



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e Caracterização do Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$

Mary Cristina Ferreira Alves

João Pessoa – PB - Brasil

Maio/2007



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e Caracterização do Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$

Mary Cristina Ferreira Alves

Dissertação apresentada
como requisito para obtenção
do título de mestre em
Química pela Universidade
Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

2º Orientador: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

*Bolsista CAPES

**João Pessoa – PB - Brasil
Maio/2007**

Dissertação de mestrado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química

Síntese e Caracterização do Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$

Aprovada em 04 de Maio de 2007

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza - UFPB (Orientador)

Prof^a. Dr^a. Dulce Maria de Araújo Melo- UFRN(membro)

Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade - (DCR) UFPB (membro)

Dedicatória

Aos meus pais (Antonio e Cleide), à meus irmãos, especialmente Clayton, Lânia, Márcia, Ligia, meus primos (Alex e Emanuel) e aos meus queridos tios e prima (Clenilda, Paulo e Paula), respectivamente.

Agradecimentos

A Deus, que é a razão de tudo;

A minha família, pelo incentivo e companheirismo;

A minha orientadora, professora Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos, pela orientação, apoio, incentivo, amizade e confiança;

Ao professor Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela confiança, apoio e amizade;

Ao professor Dr. Elson Longo, pela contribuição na discussão dos resultados de Raman e pelas análises realizadas no LIEC – UFSCar;

Aos meus amigos do LACOM, especialmente Márcia pela colaboração, apoio e amizade, Marcelo (pela excelente contribuição na discussão de alguns resultados), Soraia e Sayonara (pelo apoio e amizade) e aos demais amigos: Danniely, Hebert, Manoel, Glauco, André, Renata, Camila, Raphael, Harley, Nataly, Carol, Geusa, Sávio, Roberlúcia, Marcos, Fagner, Andréa, Raul, Nilton, Jaílson, Christiano, Rodrigo e Armstrong;

Às professoras: Marta Célia, Marta Maria, Suzete Trazzi, Maria Rita e Fabíola pelo carinho, força e incentivo;

Ao Dr. José Waldo, pelo apoio ao realizar as análises Raman;

Ao professor Dr. Jackson, pelas análises de DRXs realizadas no CT;

Aos técnicos do LACOM, Rogério e Lúcia e ao Sr. Itânio (CT) e João (Hialotecnia) pelas colaborações para realização deste trabalho;

Aos funcionários da coordenação de pós-graduação em química, Marcos Pequeno e Glória pela amizade;

Aos professores que participaram da pré-banca e da banca examinadora;

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida, e ao CNPq/MCT pelo incentivo que vem dando ao LACOM;

Enfim, a todos aqueles que tenham contribuído de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

Síntese e Caracterização do Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$

Mary Cristina Ferreira Alves; Orientadores: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos; Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza.

O CaSnO_3 é uma perovskita com estrutura ortorrômbica, de fundamental importância tecnológica, devido às suas propriedades dielétricas. Neste trabalho, foi avaliado o efeito da substituição do cálcio pelo estrôncio, nas propriedades dessa perovskita. Os pós no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), foram sintetizados com êxito, pelo método dos precursores poliméricos. A decomposição dos pós precursores foi analisada termicamente e após a calcinação, o material foi caracterizado por DRX, espectroscopia nas regiões do infravermelho, Raman e UV-visível. Os pós precursores apresentam sistema monofásico após calcinação a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, no entanto, observou-se que o aumento da concentração de Sr^{2+} na estrutura altera a organização a curto e longo alcance. Esta mudança pode ser comprovada pelo perfil dos difratogramas de raios X, espectros de Raman, ambos associados aos cálculos de FWHM. As energias de bandgap óptico foram calculadas a partir das curvas de absorção do UV-visível, e essas energias apresentaram variações com a temperatura, e pequenas variações com o aumento da concentração de estrôncio. Por outro lado, os valores de gaps teóricos encontrados, na literatura para o CaSnO_3 e SrSnO_3 , são similares. Todos esses resultados indicam potenciais para propriedades fotoluminescentes no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$.

Palavras-chave: Perovskita, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, precursores poliméricos e fotoluminescência.

ABSTRACT

Syntheses and Characterization of the System $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$

Mary Cristina Ferreira Alves; Advisers Prof.^a. Dr.^a. Iêda Maria Garcia dos Santos and Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza.

CaSnO_3 is an orthorhombic perovskite, with an outstanding technological importance, owed to its dielectric properties. In this work, the influence of the substitution of Sr^{2+} for Ca^{2+} , in the perovskite properties, was evaluated. The powders in the system $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) were successfully synthesized, by means of the polymeric precursor method. The decomposition of the powder precursors was thermally analyzed and after the heat treatment the material was characterized by XRD, infrared, Raman and UV-Vis spectroscopy. After a heat treatment at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h , the powders displayed a single phase structure. It was also observed that the Sr^{2+} - enrichment in the lattice changes the short and the long range organization, what can be confirmed by the XRD patterns, the Raman spectra and the calculated values of FWHM. The optical bandgap energies were obtained from UV-Vis absorption curves, presenting a meaningful variation with the heat treatment temperature. On the other hand, the variation with the Sr^{2+} concentration was small. The theoretical bandgaps for CaSnO_3 and SrSnO_3 , reported in the literature, are similar to the values obtained in the present work. All these results indicate the possibility of obtaining promising results in the photoluminescence properties of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ system.

Keywords: Perovskite, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, powder precursors and photoluminescence.

Publicações Durante o Mestrado

Influence of the Precursors Salts in the Synthesis of CaSnO_3 by the Polymeric Precursor Method.

Mary C. F. Alves, Soraia C. Souza, S. J. G. Lima, E. Longo, A. G. Souza, Iêda M. G. Santos. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87: 7634-766, 2007.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	15
1.0 - INTRODUÇÃO	16
1.1 Estrutura de Perovskita	17
1.2 Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$	19
1.3 Metodos de sínteses	23
CAPÍTULO 2	26
1.0 - OBJETIVOS	27
2.1 Objetivo Geral	27
2.2 Objetivos Específicos	27
CAPÍTULO 3	28
3.0 METODOLOGIA	29
3.1 Preparação do citrato de estanho	29
3.2 Síntese do estanato de cálcio puro e substituído por Sr^{2+}	31
3.3 Caracterização dos Compostos	33
3.3.1 Análise Térmica	33
3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	33
3.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Uv-visível	33
3.3.4 Espectroscopia Raman	34
3.3.5 Difração de Raios X	34
CAPÍTULO 4	36
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

4.1	Análise Térmica	37
4.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	40
4.3	Difração de Raios X.....	44
4.4	Espectroscopia Raman.....	51
4.5	Espectroscopia na Região do UV-Visível.....	63
4.5.1	<i>Bandas de absorção do $Ca_{1-x}Sr_xSnO_3$.....</i>	63
4.4.2	<i>Determinação do "gaps" experimentais</i>	65
	CAPÍTULO 5	70
5.0	CONCLUSÕES.....	71
	CAPÍTULO 6.....	72
6.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Modelo estrutural da célula unitária da perovskita BaSnO ₃	17
Figura 1.2 Estruturas ortorrômbica de estانات.....	19
Figura 1.3 Representação Esquemática do Método dos Precursores Poliméricos.....	25
Figura 3.1 Fluxograma da síntese do citrato de estanho.....	30
Figura 3.2 Fluxograma da síntese dos compostos pelo Método dos Precursores Poliméricos.....	32
Figura 4.1 Curvas TG dos pós precursores puro e substituídos por Sr ²⁺ , após o tratamento de moagem.....	37
Figura 4.2 (a) Curvas DTA dos pós precursores puros e substituídos por Sr ²⁺ , após o tratamento de moagem; (b) Curvas detalhadas de DTA em altas temperaturas.....	39
Figura 4.3 Espectros de absorção na região do infravermelho do CaSnO ₃ (a) e do SrSnO ₃ (b), em diferentes temperaturas.....	40
Figura 4.4 Espectros de absorção na região do infravermelho do Ca _{1-x} Sr _x SnO ₃ , após calcinação em diferentes temperaturas por 2h. (a) 250 °C; (b) 500 °C; (c) 700 °C.....	42
Figura 4.5 Difrátogramas de raios X do CaSnO ₃ (a) e do SrSnO ₃ (b) calcinados a diferentes temperaturas.....	45
Figura 4.6 Difrátogramas de raios X do Ca _{1-x} Sr _x SnO ₃ puro calcinado em diferentes temperaturas por 2 h. (a) 600 °C; (b) 700°C.....	48
Figura 4.7 Ampliações dos DRXs do Ca _{1-x} Sr _x SnO ₃ calcinados a 700 °C na região de 55-58°, a - CaSnO ₃ ; b - Ca _{0,75} Sr _{0,25} SnO ₃ ; c- Ca _{0,50} Sr _{0,50} SnO ₃ ; d - Ca _{0,25} Sr _{0,75} SnO ₃ e SrSnO ₃	49
Figura 4.8 Valores de FWHM do Ca _{1-x} Sr _x SnO ₃ em função da concentração de Sr ²⁺	50

Figura 4.9 Espectros Raman dos pós precursores de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ (a) Ampliações da região de 0 a 400 cm^{-1} ;(b) 400 a 800 cm^{-1} e (c) ampliação de 1000 a 1200 cm^{-1}	52
Figura 4.10 Espectros Raman do SrSnO_3 calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$, sem eliminação prévia do carbono	55
Figura 4.11 Deslocamento dos picos e valores de FWHM em função do modificador Sr^{2+} no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$	58
Figura 4.12 Deconvoluções dos picos em torno de 580 cm^{-1} , para os espectros Raman com diferentes concentração de Sr^{2+} : (a) CaSnO_3 (b) $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SnO}_3$ (c) $\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{SnO}_3$ (d) $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{SnO}_3$ (f) SrSnO_3	60
Figura 4.13 Deslocamento dos picos em função do modificador Sr^{2+} no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$	63
Figura 4.14 Curvas de absorção para o sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$	64
Figura 4.15 (a) Espectro de absorção do CaSnO_3 ; (b) SrSnO_3 , em função da concentração e da temperatura.....	66
Figura 4.16 Espectro de absorção do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, em função da concentração de estrôncio, calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Característica estruturais de estannatos ternários, ASnO_3	21
Tabela 2.1 Valores dos gaps ópticos (E_g) de estannatos e antimoniatos, medidos a partir das curvas de reflectância dos pós.....	22
Tabela 3.1 Precursores utilizados na síntese dos compostos de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$	29
Tabela 4.1 Resultados da decomposição térmica dos pós precursores.....	38
Tabela 4.2 Picos exotérmicos dos pós precursores.....	38
Tabela 4.3 Valores dos parâmetros de rede do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$	51
Tabela 4.4 Freqüências (cm^{-1}) das bandas de absorção do Raman e designações para o SrSnO_3	54
Tabela 4.5 Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros Raman da região em torno 152 cm^{-1}	56
Tabela 4.6 Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros de Uv-Visível.....	64
Tabela 4.7 Valores de energia do gap, para o CaSnO_3 e SrSnO_3 , em função da temperatura.....	68
Tabela 4.8 Valores de energia do gap em função da concentração, para amostras calcinadas a 500 e 700°C	69

CAPÍTULO 1

1.0 - INTRODUÇÃO

CaSnO_3 e o SrSnO_3 são perovskitas do tipo ortorrômbico, que apresentam cubos distorcidos, provenientes das inclinações de seus octaedros (MOUNTSTEVENS et al., 2003). Devido as suas propriedades dielétricas, esses materiais vêm destacando-se nos últimos anos, por oferecer um vasto campo em aplicações tecnológicas, tais como, fabricação de capacitores termicamente estáveis, baterias de íon lítio, sensores (Azad et al., 1999 e Sharma, N, et al., 2002).

Nesses dois últimos anos, foram publicados dois artigos envolvendo o estudo de propriedades fotoluminescentes nos sistemas de SrSnO_3 (ZHANG et al., 2006) e $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}$ (LIU et al., 2005). Os estudos foram realizados para estruturas cristalinas e, no caso do SrSnO_3 , em temperaturas criogênicas, ambos sintetizados por meio de reações no estado sólido.

Os estannatos de cálcio e estrôncio têm sido sintetizados com bastante êxito por meio dos seguintes métodos: reações no sólido (MOUNTSTEVENS et al., 2003; ZHANG et al., 2006), sol gel (SHARMA et al., 2002), precursores peróxido (PFAFF, 1994), Hidrotermal (LU et al., 2004) e precursores poliméricos (ALVES et al., 2006). Uma das desvantagens de alguns métodos é a obtenção dos compostos utilizando-se elevadas temperaturas. Isto pode acarretar a elevação do custo e baixa qualidade das propriedades obtidas para os semicondutores, já que leva a um baixo controle estequiométrico, morfológico e estrutural.

O método dos precursores poliméricos, utilizado neste trabalho, proporciona a obtenção de materiais, que podem ser nanométricos, com elevada homogeneidade química, baixo custo, elevado controle estequiométrico, além de

utilizar temperaturas relativamente baixas na obtenção do material semiconductor (LUCENA et al., 2004; SOUZA et al., 2005).

Considerando o elevado interesse científico e tecnológico no estudo das perovskitas de estannatos, este trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, obtido por meio do método dos precursores poliméricos, visando avaliar o efeito da temperatura e da coexistência de dois modificadores na estrutura cristalina e na desordem a curto e longo alcance.

1.1 Estruturas de Perovskitas

As perovskitas são estruturas com formulas química ABX_3 , em que A é um cátion metálico geralmente mono, di ou trivalente e B é um cátion tri, tetra ou pentavalente, como Ti, Sn e Zr etc. Um exemplo de perovskita é o BaSnO_3 , como ilustrada nas Figuras 1.1.

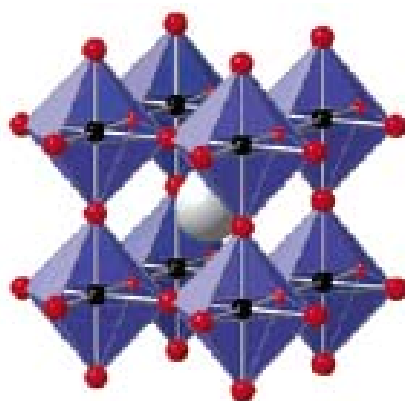


Figura 1.1 – Modelo estrutural da célula unitária da perovskita BaSnO_3 (MIZOGUCHI et al., 2004)

Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula, sendo unidos pelos vértices, formando um arranjo tridimensional. Estes arranjos contêm grandes buracos que são ocupados pelos átomos A. O cátion A – o maior

dos dois cátions – é rodeado por 12 ânions O^{2-} , cada cátion B, por sua vez, está no centro de 6 íons O^{2-} , situados nos vértices de um octaedro regular e, os ânions O^{2-} são coordenados por dois cátions B e quatro cátions A (MARINOVA et al., 2003).

As perovskitas têm atraído muita atenção dos pesquisadores, pois, devido ao arranjo estrutural, apresentam uma grande variedade de propriedades físicas, tais como ferroeletricidade ($BaTiO_3$), ferromagnetismo débil ($LaFeO_3$ e $HoFeO_3$), ferromagnetismo ($SrRuO_3$), supercondutividade ($SrTiO_{3-x}$), uma grande condutividade térmica devido ao transporte de excitons ($LaCoO_3$), transições metal-isolante de interesse para aplicações como termoresistor e catalisador ($LaCoO_3$), fluorescência compatível com “laser action” ($LaAlO_3:Nd$), propriedades de transporte de interesse para potência termoelétrica de alta temperatura e, recentemente, foi descoberto que elas apresentam magnetoresistência colossal, o que faz destes materiais, potenciais candidatos para aplicações tecnológicas, como cabeças de leitura e escritura magnética (PEREZ, 2000). Também tem sido estudado o emprego de perovskitas em células combustíveis (LEE et al., 2006; HSU et al., 2006; MATINEZ et al., 2007).

Neste trabalho, o sistema $CaSnO_3 - SrSnO_3$ foi estudado. O $SrSnO_3$ é um cristal com estrutura perovskita ortorrômbica (grupo especial $Pbnm$, simetria O_h), com transição de fase para tetragonal e cúbica a temperaturas de 800 e 1000 °C, respectivamente. Este sistema possui elevado grau de pseudo-simetria à temperatura ambiente. A presença de octaedros SnO_6 distorcidos, favorece um maior número de transições eletrônicas nestes materiais. As propriedades foto-físicas destes semicondutores têm sido investigadas por estudos teóricos baseados na teoria de densidade funcional - DFT e dados experimentais (ZHANG et al., 2006).

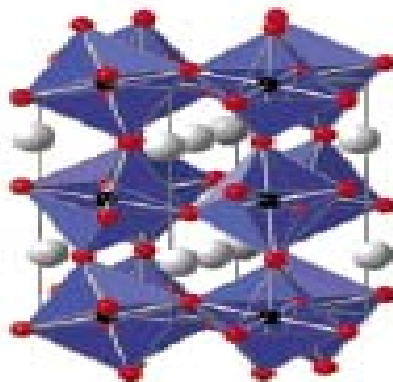


Figura 1.2 – Estrutura ortorrômbica de estannatos (MIZOGUCHI et al, 2004).

Por sua vez, apenas duas fases do sistema $\text{CaO} - \text{SnO}_2$ foram reportadas na literatura – o CaSnO_3 e o Ca_2SnO_4 , com estruturas perovskita ortorrômbica e espinélio, respectivamente. Estas têm sido normalmente obtidas por meio de reações no estado sólido (PFAFF, 1994).

O estannato de cálcio, com estrutura perovskita, tem conquistado grande espaço no estudo de suas propriedades, pois trata-se de um excelente semicondutor com características dielétricas, que oferece um vasto campo de aplicações tecnológicas, tais como fabricação de sensores e capacitores termicamente estáveis. Além disto, já é possível encontrar na literatura, propriedades muito interessantes para o CaSnO_3 , como por exemplo, na produção de eletrodos de baterias de íon lítio (SHARMA et al., 2002).

1.2 Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$

As estruturas de BaSnO_3 , SrSnO_3 e CaSnO_3 têm sido recentemente descritas na literatura, sendo que os três compostos pertencem a estruturas de perovskitas clássicas, tais como; cúbicas e ortorrômbicas (MIZOGUCHI et al, 2004).

O BaSnO_3 tem estrutura cúbica, enquanto compostos de SrSnO_3 e CaSnO_3 apresentam cubos distorcidos, devido às inclinações de seus octaedros. Nestes compostos, o ambiente local do Sn^{4+} é mantido, e os arranjos tridimensionais dos octaedros também são preservados, mas as inclinações promovem mudanças significativas no ambiente local do cátion A = Ba ou Sr ou Ca (MIZOGUCHI et al, 2004).

Existem vários padrões de distorções por octaedros inclinados, e 22 tipos diferentes foram descritos utilizando as notações de Glasser (MIZOGUCHI et al, 2004), as quais especificam as rotações dos octaedros SnO_6 sobre os eixos cartesianos (x, y e z). Estas indicam se as rotações estão em fase (+) ou fora de fase (-) ou em zero, que é utilizado quando não ocorrem rotações.

Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, a maioria das perovskitas apresenta distorções com perda de simetria a baixas temperaturas, como resultado de deslocamentos atômicos.

Distorções da estrutura ideal podem ser geradas por três mecanismos: dobramento dos octaedros, distorções dos octaedros e deslocamentos dos cátions dentro dos octaedros. O primeiro mecanismo (dobramento) é observado quando se varia a densidade eletrônica do sítio A e usualmente tem o maior efeito sobre os parâmetros de rede. Por outro lado, a distorção dos octaedros é gerada pelo efeito Jahn -Teller (PEREZ, 2000). Outro mecanismo seria a variação do estado de oxidação do Sn ou excesso de oxigênio.

Deste modo, o $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, obtido por meio de reação no estado sólido, apresentou grupo espacial $Pbnm$ (ortorrômbica). Porém, foi detectada uma diferença nos padrões de DRX para o $\text{Ca}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{SnO}_3$, indicando a existência de subgrupos, dentro da estrutura ortorrômbica (MOUNTSTEVENS et al., 2003).

De acordo com MOUNTSTEVENS et al. (2003), a distância média de ligação $\text{Sn}^{4+} - \text{O}^{2-}$ não muda monotonicamente com o aumento do tamanho do cátion, mas existe uma mudança de comportamento na região limite entre o

tetragonal-ortorrômbico. Por outro lado, há uma mudança contínua no ângulo Sn – O – Sn, ou seja, na forma como os octaedros estão ligados. Foi observado que, quando fator de tolerância (Equação 1) é $t = 1$, o sistema tem grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (cúbico), que corresponde ao ângulo de 180° entre Sn – O – Sn. Quando o fator de tolerância começa a diminuir, ou seja, para $t < 1$, os ângulos entre o Sn – O – Sn começam a diminuir, mas a média ainda é linear nas regiões de transição entre os grupos tetragonal-cúbico ($I4/mcm-Pm\bar{3}m$). Quando ocorre a transição cúbica-ortorrômbica, $Pm\bar{3}m - Pnma$, os ângulos se tornam menores que 180° (MOUNTSTEVENS et al. 2003), como podemos verificar na Tabela 1.1

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_x)}{(r_B + r_x)} \quad (1)$$

sendo: t = fator de tolerância, r_A = raio do cátion A; r_B = raio do cátion B – Sn^{4+} ; r_x = raio do ânion – O^{2-} .

Tabela 1.1 - Característica estruturais de estannatos ternários, $ASnO_3$ (MIZOGUCHI et al, 2004).

Compostos	Grupo Espacial	Distância Sn-O(Å)	Ângulo($^\circ$) Sn-O-Sn
BaSnO₃(1,014)^b	Pm$\bar{3}m$	6 x 2,055	180
SrSnO₃(0,957)^b	Pnma	2 x 2,046 2 x 2,048 2 x 2,052	160,5 159,6
CaSnO₃(0,905)^b	Pnma	2 x 2,061 2 x 2,061 2 x 2,063	146,7 148,2
CdSnO₃(0,883)^b	Pnma	2 x 2,040 2 x 2,051 2 x 2,078	142,4 145,0

* **b** corresponde ao fator de tolerância.

Isto mostra que a verdadeira distância média entre Sn-O é insensível para t , enquanto os ângulos locais do Sn – O – Sn diminuem suavemente com t . Este fato está estruturalmente coerente com as mudanças abruptas das curvaturas dos ângulos, nas transições de fases das perovskitas (MOUNTSTEVENS et al., 2003).

Uma das conseqüências na variação da organização a curto e médio alcance é a mudança nas propriedades ópticas dos estanatos com estrutura perovskita, ABO_3 , quando diferentes modificadores são utilizados.

De acordo com MIZOGUCHI et al. (2004), os compostos de $SrSnO_3$, $CaSnO_3$ e $BaSnO_3$ são pós brancos, enquanto que o $CdSnO_3$ apresenta um tom amarelado. Para a quantificação da banda do gap óptico destes compostos, os espectros de reflectância difusos foram coletados nas amostras na forma de pós. Os espectros de absorbância foram medidos nas perovskitas à temperatura ambiente e os valores das bandas do gap (E_g), determinados para estes compostos, foram listados na Tabela 2.1

Tabela 2.1 – Valores dos gaps ópticos (E_g) de estanatos e antimoniatos, medidos a partir das curvas de reflectância dos pós (MIZOGUCHI et al., 2004).

Compostos	Experimental E_g (eV)	Literatura E_g (eV)	Calculado E_g (eV)
BaSnO₃	3.1	3.1-3.4	0.9
SrSnO₃	4.1	----	2.5
CaSnO₃	4.4	----	2.9
CdSnO₃	3.0	3.0	1.7
Y₂Sn₂O₇	4.8	----	3.6
La₂Sn₂O₇	4.5	----	3.3
Lu₂Sn₂O₇	4.5	----	3.3
Cd₂Sb₂O₇	2.7	3.0-3.5	0.8
Ag₂Sb₂O₇	2.7	3.0	0.1

Observa-se que os valores experimentais estão razoavelmente de acordo com os dados da literatura, com relação aos compostos de $BaSnO_3$, $CdSnO_3$,

$\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$. Entretanto, os valores teóricos variam bastante, indicando a necessidade de se aprimorar os cálculos quânticos. De acordo com MIZOGUCHI (2004), no caso dos compostos de SrSnO_3 e CaSnO_3 o aumento do gap pode estar relacionado com o aumento das distorções dos octaedros inclinados.

No presente trabalho, a síntese do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ foi realizada pelo método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini. A síntese desse sistema só tinha sido reportada utilizando a reação no estado sólido ou por termólise do $\text{MSn}(\text{OH})_6$, $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$ (MOUNTSTEVENS et al., 2003 e KAZIN et al, 2000).

1.3. Métodos de Síntese

Perovskitas têm sido sintetizadas com bastante êxito, utilizando vários métodos de síntese, tais como o hidrotermal, precursores peróxidos, sol gel e método dos precursores poliméricos. A escolha do método é fundamental, uma vez que influencia, não apenas a fase final obtida, mas também na desordem a curto e longo alcance.

O CaSnO_3 monofásico tem sido sintetizado a elevadas temperaturas, através de reações em estado sólido e método sol-gel. Também foram reportadas sínteses pelo método hidrotermal e dos precursores peróxidos (LU et al., 2004 e PFAFF, 1995). Na literatura, padrões de DRX podem confirmar a obtenção da perovskita monofásica com estrutura ortorrômbica, CaSnO_3 , sintetizado pelo método sol-gel, a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, com ficha JPDS 03-0756, cujos parâmetros de rede são $a = 11.06\text{ \AA}$, $b = 7.9\text{ \AA}$ e $c = 11.09\text{ \AA}$ (SHARMA et al., 2002).

Uma das desvantagens do método tradicional de síntese é a reação no estado sólido, que utiliza altas temperaturas para obtenção do produto final. Isto pode acarretar elevação do custo e baixa qualidade das propriedades obtidas para

os semicondutores, já que leva a um baixo controle estequiométrico, morfológico e estrutural.

De acordo com LU et al., (2004) o método hidrotermal consiste na mistura de sais precursores, com aquecimento à baixa temperatura, associado a uma maior pressão. No caso do CaSnO_3 , por exemplo, CaCl_2 e $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ são dissolvidos em meio aquoso, sendo, em seguida, adicionado à solução uma quantidade determinada de PVP (polivinilpirrolidona), como surfactante que tem a função de controlar o tamanho das partículas do CaSnO_3 . Após mistura, a solução é tratada a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h, formando-se o $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, que é calcinado sob atmosfera de gás inerte (99,9% Ar) a uma temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, obtendo-se, no final, cubos de CaSnO_3 (LU et al., 2004).

No método dos precursores peróxidos, os sais precursores de cálcio e estanho são diluídos em ácido clorídrico em uma temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de argônio, sendo, em seguida, adicionado H_2O_2 e NH_3 em solução aquosa. Depois, a solução precursora é filtrada e calcinada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, formando as fases de estانات (PFAFF, 1995).

Por sua vez, o SrSnO_3 tem sido sintetizado com êxito, a partir de reações em estado sólido, em elevadas temperaturas, utilizando como reagentes iniciais, com elevado grau de pureza, o SrCO_3 e o SnO_2 . Os pós foram misturados com um pistilo e almofariz e prensados na forma de pastilhas. As pastilhas foram aquecidas em temperaturas de $1300 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. A obtenção do sistema monofásico foi confirmada por DRX e espectroscopia Raman (ZHANG et al., 2006; MOUNTSTEVENS et al., 2003).

O SrSnO_3 também foi obtido pelo método Pechini (KAKIHANA et al., 1999). Esse método consiste na quelação de cátions metálicos, formando complexos metálicos estáveis ao reagir com ácido cítrico. Na sequência ocorre, uma reação de poliesterificação, a partir do etilenoglicol (reação de polimerização), resultando numa rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado, como é exemplificado na Figura 1.3.

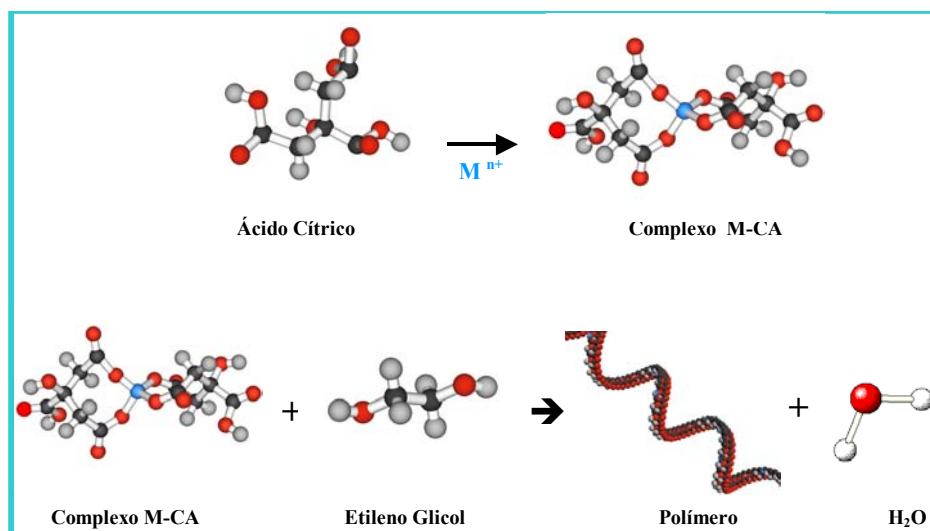


Figura 1.3 - Representação Esquemática do Método dos Precursores Poliméricos

A presença de três grupos carboxila no ácido cítrico leva à formação de polímeros ramificados randomicamente, fazendo com que a resina possua uma elevada viscosidade, impedindo a segregação dos cátions (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999).

A calcinação da estrutura polimérica é realizada em atmosfera oxidante, para eliminação de matéria orgânica, obtendo-se, no final, pós cerâmicos de alta qualidade (SOUZA et al., 2005).

Este método proporciona a obtenção de materiais, que podem ser nanométricos, com elevada homogeneidade química, baixo custo, elevado controle estequiométrico, além de utilizar temperaturas relativamente baixas na obtenção do material semiconductor (LUCENA et al., 2004; SOUZA et al., 2005).

CAPÍTULO 2

2.0 - OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Síntese e caracterização do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, pelo método dos precursores poliméricos, com substituição do cálcio pelo estrôncio, com $x = 0$ a 1, visando determinar a influência do modificador de rede e da temperatura na estabilidade do sistema.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o estanato de cálcio, pelo método dos precursores poliméricos, com substituição de 0 a 100% em mol de Sr^{2+} ;
- Verificar a influência das percentagens de Sr^{2+} na obtenção e estabilidade do composto;
- Caracterização estrutural do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, em função da concentração do cátion substituinte e da temperatura de tratamento térmico, avaliando a desordem a longo alcance;
- Caracterizar o sistema ainda por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, Uv-Visível e espectroscopia Raman, a fim de verificar as vibrações dos poliedros de coordenação referentes ao composto, bem como sua desordem a curto alcance.

CAPÍTULO 3

3.0 - METODOLOGIA

3.1 – Preparação do Citrato de Estanho

Os reagentes, utilizados nas sínteses do CaSnO_3 puro e dos substituídos por Sr^{2+} estão descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 Reagentes utilizados na síntese dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA (%)	FABRICANTE
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5	Cargill
Etileno Glicol	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	99,0	Avocado
Acetato de Cálcio	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,0	Vetec
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99,0	Vetec
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	Dinâmica
Cloreto de Estanho	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,9	J.T.Backer

Foram sintetizadas amostras para obtenção da perovskita CaSnO_3 e substituída para $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , com o Sr^{2+} de acordo com a relação estequiométrica $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$. Inicialmente, foi preparado o citrato de estanho, conforme apresentado na Figura 3.1. A relação entre o cloreto de estanho dihidratado e o ácido cítrico foi de 1 mol do cloreto para 3 mols do ácido cítrico.

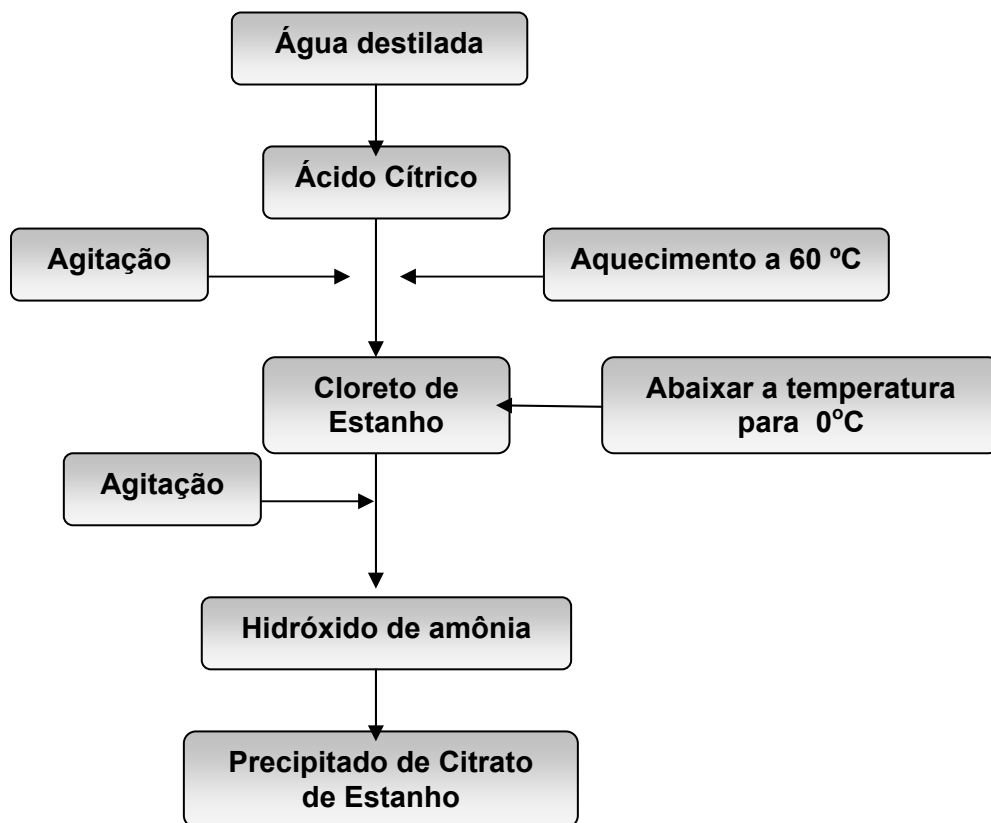


Figura 3.1 Fluxograma da Síntese do Citrato de Estanho

O primeiro passo foi colocar, em um béquer contendo água destilada sob agitação constante e aquecimento de 60 a 70 °C, a massa de ácido cítrico, calculada estequiometricamente.

No segundo passo, após a dissolução completa do ácido cítrico foi adicionado o cloreto de estanho e, assim como para o ácido, espera-se haver total dissolução. Posteriormente, o hidróxido de amônio foi adicionado com o auxílio de uma bureta, em um béquer imerso parcialmente em um recipiente contendo água gelada e gelo, a fim de facilitar a precipitação do citrato de estanho. Nesta etapa, foi necessário o controle do pH, utilizando papel pH, o qual permaneceu menor ou igual a 3, para evitar a formação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ou Sn metálico.

Após a formação de precipitado branco, citrato de estanho, a eliminação do cloreto foi realizada com sucessivas trocas de água, “lavando” várias vezes o

precipitado. Eliminado o cloreto, o precipitado foi filtrado e colocado em estufa a 70 °C/4 h. A confirmação da eliminação desse cloreto deu-se através do chamado Teste do Cloreto, utilizando-se AgNO_3 . Seco, o pó foi desaglomerado e armazenado em um recipiente no dessecador.

3. 2 – Síntese do CaSnO_3 puro e substituído por Sr^{2+}

Após preparação do citrato, foi feita a síntese da resina, como apresentado na Figura 3.2. Em um béquer sob agitação, foi preparada uma solução de citrato de cálcio, a partir do acetato de cálcio em meio aquoso (aproximadamente 30 mL de água destilada). Para a adição do substituinte Sr^{2+} , fez-se uma segunda solução de citrato de estrôncio, a partir do nitrato de estrôncio em solução aquosa. Em seguida, uma terceira solução é preparada usando-se citrato de estanho e ácido nítrico, em que se misturou a primeira e a segunda soluções à terceira. Por fim, foi adicionado o etilenoglicol.

Na seqüência, foi medido o pH da mistura, sendo este ácido (igual a zero quando medido em papel pH), em todas as resinas. Essa última solução foi deixada sob agitação constante e aquecimento entre 70 e 90 °C por mais ou menos 1,5 h, ou até a total eliminação do NO_x presente na solução.

Depois da adição de todos os reagentes, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 100 °C, com o objetivo de formar um gel polimérico chamado de resina, que permaneceu na capela evaporando até a redução do volume inicial à metade.

O béquer com a solução foi colocado em um forno tipo mufla para uma calcinação primária a 300 °C por 0,5 h. Esta calcinação decompõe o polímero dando origem a uma resina expandida, que é constituída por um material semi-carbonizado, denominado precursor. A calcinação primária, apresentada na Figura 3.2, foi realizada de forma gradativa, onde se utilizou uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e atmosfera de ar.

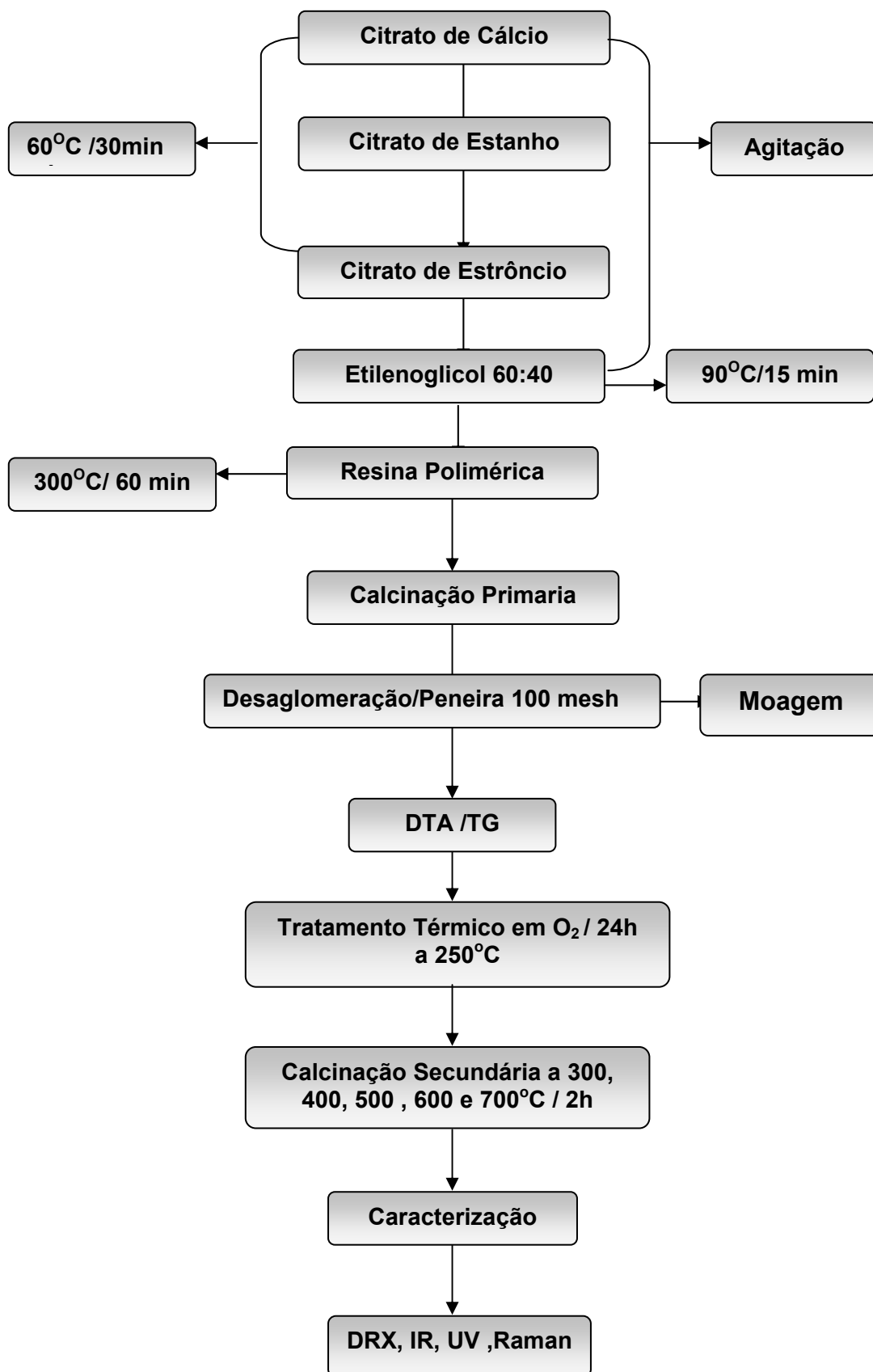


Figura 3.2 - Fluxograma da síntese do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ pelo Método dos Precursores Poliméricos.

O pó precursor foi retirado do béquer, desagregado com o auxílio de um pistilo e almofariz, e passado numa peneira de 100 mesh, sendo então, tratado a 250 °C por 24 h em atmosfera de oxigênio, em um forno tipo mufla com uma razão de aquecimento de 10 °C/ min⁻¹ e atmosfera de ar. Em seguida, o material foi passado em outra peneira de 200 mesh, calcinado a 300, 400, 500, 600 e 700 °C por 2 h.

3.3 Caracterização dos Compostos

3.3.1 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas foram obtidas através de um instrumento termo analítico, marca TA, modelo 2960, em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 ml \ min⁻¹. Foi utilizado um cadinho de alumina, contendo 10 mg das amostras, que foram analisadas em um intervalo de temperatura ambiente a 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C \ min⁻¹.

3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o uso de um Espectrofotômetro, marca **BOMEM**, modelo **MB-102**. Os espectros foram registrados na região de 2000 a 400 cm⁻¹, em pastilhas de **KBr**.

3.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

Os espectros de absorção na região do UV-Visível foram obtidos em um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm.

3.3.4 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro FT-Raman Bruker, modelo RFS/100/S, usando um laser de Nd: YAG, com potência de 60 mW e comprimento de onda de 1064 nm, com resolução de 4 cm^{-1} , na região de $10 - 1200 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.5 Difração de Raios X

Os difratogramas de Raios X foram obtidos utilizando um Difratorômetro, marca Siemens, modelo **D – 5000**, na faixa de $2\theta = 05 - 75^\circ$, com um passo de $0,03^\circ$ e tempo de passo de 1,0 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática.

O tamanho médio do cristalito (D_c) foi calculado usando-se a equação de Scherrer (3):

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada, θ é o ângulo de Bragg e β a largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela equação (4).

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (4)$$

em que B é a largura a meia altura do pico 100% da amostra e b a largura a meia altura do pico 100% do padrão, quartzo, no presente caso.

O parâmetro de rede foi calculado a partir do programa Rede 93, (PAIVA-SANTOS, 1989), desenvolvido na Unesp – Araraquara, que se baseia no método dos mínimos quadrados.

CAPÍTULO 4

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Térmica

Os pós precursores foram analisados por termogravimetria e análise térmica diferencial, de modo a se avaliar a decomposição dos precursores. As curvas TG dos pós precursores, após o processo de moagem, (Figura 4.1 e Tabela 4.1), indicam três etapas de decomposição térmica. A primeira relacionada com a perda de água e gases adsorvidos na superfície dos pós. A segunda está relacionada com a decomposição da matéria orgânica, enquanto a terceira etapa é devido a formação de carbonatos seguida sua decomposição. Observa-se que a adição do estrôncio leva a uma eliminação dos carbonatos em temperaturas menores.

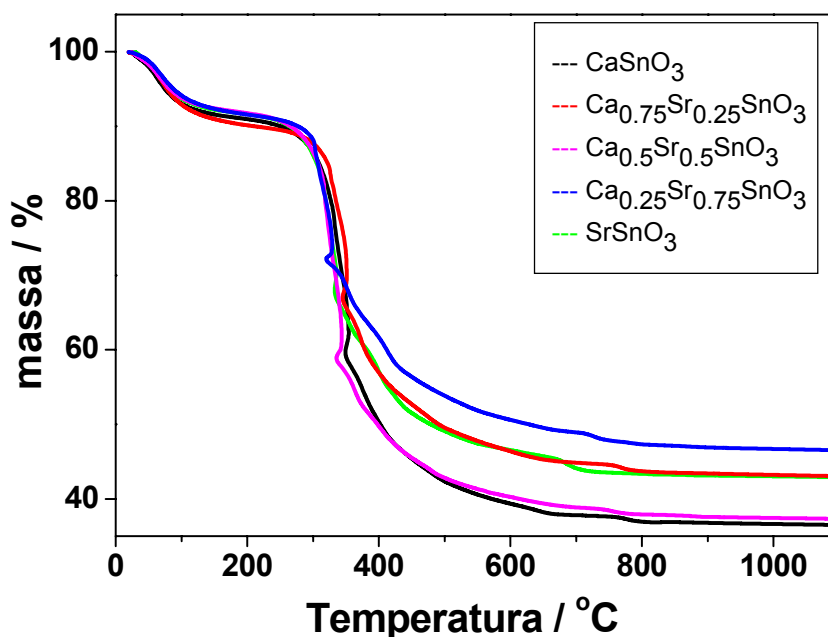


Figura 4.1 Curvas TG dos pós precursores puro e substituídos por Sr²⁺, após a moagem.

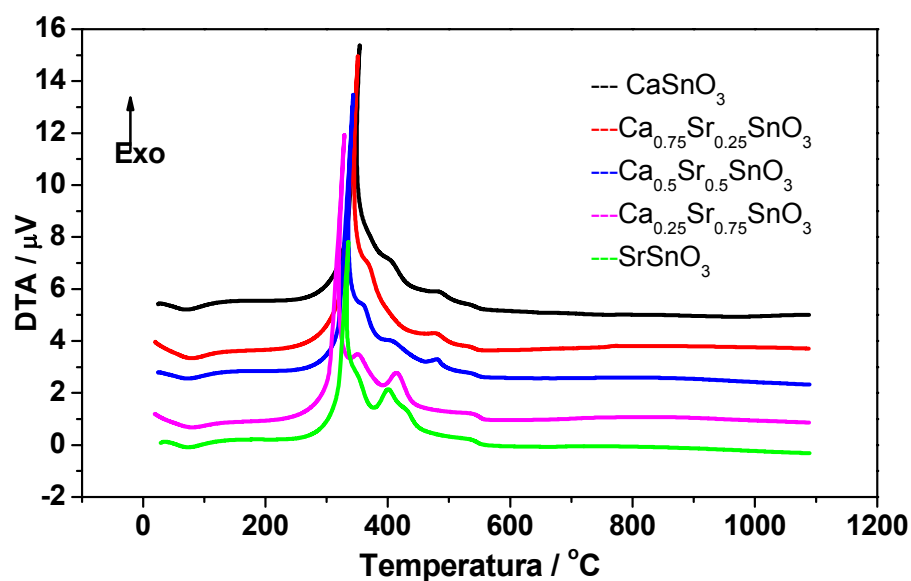
Tabela 4. 1 Resultados da decomposição térmica dos pós precursores.

AMOSTRAS	ETAPAS	TEMPERATURA (°C)	PERDA DE MASSA (%)
CaSnO₃	1	97	7
	2	294-750	53
	3	750 - 1000	1
Ca_{0,75}Sr_{0,25}SnO₃	1	98	6
	2	305-716	42
	3	716-1000	1,7
Ca_{0,50}Sr_{0,50}SnO₃	1	98	6
	2	287-711	43
	3	711 - 1000	1,4
Ca_{0,25}Sr_{0,75}SnO₃	1	99	7
	2	298-683	37
	3	683 - 1000	2,4
SrSnO₃	1	98	6
	2	289-644	42
	3	644 - 1000	2,7

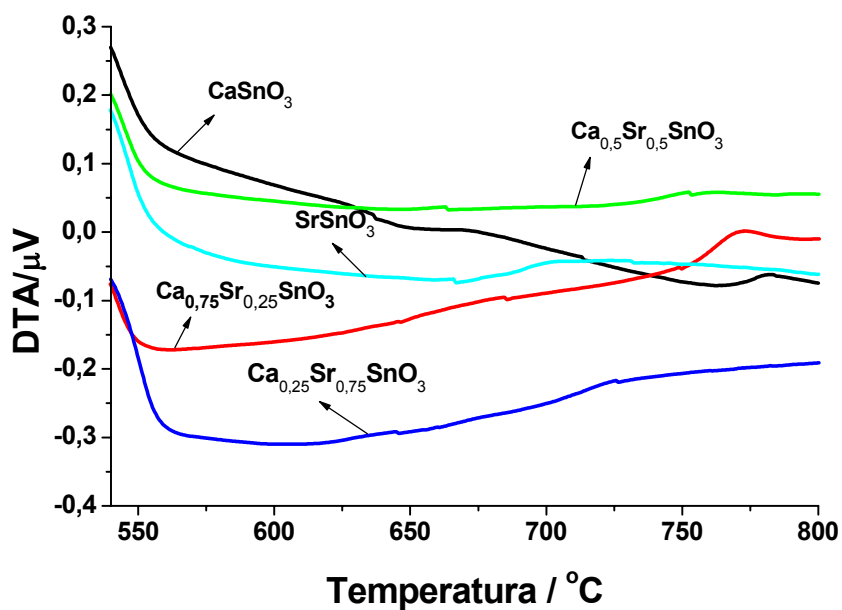
As curvas da análise térmica diferencial (Figura 4.2) apresentam três picos exotérmicos entre 300 e 500 °C, atribuídos à reações de combustão (Tabela 4.2) e picos endotérmicos a 700 °C, acompanhados de uma perda de massa, confirmando a decomposição de carbonatos. Os picos endotérmicos, são apresentados na Figura 4.2b.

Tabela 4.2 - Picos exotérmicos dos pós precursores.

AMOSTRA	1° PICO (°C)	2° PICO (°C)	3° PICO (°C)
CaSnO₃	344	401	488
Ca_{0,75}Sr_{0,25}SnO₃	331	367	475
Ca_{0,50}Sr_{0,50}SnO₃	345	408	474
Ca_{0,25}Sr_{0,75}SnO₃	350	415	520
SrSnO₃	351	404	481



(a)



(b)

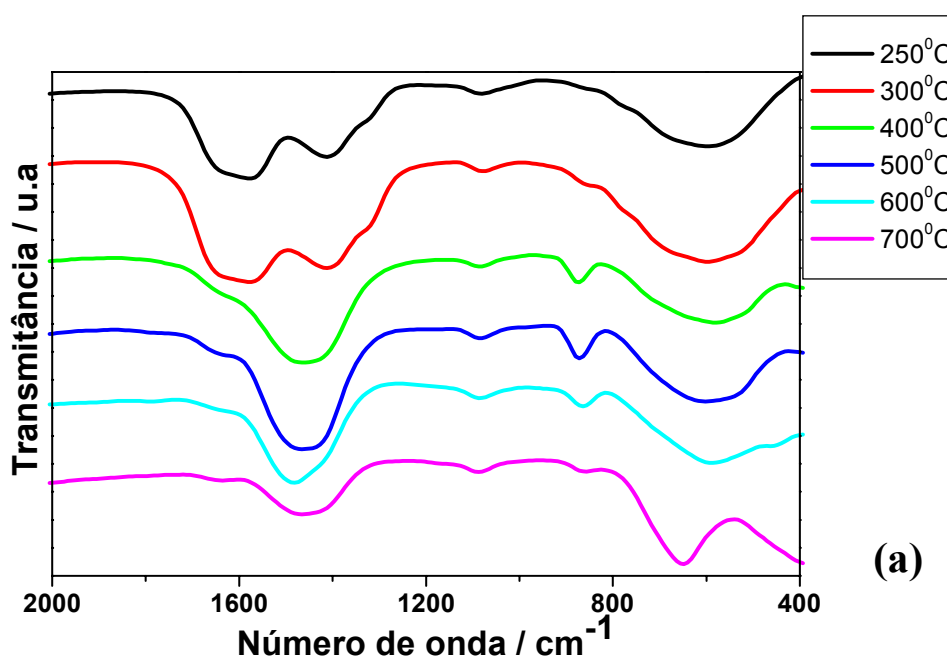
Figura 4.2 – (a) Curvas DTA dos pós precursores puros e substituídos por Sr^{2+} , após a moagem; (b) Curvas detalhadas de DTA em temperaturas mais elevadas.

Essa perda expressiva de massa está associada a um processo de combustão, com liberação de grande quantidade de energia. Logo, a otimização

do tratamento térmico destas amostras, em atmosfera oxidante, poderá contribuir positivamente para uma menor perda de massa a ser eliminado em altas temperaturas, levando a um melhor controle estrutural e morfológico.

4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, para as amostras de CaSnO_3 puro, Figura 4.3a, apresentam comportamentos similares, no que diz respeito às evoluções das bandas de vibração para as temperaturas de 250 a 300°C. Observa-se a presença de bandas na região de 1630 a 1643 cm^{-1} , relacionadas com estiramentos COO^- em complexo unidentado (CHO et al., 1990).



As bandas em torno de 894, 1092 e 1440 cm^{-1} referem-se à presença de carbonatos (NAKAMOTO, 1986). Pode ser observada a presença de bandas de absorção mais intensas na região de 870 cm^{-1} , para os pós calcinados nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C, ocorrendo uma redução da mesma, a 700 °C. Este fato indica a formação de carbonatos entre 300 e 500 °C, seguida da sua

contínua eliminação com o aumento da temperatura para 600 e 700 °C. Também foi verificado um comportamento semelhante entre 250 e 500 °C, para as amostras de CaSnO_3 substituídas com Sr^{+2} (Figuras 4.4a e 4.4b).

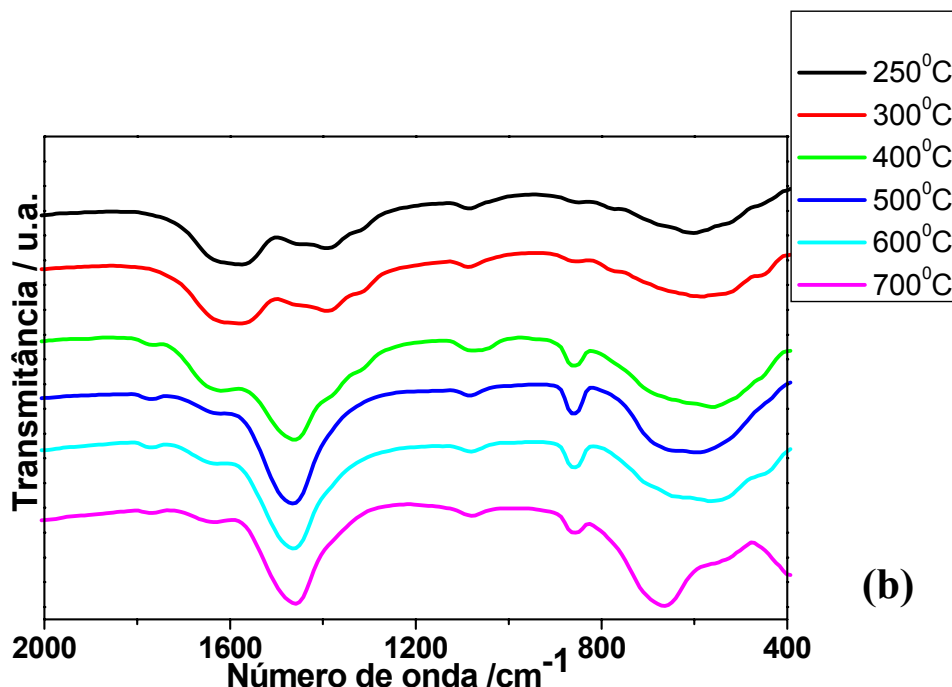
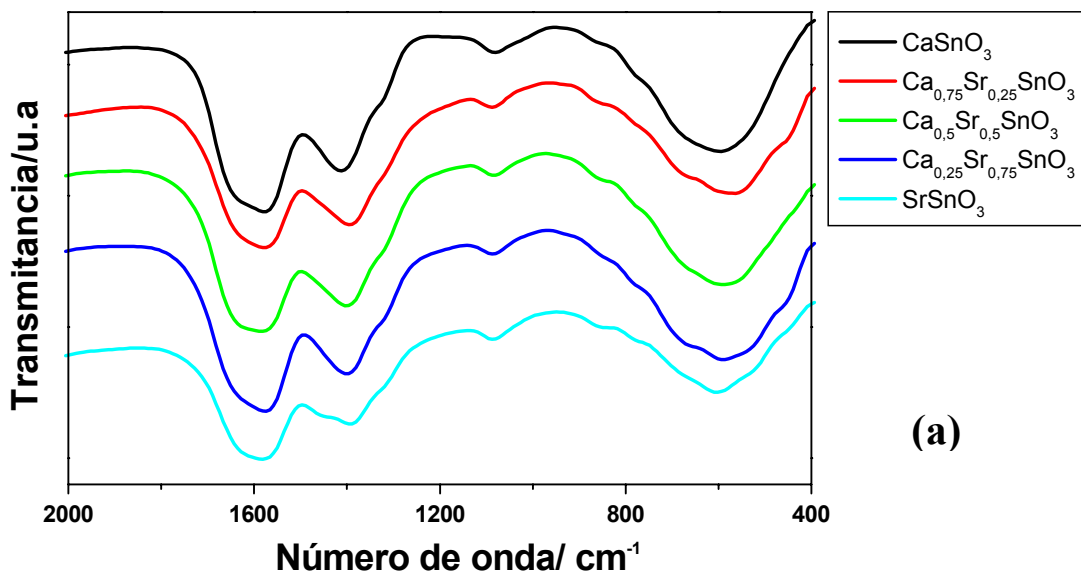
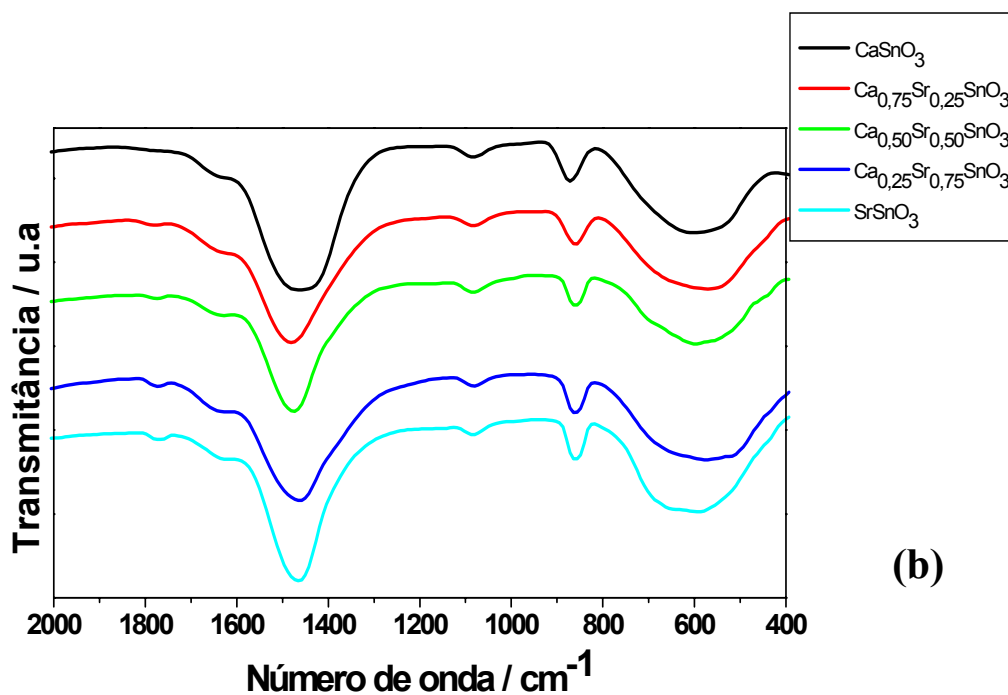


Figura 4.3 – Espectros de absorção na região do infravermelho do CaSnO_3 (a) e do SrSnO_3 (b), em diferentes temperaturas.

Entretanto, para a amostra SrSnO_3 (Figura 4.3b), as bandas referentes aos ésteres ainda são observadas a 400 °C. Observa-se, também, uma maior intensidade das bandas de carbonatos, que não são reduzidas com o aumento da temperatura, indicando uma dificuldade de eliminação do carbonato de estrôncio. Comparando-se ao resultado da análise térmica, pode-se afirmar que, apesar da menor temperatura de decomposição do carbonato de estrôncio, indicada na curva termogravimétrica, essa eliminação não é completa.



(a)



(b)

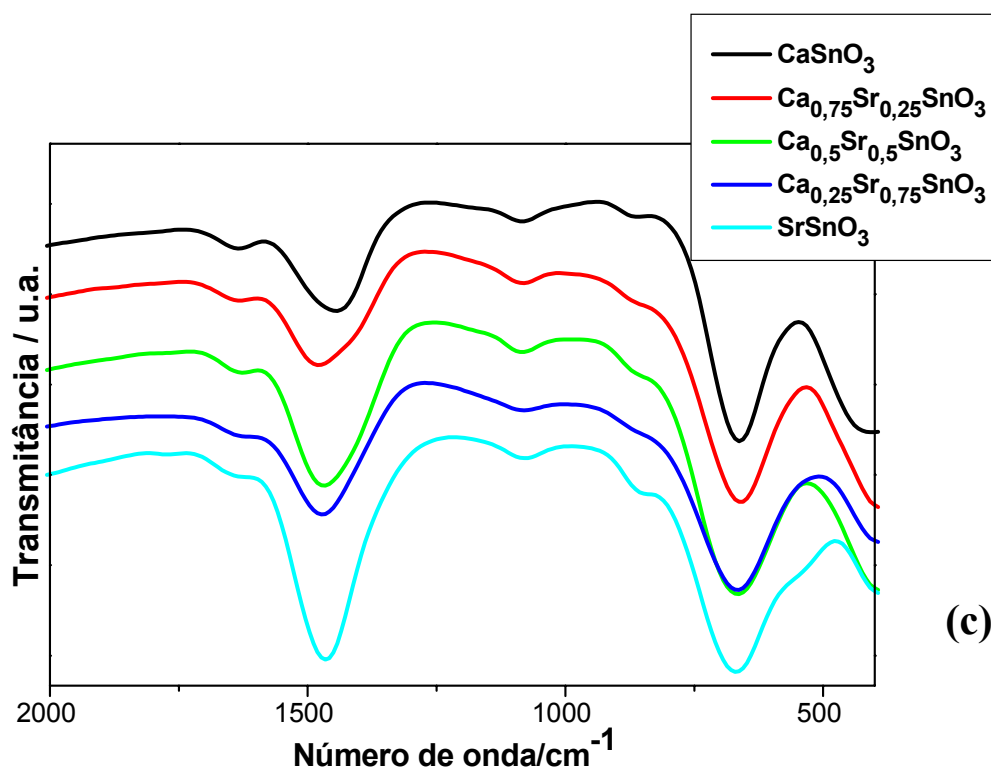


Figura 4.4 - Espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, após calcinação em diferentes temperaturas por 2 h. (a) 250 °C; (b) 500 °C; (c) 700 °C

Em relação às bandas da ligação metal-oxigênio, os espectros de absorção, para as amostras com diferentes concentrações de estrôncio, calcinadas a 700 °C (Figura 4.4c), apresentam comportamentos semelhantes quanto ao número de bandas entre 484 e 666 cm^{-1} .

No entanto, a amostra de CaSnO_3 pura exibe uma banda mais estreita nesta região do espectro, indicando uma menor desordem a curto alcance, uma vez que o espectro de infravermelho de compostos inorgânicos está relacionado à vibração dos poliedros de coordenação.

Dados da literatura indicam que o BaSnO_3 , com estrutura cúbica, apresenta três modos vibracionais F_{1u} (fonons acústicos), ativos no

infravermelho, referente às seguintes vibrações na rede: Sn-O (estiramento); SnO₃ (vibrações externa com os átomos de bário) e Sn-O (ângulo) (LICHERON et al., 1996).

Apesar deste dado se referir a uma perovskita cúbica, de acordo com Nyquist e Kagel (Nyquist e Kagel, 1971), os espectros observados para o BaSnO₃ (cúbico), CaSnO₃ e SrSnO₃ (ortorrômbicos) apresentam os mesmos modos vibracionais, diferindo apenas na intensidade de algumas bandas, como é o caso do SrSnO₃ que apresenta bandas mais intensas em torno de 600 cm⁻¹. Os espectros obtidos no presente trabalho apresentam o mesmo perfil dos descritos por Nyquist e Kagel.

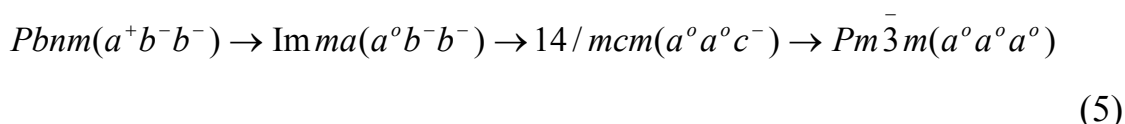
As amostras Ca_{1-x}Sr_xSnO₃ apresentam um aumento de intensidade das bandas correspondentes à ligação metal-oxigênio com o aumento da temperatura, sendo mais visível a partir de 400 °C (Figura 4.3a). A 700 °C, as bandas apresentam-se mais estreitas e mais intensas, indicando uma maior organização a curto alcance.

Em relação à posição dos picos, observa-se que a banda em torno de 650 cm⁻¹, se desloca de 659 para 671 cm⁻¹, com o aumento do Sr²⁺ na rede, enquanto a banda de baixa frequência tem comportamento contrário. Isso ocorre porque cada vibração refere-se a diferentes vibrações do poliedro, como apresentado por LICHERON et al (1996).

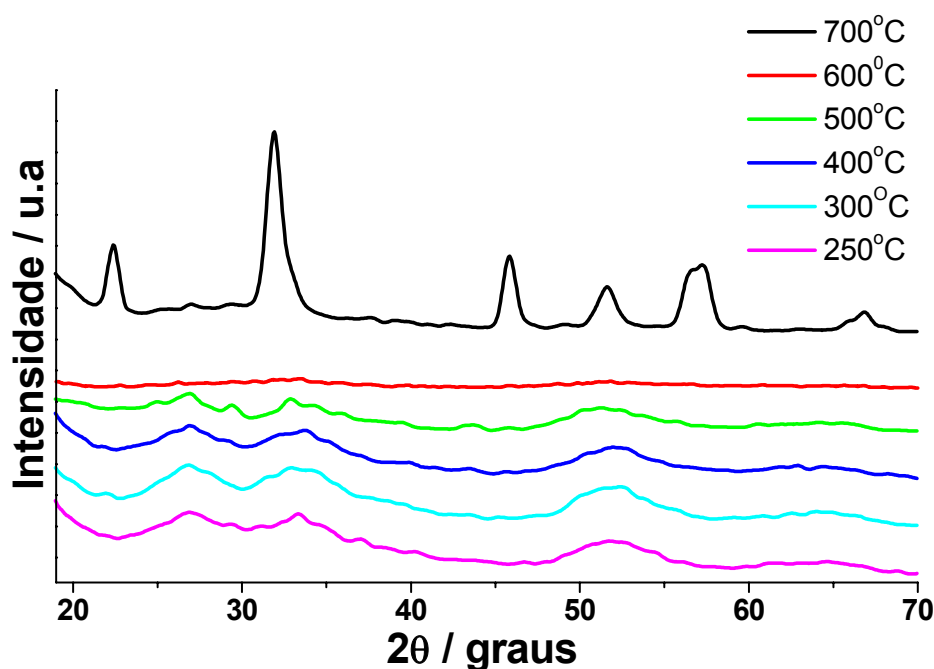
4.3 Difração de raios X

Estanatos com estrutura perovskitas podem apresentar diferentes, em função do cátion modificador e da temperatura de síntese. Resultados obtidos por difrações de nêutrons indicam que a variação das superestruturas de ASnO₃ cresce com o aumento do raio do cátion A, a temperatura de 300 K, com variações no volume da célula unitária e nos parâmetros de rede.

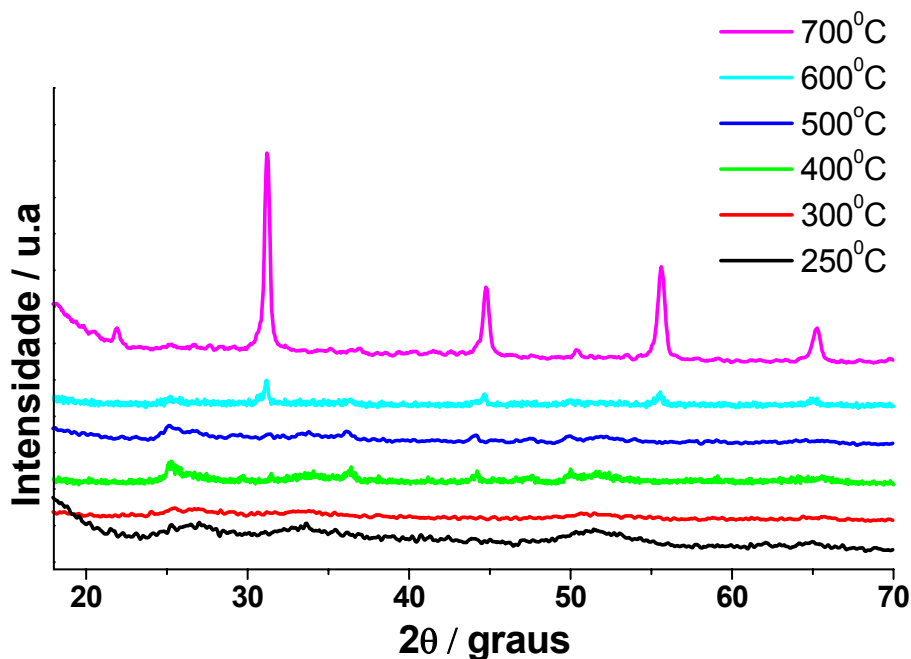
Os sistemas a base de perovskitas são comumente descritos usando as notações de Glazer (MOUNTSTEVENS et al, 2003). Para o SrSnO_3 puro, ocorrem transições de fase, com o sistema passando de ortorrômbico a tetragonal e a cúbico, em função da substituição do modificador de rede, como apresentado na Equação (5) (MOUNTSTEVENS et al, 2003).



Os padrões de DRX para o CaSnO_3 puro, calcinado em diferentes temperaturas, Figura 4.5a, apresentam picos bem definidos apenas a 700°C . Entre 250 e 500°C , são observadas bandas largas centradas em $26,7$; $32,8$ e $51,4$ graus, atribuídas à presença de carbonato. A 600°C , o material é amorfo, indicando que boa parte do carbonato foi eliminada, porém a perovskita ainda não foi cristalizada a longo alcance. Esse resultado está de acordo com os espectros infra-vermelho, que indicam a redução na concentração de carbonato, com o aumento da temperatura.



(a)



(b)

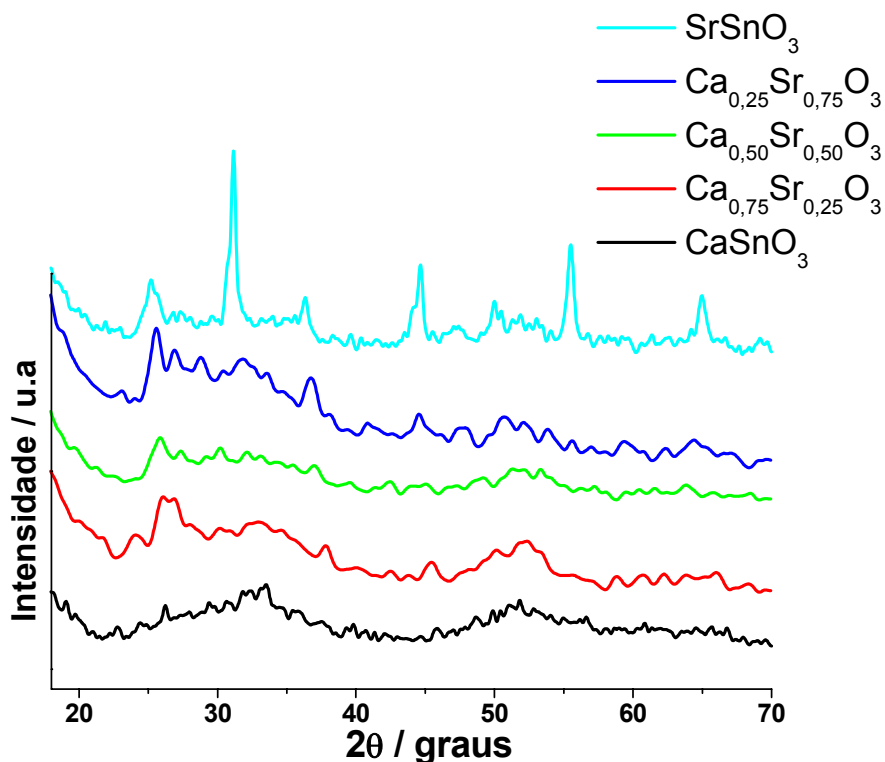
Figura 4.5 - Difratoogramas de raios X do CaSnO_3 (a) e do SrSnO_3 (b) calcinados a diferentes temperaturas.

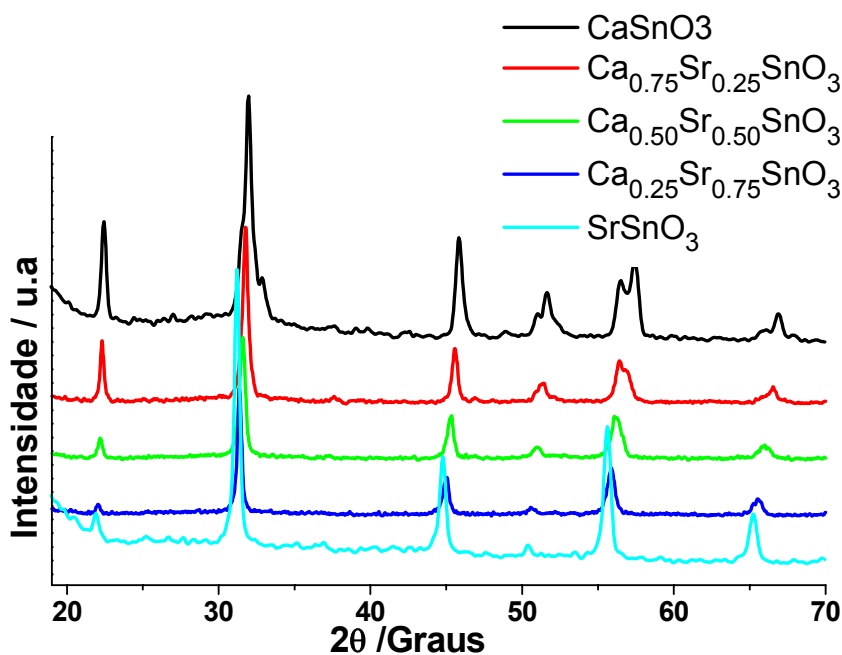
Para o SrSnO_3 puro, observa-se que o aumento da temperatura promove a evolução do processo de cristalização da perovskita, a partir de 600 °C (Figura 4.5b). As bandas largas observadas em temperaturas mais baixas, centradas em 25,3; 36,3; 44,0 e 50,0 graus, são devido à presença do carbonato de estrôncio, cujas quais foram identificadas através da ficha JCPDS 01-077-198. A diferença no processo de cristalização dos dois sistemas fica evidente na Figura 4.6a, que apresenta os difratogramas, após calcinação a 600 °C. Em todos os difratogramas de amostras contendo estrôncio, fica evidente a presença de carbonato, em torno de 25,3°, indicando que a presença de carbonato não dificulta o processo de cristalização, uma vez que essas amostras possuem maior facilidade de cristalização, com relação à amostra de CaSnO_3 puro.

Comparando esses resultados aos espectros infravermelhos, observa-se que as amostra que contém Sr^{2+} possuem bandas, atribuídas à ligação metal-

oxigênio, mais largas, indicando uma maior desordem a curto alcance. Acredita-se que, devido ao maior caráter covalente do Ca^{2+} , há uma necessidade de maior organização a curto alcance para se garantir a ocorrência da cristalização, o que só ocorre em temperaturas mais elevadas. Isso ocorre devido à maior distorção entre os octaedros, em decorrência do maior caráter covalente do Ca^{2+} , que leva a um menor ângulo Sn – O – Sn (GREEN et al., 2000).

Os difratogramas de raios X do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, calcinados a 700 °C, em função da concentração de Sr^{2+} (Figura 4.6b), apresentam uma estrutura cristalina com picos bem definidos.

**(a)**



(b)

Figura 4.6 - Difratoogramas de raios X do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ calcinado a: (a) 600 °C; (b) 700 °C.

Observa-se algumas modificações no perfil dos difratogramas e pequenos deslocamentos nas posições dos picos, que ficam mais evidentes em torno de 56° (Figura 4.7). Estas modificações ocorrem à medida que se aumenta o nível de substituição de Ca^{2+} por Sr^{2+} no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, levando a uma possível transição de fase. No entanto, na literatura, foram reportadas, apenas transições dentro do subgrupo ortorrômbico, para as estruturas $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, obtidos por reação no estado sólido (MOUNTSTEVENS et al., 2003). Além disso, outros trabalhos indicam que o SrSnO_3 , após calcinação a 800 °C, é ortorrômbico (GLERUP et al., 2005). Essa aparente discrepância entre os resultados pode estar relacionada à baixa sensibilidade da difratometria de raios X para avaliar o estanato de estrôncio, uma vez que os picos das fases cúbica e ortorrômbica apresentam-se sobrepostos. Deste modo, torna-se necessário utilizar outras técnicas para confirmar a fase formada.

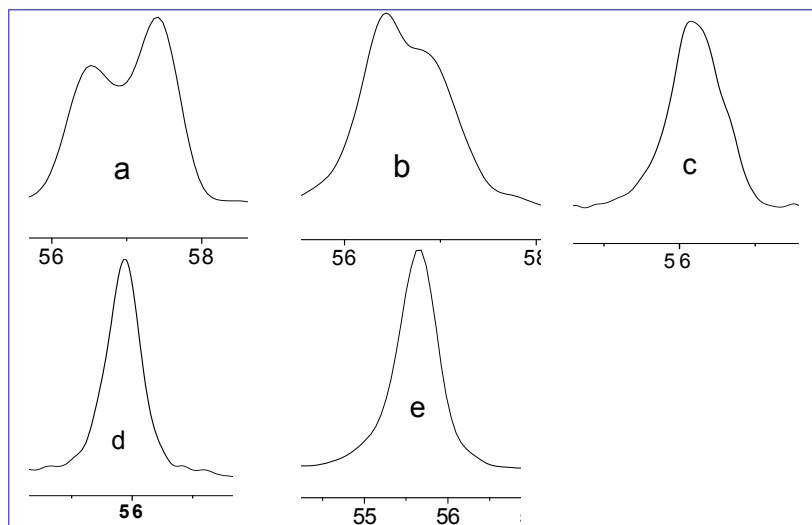


Figura 4.7 – Ampliações dos DRXs do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ calcinados a 700°C na região de $55\text{-}58^\circ$, a - CaSnO_3 ; b - $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SnO}_3$; c - $\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{SnO}_3$; d - $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{SnO}_3$; e - SrSnO_3 .

Mesmo com essa dificuldade em se avaliar a estrutura do SrSnO_3 , é possível afirmar que o aumento da concentração de Sr^{2+} no sistema promove uma maior organização a longo alcance. Isto ocorre porque a presença do Sr^{2+} , no CaSnO_3 , irá contribuir para a diminuição das deformações entre poliedros, levando ao aumento do ângulo Sn – O – Sn. É importante lembrar que o Ca^{2+} tem maior caráter covalente, levando a estruturas mais distorcidas e, conseqüentemente, maior desordem a longo alcance, como confirmado pelo perfil dos picos no DRX (Figura 4.7). Além do perfil dos picos no DRX, os valores da largura à meia altura indicam que o aumento da concentração de Sr^{2+} no sistema leva a diminuição na desordem a longo alcance (Figura 4.8), em conseqüência da diminuição nas distorções da estrutura ortorrômbica do CaSnO_3 .

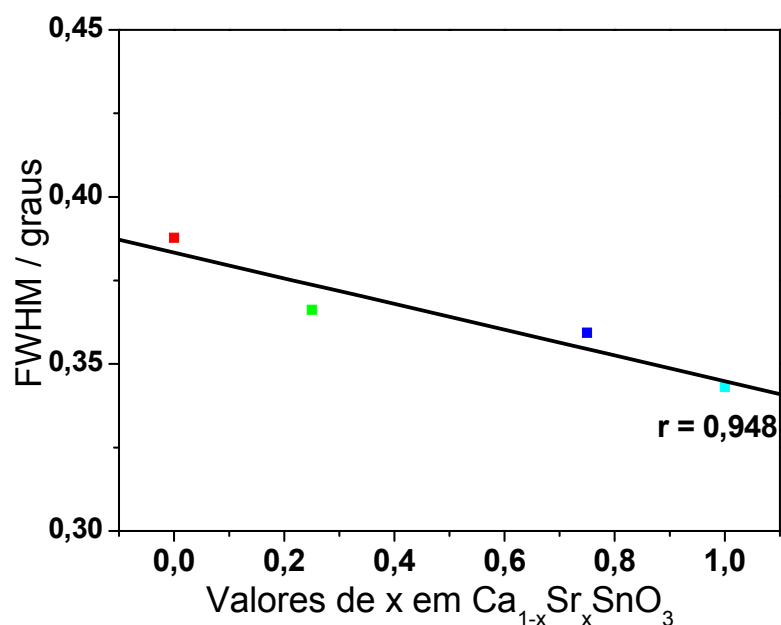


Figura 4. 8 -Valores de FWHM do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ em função da concentração de Sr^{2+} .

Observa-se uma exceção para o sistema $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{SnO}_3$, o qual não foi incluído no gráfico, pois apresenta um elevada desorganização a longo alcance. Este mesmo comportamento foi observado, na literatura, para o sistema $\text{Ca}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{SnO}_3$ (MOUNSTSTEVENS et al., 2003).

Esses resultados são complementares aos espectros de infra-vermelho (Figura 4.4c), que indicam que os poliedros SnO_6 são mais organizados no CaSnO_3 do que no SrSnO_3 . É importante ressaltar que a desordem gerada pelo cálcio não ocorre dentro dos poliedros do estanho, mas sim entre esses poliedros, reduzindo a distorção dentro deles, levando a uma maior ordem a curto alcance.

O aumento da concentração de Sr^{2+} no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, proporciona a expansão do volume da célula unitária (Tabela 4.3), com uma diminuição das distorções do sistema, que passa a se organizar a longo alcance à medida que aumenta o nível de substituição do Sr^{2+} na rede. Estas distorções são devido às inclinações dos octaedros e deslocamentos dos cátions ou ânions (MISHRA et al., 2006).

Tabela- 4.3 -Valores dos parâmetros de rede do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$.

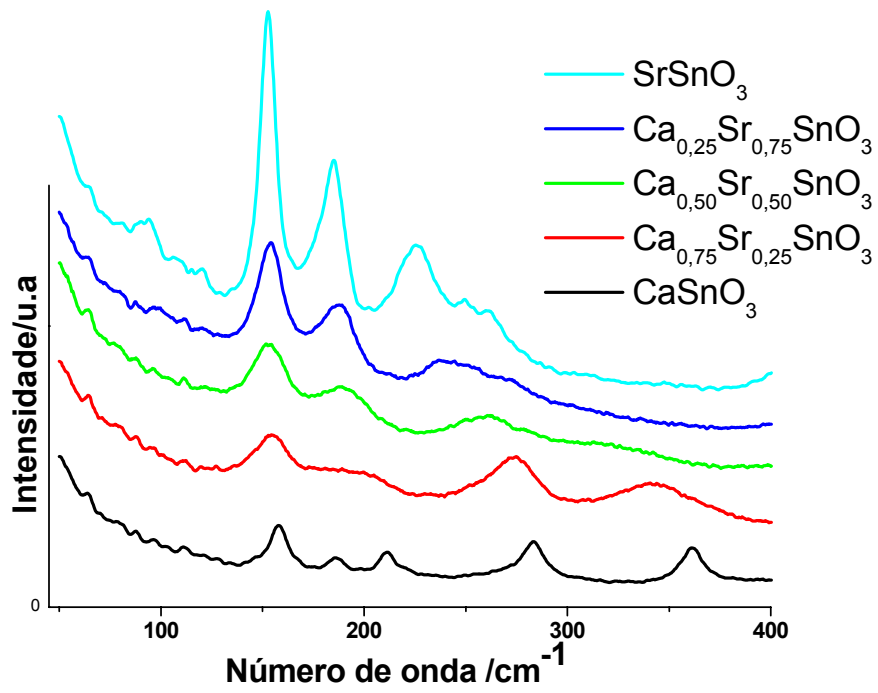
CONCENTRAÇÃO Sr^{2+}	a (Å)	b (Å)	C (Å)	VOLUME (Å ³)
CaSnO_3	5,524	5,665	7,940	248,47
$\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SnO}_3$	5,682	5,589	8,018	254,61
$\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{SnO}_3$	5,630	5,692	8,150	261,18
$\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{SnO}_3$	5,714	5,676	8,112	263,08
SrSnO_3	5,698	5,738	8,070	263,82

Os valores individuais dos parâmetros de rede apresentam uma variação randômica. Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos por MOUNSTSTEVENS et al. (2003), que indicam que a distância de ligação Sn – O não varia de forma linear, com a substituição do modificador.

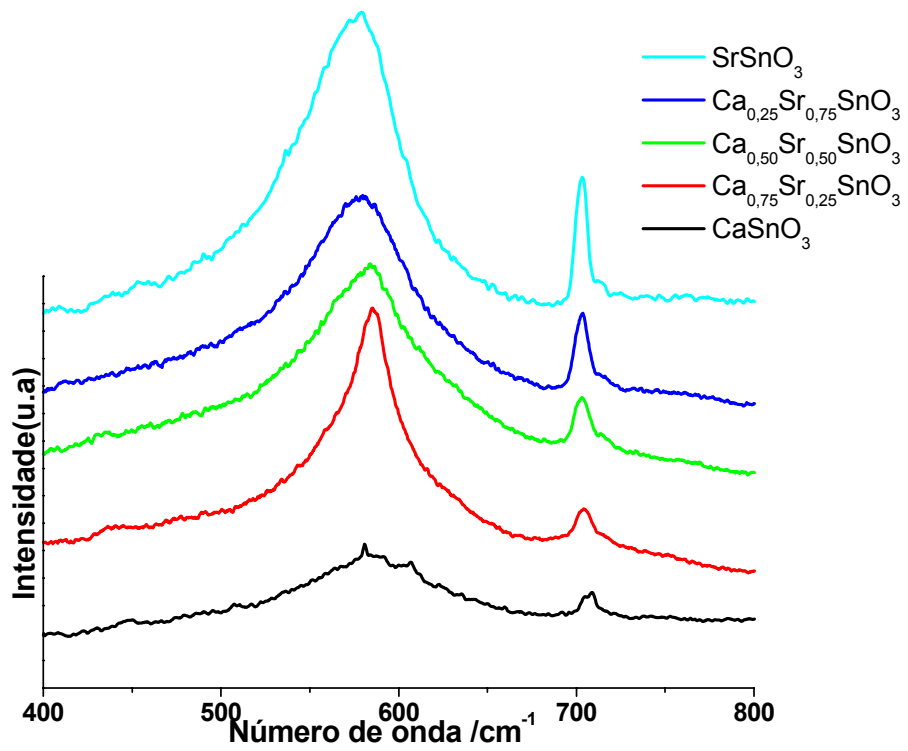
4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman pode ser útil para prever a organização a curto alcance, dentro das estruturas de materiais nano-cristalinos e também em absorção de fonons, a qual afeta a perda dielétrica (BANERJEE et al., 2006).

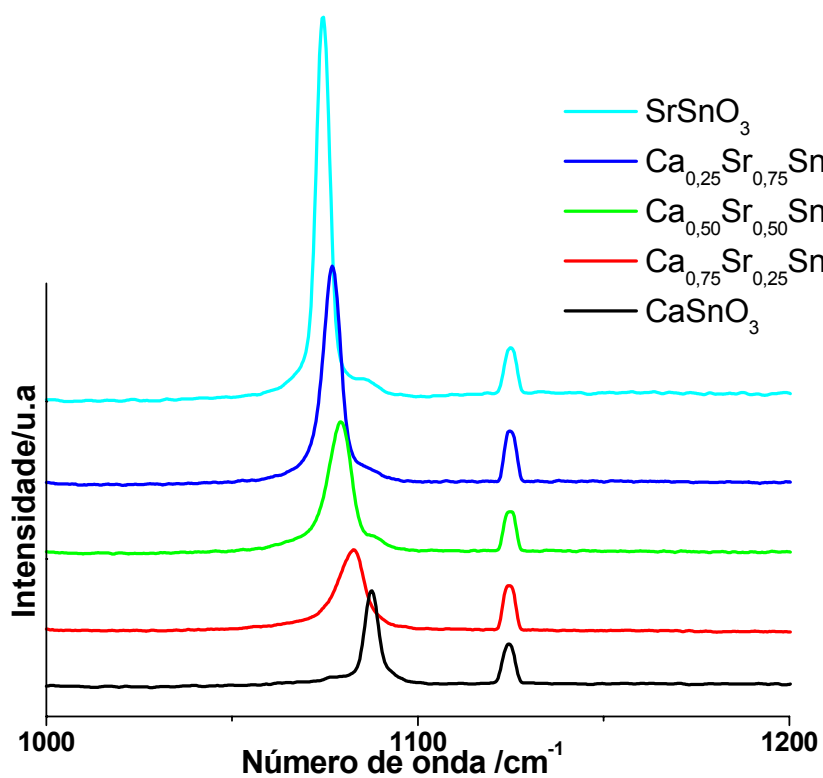
De acordo com ZHANG et al. (2006), os resultados de medidas de Raman apresentam modos ativos típico de perovskitas ortorrômbicas, nas seguintes regiões, 119, 150, 168, 220, 257, 305, 403, 511, 596, 713 e 890 cm^{-1} . No entanto, observa-se algumas diferenças entre os resultados dos espectros de Raman para o SrSnO_3 obtidos no presente trabalho com relação aos resultados da literatura (ZHANG et al., 2006 e UDAWATTE et al., 2000). No presente trabalho, o espectro Raman para o SrSnO_3 , calcinado a 700 °C, apresenta picos nas seguintes regiões, 93, 108, 119, 152, 186, 227, 250, 406, 577, 703, 1074, 1125 cm^{-1} , como mostrado nas Figuras 4.9a, 4.9b e 4.9c e Tabela 4.4.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9 - Espectros Raman dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ calcinados a 700 °C / 2h (a) Ampliações da região de 0 a 400 cm^{-1} ; (b) 400 a 800 cm^{-1} e (c) Ampliação de 1000 a 1200 cm^{-1} .

Tabela 4.4 – Freqüências (cm⁻¹) das bandas de absorção do Raman e designações para o SrSnO₃.

MODOS	SrSnO ₃ (Zhang)	SrSnO ₃ (Udawatte)	PRESENTE TRABALHO	
			SrSnO ₃	CaSnO ₃
Sr-SnO ₃ (rede)	-	90(m)	93(w)	-
	119	109(w)	108(vw)	-
	-	-	118(vw)	-
	150	-	151(vs)	157(m)
	168	-	-	-
O-Sn-O(ligação)	220	225(vs)	224(m)	211(w)
	257	259(m)	260(w)	-
	-	-	261(w)	282(m)
	305	308(vw)	-	361(m)
Sn-O ₃ (torsional)	403	403(w)	404(vw)	-
	511	-	-	448(vw)
	596	573(vw)	577(s)	580(m)
Sn-O(estiramento simétrico)	713	-	701(m)	709(w)
	890	-	986(vw)	992(w)
Sr-CO ₃	-	171(w)	186(s)	173(w)
	-	1076(s)	1074(vs)	1072(m)
	-	-	1125(m)	1124(w)

*(vw) muito fraca; (w) fraca; (m) média; (s) forte; (vs) muito forte.

Essa mudança nos picos pode estar relacionada à presença de carbonato. Nos trabalhos reportados na literatura, a síntese foi realizada por reação no estado sólido, partindo dos carbonatos (ZHANG et al., 2006) ou pelo método dos precursores poliméricos (UDAWATTE et al., 2000), conhecido pela elevada quantidade de compostos de carbono, utilizados na síntese. No presente caso, foi feita a eliminação parcial do carbono, a partir da calcinação, a 250 °C, em atmosfera de oxigênio. Com isso, a quantidade de carbonato formada é menor. Acreditamos que esse carbonato esteja preso na estrutura cristalina da perovskita, ligado ao Sr²⁺, levando à mudança no perfil do espectro Raman. Cabe ressaltar que, quando não é feita a eliminação prévia do carbono, o espectro obtido é exatamente igual ao reportado na literatura (Figura 4.10).

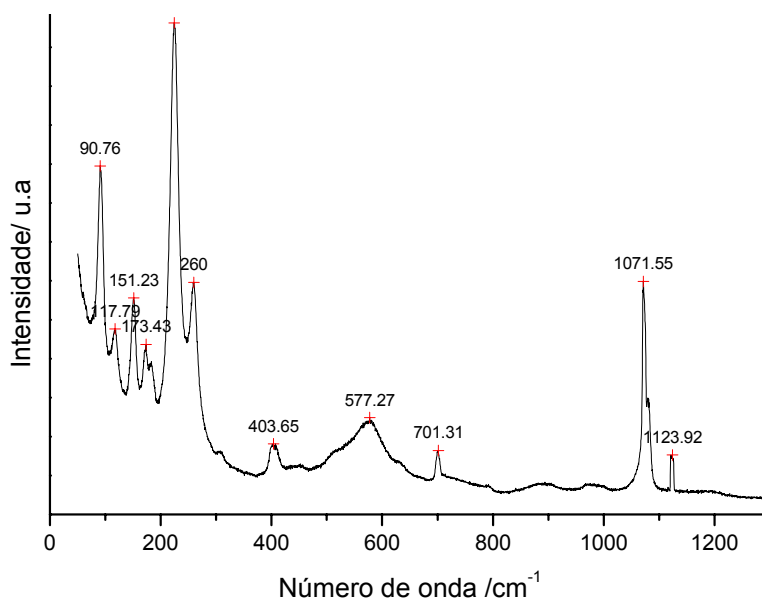


Figura 4.10 - Espectros Raman do SrSnO₃ calcinados a 700 °C/4 h, sem eliminação prévia do carbono.

Além da presença de carbonato, a mudança na simetria a curto alcance, principalmente no que diz respeito às ligações Me-SnO₃, pode levar, também, a mudanças nas propriedades ópticas, como por exemplo, na fotoluminescência.

A presença do modificador de rede Sr²⁺ ou Ca²⁺, no sistema Ca_{1-x}Sr_xSnO₃, também leva a uma mudança do perfil dos espectros Raman, especialmente na região entre 100 e 400 cm⁻¹ (Figura 4.10a Tabela 4.4)). Observa-se que o SrSnO₃ apresenta maior número de picos nessa região, com picos em torno de 93, 108, 119 cm⁻¹, que não aparecem para o CaSnO₃. Além do desaparecimento de alguns picos, observa-se o deslocamento de outros, como apresentado na Tabela 4.4.

Uma das principais mudanças está relacionada ao pico em torno de 361 cm⁻¹ (O-Sn-O), que vai diminuindo sua intensidade à medida que o nível de substituição do Ca²⁺ por Sr²⁺ aumenta, até o seu total desaparecimento quando a substituição atinge 100%. Esta mudança de perfil deste pico pode estar relacionada com o menor grau de desordem a curto alcance dentro dos poliedros

SnO_6 , apresentado para as amostras que possuem maior concentração de Ca^{2+} (Figura 4.10a).

Para avaliar o efeito da substituição do modificador, na organização a curto alcance, foi feita a deconvolução dos picos em torno de 150 cm^{-1} , referente aos modos ativos do Me-SnO_3 (Tabela 4.5). Observa-se que a elevação da concentração de Sr^{2+} na rede promove o aumento da intensidade e estreitamento do pico nesta região, ou seja, menores valores de largura a meia altura, além da redução na frequência do pico, ou seja, da energia de vibração.

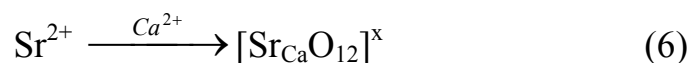
Essas mudanças indicam ligações mais fracas do poliedro de estanho com o modificador Sr^{2+} (Me-SnO_3), e com um menor grau de desordem a curto alcance. Esse fato está relacionado ao maior caráter covalente do Ca^{2+} , que tende a atrair mais a nuvem eletrônica dos átomos de oxigênio dos poliedros SnO_6 para si, promovendo maior distorção e inclinações nos poliedros que formam a rede.

Tabela 4.5- Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros Raman da região em torno 152 cm^{-1}

AMOSTRA	BANDAS DE ABSORÇÃO		
	Região de máxima intensidade (cm^{-1})	Amplitude (u.a.)	FWHM (cm^{-1})
CaSnO_3	158.90	2.72	9.23
$\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SnO}_3$	153.82	2.11	12.67
$\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{SnO}_3$	152.53	3.21	11.86
$\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{SnO}_3$	153.90	6.25	12.00
SrSnO_3	152.71	18.25	8.62

Pode-se também perceber que a mudança da simetria do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ está relacionada não apenas com substituição dos modificadores de

rede, como também da presença simultânea dos mesmos. Deste modo, a maior desordem é observada quando os dois modificadores estão presentes no sistema. De acordo com a notação de Krogër-Vink (CHIANG et al., 1997) temos a seguinte representação para o sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0$ a 1):



A substituição do Ca^{2+} por Sr^{2+} em ambos os casos não gera carga e nem vacâncias, devido à equivalência das cargas entre os metais pertencentes a uma mesma família.

Os picos apresentados nas regiões entre $260 - 282 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.10a) correspondem aos modos vibracionais O-Sn-O. Observa-se que, o modificador Sr^{2+} leva à diminuição de intensidade e ao alargamento dos picos, indicando que, quanto menor a sua quantidade no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, maior a organização a curto alcance com relação às ligações O-Sn-O, ou seja, dentro do poliedro. Essa análise é confirmada pela avaliação dos picos referentes aos modos vibracionais do tipo Sn-O₃, em torno de 580 cm^{-1} (Figura 4.11).

Verifica-se que o pico em torno de 361 cm^{-1} (O-Sn-O) vai diminuindo sua intensidade à medida que o nível de substituição do Ca^{2+} por Sr^{2+} aumenta, até o seu total desaparecimento quando a substituição atinge 100%. Esta mudança de perfil deste pico pode estar relacionada com o menor grau de desordem a curto alcance dentro dos poliedros SnO_6 , apresentado para as amostras que possuem maior concentração de Ca^{2+} (Figura 4.10a).

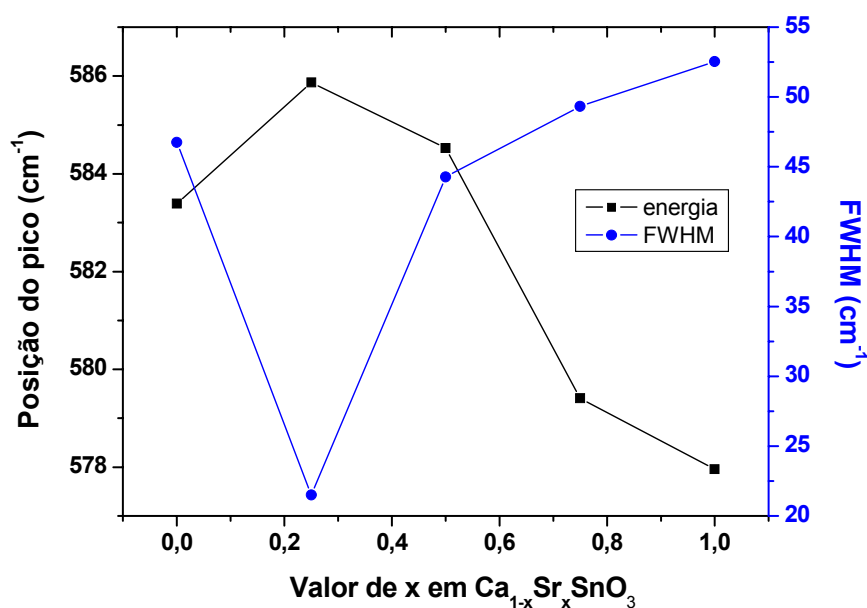


Figura 4.11 – Deslocamento dos picos e valores de FWHM em função do modificador Sr²⁺ no sistema Ca_{1-x}Sr_xSnO₃.

Na Figura 4.11, observa-se que a presença do Sr²⁺ no Ca_{1-x}Sr_xSnO₃ promove o aumento do valor de largura à meia altura e deslocamento dos picos para menores energias.

Esses resultados indicam que o Sr²⁺ favorece uma maior desordem com relação às ligações Sn-O₃, ou seja, as amostras que contêm maior concentração de Ca²⁺ possuem maior ordem dentro dos poliedros e maior desordem entre os poliedros. Esta última pode estar relacionada com o fato do SrSnO₃ ter maior facilidade de se organizar a longo alcance (cristalização ocorre em temperaturas menores), pois apresenta menor distorção nos ângulos Sn-O-Sn que unem os poliedros SnO₆, além de apresentar menores inclinações entre os poliedros, como reportado na literatura (MIZOGUCHI et al, 2004).

A única exceção foi a amostra Ca_{0,75}Sr_{0,25}SnO₃ que apresentou menor valor de FWHM e deslocamento do pico para maiores energias (Figura 4.11). Esta mudança de comportamento pode estar relacionado com a presença simultânea dos clusters [CaO₁₂] e do [SrO₁₂] no sistema Ca_{1-x}Sr_xSnO₃, gerando

uma maior desordem entre os poliedros, que permite uma maior ordem dentro dos poliedros.

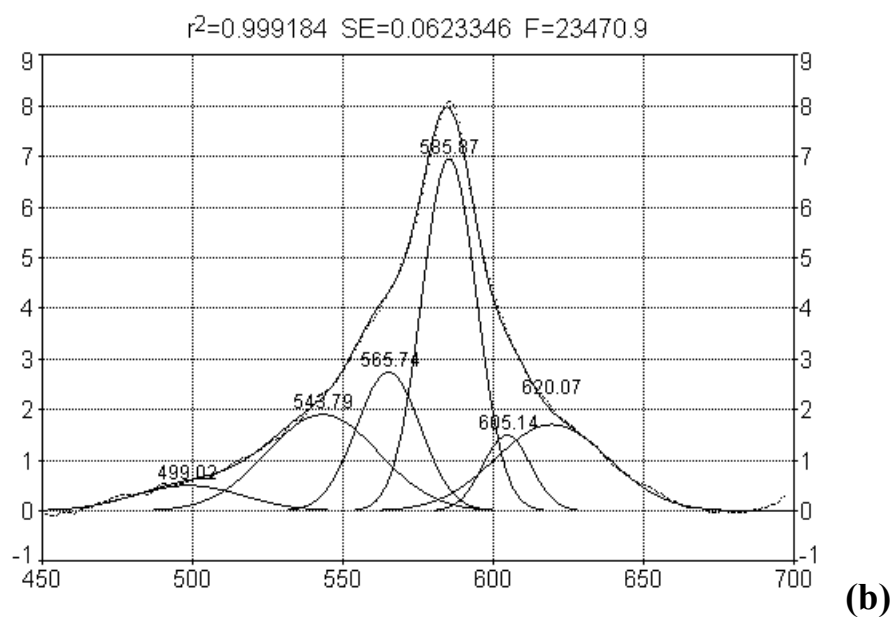
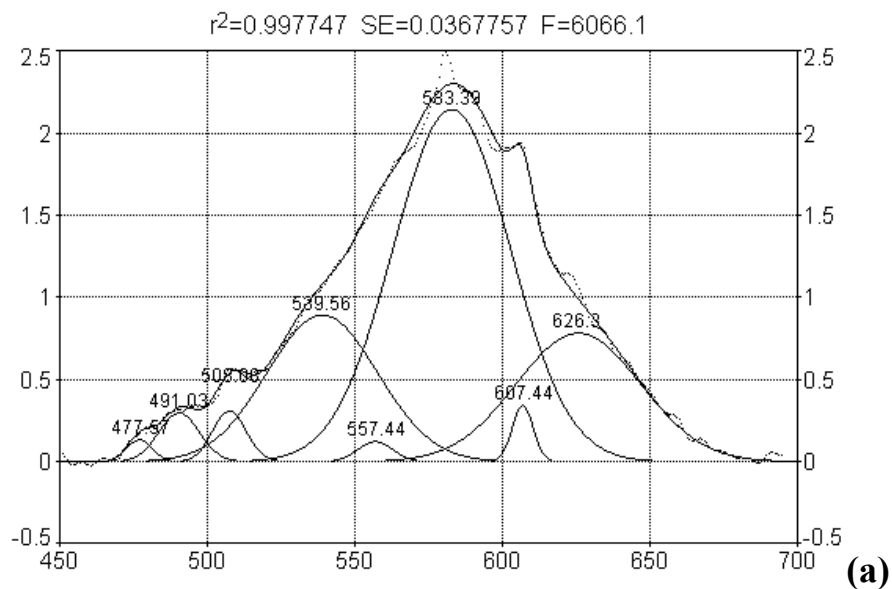
De acordo com MELO et al.,(2006) adição do modificador Sr^{2+} no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, com estrutura perovskita, leva ao aumento do grau de simetria dentro do MnO_6 , devido à redução da distorção pelo efeito Jahn Teller. A substituição do La^{+3} por Sr^{2+} promove uma variação no estado de oxidação do Mn(cátion B), conduzindo assim à formação de defeitos estruturais e excesso de oxigênio degradado. Deste modo, o aumento da quantidade de Sr^{2+} , pode estar associada com a formação de vacâncias de oxigênio gerada no MnO_6 , devido ao processo de compensação de carga(MELO et al., 2006).

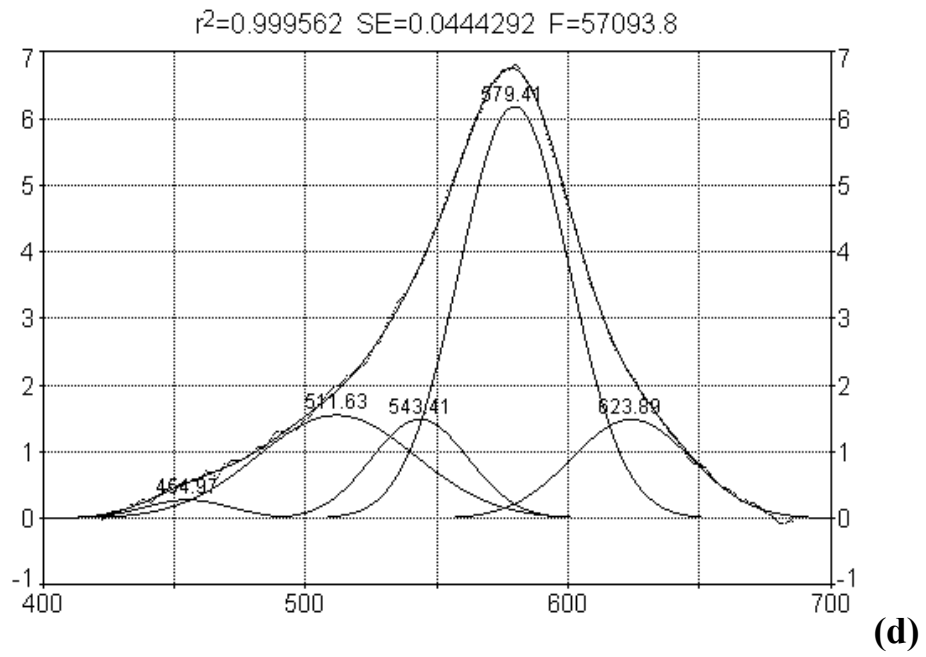
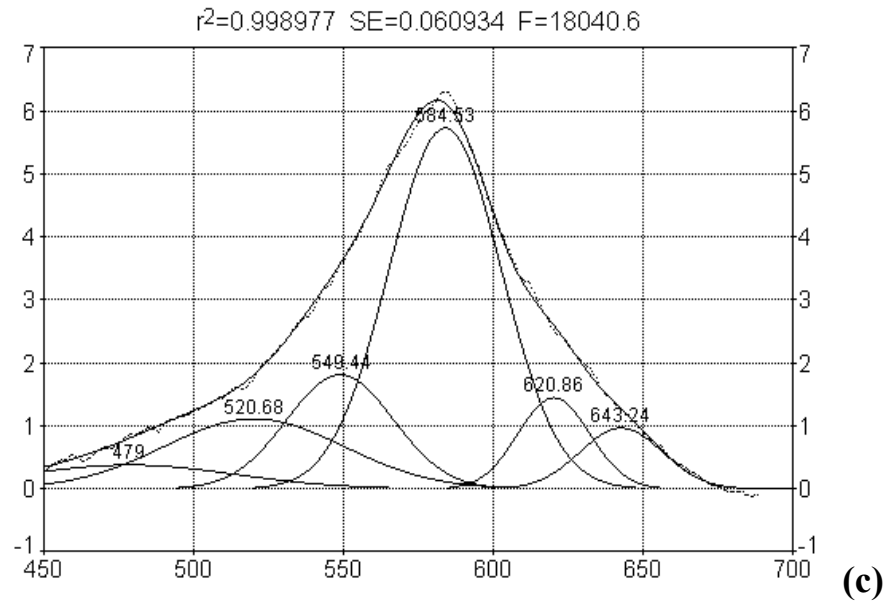
Os resultados de espectroscopia Raman do presente trabalho são apresentados nas Figuras 4.9 a 4.12.

De acordo com ALCANTARA(2002), a intensidade dos sinais Raman, esta relacionada com a facilidade de molécula apresentar grandes mudanças em seu momento dipolo, após receber estimulações externas a partir de um campo elétrico, ou seja, sua nuvem eletrônica é distorcida, produzindo assim, sinais Raman mais fortes e intensos. Por outro lado, as moléculas altamente polares, tais como a ligação H-O, apresentam sinais Raman fracos, pois o campo elétrico não pode induzir modificações em seu momento dipolo(ALCANTARA, 2002)

A energia do modo vibracional depende da estrutura da molécula, do seu ambiente, massa atômica, ordem de ligação, moléculas substituintes na geometria e das ligações de hidrogênio(BANERJEE et al., 2006). O CaSnO_3 apresenta menor grau de simetria, devido às inclinações e distorções seus octaedros, promovendo assim maior perturbação do ambiente em volta do SnO_6 . A partir dos dados da deconvolução dos picos na região em torno de 580 cm^{-1} , foi observado que, quanto maior a concentração do modificador Ca^{2+} , maior o número de picos nesta região, o que pode estar relacionado com uma maior desordem a curto alcance, promovendo transições com diferentes energias (Figura 4.12).

É importante ressaltar que o CaSnO_3 é sempre ortorrômbico, enquanto o SrSnO_3 , sofre transição de fase para tetragonal e cúbico, com o aumento da temperatura.





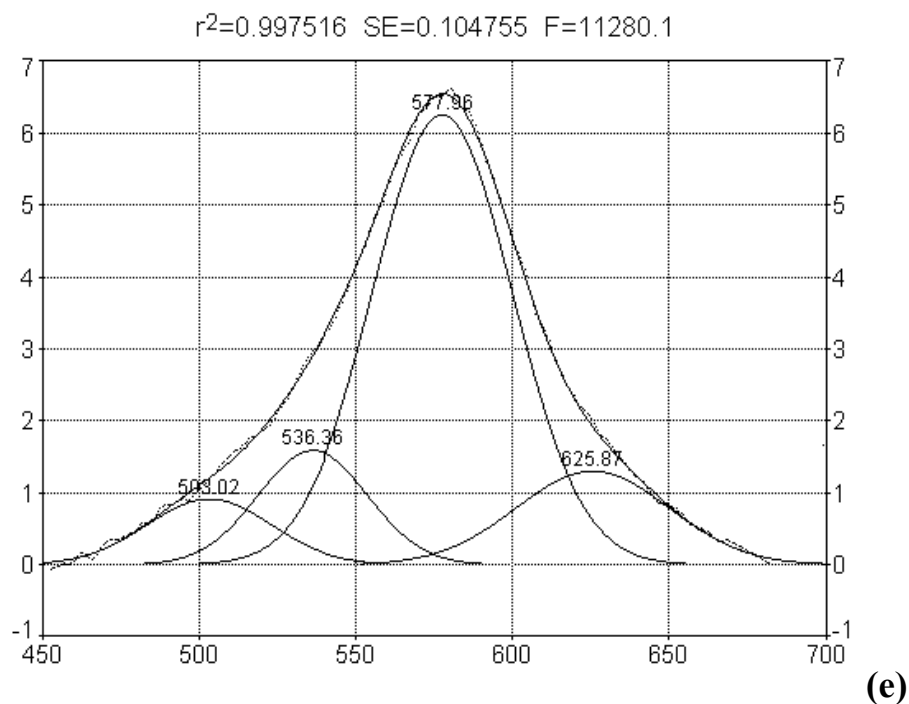


Figura 4.12 – Deconvoluções dos picos em torno de 580 cm^{-1} , para os espectros Raman com diferentes concentração de Sr^{2+} : (a) CaSnO_3 ; (b) $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SnO}_3$; (c) $\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{SnO}_3$; (d) $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{SnO}_3$ e (e) SrSnO_3

A Figura 4.13 apresenta o deslocamento das posições dos picos, em função da variação da concentração do cátion substituinte no $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, em que é bem evidente o maior deslocamento do pico na região em torno de 300 cm^{-1} (O-Sn-O) para valores de menores energias, indicando que a maior modificação gerada no sistema, em termos de energia de ligação, é dentro dos poliedros.

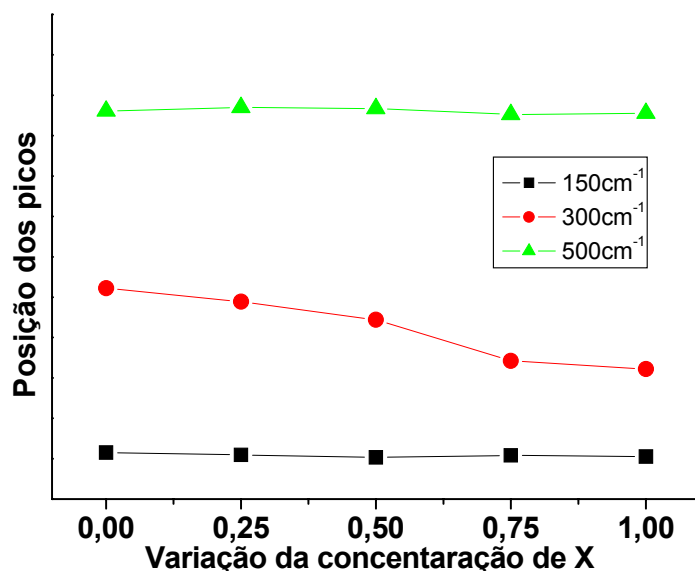


Figura 4.13 – Deslocamento dos picos em função do modificador Sr^{2+} no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$.

Um ponto importante é que os picos em torno de 189, 1074 e 1180 cm^{-1} , são referentes à presença de carbonatos não ligados à estrutura da perovskita (UDAWATTE, et al., 2000 e CERDÀ, et al., 2002). Nas Figuras 4.9a e 4.9c, observa-se que, no SrSnO_3 , os picos apresentam maior intensidade, indicando que a eliminação do carbonato de estrôncio é mais difícil do que a eliminação do carbonato de cálcio, como foi confirmado pelas curvas termogravimétricas (Figura 4.1), espectros infravermelhos (Figura 4.3b e 4.4c) e difratogramas de DRX (Figura 4.5a e 4.5b).

4.5 – Espectroscopia na região do UV-visível

4.5.1 – Bandas de absorção do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$.

As curvas de absorbância do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, calcinados a 700 °C, na região do UV-visível, são apresentadas na Figura 4.14. Os resultados das deconvoluções são apresentados na Tabela 4.6.

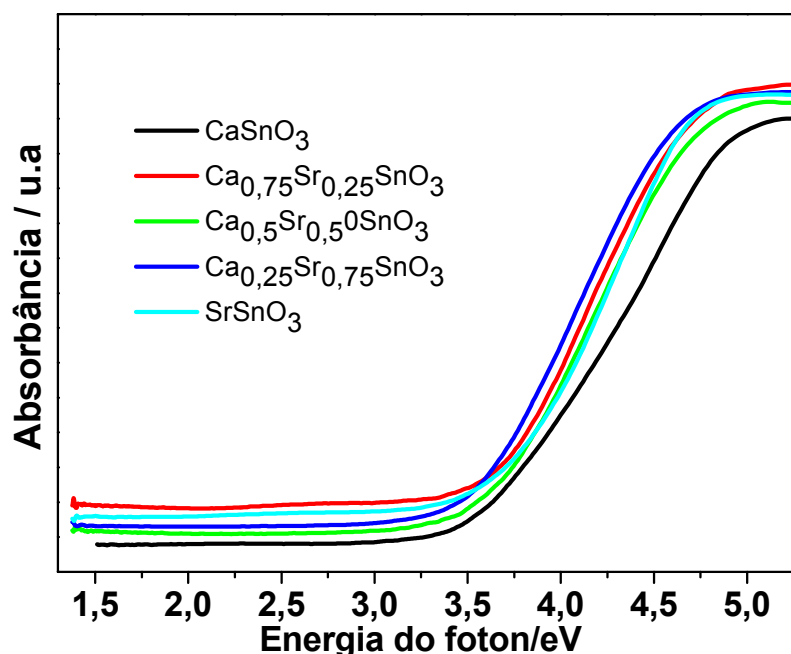


Figura 4.14. Curvas de absorção para o sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Foram observadas três bandas, a primeira em torno de 33.000 cm^{-1} , a segunda por volta de 38.000 cm^{-1} e a terceira a 42.000 cm^{-1} . Bandas de absorção, devido à transferência de carga, também foram observados para o TiO_2 , com estruturas anatase ou rutilo, em torno de 30.000 e 25.000 cm^{-1} , respectivamente (DONDI et al., 2006). Desse modo, partindo-se do raciocínio utilizado para o TiO_2 , acredita-se que as bandas observadas podem estar relacionadas com a transferência de cargas entre os orbitais $5s$ do Sn^{4+} e $2p$ do O^{2-} (ZHANG et al., 2006).

Tabela 4.6- Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros.

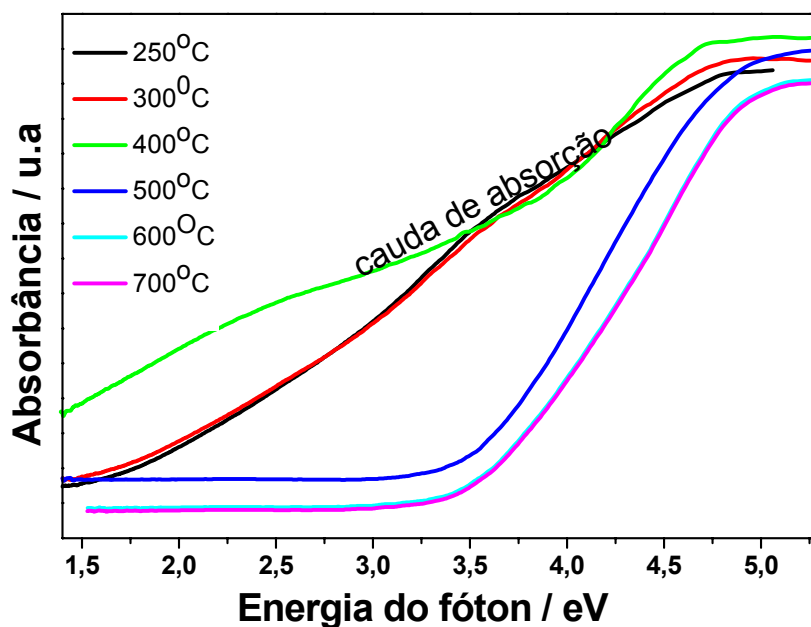
AMOSTRA	BANDAS DE ABSORÇÃO		
	Região de máxima intensidade (cm^{-1})	Amplitude (u.a.)	FWHM (cm^{-1})
CaSnO ₃	33.458	0,18	5.625
	37.191	0,43	6.872
	42.578	1,09	12.400
Ca _{0,75} Sr _{0,25} SnO ₃	34.471	0,42	6.317
	38.324	0,48	6.186
	44.114	1,08	10.238
Ca _{0,50} Sr _{0,50} SnO ₃	35.757	0,57	8.092
	38.466	0,18	3.919
	42.681	1,09	7.406
Ca _{0,25} Sr _{0,75} SnO ₃	35.132	0,67	7.806
	38.351	0,18	4.952
	43.000	1,15	1.004
SrSnO ₃	32.606	0,12	4.201
	36.956	0,65	6.242
	42.578	0,99	8.602

Ao avaliar o comportamento das duas primeiras bandas, observa-se um aumento na sua energia, de $x = 0$ a $x = 0,5$, seguido da diminuição entre $x = 0,5$ e $x = 1$. As bandas do SrSnO₃ apresentam menor energia que o CaSnO₃. Esse comportamento pode estar relacionado à maior organização dentro dos poliedros SnO₆, no CaSnO₃, como observado nos resultados de espectroscopia Raman.

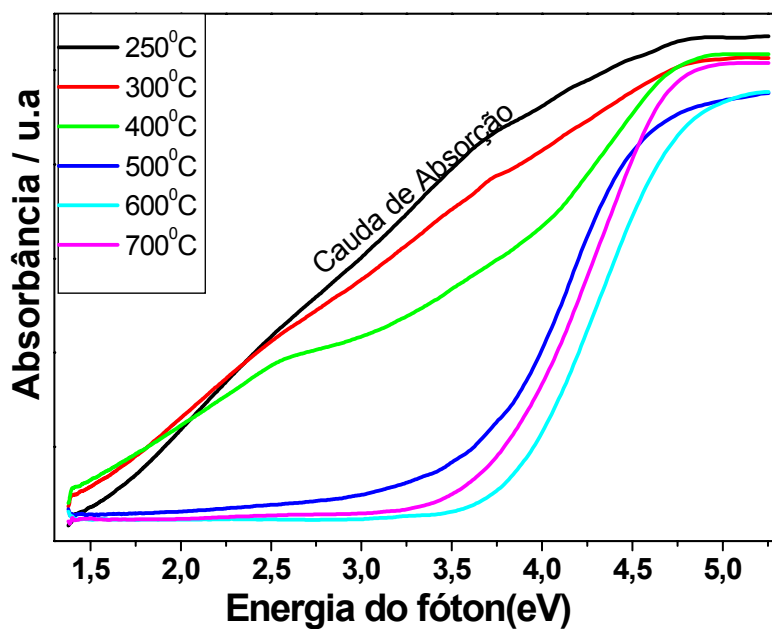
4.5.2 – Determinação dos “gaps” experimentais.

A partir das curvas de absorvância, representadas nas Figuras 4.15 e 4.16, foi calculada a energia do “gap”, utilizando o método de TAUC (WOOD e TAUC, 1972), Equação (7). Esse modelo divide o espectro em três regiões: A: região dos altos valores de energia do fóton (E); B: região dos valores médios de E; e C: Região dos baixos valores de E. Normalmente, apenas

é levantado o valor do “Gap” Ótico, a partir de dados da Região A (SOLEDADE, 2003).



(a)



(b)

Figura 4.15 – (a) Espectro de absorção do CaSnO_3 ; (b) SrSnO_3 , em função da temperatura.

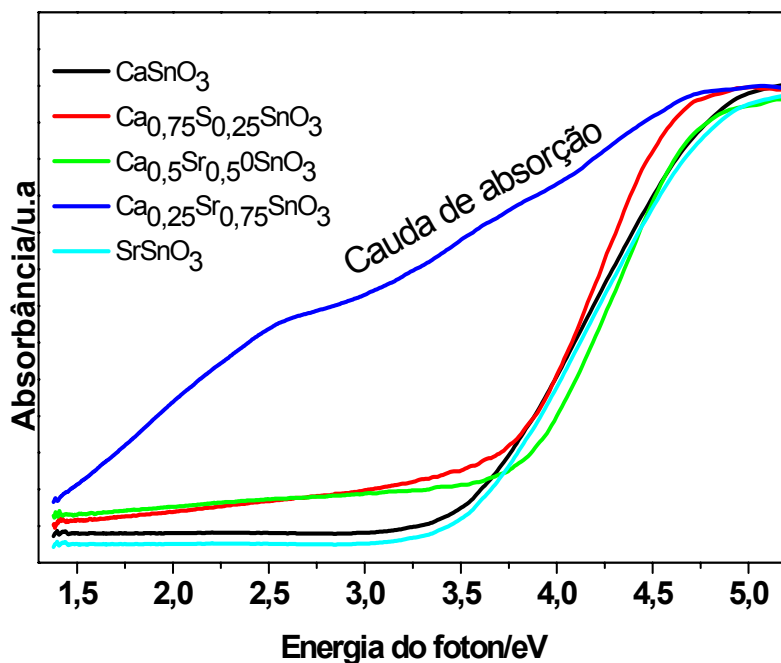


Figura 4.16 – Espectro de absorção do $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, em função da concentração de estrôncio, calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n} \quad (7)$$

Sendo: E = Energia; E_g = Energia do gap óptico; α = absorbância; n = coeficiente experimental.

Com o aumento da temperatura (Tabela 4.7), a energia do “gap” do CaSnO_3 puro aumenta, sendo observado um salto entre 400 e $500\text{ }^\circ\text{C}$, indicando o início da organização, a curto alcance, do sistema. Na Figura 4.15a, observa-se a presença de uma cauda de absorção (região de Urbach) para as temperaturas de 250 a $400\text{ }^\circ\text{C}$, bem característica de estruturas desordenadas (LUCENA et al, 2004). Esses resultados indicam que o CaSnO_3 ainda continua desordenado nesta temperatura, proporcionando valores de “gap” menores (Tabela 4.7).

Do mesmo modo, para o SrSnO_3 (Figura 4.15b e Tabela 4.7), observa-se a presença de uma cauda absorção nas temperaturas de 250 - $400\text{ }^\circ\text{C}$, porém ocorre a sua diminuição a partir de $500\text{ }^\circ\text{C}$, devido ao processo inicial de organização a

curto alcance do SrSnO_3 (Figura 4.5b), proporcionado um aumento da energia do gap.

De acordo com estudos de ORHAN et al. (2004), para titanatos com estrutura perovskita, do tipo SrTiO_3 , essa desordem a curto alcance está relacionada à coexistência de poliedros de TiO_6 e TiO_5 , sendo que o aumento da temperatura leva à presença, apenas, de TiO_6 .

Tabela 4.7- Valores de energia do gap, para o CaSnO_3 e SrSnO_3 , em função da temperatura.

TEMPERATURA (°C)	Energia do gap exp. / eV	
	CaSnO_3	SrSnO_3
250	2,4	2,8
300	2,2	2,7
400	2,5	2,9
500	3,0	3,1
600	3,2	3,2
700	3,2	3,2

Na Figura 4.16, observa-se que o aumento da concentração do Sr^{2+} no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, calcinado a 500 °C, leva à formação de uma cauda de absorção bem visível, para a concentração de 0,75 mols de Sr^{2+} . A energia do “gap” calculada para esta concentração é de 2,6 eV, como ilustrado da Tabela 4.8, ou seja bem menor que as demais concentrações.

Este comportamento pode ser atribuído à criação de novos níveis deslocalizados próximo à banda de valência ou banda de condução (ORHAN et al, 2004), em função de uma maior desorganização a curto alcance. Essa desordem surge devido à coexistência de dois tipos de modificadores, levando à presença de dois poliedros $[\text{CaO}_{12}]$ e $[\text{SrO}_{12}]$, além de diferentes deformações nos ângulos Sn – O – Sn, e, conseqüentemente diferentes níveis de organização no poliedro $[\text{SnO}_6]$.

Os resultados dos gaps ópticos de CaSnO_3 e SrSnO_3 obtidos à várias temperaturas de calcinação, indicam que os valores para o CaSnO_3 são sistematicamente mais alto que para os do SrSnO_3 , em concordância com maior organização a curto alcance dentro dos poliedros observada para o CaSnO_3 através dos resultados de espectroscopia Raman.

Tabela 4.8 - Valores de energia do gap em função da concentração, para amostras calcinadas a 500 e 700 °C.

Concentração de Sr^{2+}	Energia do gap exp. / eV	
	500 °C	700 °C
0	3,0	3,2
0,25	3,2	3,2
0,50	3,2	3,2
0,75	2,6	3,1
1	3,1	3,2

Esse melhor controle estrutural e morfológico conferido pelo método dos precursores poliméricos, associados ao controle na cristalização desses estannatos, torna propício o estudo das propriedades fotoluminescentes nestes materiais. Também, é importante realizar um estudo mais detalhado influência dos dois contra-íons na estrutura cristalina, a partir de cálculos teóricos da estrutura eletrônica destes semicondutores.

CAPÍTULO 5

5.0 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por DRX indicam que os compostos de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ são cristalinos após calcinação a 700 °C por 2 h, devido a presença de carbonatos nas estruturas, como identificado através das análises infravermelho e Raman.

Os resultados de espectroscopia no infravermelho e principalmente Raman indicam mudanças nos picos nas regiões correspondentes às ligações Me-SnO₃, O-Sn-O e Sn-O₃, em que o aumento da concentração de Sr²⁺ no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, promove menor grau de desordem entre os poliedros (Me-SnO₃), além do deslocamento de alguns picos para região de menores energias. Este comportamento pode estar relacionado com o fato do Ca²⁺ possuir maior caráter covalente, o que gera maiores distorções e inclinações entre os poliedros. As amostras que contêm maior concentração de Ca²⁺, possuem maior organização a curto alcance nas ligações dentro dos poliedros (O-Sn-O). Essa ligação é mais ordenada entre os poliedros, o SrSnO₃ apresenta maior ordem a longo alcance e uma maior facilidade de cristalização, o que acontece também em temperaturas mais baixas (600 °C), com relação ao CaSnO₃.

Os valores da energia do gap variam com o aumento da temperatura, devido à organização do sistema a curto alcance. Pequenas variações são observadas, em função da concentração de Sr²⁺, exceto para o caso da amostra 0,75 mols de Sr²⁺, que apresentou um gap em torno de 2.6 eV.

CAPÍTULO 6

6.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **Alves, M.C. F.;** Souza, S. C.; Lima, S. J. G.; Longo, E.; Souza, A. G. e Santos, I.M.G. *Influence Of The Precursors Salts In The Synthesis Of CaSnO_3 By The Polymeric Precursor Method*. J. Therm. Anal. Cal. 87: 7634-766, 2007.
- **Alcântara, J.P.** *Espectroscopia Molecular*. Curso Física Moderna II, Departamento de Física, Univers. Fed. do Pará, 2002.
- **Azad, A.M.;** Shyan, L.L.W; Yen, P.T. *Synthesis, processing and microstructural characterization of CaSnO_3 and SrSnO_3 ceramics*. J. All. Comp. 282: 109 –124, 1999.
- **Banerjee, S.;** Kim, D.I.; Robinson, R.D.; Herman, I.P. *Observation of Fano asymmetry in Raman spectra of SrTiO_3 and $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ perovskite nanocubes*. Appl. Phys. Lett. 89: 223130 , 2006.
- **Blasse, G. e Grabmaier, B. C.** “*Luminescent Materials*”, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- **Canham, L.T.** *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*. Appl. Phys.Lett 57: 10, 1990.
- **Cho, S.G.;** Johnson, R.A. e Condrate, J. S.R. *Thermal decomposition of (Sr,Ti) organic precursors during the Pechini process*. J. Mater. Sci, 25: 4738, 1990.
- **Cerdà, J.,** Arbiol, J., Dezanneau, G., Díaz, R., Morant., J.R. *Perovskite-type BaSnO_3 powders for high temperature gas sensor applications*. Sensors and Actuators B 84: 21–25, 2002.
- **Chlang, Y. M.;** Kingery, W. D.; Birnie, D. P. III. “*Defects in Ceramics*”. IN: Physical Ceramics – Principle for Ceramic Science and Engineering. USA: John Wiley & Sons, 1997. cap. 2, p. 110-111.

- **Dondi, M.**; Cruciani, G.; Guarini, G. ; Matteucci, F.e Raimondo, M.. *The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-,Ni- and V-doped rutile ceramic pigments Part 2. Colour and technological properties*. Ceram. Intern., 32: 393–405, 2006.
- **Gonçalves, R.F.**; Carreño, N.L.V.; Lopes, K.P; Valentini, A. R. Fotoluminescência e adsorção de CO₂ em nanopartículas de CaTiO₃ dopadas com lantânio, *Quim. Nova* 27: 862-865, 2004.
- **Glerup, M.**; Knight, K.S.e Poulsen, F. W. *High temperature structural phase transitions in SrSnO₃ perovskite* . Mater. Res. Bull. 40: 507, 2005.
- **Green, M.A.**; Prassides, K.; Day, P.; Neumann, D.A. *Structure of the n = 2 and n = ∞ member of the Ruddlesden-Popper series Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1}.*” Inter. J.of Inorg. Mat., 2: 35, 2000.
- **Hsu, M.F.**; Wu, L.J.; Wu, J.M.; Shiu, Y.H.; Lin, K.F. *Solid Oxide Fuel Cell Fabricated Using All-Perovskite*. Electrochem. Solid-State Lett., 9: A193-A195, 2006.
- **Kazin, P. E.**; Shuba, R. A.; Tretyakov, Y. D.; Knotko, A. V.; Jansen, M.; Freitag, B. *Formation of Bi-2212-based composites with submicrometre-grained (Sr,Ca)SnO₃* Supercond. Sci. Technol. 13:134, 2000
- **Kakihana, M. e Yoshimura,M.** *Synthesis and Characteristic of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polimer Complex Method*, Bull. Chem. Soc. Japan, 72: 1427, 1999.
- **Lee, G. Y**; Song, R.H.; Kim, J.H.; Peck, D.H.; Lim, T.H.; Shul, Y.G.; Shin, D.R. *Properties of Cu, Ni, and V doped-LaCrO₃ interconnect materials prepared by Pechini, ultrasonic spray pyrolysis and glycine nitrate processes for SOFC*. Electrochimica Acta 52: 2950, 2007.
- **Liu, Z. e Liu, Y.** *Synthesis and Luminescent Properties of a New Green Afterglow Phosphor CaSnO₃:Tb*, Mat. Chem. Phys 93: 129, 2005.
- **Licheron, M.**; Jouarf, G.; Husson, E. *Characterization of BaSnO₃, Powder Obtained by a Modified Sol--Gel Route*. J. Eur. Ceram. Soc. 17: 1453-1457, 1997
- **Lucena, P. R.**; Pontes, F. M.; Pinheiro, C. D.; Longo, E.; Pizani, P. S.; S. L.ázaro.; A. G. Souza. e Santos, I. M. G. *Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural*, Cerâmica 50: 138-144, 2004.

- **Lu, Z .;** Liu, J.; Tang, J. e Li, Y. *Hydrothermal Synthesis of CaSnO₃ Cubes*, Inorg. Chem Comm. 7: 731, 2004.
- **Marinova, Y.;** Hølemberger, J. M.; Cordoncillo, E.; Escribano, P. e Carda, J. B. *Study of Solid Solutions, with Perovskite Structure, for Application in the Field of the Ceramic Pigments*, J. Eur. Ceram. Soc., 23: 213, 2003.
- **Martinez, J.P.;** López, D.M.; Coll, D.P.; Morales, J.C.R.; P. Núñez . *Performance of XSCoF (X = Ba, La and Sm) and LSCrX' (X' = Mn, Fe and Al) perovskite-structure materials on LSGM electrolyte for IT-SOFC*. Electrochimica Acta 52: 2950, 2007.
- **Melo, D.M.A.;** Borges, F.M.M.; Ambrosio, R.C.; Pimentel, P.M.; Silva Júnior, C.N.; Melo, M.A.F. *XAFS characterization of La_{1-x}Sr_xMnO_{3 ± δ} catalysts prepared by Pechini's method*. Chem. Phys. 322: 477, 2006.
- **Mishra, S.K.;** Ranjan, R.; Pandey, D. e Stokes, H T. *Resolving the controversies about the 'nearly cubic and other phases of Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 1): I. Room temperature structures*. J.Phys. 18: 1885, 2006.
- **Mizoguchi, H.;** Eng, H.W. e Woodward, P.M. *Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺*. Inorg Chem., 43: 5, 2004.
- **Mountstevens, E.H. ;** Attfield, J.P. e Redfern, S.A.T., *Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites*. J. Phys. 15:8315–8326, 2003.
- **Nakamoto, K.** *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley e Filhos, 1986.
- **Orhan, E.** Pontes, F.M.; Santos, M.A.; Leite, E.R.; Beltrán, A.; Andrés, Boschi, J. T. M.; Pizani, P.S.; Varela, J.A.; Taft, C.A. e Elson Longo. *Combined Experimental and Theoretical Study to Understand the Photoluminescence of Sr_{1-x}TiO_{3-x}*. J. Phys. Chem. 108:221, 2004.
- **Orhan, E.;** Pontes, F.M, Pinheiro, C.D.; Boschi, T.M.; Leite, E.R.; Pizani, P.S.; Beltrán, A.; Andrés, J.; Varela, J.A.; Longo, E. *Origin of photoluminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study*. J. Sol. State Chem. 177: 3879, 2004.

- **Paiva-Santos, C.O.**; Mascarenhas, Y. P. e Eiras, J. A. *Influência da adição de La e Sr nos parâmetros estruturais do PbTiO₃*, Cerâmica, 35: 153, 1989.
- **Pontes, F.M.**; Pinheiro, C.D.; Longo, E.; Leite, E.R.; Lazaro, S.R.; Varela, J.A.; Pizani, P.S.; Boschi, T.M. e Lanciotti, F. *The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃*, Appl. Phys, 78: 227–233, 2002.
- **Perez, O.A.G.** *Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita*. Campinas, Departamento de pós-graduação em física, UNICAMP, 2000 Tese de Doutorado.
- **Pfaff, G.** *Chemical Synthesis of Calcium Stannates from Peroxo Precursors*. Mat. Scienc Eng B33: 156, 1995.
- **R. Nyquist, R. Kagel.** *Infrared Spectra of Inorganic Compounds.*, 1971. Academic Press, Inc.(London)LTD.
- **Sharma, N.**; Shaju, K.M.; Subba Rao, G.V. e Chowdari, B.V.R. *Sol-gel derived nano-crystalline CaSnO₃ as high capacity anode material for Li-ion batteries*, Electrochem. Comm., 4: 947, 2002.
- **Shaikh, A.M.**; Jadhav, S.A.; Watawe, S.C. e Chougule, B.K, *Infrared spectral studies of Zn-substituted Li-Mg ferrites*. Mat. Lett., 44: 192, 2000.
- **Souza, I. A.**; Simões, A. Z.; Longo, E. e Varela, J. A. *Photoluminescence at room temperature in disordered Ba_{0.50}Sr_{0.50}Ti_{0.80}Sn_{0.2}O₃ thin films*. Appl. Phys. Lett, 88: 211911, 2006.
- **Souza, S. C.**; Souza, M. A. F.; Lima, S. J. G.; Santos, M. R. C.; Fernandes, V. J.; Soledade, L. E. B.; Longo, E.; Souza, A. G. e Santos, I M. G. *The effects of Co, Ni and Mn on the thermal processing of Zn₂TiO₄ pigments*. J. Therm. Anal. Cal. 79: 455, 2005.
- **Souza, S. C.**; Santos, I. M. G.; Silva, M. R. S.; Santos, C. M. R.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G.; Lima, S. J. G. e Longo, E. *Influence Of pH On Iron Doped Zn₂TiO₄ Pigments*. J. Therm. Anal. Cal., 79: 451, 2005.
- **Soledade, L.E.B.** *Fotoluminescência de SrTiO₃ Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb*, São Carlos – SP, 2003, Tese de doutorado

- **Udawatte, C.P.**, Kakihana, M., Yoshimura, M. *Low temperature synthesis of pure $SrSnO_3$ and the (Bax Sr_{1-x}) SnO_3 solid solution by the polymerized complex method.* Solid State Ionics 128: 217, 2000.
- **V.Trapakov.**; Dimza, V.; Jastrabik, L.; Savinov, A.; Bryknar, Z. *Luminescence and optical absorption in nominally pure and Cr-doped PLZT ceramics.* Phys. Status Solid, 183:299-307, 1994.
- **Wood, D.L.**; Tauc, J. *Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors,* Phys. Rev. 5: 8, 1972.
- **Zhang, W.F.**; Tang, J.; Ye, J. *Photoluminescence and photocatalytic properties of $SrSnO_3$ perovskite,* Chem. Phys. Lett. 418: 174–178, 2006.