calcium titanyl oxalates. *Thermochimica Acta*, 13 (1975) 183.
- [141] **P.K. Gallagher.** Handbook of thermal analysis and calorimetry, principles and practice, vol. 1. Amsterdam: Elsevier; 1998. p. 248.
- [142] **P. Puengjinda; H. Muroyama; T. Matsui; K. Eguchi.** Stability of solid oxide fuel cell anodes based on YST e SDC composite with Ni catalyst. *Journal of Power Sources*, 216 (2009) 409.
- [143] **K. Xie; N. Umezawa; N. Zhang; P. Reunchan; Y. Zhang; J. Ye.** Selfdoped SrTiO_{3-d} photocatalyst with enhanced activity for artificial photosynthesis under visible light. *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 4211.
- [144] **J. Milanez; A.T. de Figueiredo; S. de Lázaro; V.M. Longo; R. Erlo; V.R. Mastelaro; R.W.A. Franco; E. Longo; J.A. Varela.** The role of oxygen vacancy in the photoluminescence property at room temperature of the CaTiO_3 . *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 043526.
- [145] **K. Nakamoto.** Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: Wiley; 1980.

- [146] **R.A. Nyquist; R.O Kagel.** Infrared spectra of inorganic compounds. London: Academic Press; **1971**.
- [147] **C.H. Perry; D.J. McCarthy; G. Rupprecht.** Dielectric dispersion of some perovskite zirconates. *Physical Review*, 138 (**1965**) A1537.
- [148] **J.T. Last.** Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials. *Physical Review*, 105 (**1957**) 1740.
- [149] **M. Licheron; G. Jouarf; E. Hussona.** Characterization of BaSnO₃ powder obtained by a modified sol-gel route. *Journal of the European Ceramic Society*, 17 (**1997**) 1453.
- [150] **E. Moreira; J.M. Henriques; D.L. Azevedo; E.W.S. Caetano; V.N. Freire; E.L. Albuquerque.** Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of orthorhombic SrSnO₃ from DFT calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (**2011**) 921.
- [151] **S.C. Souza; M.C.F. Alves; A.L.M. Oliveira; E. Longo; F.T.G. Vieira; R.M. Gomes; L.E.B. Soledade; A.G. Souza; I.M.G. Santos.** SrSnO₃:Nd obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97 (**2009**) 185.
- [152] **C.Y. Fong; W. Weber; J.C. Phillips.** Violation of Vegard's law in covalent semiconductor alloys. *Physical Review B*, 14 (**1976**) 5387.
- [153] **P. Ganguly; N. Shah; M. Phadke; V. Ramaswamy; I.S. Mulla.** Deviation from Vegard's law: Changes in the c-axis parameter in La_{2-x}Sr_xCuO_{4-d} in relation to the insulator-superconductor-metal transition. *Physical Review B*, 47 (**1993**) 991.
- [154] **R.D. Shannon.** Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 32 (**1976**) 751.
- [155] **W. G. Nilsen; J. G. Skinner.** Raman Spectrum of Strontium Titanate. *The Journal of Chemical Physics*, 48 (**1968**) 2240.
- [156] **I.G. Siny; R.S. Katiyar; A.S. Bhalla.** Cation Arrangement in the Complex Perovskites and Vibrational Spectra. *Journal of Raman Spectroscopy*, 29 (**1998**) 385.
- [157] **H. Zheng; I.M. Reaney; G.D.C. Csete de Gyorgyfalva; R. Ubic; J. Yarwood; M.P. Seabra; V.M. Ferreira.** Raman spectroscopy of CaTiO₃-based perovskite solid solutions. *Journal of Materials Research*, 19 (**2004**) 488.

- [158] **M. Tarrida; H. Larguem; M. Madon.** Structural investigations of (Ca,Sr)ZrO₃ and Ca(Sn,Zr)O₃ perovskite compounds. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36 (2009) 403.
- [159] **J. Tauc.** Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin* 3 (1968) 37.
- [160] **V.L. Longo; L.S. Cavalcante; M.G.S. Costa; M.L. Moreira; A.T. de Figueiredo; J. Andrés; J.A. Varela; E. Longo.** First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO₃ and SrTiO₃ perovskites, *Theoretical Chemistry Accounts*, 124 (2009) 385.
- [161] **A.L.M. Oliveira; M.R.S. Silva; H. Sales; E. Longo; A.S. Maia; A.G. Souza; I.M.G. Santos.** Effect of the composition on the thermal behaviour of the SrSn_{1-x}Ti_xO₃ precursor prepared by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2013) DOI 10.1007/s10973-013-3051-1.
- [162] **S. Lu; Z. Xu.** Unusual strain dependence of tunability in highly (100)-oriented Mn-doped barium strontium stannate titanate thin films. *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 232907.
- [163] **A.S. Brown; M.A. Spackman; R.J. Hill.** The electron distribution in corundum. A study of the utility of merging single-crystal and powder diffraction data. *Acta Crystallographica A*, 49 (1993) 513.
- [164] **H. Lehnert; H. Boysen; P. Dreier; Y. Yu.** Room temperature structure of LaAlO₃. *Zeitschrift für Kristallographie*: 215 (2000) 145.
- [165] **J. Zhai; B. Shen; X. Yao; L. Zhang; H. Chen.** Dielectric Properties of Ba(Sn_xTi_{1-x})O₃ Thin Films Grown by a Sol–Gel Process. *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (2004) 2223.
- [166] **F. Du; B. Cui; H. Cheng; R. Niu; Z. Chang.** Synthesis, characterization, and dielectric properties of Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ nanopowders and ceramics. *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 1930.
- [167] **M. Catanho; G.R.P. Malpass; A.J. Motheo.** Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova* 29 (2006) 983.

- [168] **A. Kudo; Y. Miseki.** Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Review*, 38 (2009) 253.
- [169] **Q. Fu; T. He; J.L. Li; G.W. Yang.** Band-engineered SrTiO₃ nanowires for visible light photocatalysis. *Journal of Applied Physics*, 112 (2012) 104322.
- [170] **Y. Yuan; J. Lv; X. Jiang.** Large impact of strontium substitution on photocatalytic water splitting activity of BaSnO₃. *Applied Physics Letter*, 91 (2007) 094107.
- [171] **K. Soutsas.** Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination*, 250 (2010) 345.
- [172] **S.-Z. Chen; P.-Y. Zhang; W.-P. Zhu; Le Chen; S.-M.Xu.** Deactivation of TiO₂ photocatalytic films loaded on aluminium: XPS and AFM analyses. *Applied Surface Science*, 252 (2006) 7532.
- [173] **K. Karakitsou; X.E. Verykios.** Influence of Catalyst Parameters and. Operational Variables in the Photocatalytic Waste Cleavage. *Journal of Catalysis*, 134 (1992) 629.
- [174] **P.H. Borse; J.S. Lee; H.G. Kim.** Theoretical band energetics of Ba(M_{0.5}Sn_{0.5})O₃ for solar photoactive applications. *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 124915.
- [175] **U. Diebold.** The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* 48 (2003) 53.
- [176] **T. Ohno; K. Sarukawa; M. Matsumura.** Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions. *New Journal of Chemistry* 26 (2002) 1167.
- [177] **W.Q. Fang; X.-Q. Gong; H.G. Yang.** On the Unusual Properties of Anatase TiO₂ Exposed by Highly Reactive Facets. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 725.
- [178] **J. Zhu; J. Yang; Z.-F. Bian; J. Ren; Y.-M. Liu; Y. Cao; H.-X. Li; H.-Y. He; K.-N. Fan.** Nanocrystalline anatase TiO₂ photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol–gel reaction of TiCl₄ and benzyl alcohol. *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 82.

- [179] **G. Demir; H.K. Ozcan; N. Tufekci; M. Borat.** Decolorization of Remazol Yellow RR Gran by white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Journal of Environmental Biology*. 28 (2007) 813-817.

CAPÍTULO VIII

Versão Francesa / Version Française

VERSÃO FRANCESA / VERSION FRANÇAISE

PRÉSENTATION DU TRAVAIL DE RECHERCHE

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une collaboration franco-brésilienne (projet CAPES/COFECUB - 644/09) en convention de cotutelle entre l'Université de Rennes 1 (France) au sein de l'équipe « Chimie du Solide et Matériaux » (CSM) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes sous la co-direction de Mme Valérie Bouquet et l'Universidade Federal da Paraíba (Brésil) au sein du « Laboratorio de Combustíveis e Materiais » (LACOM) du « Departamento de Química » sous la direction de Mme Iêda Maria Garcia dos Santos. Les travaux ont porté sur la synthèse et la caractérisation de poudres et couches minces de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. La synthèse et la caractérisation des poudres ont été réalisées au LACOM (Brésil) tandis que le dépôt et la caractérisation des couches minces, ainsi que les tests photocatalytiques, ont été réalisés à CSM (France).

INTRODUCTION GENERALE

Le manuscrit est composé de 4 chapitres principaux et porte sur l'élaboration et la caractérisation des poudres et couches minces de pérovskites à base de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et 1). Au cours de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés photoluminescentes des poudres et aux propriétés photocatalytiques des couches minces (photodégradation du colorant organique textile « Remazol Jaune Or RNL). Les poudres ont été synthétisées par la méthode des précurseurs polymères, basée sur le procédé Pechini et les couches ont été préparées par deux voies de synthèse : une voie chimique en solution par *spin-coating* et une voie physique par ablation laser pulsé.

Le chapitre 1 est une introduction générale présentant les matériaux étudiés, les méthodes de synthèse utilisées dans ce travail, ainsi que les propriétés de photoluminescence et de photocatalyse.

Le chapitre 2 est consacré à la synthèse des poudres de la solution solide de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ et $1,0$) par la méthode de précurseurs polymères et l'effet de la composition sur le comportement thermique, structural et optique. En particulier, nous décrirons les transitions de phase observées en fonction du ratio Sn : Ti dans la solution solide pour les poudres synthétisées à 700°C , ainsi que les propriétés optiques qui en résultent.

Le chapitre 3 porte sur l'obtention des couches minces de la même solution solide, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, par la voie chimique en solution (CSD) et par ablation laser pulsé (PLD) sur différents substrats : substrats amorphes de silice et substrats monocristallins de saphir-R (Al_2O_3 -012) et LAO (LaAlO_3 -100). Nous montrerons l'influence de la composition, de la méthode de synthèse et du type de substrat choisi pour le dépôt sur les caractéristiques structurales et morphologiques des couches minces.

Le chapitre 4 est consacré à l'utilisation des couches minces en photocatalyse, face à la dégradation sous radiation UV du colorant organique Remazol Jaune Or RNL en solution. L'influence de la composition et de la méthode de synthèse sur l'efficacité des couches face à la dégradation du colorant sera étudiée. Nous montrerons également l'impact du type de croissance des couches sur ses propriétés photocatalytiques.

CHAPITRE 1

Généralités

- Les pérovskites

Les pérovskites d'oxydes métalliques, de formule générale ABO_3 , appartiennent à l'une des classes les plus importantes dans le domaine de la science des matériaux et ont reçu une attention considérable au cours de ces dernières années en raison de la simplicité de leurs structures cristallines. De plus, ce type de structure peut être modifié par le choix des cations A et B, permettant d'obtenir différentes propriétés et par conséquent différents types d'applications. Parmi ces matériaux, le stannate ($SrSnO_3$) et le titanate de strontium ($SrTiO_3$) ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés intéressantes conduisant à différents types d'applications technologiques.

Le titanate de strontium $SrTiO_3$ (STO), de structure cubique, est utilisé dans divers dispositifs, comme par exemple les mémoires DRAMs (Dynamic Random-Access Memories) de part sa constante diélectrique élevée et sa grande capacité de stockage, en tant que capteurs d'oxygène pour sa stabilité aux températures élevées et aux atmosphères agressives, mais également comme matériau photocatalytique. Par ailleurs, le stannate de strontium $SrSnO_3$ (SSO), de structure orthorhombique, est utilisé par exemple comme condensateur de par ses propriétés diélectriques intéressantes, dans les circuits SFQ (Single Flux Quantum), comme capteur d'oxygène pour le monitoring des cellules à combustion à base d'hydrocarbures, comme matériau anodique pour batteries de lithium, mais également comme photocatalyseur pour la décomposition de l'eau. Au vu des nombreuses applications possibles de ces deux pérovskites, $SrTiO_3$ et $SrSnO_3$, il semble intéressant de les combiner pour former la solution solide $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$. Cette solution solide a cependant été très peu étudiée jusqu'à présent.

Wu et al. ont été les premiers à réaliser la synthèse de $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$ avec $0,25 \leq x \leq 0,75$ par réaction à l'état solide à haute température (1250-1400 °C) pour des applications comme capteurs d'humidité. Les meilleurs résultats de détection ont été obtenus pour la composition intermédiaire $SrSn_{0,50}Ti_{0,50}O_3$. Par ailleurs, Singh et al. ont synthétisé la solution solide $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$ avec $0 \leq x \leq 0,50$ et ont montré que celle-ci se formait uniquement pour

certaines compositions ($x \leq 0,40$), après calcination à 1250 °C pendant 12 heures puis 1500 °C pendant 12 h. Pour $x = 0,50$, ce composé cesse d'être une solution solide, formant ainsi deux composés différents, SrSnO_3 et SrTiO_3 . Contrairement à ces auteurs, Stanilus et al. ont synthétisé la même solution solide $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ pour $0,05 \leq x \leq 0,50$, mais en utilisant la méthode de conversion de gel entre 700 et 1100 °C.

Etant donné que les propriétés chimiques et physiques des oxydes métalliques, notamment les oxydes à base d'étain et de titane, peuvent dépendre de la méthode de synthèse utilisée, il a été choisi dans ce travail de préparer les poudres de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ par la méthode des précurseurs polymères qui se caractérise par des températures de synthèse modérées et un faible coût par rapport à d'autres procédés de synthèse chimique. Cette méthode, utilisée avec succès dans la synthèse de poudres et de couches minces de différents oxydes, est basée sur le procédé Pechini et consiste en la chélation des cations par un acide hydrocarboxylique (généralement l'acide citrique), suivie par la polyestérification avec un glycol (typiquement l'éthylène glycol). Notre groupe de recherche (LACOM à l'UFPB) a synthétisé des poudres de SrTiO_3 et de SrSnO_3 par cette méthode pour des températures de synthèse inférieures à 700 °C. Par contre, aucune étude portant sur la synthèse de la solution solide $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$ par la méthode des précurseurs polymères n'a été relatée dans la littérature, ni sur l'étude de son comportement thermique et de ses propriétés photophysiques (photoluminescente et photocatalytique).

- La photoluminescence

La découverte des propriétés photoluminescentes (FL), à température ambiante, des pérovskites oxydes ABO_3 désordonnées a suscité beaucoup d'intérêt. Aujourd'hui, il est connu que les propriétés optiques des matériaux telles que la photoluminescence dépendent fortement de leurs propriétés structurales et électroniques. De nombreuses études ont été menées sur des matériaux inorganiques cristallisés dont l'émission se produit uniquement à des températures cryogéniques, ce qui limite l'application de ces matériaux. D'où l'intérêt pour les matériaux désordonnés présentant des propriétés de photoluminescence à température ambiante.

Des études théoriques et expérimentales ont été effectuées sur des pérovskites à base de titanate et stannate, tels que SrTiO_3 et SrSnO_3 , en raison des excellentes propriétés optiques de ces matériaux à température ambiante. Un désordre structural entraîne des états intermédiaires au sein de la bande interdite du matériau. La formation de ces états a été démontrée expérimentalement et théoriquement à partir de simulations semi-empiriques, montrant par exemple la coexistence de deux types de coordination pour le titane dans la structure désordonnée de PbTiO_3 : coordination de type pyramidal carré (TiO_5) et coordination octaédrique (TiO_6).

Dans une étude récente, Longo et al ont décrit, par des études théoriques et expérimentales, les conditions structurales conduisant à la photoluminescence de SrTiO_3 . Pour simuler différentes origines du désordre structural dans SrTiO_3 , les auteurs ont construit trois modèles théoriques en déplaçant soit le modificateur de réseau, soit le formateur de réseau, soit les deux. La photoluminescence de SrTiO_3 a été attribuée à la présence de clusters complexes présents dans le *band gap*, associée à des défauts profonds et peu profonds.

- La photocatalyse

La photocatalyse est basée sur l'absorption par un photocatalyseur (typiquement un semi-conducteur), d'un rayonnement lumineux d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de son *band gap*, définie comme la différence d'énergie entre la bande de valence (BV : dernière bande totalement ou partiellement occupée par des électrons dans la théorie des bandes) et la bande de conduction (CB: première bande qui n'est pas occupée par des électrons). Cette absorption d'énergie se traduit par une excitation électronique, c'est à dire le passage des électrons de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB), conduisant à la formation de paires de charges positives (trous h^+) et négatives (électrons e^-).

Les paires électron-trou (e^-/h^+) générées donnent des propriétés d'oxydo-réduction au semi-conducteur. Ces paires peuvent se recombiner, soit directement, soit indirectement par l'intermédiaire des défauts de surface, par des processus radiatifs ou non, sans donner lieu à une réaction chimique (recombinaison des charges). D'autre part, si les charges photogénérées migrent vers la surface et rencontrent un récepteur (R) et un donneur

d'électrons (D) adsorbés, un transfert de charge se produit, ce qui peut promouvoir par exemple la décomposition d'un polluant organique présent dans l'eau.

Parmi les pérovskites, les titanates et les stannates ont largement été étudiés en photocatalyse pour la photolyse de l'eau afin de produire de l'hydrogène. Concernant la photocatalyse de colorants organiques, de nombreuses études ont été menées avec des poudres de SrTiO_3 mais une seule avec SrSnO_3 . Aucune étude de photocatalyse n'a été réalisée avec la solution solide $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

- Méthodes de synthèse

Jusqu'à présent, SrSnO_3 et SrTiO_3 ont été synthétisés sous forme de poudres, de couches minces et de couches épaisses en utilisant diverses méthodes. Pour les poudres, on peut citer par exemple la synthèse par réaction à l'état solide, la méthode des précurseurs polymères, la voie hydrothermale couplée aux micro-ondes. Pour la synthèse de couches minces, les méthodes de dépôt par voie chimique en solution (dip et spin coating), la pulvérisation cathodique, l'ablation laser pulsé et le « screen printing » (pour les couches épaisses) ont largement été utilisées.

En ce qui concerne la solution solide $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ étudiée dans cette thèse, les différentes compositions n'ont jamais été synthétisées d'une part sous forme de poudre par la méthode des précurseurs polymères et d'autre part sous forme de couches minces. Par conséquent, nous avons synthétisé la solution solide $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,0$) sous forme de poudres céramiques par la méthode des précurseurs polymères et sous forme de couches minces par deux voies de synthèse : une voie chimique en solution utilisant le spin-coating, et une voie physique utilisant l'ablation laser pulsé. Différents substrats ont été utilisés pour le dépôt : substrats amorphes de silice et substrats monocristallins de saphir-R (Al_2O_3 -012) et LAO (LaAlO_3 -100).

Synthèse des poudres – méthode des précurseurs polymères

La méthode Pechini, aussi connue comme méthode des précurseurs polymères, a été brevetée par Pechini Magio en 1967. Le brevet décrit la formation de résines polymères en

deux étapes: la formation d'un complexe entre un acide α -hydroxycarboxylique (généralement l'acide citrique) et des sels des cations dissous dans une solution aqueuse, puis la formation d'un polyester en mélangeant le complexe formé avec un polyalcool (généralement l'éthylène glycol). Le mélange est légèrement chauffé (80-100 °C) jusqu'à obtention d'une solution limpide puis un chauffage à plus haute température (110-200 °C) permet la réaction de condensation avec formation d'une molécule d'eau et la polyestérification se produit (l'eau en excès est éliminée), ce qui entraîne la formation d'une "résine" polymère. Après cette étape, le polyester est ensuite décomposé à environ 300 °C (élimination de CO₂ et H₂O) pour enlever une partie de l'excédent de matière organique. La décomposition totale des matières organiques à des températures plus élevées (supérieures à 500 °C) favorise la cristallisation.

Synthèse des couches minces - dépôts par CSD et par PLD

Il existe différentes méthodes par voie chimique en solution (CSD) pour préparer des couches minces, dont le dépôt par spin-coating. Cette technique repose sur le dépôt d'une solution sur un substrat mis en rotation puis le dépôt est soumis à un traitement thermique adéquat pour cristalliser le film. Dans ce travail, les solutions de dépôts de SrSn_{1-x}Ti_xO₃ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,0$) ont été préparées par la méthode des précurseurs polymères décrite précédemment, après ajustement de la viscosité (25-30 cP). Après dépôt par spin-coating, les films ont été traités thermiquement à 300°C pendant 4h (pour éliminer la matière organique) puis à 650°C pendant 2h. Ces conditions ont permis l'obtention de films d'épaisseur variant entre 200 et 300 nm en fonction de la composition et du substrat utilisé.

Parmi les différentes méthodes physiques de dépôt, il y a le dépôt par ablation laser pulsé (PLD). Un faisceau laser est dirigé sur une cible solide, généralement de la même stoechiométrie que celle désirée pour le film. Le procédé peut alors être décrit en 3 étapes : l'interaction laser-cible, la formation d'un plasma formé par la matière éjectée, puis l'expansion du plasma et le dépôt sur le substrat, situé face à la cible. Dans ce travail, des cibles de SrSn_{1-x}Ti_xO₃ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,0$) ont été préparées par réaction solide - solide. Les dépôts ont été réalisés à 700°C pendant 30 min sous pression d'oxygène de 0,3 mbar, utilisant un laser Excimer KrF (Tuilaser Excitar, $\lambda = 248$ nm). Ces conditions ont permis d'obtenir des films d'épaisseurs comprises entre 250 et 300 nm.

- Type de croissance des films

Quelque soit la méthode de dépôt utilisée, les couches minces peuvent présenter différents types de croissance en fonction de l'orientation des grains cristallisés dans le film. Ainsi, trois types de croissance peuvent être distingués : croissance aléatoire, texturée ou épitaxiale. La croissance aléatoire correspond aux films dont les cristallites ne présentent aucune orientation particulière (couches polycristallines), tandis que des films texturés ont une orientation de croissance particulière, généralement selon la direction de croissance, mais pas d'orientation dans le plan du film. En revanche, dans le cas d'une croissance épitaxiale, tous les cristallites sont ordonnés cristallographiquement dans les trois directions de l'espace (orientation suivant l'axe de croissance mais aussi dans le plan du film).

- Techniques de caractérisation

Les poudres précurseurs de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,0$) ont été analysées par thermogravimétrie (TG) et analyse thermique différentielle (ATD) avec une thermobalance (SDT 2960 TA Instruments).

La détermination des phases cristallographiques des poudres a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) en mode $\theta-2\theta$ à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000 en utilisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$. Des affinements Rietveld des diffractogrammes ont été réalisés en utilisant le logiciel "FullProf.2k" (version 4.8, Janvier 2010). Les simulations structurales en trois dimensions (3D) ont été réalisées avec le logiciel "Diamond3".

Les analyses de spectroscopie dans la région infrarouge (IR) ont été réalisées avec un spectrophotomètre modèle Shimadzu IRPrestige-21, dans l'intervalle de 2000 à 400 cm^{-1} . Les analyses de spectroscopie d'absorption dans la région UV-visible ont été faites avec un spectrophotomètre de modèle UV-2550 Shimadzu, enregistrées dans la région de 900 à 190 nm , en mode réflexion.

Ces différentes caractérisations (analyses thermiques, DRX, spectroscopies IR et UV) ont été effectuées au sein du « Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) » du Département de Chimie / CCEN à l'Universidade Federal de Paraíba à João Pessoa – PB / Brésil.

Les analyses de spectroscopie Raman confocale réalisées sur les poudres ont été effectuées avec un microscope optique en champ proche (SNOM, WITEC Alpha 300S), avec des modules pour Raman confocale (Raman) et pour microscopie de force atomique (AFM). Ces analyses ont été réalisées au « Centro Estratégico de Tecnologia do Nordeste (CETENE) » à Recife – PE / Brésil.

Les mesures de photoluminescence (PL) ont été obtenues sur un spectrophotomètre (Thermal Jarrel-Ash Monospec 27) couplé à un photomultiplicateur Hamamatsu R446 et laser multi-lignes Kr Coherent Innova avec une longueur d'onde de 350,7 nm et une puissance de sortie maximale de 250 mW. Ces mesures ont été réalisées à l'Institut de Physique, à l'USP - São Carlos – SP / Brésil.

Les couches minces de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,0$) ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX) en mode θ - 2θ à l'aide d'un diffractomètre de poudres Bruker D8, et en modes ω - et φ -scans (utilisés pour évaluer la qualité cristalline des couches hors du plan et dans le plan, respectivement) avec un diffractomètre quatre cercles de texture (Bruker D8 Discover) de. La microstructure des films a été observée par microscopie électronique à balayage à effet de champ (FE-SEM) (JEOL 6301-F), fonctionnant à basse tension (typiquement 7-9 kV) et par microscopie à force atomique (AFM, Cypher Atomic Force Microscope, Asylum Research) en mode AC avec une pointe en silicium ($f_0 = 300$ kHz et $k = 42$ N m²).

Les caractérisations par DRX et FE-SEM ont été effectuées au sein de l'équipe « Chimie du Solide et Matériaux » de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes et au CMEBA à l'Université de Rennes 1, France. Les analyses AFM ont été réalisées au sein du « Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) » du Département de Chimie / CCEN à l'Universidade Federal de Paraíba à João Pessoa – PB / Brésil.

L'ensemble des caractérisations réalisées sur poudres et sur couches minces a été effectué à température ambiante.

CHAPITRE 2

Poudres de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,0$) obtenues par la méthode des précurseurs polymères : Effet de la composition sur le comportement thermique, structural et optique

Dans ce chapitre sera tout d'abord présentée la synthèse des poudres de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) par la méthode des précurseurs polymères. Les résines ont été calcinées dans une atmosphère oxydante à 300°C afin d'éliminer la matière organique et de prévenir et/ou réduire la formation de SrCO_3 au cours de la synthèse. Les poudres précurseurs obtenues ont été ensuite calcinées à différentes températures ($400, 500, 600$ et 700°C) afin d'étudier la cristallisation des échantillons dans la structure pérovskite. Toutes les poudres ont été analysées par thermogravimétrie (TG) et analyse thermique différentielle (ATD), spectroscopie infrarouge (IR), diffraction des rayons-X (XRD), spectroscopie d'UV-Visible (UV-VIS), spectroscopie Raman et photoluminescence.

- Procédure expérimentale

Synthèse de poudres céramiques de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,0$)

Les poudres ont été préparées par la méthode des précurseurs polymères, comme décrit dans la littérature pour SrTiO_3 et SrSnO_3 . La méthode, dérivée du procédé Pechini (cf. chapitre 1) comporte trois étapes successives: la synthèse du citrate d'étain, la synthèse du citrate de titane puis la synthèse de résines polymères de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ pour produire les poudres désirées.

Pour la préparation des résines polymères de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, l'acide citrique est dissous dans l'eau distillée à 60°C , puis on ajoute du nitrate de strontium ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - dans un ratio acide citrique : strontium de 3 : 1 en mole, sous agitation constante pour obtenir le citrate de strontium. Cette solution a été ajoutée à la solution de citrate de titane à la même température, puis on ajoute le citrate d'étain préalablement dissous dans l'acide nitrique concentré (HNO_3). Enfin, l'éthylène glycol a été ajouté dans un rapport de 40:60 en masse (éthylène glycol : acide citrique total) également sous agitation et à une température d'environ

90 °C afin d'obtenir une résine polymère. Chaque résine polymère (préparée pour les différentes compositions) a été soumise à une première calcination à 300 °C pendant 60 min, afin d'obtenir des poudres précurseurs qui ont ensuite été désagglomérées, broyées à sec pendant 10 minutes dans un broyeur planétaire Spex de haute énergie puis traitées à 300 °C en atmosphère oxydante pendant 12 heures pour éliminer la matière organique. Après ce traitement thermique, les échantillons ont été calcinés à différentes températures (400, 500, 600 et 700° C) pendant 4 heures sous air.

- Résultats principaux

Évaluation de la cristallisation des poudres de la solution solide de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Les analyses thermiques (TG et ATD) réalisées sur les poudres précurseurs (après le traitement à 300° C sous O_2) ont montré trois étapes de décomposition thermique pour les échantillons de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ avec $0 \leq x \leq 0,75$. Pour SrTiO_3 ($x = 1$), une 4^{ème} étape a été observée, relative à un faible gain de masse. Concernant les étapes de décomposition thermique, la première à la plus basse température est liée à la déshydratation après l'élimination des gaz adsorbés à la surface des précurseurs. Ce processus est associé à un pic endothermique dans la courbe ATD. La deuxième étape, à des températures plus élevées, est attribuée à la combustion de la matière organique, conduisant à la formation de CO, CO_2 , H_2O , typique de la méthode de synthèse. Comme le procédé des précurseurs polymères est caractérisé par la formation d'un complexe métal-citrate puis d'un polyester, de grandes quantités de matière organique sont éliminées au cours du traitement thermique. Ainsi, on observe la libération d'une grande quantité d'énergie. De plus, la formation de carbonate est favorisée, en particulier lorsque des métaux alcalino-terreux sont présents.

Dans cette étude, la forme et la position du pic exothermique le plus intense sont influencées par la proportion $\text{Ti}^{4+} : \text{Sn}^{4+}$ dans le système. Sa position passe de 540 °C pour les échantillons riches en Sn^{4+} à 509 °C pour les échantillons riches en Ti^{4+} . Ce comportement peut être attribué à la formation de différents complexes métal-citrate qui mène à différentes énergies de décomposition. Par ailleurs, plusieurs pics exothermiques se superposent pour les compositions intermédiaires $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ et $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ indiquant que la matière organique n'est pas complètement éliminée en une seule étape. Sur la base de ces résultats, il

semble que la formation éventuelle de complexes de citrates métalliques mixtes comme phases intermédiaires, se produit à de telles températures. La troisième phase de décomposition thermique est observée au-dessus de 583 °C et est associée à un pic endothermique sur les courbes ATD. Selon la littérature, cette gamme de température correspond à la décomposition d'oxocarbonates métalliques intermédiaires (par exemple $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ à 690-750 °C et $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{CO}_3$ à 570-730 °C), formés à partir de la décomposition thermique d'oxalates. Dans notre cas, nous pensons que la formation de ce type d'intermédiaire peut se produire suivi de sa décomposition conduisant à la formation de l'oxyde pérovskite.

Les spectres infrarouges (IR) des poudres précurseurs de SrTiO_3 et SrSnO_3 avant et après traitement thermique à 300°C et 400°C ont présenté des bandes de vibration intenses attribuées aux groupes esters (COO^-) liés aux métaux du fait de la réaction de transestérification, caractéristique de la méthode de synthèse. Après recuit à 400 °C, des bandes attribuées à des groupes carbonates sont observées, étant plus intenses pour l'échantillon de SrSnO_3 . L'intensité de ces bandes diminue avec l'augmentation de la température, disparaissant pour SrTiO_3 après traitement thermique à 700 °C. Les courbes ATD ont montré que l'élimination de ces groupes se faisait à des températures plus élevées, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus en IR. Le comportement différent des bandes de carbonate dans SrSnO_3 et SrTiO_3 est une indication supplémentaire de la formation de composés intermédiaires dans ces systèmes.

Des bandes larges associées à MO_3^{2-} ($\text{M} = \text{Sn}$ et/ou Ti) ont été observées entre 780 et 400 cm^{-1} pour toutes les poudres précurseurs (traitement thermique à 300 °C). Ce comportement indique la présence de régions d'ordre et de désordre structural à courte distance, c'est à dire des différences dans les structures cristallines ou de symétrie de l'octaèdre. Avec l'augmentation de la température, ces bandes deviennent plus intenses et mieux définies conduisant à la formation d'une seule bande, ce qui indique qu'un plus grand ordre structural à courte distance se produit. Cette bande est décalée vers des régions de basses fréquences avec l'augmentation de Ti^{4+} dans le système, caractérisant un changement de la symétrie de l'octaèdre entre SrSnO_3 et SrTiO_3 .

Par diffraction de rayons-X, la phase pérovskite souhaitée est observée avec une température de début de cristallisation dépendante de la composition des poudres. Pour les

échantillons les plus riches en Ti^{4+} , la cristallisation commence dans une gamme de température de 400 à 500 °C et des pics bien définis sont observés pour des traitements supérieurs à 500 °C. Pour SrSnO_3 et $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, de petits pics sont observés après calcination à 500 °C, indiquant un début de cristallisation. Pour $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$, aucun pic caractéristique de la pérovskite n'est observée à cette température, alors que des pics bien définis sont présents après calcination à 600 °C, indiquant que la cristallisation a commencé entre 500 et 600 °C. Rappelons que pour tous les échantillons, une perte de masse élevée a été observée entre 250 et 600 °C lors des analyses thermiques, associée à la présence de pics exothermiques sur les courbes ATD, due à la combustion des agents chélatants. Ces pics se superposent probablement aux pics relatifs à la cristallisation, d'où ces derniers ne sont pas clairement observés sur ces courbes ATD.

- Evaluation approfondie de l'ordre à courte et à longue distance

Les résultats obtenus par DRX ont montré que tous les échantillons de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinés à 700 °C sont cristallisés (ordre à longue distance) et présentent la phase pérovskite monophasée. De plus, un décalage des angles de diffraction de Bragg vers des valeurs de 2θ plus élevées avec l'augmentation de Ti^{4+} dans la solution solide $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, a été observé, ce qui conduit à une diminution du paramètre de maille et une compression de la cellule unitaire des pérovskites. Des résultats équivalents ont été obtenus par d'autres auteurs pour le même système en utilisant d'autres méthodes de synthèse. Ce comportement peut être attribué au plus grand caractère covalent de Ti^{4+} , ce qui favorise la compression de la cellule unitaire, en accord avec la loi de Vegard.

Des affinements Rietveld des diffractogrammes de DRX ont été effectués pour tous les échantillons afin de mieux comprendre le comportement structural des différentes compositions au sein de la solution solide $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation des quantités de Ti^{4+} dans la structure de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ provoque des transitions structurales successives dans la solution solide allant d'une structure orthorhombique ($Pbnm$) pour SrSnO_3 , à tétragonale ($I4/mcm$) pour la composition $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$, puis cubique ($Pm3m$) pour les autres compositions, $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ et SrTiO_3 . Ces transitions structurales dans la solution solide ont été confirmées par spectroscopie Raman dont les spectres ont présenté des profils différents

suivant la composition. Des différences dans l'intensité des bandes, en particulier les plus larges situées entre $225\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ et $525\text{ -}700\text{ cm}^{-1}$ ont été observées. La définition et l'intensité de ces bandes sont fortement influencées par la composition de la solution solide. Un tel comportement est observé en raison des transitions structurales d'ordre-désordre à courte distance au sein du réseau de ces pérovskites. Quand une plus grande quantité de Ti^{4+} est ajoutée à la solution solide, les octaèdres BO_6 tendent à s'organiser entre eux, ce qui conduit à une plus grande organisation structurale du réseau. Ces transitions correspondent à la diminution des inclinaisons / déformations de l'octaèdre, bien présentes dans la structure orthorhombique, peu présentes dans la structure tétragonale et absentes dans la structure cubique.

Les spectres de photoluminescentes (PL) des poudres de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ calcinées à différentes températures ont montré une large bande d'émission caractéristique d'émission de type multiphonons dans lesquels il y a un relâchement de la structure, impliquant plusieurs états de transitions. Ce type de comportement se produit dans les semi-conducteurs en présence de défauts tels que des lacunes d'oxygène. Cette émission englobe pratiquement tout le spectre visible, rendant nécessaire de réaliser des déconvolutions pour une meilleure compréhension du spectre. La région d'émission la plus intense est fortement influencée par la température de calcination et par la composition des poudres. Ce comportement peut être lié à des différences de symétrie à courte distance dans les structures de chaque pérovskite. D'après les résultats de la déconvolution des spectres, trois à quatre composantes sont observées allant de la région du violet à la région du rouge en fonction de la composition et de la température de calcination des échantillons. Pour SrSnO_3 , les émissions observées se produisent dans les régions du bleu, du jaune-orange et du rouge avec une contribution d'émission plus grande dans la région jaune-orange qui est associée à la création de défauts profonds dans le *band gap*. Ces défauts sont favorisés par la déformation et / ou inclinaison des octaèdres SnO_6 dans le réseau tridimensionnel de la structure orthorhombique de SrSnO_3 . Par ailleurs, les émissions observées pour les échantillons de SrTiO_3 se produisent dans les régions du violet, du bleu, du vert, du jaune, de l'orange et du rouge, la composante du bleu présentant la plus grande contribution. Cette émission est liée à la création de défauts dans des niveaux intermédiaires dans le *band gap*, du à une symétrie plus élevée (par rapport à SrSnO_3) avec l'absence de distorsion et / ou inclinaison des octaèdres TiO_6 dans le réseau tridimensionnel de SrTiO_3 . Ces résultats sont cohérents avec ce qui a été suggéré par

Bohnenmann et corroborent les valeurs de *band gap* de la littérature ($E_g = 4,1$ eV pour SrSnO_3 et $E_g = 3,72$ eV pour SrTiO_3) et celles obtenues expérimentalement pour la solution solide $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ synthétisée dans ce travail.

CHAPITRE 3

Couches minces de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,0$) obtenues par PLD et CSD

Les couches minces de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) ont été synthétisées par voie chimique en solution (CSD) en utilisant la méthode des précurseurs polymères pour la préparation des solutions, et par ablation laser pulsé (PLD) à partir de cibles préparées par réaction solide - solide. Pour les deux méthodes de synthèse, les couches minces ont été déposées sur des substrats (10mm x 10mm) de silice amorphe (SiO_2) et des substrats monocristallins de Al_2O_3 -012 (saphir-R) et LaAlO_3 -100 (LAO). Les caractéristiques structurales et morphologiques des couches ont été déterminées par diffraction des rayons-X (DRX) en mode θ - 2θ et ω - et φ -scans, et par microscopie électronique à balayage à effet de champ (FE-SEM), respectivement.

Résultats principaux

- Couches minces déposées sur silice

Toutes les couches minces obtenues sur silice ont présenté la phase pérovskite monophasée avec une croissance polycristalline (croissance aléatoire des cristallites). Pour les deux méthodes de synthèse, un décalage des angles de diffraction de Bragg vers des valeurs de 2θ plus élevées est observé avec l'augmentation de Ti^{4+} dans le système, ce qui confirme l'existence de la solution solide $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Ce décalage est attendu et est attribué à une diminution de la taille moyenne des cations ($r_{\text{Sn}} = 0,690 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ti}} = 0,605 \text{ \AA}$), ce qui favorise la contraction de la structure pérovskite pseudocubique, comportement en accord avec la loi de Vegard. La morphologie de ces couches minces est fortement influencée par le procédé de dépôt et la composition de la solution solide. Les couches minces préparées par CSD présentent une surface poreuse probablement due à l'élimination de H_2O et CO_2 provenant de la décomposition du réseau de polymère pendant le traitement thermique. En revanche, les couches obtenues par PLD présentent une microstructure plus dense. Des grains

irréguliers et allongés sont observés, à l'exception du film de SrTiO_3 qui présente de petits grains de forme arrondie.

- Couches minces déposées sur Saphir-R

Toutes les couches minces déposées sur saphir-R ont cristallisé dans la structure pérovskite, sans présence de phase secondaire. Afin de faciliter la comparaison entre les échantillons, les pics de diffraction ont été indexés en considérant une structure pseudo-cubique. Comme pour les couches sur silice, il a été observé un décalage des angles de diffraction de Bragg vers des valeurs de 2θ plus élevées avec l'augmentation de la quantité de Ti^{4+} . Par ailleurs, une croissance polycristalline a été observée pour tous les films, mais avec une orientation préférentielle (h00) dans le cas des couches obtenues par PLD, en particulier pour la composition SrTiO_3 . Le phi-scan réalisé sur ce film a révélé une croissance épitaxiale avec un alignement de la direction [011] de la couche sur la [12-1] du substrat de saphir-R. La valeur un peu élevée de $\Delta\varphi = 4,6^\circ$ (largeur à mi-hauteur des pics obtenus en phi-scan) peut être expliquée en tenant compte des différences angulaires entre le sous-réseau de Al du plan (012) du saphir-R et le sous-réseau de Ti du plan (100) de SrTiO_3 . En effet, les 3 arrangements possibles donnent une amplitude angulaire théorique de $4,30^\circ$, ce qui est proche de la valeur expérimentale de $\Delta\varphi=4,60^\circ$ observée sur le phi-scan, suggérant ainsi que les trois arrangements structuraux existent simultanément dans différentes régions du plan (100) de la couche de SrTiO_3 sur le plan (012) du substrat de saphir-R. Ce comportement peut être expliqué par la valeur élevée du *mismatch* entre le film et le substrat (7,8% et 16,2% dans les deux directions pseudo-cubiques [12-1] et [100] du saphir-R).

Comme pour les films déposés sur silice, la morphologie des couches a également été influencée par la méthode de dépôt et la composition. Les images par microscopie à force atomique (AFM) réalisées pour les échantillons SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ et SrTiO_3 ont confirmé les résultats obtenus par FE-SEM. De plus, les films obtenus par CSD ont présenté une rugosité de surface plus élevée que ceux déposés par PLD, probablement lié à l'élimination de la matière organique pendant la synthèse de ces films préparés par CSD.

- Couches minces déposées sur LAO

Toutes les couches minces déposées sur LAO ont présenté la phase pérovskite monophasée avec une croissance orientée (h00). Pour les films préparées par CSD, le pic (110) avec une faible intensité a également été observé pour les compositions SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$ et $\text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$. Comme pour les films déposés sur silice et sur saphir-R, il y a un décalage des angles de diffraction de Bragg vers des valeurs de 2θ plus élevées avec l'augmentation de Ti^{4+} . Les ω -scans ont confirmé la forte orientation des films suivant l'axe de croissance, celle-ci augmentant pour les films avec des compositions riches en Sn. En effet, les valeurs faibles de $\Delta\omega$ obtenues pour ces échantillons sont liées à une plus grande orientation hors du plan (faible mosaïcité), qui diminue lorsque l'on augmente la quantité de Ti^{4+} dans la solution solide. La croissance épitaxiale observée pour toutes les couches minces (mise en évidence par les phi-scans) est favorisée par des valeurs de *mismatch* relativement faibles entre les couches et le substrat de LAO (3,1% et 6.5% pour SrTiO_3 et SnSnO_3 sur LAO, respectivement).

Concernant les morphologies des couches sur LAO, la méthode de dépôt et la composition ont une forte influence sur la microstructure, comme observé précédemment pour les films sur silice et saphir-R. Les couches déposées par CSD sont plus poreuses que les couches minces préparées par PLD. La présence de Ti^{4+} dans la solution solide entraîne une diminution de la taille des grains, comme observé précédemment pour les films déposés sur silice et saphir-R. Ce phénomène peut être lié au nombre de sites de nucléation, formés pendant le dépôt PLD, qui pourrait être différent en fonction de la composition.

CHAPITRE 4

Photocatalyseurs à base de couches minces de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et $1,0$) pour la dégradation de colorants textiles

La pollution de l'eau par les micropolluants organiques, provenant en particulier des effluents de l'industrie textile, est une préoccupation environnementale majeure. Pour traiter ces eaux usées industrielles, il existe différentes méthodes dont la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Parmi les matériaux présentant des propriétés photocatalytiques, le titanate de strontium (SrTiO_3) et le stannate de strontium (SrSnO_3) sont des candidats potentiels pour ce type d'application. Des photocatalyseurs à base de couches minces de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) ont donc été préparés par voie chimique en solution (CSD) et par ablation laser pulsé (PLD) sur des substrats amorphes de silice et des substrats monocristallins de Al_2O_3 -012 (saphir-R) et LaAlO_3 -100 (LAO).

Les caractéristiques structurales et microstructurales des couches minces ont été étudiées par DRX, MEB et AFM, puis reliées à leurs activités photocatalytiques face à la dégradation d'un colorant organique textile azoïque, le Remazol Jaune Or RNL, dispersé dans l'eau.

Pour les tests photocatalytiques, des solutions aqueuses avec une concentration standard de 10 mg L^{-1} de colorant Remazol ont été utilisées. Tous les tests ont été effectués en utilisant un photoréacteur « fait maison » avec des dimensions de $10 \times 10 \times 50 \text{ cm}^3$ contenant deux lampes Biax™ UV (marque : General Electric Light, 9W, longueur d'onde d'émission maximale : 254 nm). Les analyses ont été réalisées à température ambiante avec une température à l'intérieur du réacteur d'environ 40°C . Les couches minces ont été immergées dans un récipient en verre contenant la solution du colorant, puis photo-irradiées pendant 180 min. La décoloration et la dégradation des solutions de Remazol ont été suivies par spectrophotométrie UV-visible. L'état d'avancement de décoloration des solutions a été suivie par mesure de l'absorbance à 410 nm qui est la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du colorant étudié dans la région visible, et qui est associée à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe diazenodiila ($-\text{N}=\text{N}-$) dans la molécule du colorant. Par ailleurs, la dégradation du colorant a été contrôlée en suivant l'évolution de la bande

d'absorption à $\lambda = 240$ nm qui correspond aux groupes auxochromes de la molécule. Ces deux processus ont été analysés après 180 minutes d'exposition au rayonnement UV-C. A partir des intensités de ces bandes d'absorption, les concentrations finales du colorant (après photocatalyse) ont été calculées en utilisant la courbe d'étalonnage obtenue à partir des intensités des bandes d'absorption mesurées pour différentes concentrations connues du colorant. Les pourcentages (%) de la décoloration et de la dégradation du colorant (efficacité photocatalytique) ont été calculés selon la relation suivante.

$$Eficiência(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

avec C_0 et C_f la concentration de Remazol à $t = 0$ et $t = 180$ min, respectivement.

Après les tests photocatalytiques, les couches ont été analysées à nouveau par DRX, FE-SEM et AFM. Les analyses de DRX et FE-SEM ont été effectuées par les mêmes équipements décrits au chapitre 1, tandis que les images AFM ont été réalisées au LARMAUR (Université de Rennes 1) avec un microscope à force atomique (AFM, Veeco D3100, Nanoscope V) en mode contact à l'aide d'une pointe de silicium (Silicon Nano Monde Pointprobe NCH).

Les solutions du colorant ont été analysées avec un spectrophotomètre UV-visible (Perkin Elmer Lambda 1050 UV / VIS / NIR) entre 200 et 600 nm au sein de l'équipe « Verres et Céramiques » de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes à l'Université de Rennes 1, France.

Résultats principaux

Les caractéristiques structurales et microstructurales des couches minces ont été étudiées dans le chapitre 3. Les résultats obtenus par DRX ont montré que les films de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ étaient polycristallins sur silice et épitaxiés sur LAO. Sur saphir, les couches sont également polycristallines, avec une orientation préférentielle (h00) pour celles déposées par PLD (croissance texturée), excepté la couche de SrTiO_3 qui a présenté une croissance épitaxiale. Les études par FE-SEM ont montré que la microstructure était fortement influencée par la composition de la couche, la méthode de dépôt ainsi que par le type de croissance (suivant le type de substrat utilisé).

Concernant les tests photocatalytiques, les résultats ont montré que la dégradation des solutions du colorant Remazol Jaune Or RNL est fortement influencée par ces mêmes paramètres : composition des couches, méthode de dépôt et type de croissance.

- Influence de la composition des films

Quels que soient la méthode de dépôt et le substrat utilisé, l'augmentation de la quantité de Sn^{4+} dans la solution solide $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ augmente l'efficacité photocatalytique des couches, la meilleure étant obtenue lorsque la couche de SrSnO_3 est utilisée dans le procédé. A titre d'exemple, la photodégradation du colorant par des couches minces obtenues par PLD a été maximale pour la composition SrSnO_3 , avec 40 % et 75 % de dégradation et de décoloration, respectivement, du colorant organique Remazol. Ainsi, l'ordre de l'efficacité photocatalytique des couches peut être décrit de la façon suivante: $\text{SrTiO}_3 < \text{SrSn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3 < \text{SrSn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3 < \text{SrSn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3 < \text{SrSnO}_3$. Une des raisons pour lesquelles l'activité photocatalytique est meilleure avec les couches minces de SrSnO_3 peut être attribuée à sa structure cristalline formée par des octaèdres SnO_6 déformés. En outre, la valeur du *band gap* plus élevée obtenue pour les films de SrSnO_3 (4,2 eV) par rapport à celle des films de SrTiO_3 (3,6 eV) peut influencer l'efficacité photocatalytique, car une valeur de gap plus élevée offre un potentiel redox supérieur, ce qui diminue les effets possibles de recombinaison des paires électrons/trous photogénérés. De plus, l'activité photocatalytique inférieure observée pour les échantillons plus riches en Ti peut être éventuellement attribuée à la présence de défauts intrinsèques, due à la réduction de Ti^{4+} (d^0) en Ti^{3+} (d^1) et/ou Ti^{2+} (d^2), dont les niveaux sont situés à l'intérieur du *band gap*, ce qui réduit l'écart entre les porteurs de charges et donc favorise un plus grand effet de recombinaison des paires électrons/trous, inhibant ainsi l'efficacité photocatalytique de ces échantillons.

- Influence de la méthode de dépôt

Concernant l'influence de la méthode de dépôt utilisée pour préparer les films minces, nous avons observé que les couches déposées par voie chimique (CSD) présentent des activités photocatalytiques plus élevées que celles obtenues avec les couches préparées par PLD, pour une composition donnée, quel que soit le substrat utilisé. Ce résultat peut être dû à

une microstructure plus poreuse dans le cas des films préparés par CSD (augmentation de la surface spécifique).

- Influence du type de croissance des films

Par ailleurs, le type de croissance a fortement influencé l'efficacité photocatalytique des couches. Les films minces polycristallins ont présenté une activité photocatalytique supérieure aux couches texturées, elles-mêmes ayant une efficacité supérieure à celles obtenues pour les couches épitaxiées. En plus d'avoir des différences de faces exposées, les films polycristallins avec une croissance aléatoire des cristallites présentent probablement plus de défauts que les films texturés ou épitaxiés, ce qui peut être favorable à la photocatalyse.

Le meilleur résultat a ainsi été obtenu avec une couche de SrSnO_3 déposée par CSD sur silice avec 55% de dégradation et 90 % de décoloration de la solution de Remazol, conduisant à une solution presque incolore après 180 min d'exposition à la lumière UV.

- Réutilisation du photocatalyseur

Après un test photocatalytique réalisé avec une couche mince de SrSnO_3 déposée sur silice par PLD, nous avons observé par FE-SEM la présence d'une substance sur la surface du film, attribuée à des sous-produits résultant de la dégradation de la molécule organique du colorant. Ces résultats ont été confirmés par AFM. La présence de cette substance peut diminuer l'efficacité de la couche lors d'utilisations successives en photocatalyse. Des essais de réutilisations des films de SrSnO_3 ont alors été menés. Les résultats ont montré une perte d'efficacité dès le second cycle de photocatalyse de 180 min. Cette perte d'efficacité augmente progressivement au fur et à mesure des tests réalisés (5 tests consécutifs avec la même couche ont été effectués dans cette étude), attribuée à une inactivation de certains sites provoquée par l'adsorption des molécules (sous-produits de la dégradation du colorant) sur la surface de la couche, empoisonnant ainsi le photocatalyseur. Cependant, il est possible de régénérer la surface du film en réalisant un traitement thermique adéquat (300°C sous O_2) après chaque cycle de photocatalyse.

CHAPITRE 5

Conclusions générales

Des poudres de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ont été synthétisées par la méthode des précurseurs polymères. L'étude de l'influence de la composition sur le comportement thermique de chaque composé a montré que l'augmentation de la quantité de titane dans la solution solide réduisait la température d'élimination de la matière organique, probablement en raison de la formation de phases intermédiaires (différentes en fonction de la composition) avant la cristallisation de la structure pérovskite. Nous avons mis en évidence, par affinement Rietveld des diffractogrammes DRX des poudres et par spectroscopie Raman, des transitions structurales dans la solution solide avec l'augmentation de la quantité de Ti^{4+} . Ces transitions se produisent dans l'ordre suivant: structure orthorhombique ($Pnmn$), puis tétragonale ($I4/mcm$) puis cubique ($Pm3m$), ces transitions étant aussi responsables des différents comportements optiques observés dans cette solution solide. La structure orthorhombique observée pour SrSnO_3 favorise l'émission photoluminescente dans la région de plus basse énergie (jaune-orange) en raison de la création de défauts profonds dans le *band gap*, induits par la forte déformation et/ou inclinaison des octaèdres SnO_6 ; La structure tétragonale pour $x = 0,25$ et cubique pour $x = 0,50$ à $0,75$ dans $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ favorise l'émission photoluminescente dans la région verte, due à la formation de défauts sur des niveaux intermédiaires, induits par peu ou pas d'inclinaison et/ou déformation des octaèdres $\text{SnO}_6/\text{TiO}_6$. La structure cubique de SrTiO_3 induit l'émission dans la région bleue de plus forte énergie, favorisée par la création de défauts à des niveaux peu profonds dans le *band gap*.

Des couches minces de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ont été préparées par deux méthodes de dépôt : par voie chimique en solution (CSD) en utilisant le *spin coating* et par ablation laser pulsé (PLD), sur différents substrats (silice amorphe, substrats monocristallins de LAO et saphir-R). La méthode de dépôt induit des différences significatives dans les caractéristiques structurales et morphologiques des couches minces. Par ailleurs, d'autres paramètres tels que la composition de la couche et le substrat utilisé dans le procédé de dépôt influencent également les caractéristiques des films. Des couches minces polycristallines ont été obtenues sur les substrats de silice tandis qu'une croissance épitaxiale a été obtenue pour tous les films

déposés sur LAO. Sur saphir-R, les films sont également polycristallins, mais avec une orientation préférentielle (h00) pour ceux déposés par PLD, exceptée la couche de SrTiO_3 qui a présenté une croissance épitaxiale.

Les couches minces de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ont été utilisées comme photocatalyseurs pour la dégradation du colorant textile Remazol Jaune OR. Il a été démontré que la composition, la méthode de dépôt ainsi que le type de croissance (directement lié à la nature du substrat) ont une forte influence sur l'efficacité photocatalytique des couches. Les résultats ont montré que la couche polycristalline de SrSnO_3 obtenue sur silice par CSD était la plus efficace pour la dégradation du colorant en étude (55% de dégradation et 90 % de décoloration de la solution de Remazol). Les études par FE-SEM et AFM ont révélé la présence d'une substance sur la surface de la couche de SrSnO_3 sur silice, attribuée à des sous-produits résultant de la dégradation de la molécule organique du colorant, ce qui diminue l'efficacité de la couche lors des tests photocatalytiques ultérieurs. Cependant, un traitement thermique adéquat du film après chaque cycle de photocatalyse permet la réactivation des sites en surface et donc la régénération du photocatalyseur.

Résumé

Le stannate (SrSnO_3) et le titanate de strontium (SrTiO_3) sont des oxydes de type pérovskite, de structures orthorhombique ($Pbnm$) et cubique ($Pm3m$), respectivement. Ces matériaux ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes conduisant à différents types d'applications technologiques. Pour ces raisons, ces deux matériaux ont été combinés pour obtenir la solution solide de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, sous forme de poudres et couches minces. Au niveau des poudres, la solution solide a présenté des transitions de phases successives allant d'une structure orthorhombique à tétragonale puis cubique avec l'augmentation de la quantité de Ti^{4+} dans le système. Ces transitions ont été observées par affinement Rietveld des spectres de diffraction des rayons X et confirmées par spectroscopie Raman. Ces différentes structures cristallines ont conduit à des propriétés différentes de photoluminescence dans le spectre visible, l'émission variant d'une région de basse énergie vers les régions de plus haute énergie avec l'augmentation de Ti^{4+} dans la structure (structure orthorhombique (SrSnO_3), tétragonale ($\text{SrSn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$) à cubique ($\text{SrSn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ et SrTiO_3). Ces émissions sont probablement favorisées par différents types de défauts formés dans le *band gap* de ces matériaux. Par ailleurs, les couches minces ont montré différents types de croissance qui ont été fortement influencés par la nature cristalline du substrat, la composition des films ainsi que par la méthode de dépôt utilisée (dépôt par voie chimique en solution – CSD – et dépôt par ablation laser pulsé – PLD). Les films minces déposés sur silice sont polycristallins (croissance aléatoire des cristallites), les couches sur saphir-R (Al_2O_3 -012) sont également polycristallines mais avec une orientation préférentielle (h00) quand préparées par PLD (croissance texturée), excepté SrTiO_3 qui est épitaxié avec une rotation de 45° par rapport au plan du substrat de saphir-R. Tous les films déposés sur LAO (LaAlO_3 -100) sont épitaxiés (h00) quelle que soit la méthode de dépôt. De plus, les caractéristiques morphologiques et les propriétés photocatalytiques des films ont également été fortement influencées par ces mêmes paramètres cités précédemment. Concernant les propriétés photocatalytiques, les films préparés par la méthode CSD ont été plus efficaces que ceux obtenus par PLD et les couches de compositions plus riches en Sn^{4+} ont été plus actives face à la photodégradation du colorant Remazol jaune or, l'efficacité maximale étant observée pour la couche polycristalline de SrSnO_3 obtenue par CSD avec un pourcentage de dégradation et de décoloration d'environ 55 et 90 %, respectivement. Le type de croissance des films de SrSnO_3 préparés par les deux méthodes de dépôt a aussi montré une forte influence sur la photodégradation du colorant, les couches polycristallines d'orientation aléatoire obtenues sur silice étant plus efficaces que les texturées, elles-mêmes plus efficaces que les couches épitaxiales.

Mot-clés: Pérovskite, SrSnO_3 , SrTiO_3 , solution solide, $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$, photoluminescence, couches minces, CSD, PLD, photocatalyse.

Abstract

Strontium stannate (SrSnO_3) and titanate (SrTiO_3) are perovskite type oxides that have orthorhombic ($Pbnm$) and cubic ($Pm3m$) structures, respectively. These materials have received much attention due to their interesting physical and chemical characteristics, leading to a variety of technological applications. In this sense, these two materials were combined to each other in order to obtain powders and thin films of a solid solution, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. In relation to the powders, this solid solution presented successive phase transitions ranging from orthorhombic and tetragonal structures to a cubic one with increasing of Ti^{4+} amount in the composition. These transitions were observed by XRD Rietveld refinement of the samples and confirmed by Raman spectroscopy. The different crystalline structures of the compositions within the solid solution led to different photoluminescent properties in the visible spectrum varying the range of emission, moving from a lower energy region to a higher one with increasing of Ti^{4+} in the structure (from orthorhombic (SrSnO_3), tetragonal ($\text{SrSn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$) to cubic ($\text{SrSn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$; $\text{SrSn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ and SrTiO_3). These emissions were probably favored by specific defects created inside the band gap of these materials. On the other hand, the thin films of this system showed different growth orientations that are associated to the crystalline nature of the substrates, the composition of the thin films and the deposition method (Chemical Solution Deposition - CSD - and Pulsed Laser Deposition - PLD). The films deposited on silica substrate were polycrystalline (random growth of the crystallites), whereas the films deposited on sapphire-R (Al_2O_3 -012) were also polycrystalline, with a preferred orientation (h00) for the films deposited by PLD (textured growth), except SrTiO_3 which was rotated 45° epitaxially in the sapphire plane. On the contrary, all of the films deposited on LAO (LaAlO_3 -100) had an (h00) epitaxial growth. In addition to that, the morphological characteristics and photocatalytic properties were strongly influenced also by the same parameters described above. Regarding the photocatalytic efficiency of the films, those obtained by CSD were more efficient than the ones obtained by PLD. Moreover, the films with Sn^{4+} richer compositions were the most active in the photodegradation of the azo dye Remazol yellow gold, reaching a maximum efficiency with the polycrystalline SrSnO_3 thin film obtained by CSD whose degradation and decolorization percentage were 55 and 90 %, respectively. The type of orientation of the SrSnO_3 films showed also a strong influence on the photodegradation of the dye. The polycrystalline films with a random orientation obtained on silica were more efficient than the textured films and these ones were more than the epitaxial films.

Keywords: Perovskite, SrSnO_3 , SrTiO_3 , solid solution, $\text{Sr}(\text{Sn,Ti})\text{O}_3$, photoluminescence, thin films, CSD, PLD, photocatalysis.