



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



TESE DE DOUTORADO

***$Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ avaliação
fotocatalítica de pós e filmes
finos obtidos por PLD***

Herbet Bezerra Sales

João Pessoa – PB
Julho /2014



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



TESE DE DOUTORADO

***Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ avaliação
fotocatalítica de pós e filmes
finos obtidos por PLD***

Herbet Bezerra Sales*

Tese de doutorado apresentada em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração em Química Inorgânica.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos
Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

*Bolsista CAPES

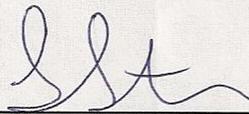
João Pessoa – PB
Julho /2014

Dedicatória

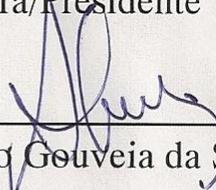
***Dedico este trabalho a minha família
Kátia Nara e Heli Kauã.***

$Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ avaliação fotocatalítica de pós e filmes finos obtidas por PLD.

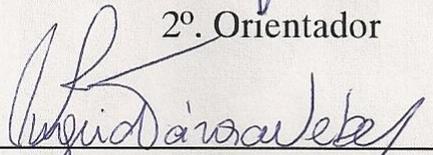
Tese de Doutorado de Herbet Bezerra Sales aprovada pela banca examinadora em 04 de julho de 2014:



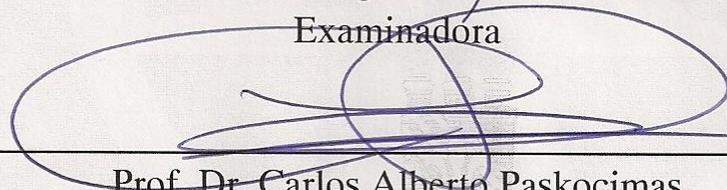
Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



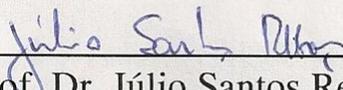
Prof. Dr. Antonio Gouveia da Souza
2º. Orientador



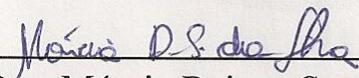
Profa. Dra. Ingrid Távora Weber
Examinadora



Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas
Examinador



Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Examinador



Dra. Márcia Rejane Santos Silva
Examinadora

Epígrafe

“Precisamos perseguir nossos mais belos sonhos. Desistir é uma palavra que tem que ser eliminada do dicionário de quem sonha e deseja conquistar. Não se esqueça de que você vai falhar 100 % das vezes em que não tentar, vai perder 100 % das vezes em que não procurar, vai estacionar 100 % das vezes em que não ousar caminhar.”

(AUGUSTO CURY)

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por me conceber a dádiva da vida, e por poder conduzi-la com discernimento seguindo seus mandamentos;

À minha inesquecível mãe *Darli Bezerra Sales* (in memoriam), irmãos e sobrinhos, pelo amor, carinho, apoio e incentivo depositados em mim durante toda caminhada e que me ajudaram a acreditar na minha capacidade de realizar tudo que almejasse;

Agradecimento em especial, e dedico a minha esposa *Kátia Nara C. de Medeiros Sales* e meu filho *Heli Kauã C. de Medeiros Sales* este trabalho por toda a paciência, amizade, compreensão, e incentivo desde o momento em que decidimos ter uma vida em comum;

A *Stela C. Medeiros* (sogra) e *José Nobre de Medeiros* (sogro) por depositarem plena confiança a minha pessoa a partir do momento em que comecei a compartilhar minha vida com sua filha *Kátia Nara C. de Medeiros Sales*;

À minha orientadora, professora *Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos*, pela inestimável orientação, incentivo, conselhos, amizade, e confiança durante os 4 anos de doutorado, além de todos os conhecimentos passados durante o desenvolvimento deste trabalho;

Ao professor e coordenador do laboratório de combustíveis e materiais (LACOM) *Dr. Antônio Gouveia de Souza* pelo apoio e colaboração;

Também agradeço a todos os outros amigos de laboratório, *Alex, Aline, Anderson Reis, Andréa Suame, Arnayra, João Jarles, Kléber, Laís Chantele, Suelen Alves, Ana Flávia, Ana Rosa, Adervando Silva (Kiko), Francisco, Fátima, Grayce, Jaqueline, Juliana, Luzia, Mariana, e Thiago Marinho*, 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;

Eu gostaria de agradecer gentilmente à professora *Márcia Rejane* e ao professor *Júlio Rebouças* pelas contribuições dadas para a melhoria deste trabalho durante o exame de qualificação;

Agradeço também aos companheiros *André Luiz, Francis Gouttefangeas, Arnaud LeFebvrier, Vincent Dorcet, Stéphanie Boursicot* e *Marwène Oumezzine* pela amizade e forte incentivo pessoal e profissional durante minha estadia em Rennes na França. *Valeu Mulekes, Deus os abençõe*;

Às orientadoras francesas *Maryline Guilloux-Viry, Valérie Bouquet* e *Stéphanie Députier* pela valiosa orientação e apoio;

A toda equipe do laboratório de “Chime du Solide et Materiaux” da Université de Rennes 1 na França especialmente ao técnicos, *Sophie Ollivier, Isabelle Peron* e *Joseph Le Lannic* pelo apoio técnico;

A todos os professores do Departamento de Química da UFPB os quais tive a satisfação de conhecer e pelos ensinamentos durante a graduação, mestrado e doutorado;

Ao meu amigo e secretário da coordenação de pós-graduação *Marcos Antônio Gomes Pequeno*, pelo companheirismo e acolhimento no início de todo meu estudo acadêmico aqui em João Pessoa, por toda a ajuda, incentivo e amizade;

A CAPES pela bolsa concedida no Brasil e 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.

MUITO OBRIGADO !!!

Título: $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ avaliação fotocatalítica de pós e filmes finos obtidos por PLD

Autor: Herbet Bezerra Sales

Orientadores: Prof^a Dr^a. Iêda Maria G. dos Santos e Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

O estanato de bário (BaSnO_3) e o estanato de estrôncio (SrSnO_3) são óxidos do tipo perovskita que apresentam estrutura cúbica ($Pm\bar{3}m$) e ortorrômbica ($Pbnm$), respectivamente. Estes materiais possuem propriedades químicas bastante interessantes que levam a diversos tipos de aplicações no ramo tecnológico. Portanto, estes dois materiais combinados foram sintetizados tanto na forma de pó quanto de filmes finos com o objetivo de se obter a solução sólida, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$, com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1). A solução sólida na forma de pó apresentou sucessivas transições de fases com o aumento da quantidade do cátion Ba^{2+} presente no sistema, passando da estrutura ortorrômbica à tetragonal chegando à cúbica. Estas transições foram observadas pelos difratogramas de raios-X e refinamento Rietveld, sendo confirmada por espectroscopia vibracional raman. Ademais, as estruturas cristalinas também foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia vibracional de UV-visível. Os diferentes tipos de estruturas cristalinas das composições da solução sólida apresentaram diferentes valores percentuais frente à fotodescoloração do azo-corante remazol amarelo ouro – RNL. Os resultados mostraram que o mecanismo direto provavelmente é o mais indicado para a estrutura cúbica do BaSnO_3 , enquanto que, o indireto está presente para estrutura ortorrômbica do SrSnO_3 . Os filmes finos obtidos do sistema cúbico (BaSnO_3) apresentaram diferentes tipos de crescimentos associados às estruturas cristalinas dos substratos, composição do filme e com o método de deposição utilizado (método de deposição por ablação a laser pulsado – PLD). Os filmes depositados sobre sílica amorfa e safira-R (Al_2O_3 -012) apresentaram crescimento policristalino, enquanto os filmes depositados sobre LAO (LaAlO_3 -100) apresentaram um crescimento epitaxial (h00). Além disto, as características morfológicas e fotoluminescentes também foram influenciadas pelos parâmetros acima citados. Em relação às propriedades fotoluminescentes, estas especificamente parecem estar relacionadas com o tipo de crescimento dos filmes, ou seja, os filmes depositados sobre LAO apresentaram emissão fotoluminescente na região do visível devido ocorrer uma desordem a curto alcance na interface filme/substrato diferentemente dos filmes depositados sobre sílica e safira-R, onde uma ordem estrutural a curto alcance na interface filme/substrato não conduziu a emissões fotoluminescentes. Em relação às propriedades fotocatalíticas, os filmes obtidos por PLD e os filmes com composições mais ricas em Ba^{2+} foram os mais ativos na descoloração do corante remazol amarelo ouro, chegando a uma eficiência fotocatalítica máxima com o filme policristalino de BaSnO_3 depositado sobre safira-R de 84,4 %. Os filmes policristalinos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ depositados sobre os substratos de sílica amorfa e LAO também mostrou uma forte atividade na fotodescoloração do corante, sendo os filmes policristalinos mais eficientes que os epitaxiais.

Palavras-chave: Estanato de bário, estanato de estrôncio, PLD, fotocatalise, fotoluminescência, remazol amarelo ouro, filmes finos, descoloração.

Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ evaluation of photocatalytic powders and thin films obtained by PLD

Orientadores: Prof^a Dr^a. Iêda Maria G. dos Santos e Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Barium stannate (BaSnO₃) and strontium stannate (SrSnO₃) are perovskites type oxide that have cubic (Pm $\bar{3}$ m) and orthorhombic (Pbnm) 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, Sr_{1-x}Ba_xSnO₃, with (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75 e 1). The solid solution in the form of powder presented successive phase transitions ranging from orthorhombic and tetragonal structures to a cubic one with increasing of Ba²⁺ amount in the composition. These transitions were observed by X-ray diffraction and Rietveld refinement, and confirmed by Raman vibrational spectroscopy. Moreover, the crystal structures were also characterized by infrared vibrational spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and, vibrational spectroscopy. The different types of crystalline structures compositions of the solid solution had different percentage values against the photodiscoloration of the azo dye Remazol yellow gold -RNL. The results indicated that the direct mechanism is probably the most suitable for the cubic structure (BaSnO₃), while the indirect path for this orthorhombic structure (SrSnO₃). Moreover, the thin films obtained from cubic system (BaSnO₃) showed different growth associated with crystal structure of the substrate, the film composition and the deposition method used (deposition method by a pulsed laser ablation - PLD). The films deposited on amorphous silica and R-sapphire (Al₂O₃-012) showed polycrystalline growth while the films deposited on LAO (LaAlO₃-100) showed an epitaxial growth (h00). In addition, morphological and photoluminescent properties also had suffered strong influence of the above parameters. Regarding the photoluminescent properties, these seem to be specifically related to the type of growth of the films, ie films deposited on LAO showed photoluminescent emission in the visible region unlike the films occur due to deposited on silica and sapphire-R where a structural short-range order in the film / substrate interface has not led to photoluminescent emissions. Regarding the photocatalytic properties, the films obtained by PLD and with richer compositions Ba²⁺ were the most active in discoloration yellow gold remazol dye, reaching a maximum photocatalytic efficiency with polycrystalline film BaSnO₃ deposited on R-sapphire 84.4 %. The polycrystalline films Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ deposited on substrates amorphous silica and LAO also showed strong activity in discoloration of the dye, being more efficient than the polycrystalline epitaxial films.

Keywords: Barium stannate, strontium stannate, PLD, photocatalysis, photoluminescence, remazol yellow gold, thin films, discoloration.

Publicações durante o doutorado

- ✓ **Herbet Bezerra Sales**, Valérie Bouquet, Stéphanie Députier, Sophie Ollivier, Francis Gouttefangeas, Maryline Guilloux-Viry, Vincent Dorcet, Ingrid Távora Weber, Antônio Gouveia de Souza, Iêda Maria Garcia dos Santos; **Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye**; *Solid State Sciences*; 28, (2014), 67-73;

- ✓ **Herbet Bezerra Sales**, Valérie Bouquet, Stéphanie Députier, Sophie Ollivier, Maryline Guilloux-Viry, Ingrid Távora Weber, Máximo Siu-Li, Antônio Gouveia de Souza, Iêda Maria Garcia dos Santos; **Photoluminescent properties of BaSnO₃ thin films prepared by PLD**. (Em preparação).

- ✓ **Herbet Bezerra Sales**, Valérie Bouquet, Stéphanie Députier, Sophie Ollivier, Maryline Guilloux-Viry, Ingrid Távora Weber, Antônio Gouveia de Souza, Iêda Maria Garcia dos Santos; **Application of thin films of Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ obtained by PLD for azo-dye decoloration**. (Em preparação).

Outros trabalhos publicados

- ✓ 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 SrSn_{1-x}Ti_xO₃ precursor prepared by the polymeric precursor method**; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114, (2013), 565-572;

- ✓ Marwène Oumezzine, Sobhi Hcini, Mohamed Baazaoui, **Herbet Bezerra Sales**, Iêda Maria Garcia dos Santos, Mohamed Oumezzine; **Crystallite Size Effect on the Physical Properties of Pr_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cr_{0.1}O₃ Nanocrystalline**; *Journal of Alloys and Compounds*; 517, (2013), 79-84.

1. Capítulo I - Introdução

1. Introdução	15
1.2. Estrutura das perovskitas	16
1.2.1. Estanatos com estrutura Perovskita	17
1.3. Síntese das Perovskitas	21
1.3.1. Reação no estado sólido	21
1.3.2. Filmes finos	22
1.3.2.1. Deposição por laser pulsado	23
1.3.2.2. Orientação cristalográfica em filmes finos	26
1.3.2.3. Filmes finos à base de estanatos com estrutura perovskita	28
1.4. Luminescência	29
1.4.1. Fotoluminescência (FL)	31
1.4.2. Fotoluminescência em perovskita a base de estanatos	33
1.5. Fotocatálise Heterogênea	36
1.5.1. Corantes Têxteis	36
1.5.2. Fotocatálise heterogênea	37
1.5.3. Perovskitas aplicadas na fotocatálise	42
1.6. Objetivo Geral	45
1.6.1. Objetivos específicos	45

2. Capítulo II - Aplicação do sistema $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ na descoloração fotocatalítica do azo-corante remazol amarelo ouro - RNL

Resumo	46
2.1. Introdução	47
2.2. Procedimento experimental	47
2.2.1. Síntese e caracterização dos fotocatalisadores	47
2.2.2. Fotocatálise e teste de adsorção	49
2.3. Resultados e discussão	52
2.3.1. Caracterização dos fotocatalisadores	50
2.3.1.1. Difração de raios-X	50
2.3.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	53
2.3.1.3. Espectroscopia micro-raman	55
2.3.1.4. Espectroscopia UV-visível	57
2.3.1.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
2.3.2. Descoloração das soluções do azo-corante	59
2.3.2.1. Teste fotocatalítico	59
2.3.2.2. Teste de adsorção	62
2.4. Conclusões	65

3. Capítulo III – Filmes finos de BaSnO₃ preparados por PLD (do inglês Pulsed Laser Deposition): influência do substrato na estrutura do material

Resumo	66
3.1. Introdução	67
3.2. Procedimento experimental	68
3.2.1. Caracterizações	69
3.3. Resultados e discussão	70
3.3.1. Estrutura dos filmes finos	70
3.3.2. Morfologia dos filmes finos	73
3.3.3. Fotoluminescência	75
3.4. Conclusão	81

4. Capítulo IV - Aplicação de filmes finos de Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ (x = 0, 0,25, 0,50, 0,75 e 1) obtidos por PLD para descoloração fotocatalítica do corante têxtil remazol amarelo ouro - RNL

Resumo	82
4.1. Introdução	84
4.2. Procedimento experimental	85
4.2.1. Preparação dos filmes finos de BSSO pelo método de Deposição por Laser Pulsado (PLD)	85
4.2.2. Caracterizações	87
4.2.3. Teste fotocatalítico	88
4.3. Resultados e discussão	89
4.3.1. Caracterização dos filmes finos	89
4.3.1.1. Filmes finos de BSSO depositados em sílica	90
4.3.1.2. Filmes finos de BSSO depositados em safira-R	92
4.3.1.3. Filmes finos de BSSO depositados em LAO	95
4.3.2. Eficiência fotocatalítica dos filmes finos de BSSO depositados em sílica amorfa, safira-R e LAO	99
4.4. Conclusão	104

5. Capítulo V - Conclusões gerais 105

6. Capítulo VI – Sugestões para trabalhos futuros 106

7. Capítulo VII - Referências bibliográficas 107

8. Capítulo VIII – Anexo – Direito autoral pessoa e institucional 122

Lista de Figuras

Figura 1. Ilustração da célula unitária do BaSnO_3	17
Figura 2. Ilustração das estruturas cristalinas dos estanatos: (a) cúbica do BaSnO_3 e (b) ortorrômbica do SrSnO_3 , CaSnO_3 . (Adaptado de [21]).	18
Figura 3. Ilustração das inclinações estruturais dos estanatos: (a) BaSnO_3 (estrutura cúbica), (b) SrSnO_3 (estrutura ortorrômbica) e (c) CaSnO_3 (estrutura ortorrômbica) (Adaptado de [12]).	20
Figura 4. a) Ilustração do princípio de deposição por PLD e b) fotografia do plasma. (Adaptado de [47,48]).	24
Figura 5. Ilustração da sequência do gás e formação do filme (Adaptado de [50])	25
Figura 6. Ilustração dos três modos básicos de crescimento de filmes finos	26
Figura 7. (a) Difrátômetro de raios-X 4 círculo; (b) orientação de crescimento dos filmes	27
Figura 8. Ilustração do processo de excitação e emissão para um material arbitrário. (Adaptado de [61])	31
Figura 9. 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 [7])	34
Figura 10. Ilustração de uma estrutura de corante têxtil (remazol amarelo ouro - RNL) [Ref. 78]	37
Figura 11. Ilustração do mecanismo de fotoexcitação eletrônica na estrutura do semicondutor (Adaptado de [89])	38
Figura 12. Ilustração do movimento de cargas foto geradas na estrutura do semicondutor (Adaptado de [87])	41
Figura 13. Difrátogramas de raios-X dos compostos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)	51
Figura 14. Difrátograma de raios-X refinados pelo método de Rietveld: (a) SrSnO_3 e (b) BaSnO_3	52
Figura 15. Espectros na região do infravermelho dos compostos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)	54
Figura 16. Espectros Raman dos compostos: (a) SrSnO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{SnO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{SnO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{SnO}_3$, e (e) BaSnO_3	55
Figura 17. Espectros UV-visível de absorção do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$. A inserção mostra os valores de gap estimados em função de x.	57
Figura 18. Imagens das micrografias dos pós: (a) SrSnO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{SnO}_3$, (c) $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{SnO}_3$, (d) $\text{Sr}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{SnO}_3$, e (e) BaSnO_3	59
Figura 19. Espectros UV-visível de absorção do corante têxtil após a fotocatalise na presença do semicondutor $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ em todas as composições	60
Figura 20. Espectros UV-visível de absorção do corante têxtil após teste sem irradiação UV na presença do semicondutor $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$	62
Figura 21. Difrátogramas de raios-X, θ - 2θ (logarítmica), dos filmes finos de BaSnO_3 depositados a 700°C sobre: (a) sílica amorfa; (b) substrato monocristalinos – safira-R e LAO, Al_2O_3 ; Picos marcados com (*) são relacionados ao substrato	70
Figura 22. Imagem da análise de ECP do filme de BaSnO_3 depositado sobre safira-R	72
Figura 23. (a) ω -scan do pico (200) e (b) ϕ -scan do pico (110) do BaSnO_3 depositado sobre LAO	72

Figura 24. Imagens MEV dos filmes finos de BaSnO ₃ depositadas a 700 °C em (a) LAO; (b) em safira-R e (c) em sílica amorfa.....	74
Figura 25. Imagens AFM 3D (5 x 5 μm ²) dos filmes finos de BaSnO ₃ depositados em: (a) LAO; (b) safira-R e (c) sílica amorfa.....	75
Figura 26. (a) Espectro de FL do filme fino de BaSnO ₃ depositado a 700 °C em LAO; safira-R e sílica amorfa; (b) Espectro dos filmes depositados em sílica e safira-R, com maior ampliação; (c) Espectro dos substratos de sílica e safira sem filme.....	76
Figura 27. (a) Difratoograma de raios-X dos filmes finos de SBSO depositados em sílica amorfa; (b) Deslocamento 2θ dos picos referente ao plano (110).....	91
Figura 28. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SB25SO, (c) SB50SO, (d) SB75SO e (e) BSO depositados em sílica.....	92
Figura 29. (a) Difratoograma de raios-X dos filmes finos de SBSO depositados em safira-R; (b) Deslocamento 2θ dos picos referente ao plano (200). Picos marcados com (*) são referentes ao substrato.....	93
Figura 30. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SB25SO, (c) SB50SO, (d) SB75SO, (e) BSO depositados em safira-R.....	95
Figura 31. (a) Difratoograma de raios-X dos filmes finos de SBSO depositados em LAO; (b) Deslocamento 2θ dos picos referente ao plano (200). Picos marcados com (*) são referentes ao substrato.....	96
Figura 32. ω-scan do pico (200) de (a) SSO, (b) SB25SO, (c) SB50SO, (d) SB75SO e (e) BSO em LAO.....	97
Figura 33. φ-scan da reflexão {110} dos filmes de SBSO em LAO.....	98
Figura 34. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SB25SO, (c) SB50SO, (d) SB75SO, (e) BSO depositados em LAO.....	99
Figura 35. Espectro de absorção UV-vis da solução do corante remazol após fotocatalise por 5 h usando os filmes SBSO depositados em substratos de (a) sílica amorfa; (b) safira-R e (c) LAO.....	100
Figura 36. Eficiência fotocatalítica dos filmes de SBSO depositados em substratos de (a) sílica amorfa; (b) safira-R e (c) LAO.....	102
Figura 37. Difratoograma de raios-X dos filmes finos de BSO depositados em substratos de sílica amorfa e safira-R. Picos marcados com (*) são referentes ao substrato.....	103

Lista de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros estruturais refinados do $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$).....	53
Tabela 2. Medidas de rugosidade RMS por AFM dos filmes finos de BaSnO_3 depositados em LAO, safira-R e sílica	75
Tabela 3. Deconvolução das curvas do espectro FL dos filmes de BaSnO_3 depositado em diferentes substratos.....	78
Tabela 4. Parâmetros de rede dos filmes finos depositados em safira-R	93
Tabela 5. Parâmetro de rede e mismatch	94
Tabela 6. Parâmetros de rede dos filmes finos depositados em LAO	96
Tabela 7. Valores de dispersão angular fora do plano ($\Delta\omega$) e no plano ($\Delta\phi$) para os filmes finos de BSSO.....	98

Capítulo I - Introdução

1. Introdução

Estanatos de metais alcalinos terrosos (MSnO_3 , $M = \text{Ba, Sr, Ca}$) com estrutura perovskita vêm se tornando novas alternativas como materiais no setor tecnológico devido a suas aplicações como componentes dielétricos e semicondutores [1,2].

Trabalhos reportam que os pós de BaSnO_3 são obtidos principalmente pelo método de reação no estado sólido, porém estes materiais já foram obtidos por outros métodos de preparação, como por exemplo: coprecipitação, método hidrotermal, sol-gel e método dos precursores poliméricos [1-4]. Assim como o BaSnO_3 , partículas de SrSnO_3 em sua fase pura também já foram obtidas por vários métodos de síntese, como o método dos precursores poliméricos [5], e reação hidrotermal de microondas [6], além de reação no estado sólido, para diversos fins [2,7].

Em relação às soluções sólidas $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, na maioria dos trabalhos reportados na literatura, a síntese foi realizada pelo método de reação do estado sólido [2,8-11] e um trabalho reporta o uso do método dos complexos polimerizados [12]. Além disso, o nosso grupo de pesquisa vem atuando na síntese do SrSnO_3 pelo método dos precursores poliméricos, também conhecido como Pechini-modificado [5,13]

Apesar do elevado interesse científico-tecnológico nas perovskitas a base de estanatos, das exigências do mercado de miniaturização de componentes eletrônicos, poucos trabalhos reportam a síntese do estanato de bário na forma de filmes. Como exemplos, podem ser citados o trabalho desenvolvido por *Lampe et. al.* [14] que produziram filmes finos de BaSnO_3 por rádio frequência

(*RF magnetron sputtering*), e o de *Cerdà et. al.* [15], que utilizou rota química para sua obtenção. Por outro lado, filmes de estanato de estrôncio, SrSnO_3 , já foram sintetizados pelas técnicas como deposição por solução química (CSD, do inglês “chemical solution deposition”) [16], e ablação a laser pulsado (PLD, do inglês “pulsed laser deposition”) [17].

Nas duas últimas décadas, as perovskitas têm sido estudadas quanto a suas propriedades luminescentes a temperatura ambiente [6] e fotocatalíticas, incluindo o uso de partículas de SrSnO_3 tanto na fotodecomposição de moléculas de H_2O para geração de H_2 e O_2 , quanto na fotodegradação de corantes têxteis [7,12,18]. Em relação aos filmes finos à base de estanatos puros ou dopados com terras raras, podem ser encontrados trabalhos reportando seu uso como materiais fotoluminescentes [6,7], porém não há trabalhos a respeito das suas propriedades fotocatalíticas.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar pós e filmes cerâmicos do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ utilizando tanto o método de reação do estado sólido quanto o método físico PLD, bem como estudar as propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes dos materiais.

1.2. Estrutura das perovskitas

As perovskitas são óxidos inorgânicos mistos de fórmula geral ABO_3 [19], sendo que a sua célula unitária tem uma estrutura cúbica nas perovskitas ideais. Os cátions A, com raios iônicos maiores, são coordenados por 12 ânions O^{2-} , localizado no centro da estrutura, e os cátions B, com raios iônicos menores, são coordenados por 6 ânions O^{2-} , situados no centro dos octaedros.

Os octaedros por sua vez têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula unitária sendo unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional. Por fim, os ânions O^{2-} são coordenados por dois cátions B e quatro cátions A [20], Figura 1.

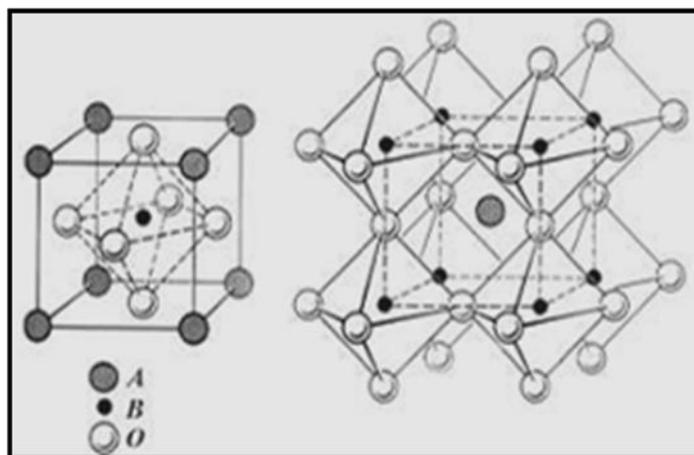


Figura 1. Ilustração da célula unitária do $BaSnO_3$.

1.2.1. Estاناتos com estrutura perovskita

Estاناتos, como $BaSnO_3$, $SrSnO_3$ e $CaSnO_3$, têm sido descritos na literatura por serem compostos que contêm estruturas perovskitas clássicas [21,22]. O $BaSnO_3$ possui estrutura cúbica ideal [23,24], Figura 2 (a), pertence ao grupo espacial $(Pm\bar{3}m)$, é um importante semiconductor tipo n com “bandgap” (3,4 eV) similar aos melhores fotocatalisadores, TiO_2 , $SrTiO_3$, ZnO e ZnS [19,25,26]. A estrutura do $BaSnO_3$ é composta de uma rede tridimensional em que os octaedros (SnO_6) são ligados pelos vértices e o íon Ba^{2+} ocupa o espaço gerado pela ligação dos octaedros. Os íons O^{2-} são coordenados por dois átomos Sn^{4+} ($Sn-O-Sn$) enquanto quatro átomos Ba^{2+} rodeiam cada íon O^{2-} em um plano perpendicular à ligação ($Sn-O-Sn$). As distâncias $Ba-O$ e $Sn-O$ são

diferentes, conforme evidenciado por Mizoguchi *et. al.* [21] e Mountsteves *et. al.* [8].

SrSnO₃ e CaSnO₃ possuem células unitárias geometricamente diferentes comparados à do BaSnO₃. As suas estruturas são formadas por cubos distorcidos, sendo do tipo ortorrômnicos devido às inclinações entre seus octaedros, Figura 2 (b). Estes compostos têm grupo espacial Pnma [8, 21,27].

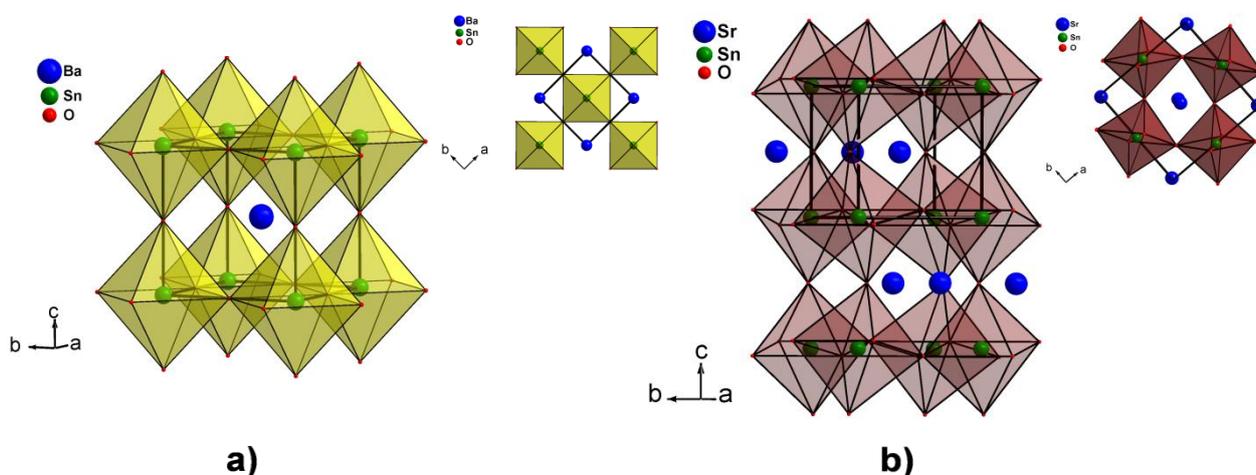


Figura 2. Ilustração das estruturas cristalinas dos estاناتos: **(a)** cúbica do BaSnO₃ e **(b)** ortorrômbrica do SrSnO₃, CaSnO₃. (Adaptado de [21]).

Um dos aspectos interessantes de algumas perovskitas é a possibilidade de mudança de estrutura, ou seja, a transição da estrutura cúbica para ortorrômbrica, romboédrica para tetragonal ou hexagonal, etc. Este comportamento pode ser alterado pela substituição dos cátions em ambos os sítios A e/ou B assumindo então fórmula estrutural $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3\pm\delta}$ [28,29]. A substituição parcial dos cátions A e/ou B por cátions de estado de oxidação e raio iônico semelhante podem melhorar a estabilidade das perovskitas e aumentar a eficiência redox. A natureza e a quantidade dos cátions A a serem substituídos podem gerar uma mudança no estado de oxidação no sítio do

cátion B produzindo defeitos estruturais aniônicos e vacâncias catiônicas para manter a eletroneutralidade do composto, características estas de fundamental importância na modificação de algumas propriedades físico-químicas [28,30-32].

Zhang et. al. [12] sintetizaram, pelo método de reação do estado sólido, três tipos diferentes de estannatos com estrutura perovskita (CaSnO_3 , SrSnO_3 e BaSnO_3) para investigar de forma sistemática suas propriedades ópticas, fotoluminescentes e fotocatalíticas. Os autores afirmaram que quanto menor o tamanho do cátion A, mais inclinados e distorcidos estão os octaedros presentes em sua estrutura, Figura 3. 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.

Mountstevens et. al. [8] avaliaram a influência do cátion A nas propriedades estruturais das perovskitas à base de estannatos. Os autores observaram que a distância média de ligação $\text{Sn}^{4+} - \text{O}^{2-}$ não tem uma variação significativa em função do cátion A ($A = \text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} , Ca^{2+}). Por outro lado, ocorre uma mudança contínua no ângulo da ligação Sn – O – Sn, ou seja, na forma como os octaedros estão ligados.

Mizoguchi et. al. [33] estudaram a fotoluminescência no sistema $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{SnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) obtido através do método de reação do estado sólido. Os resultados mostraram que, à medida que o tamanho do cátion alcalino terroso diminuiu, a simetria do grupo espacial evoluiu de $Pm\bar{3}m$ ($x = 0, 0,2$ e $0,4$) passando para $Imma$ ($x = 0,6$) chegando a $Pnma$ ($x = 0,8$ e $1,0$).

Yuan *et. al.* [34] através do método do complexo polimerizado obtiveram uma solução sólida $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1), pela substituição do cátion A da perovskita de estanato de bário. Neste trabalho, foi avaliada a correlação existente entre a estrutura eletrônica e atividade fotocatalítica. Uma redução de simetria, assim como, a diferença na atividade fotocatalítica ocorrida pôde ser atribuída tanto ao efeito da concentração do cátion alcalino terroso Sr^{2+} como a densidade de estado presente no band gap do material.

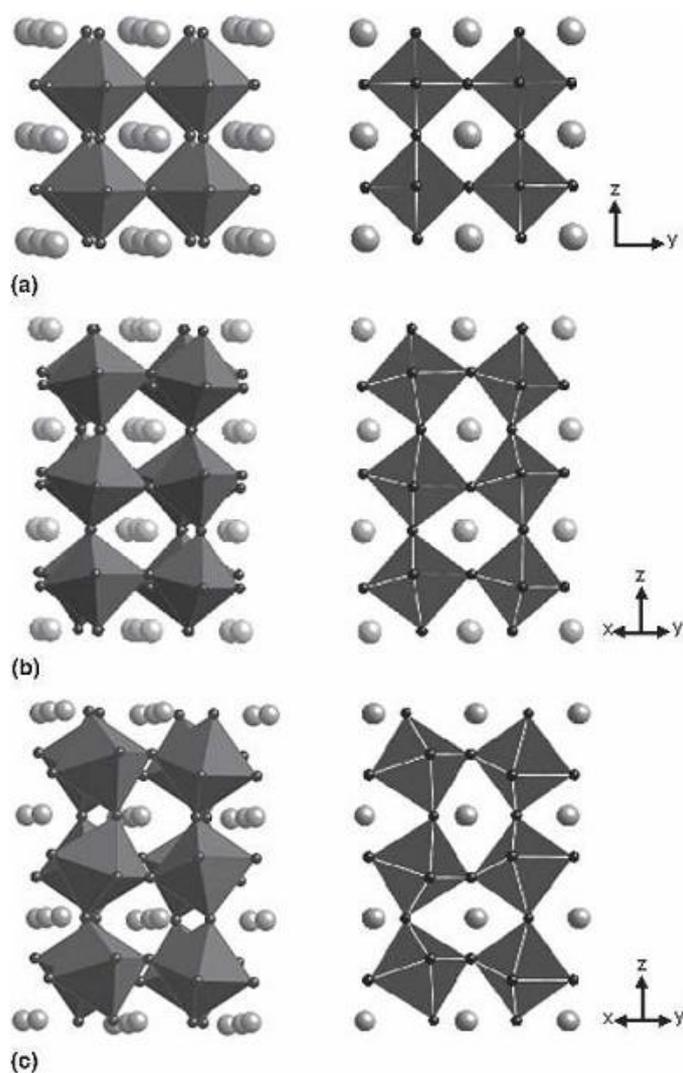


Figura 3. Ilustração das inclinações estruturais dos estanados: **(a)** BaSnO₃ (estrutura cúbica), **(b)** SrSnO₃ (estrutura ortorrômbica) e **(c)** CaSnO₃ (estrutura ortorrômbica) (Adaptado de [12]).

Diante de um levantamento bibliográfico realizado, apenas o trabalho de *Liu et. al.* [35] foi encontrado reportando a preparação de filmes finos no sistema, $\text{BaSnO}_3\text{-SrSnO}_3$, pelo método PLD.

1.3. Síntese das perovskitas

1.3.1. Reação no estado sólido

O método de reação no estado sólido é um método de síntese baseado na difusão do estado sólido que consiste na mistura mecânica e estequiométrica de óxidos e/ou carbonatos precursores de interesse na forma de pó. A homogeneização é feita com o auxílio de moinhos (moinhos de bolas, planetário, vibratório) para maior homogeneidade da mistura. A difusão é promovida por tratamento térmico em temperaturas elevadas. E esse processo é realizado repetidas vezes, a fim de se obter a fase desejada [36].

A literatura reporta que diferentes trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando este método simples de síntese. Como exemplo, pode ser citado o estudo realizado por *Azad et. al.* [37], que sintetizaram materiais cerâmicos com estrutura de perovskita à base de estannatos de estrôncio e cálcio para serem testados como dispositivos de detecção de gás. Outro exemplo foi desenvolvido por *Thangadurai et. al.* [38], que prepararam perovskita de SrSnO_3 dopada com Fe para serem avaliadas em relação a suas propriedades elétricas. Recentemente, *Dohnalová et. al.* [39], e colaboradores produziram pigmentos à base de SrSnO_3 dopado com íons Tb em altas temperaturas (1300 – 1500 °C) para serem aplicados na indústria de coloração cerâmica. Neste

trabalho, foram utilizados dois métodos de síntese (MA – mechanochemical activation e SM – suspension mixing) para preparação das amostras, porém, ambos baseados no método clássico de reação do estado sólido (RSS, do inglês “reaction in solid state”). Amostras policristalinas à base de BaSnO_3 e SrSnO_3 também já foram sintetizadas por *Prodjosantoso et. al.* [11] utilizando o RSS, para avaliar a estabilidade estrutural das soluções sólidas por meio de um acelerador de partícula cíclico (síncrotron).

1.3.2. Filmes finos

Filmes finos desempenham uma função essencial nos dispositivos de circuitos integrados. Normalmente as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na forma de partículas devido à influência da superfície. Além disso, a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme o que pode ter influência em fenômenos como a fotocatalise.

Entre algumas aplicações, típicas de filmes finos destacam-se a conexão de regiões ativas de um dispositivo, a comunicação entre dispositivos, o acesso externo aos circuitos para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais dos dispositivos para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante e como barreira para a dopagem. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor.

Vários métodos de deposição são utilizados na preparação de filmes finos de alta qualidade. Entre os métodos químicos em meio líquido destacam-se as

técnicas de *dip* e *spin-coating*, que utilizam solução - CSD, método sol-gel, spray e eletrodeposição; em meio gasoso destacam-se método CVD, laser CVD e plasma CVD; e entre os métodos físicos em meio de vácuo e plasma, podem ser citados: evaporação sob vácuo, pulverização catódica e deposição por laser pulsado; e em meio sputtering, “RF magnetron sputtering”, e “DC reative sputtering”. Para realização deste trabalho, foi utilizado o método de deposição por laser pulsado.

1.3.2.1. Deposição por laser pulsado

O método de deposição por laser pulsado baseia-se na irradiação de um alvo, com a mesma composição do filme que se deseja obter, por um laser de alta energia, Figura 4 a. Este processo leva à produção de um plasma, Figura 4 b, que contém átomos ou íons de compostos voláteis tipo óxidos [40], nitretos [41], carbetos [42] e também polímeros [43] o qual é depositado e/ou coletado pela superfície do substrato através de forças eletrostáticas [44]. Estes substratos por sua vez, encontram-se fixados em um suporte posicionado a 45° do plano do alvo, que é mantido aquecido e sob vácuo, ocorrendo assim, formação de uma camada fina (filme) na sua superfície. A distância entre o alvo e o substrato pode ser ajustada entre 0 – 100 mm a fim de promover maior homogeneidade no processo de deposição.

O método PLD, além de permitir a obtenção de filmes orientados de excelente qualidade e com espessura controlada, dependendo da composição, também mantém a transferência de estequiometria entre o alvo e o substrato que é difícil de obter por “evaporação” e “sputtering” utilizando um único alvo

[44,45]. Entretanto, o principal problema conhecido do método é a transferência de macro-partículas do alvo para o substrato sem que ocorra a evaporação da mesma, levando à formação de um filme com características indesejáveis [46].

Deste modo, na obtenção de filmes por *PLD*, a primeira etapa refere-se à preparação dos alvos cerâmicos. Estes devem ser relativamente densos para resistir à ablação do laser pulsado e focado, minimizando a presença de particulados sobre a superfície dos filmes.

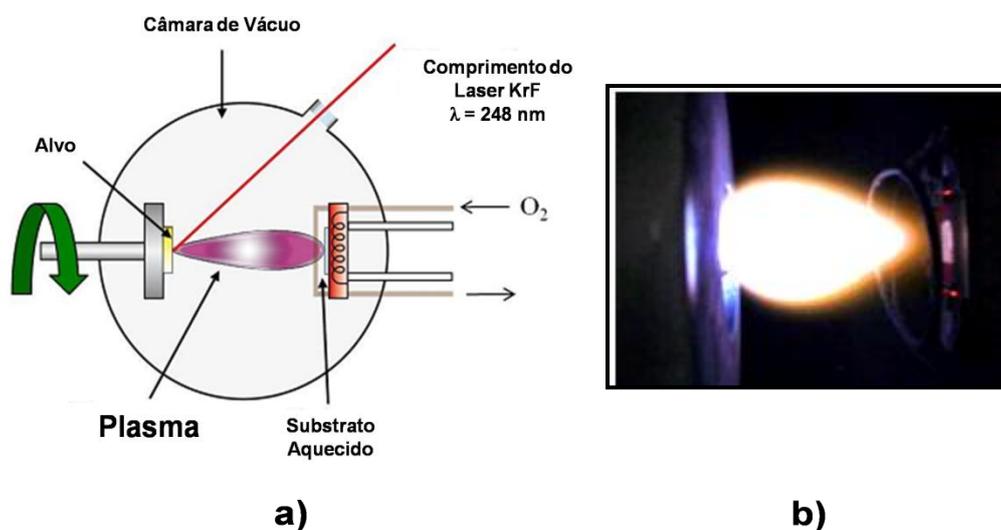


Figura 4. a) Ilustração do princípio de deposição por PLD e b) fotografia do plasma. (Adaptado de [47,48]).

O processo de formação de filmes finos por PLD vem sendo bastante estudado, desde 1987, devido ao trabalho de *Dijkkamp et. al.* [49] que produziram supercondutores de alta temperatura. O trabalho mostrou as principais características do PLD, ou seja, a transferência estequiométrica da composição do alvo para o filme depositado, as altas taxas de deposição obtidas e a ocorrência de gotas na superfície do substrato.

Pesquisadores ingleses [50] constataram que toda transformação de fase, inclusive a formação de filmes, envolve processos de nucleação e crescimento. Durante o estágio de formação do filme, uma quantidade suficiente de vapor de

átomos ou moléculas se condensa e estabiliza-se sobre o substrato. É neste estágio que ocorre a formação do núcleo. Estudos microscópicos evidenciaram que, logo após a exposição do substrato ao vapor químico incidente, ocorre uma distribuição uniforme de pequenos grupos de clusters e ilhas altamente móveis, como pode ser visto na Figura 5. Estes núcleos, antes de incorporar novos átomos, promovem uma interferência sobre os clusters subcríticos crescendo de tamanho, causando saturação na densidade das ilhas. Neste momento, ocorre a fusão das ilhas através de um fenômeno denominado de “*coalescência líquida*”. A coalescência diminui a densidade das ilhas causando descobrimento local do substrato onde futuras nucleações ainda podem ocorrer. Facetas cristalográficas e orientações são frequentemente preservadas nas ilhas e nas interfaces. O fenômeno de *coalescência* continua até que uma rede conectada com canais vazios no meio se desenvolva. Finalmente, com o decorrer da deposição, os canais vão se encolhendo sendo preenchidos até a formação contínua do filme [50].

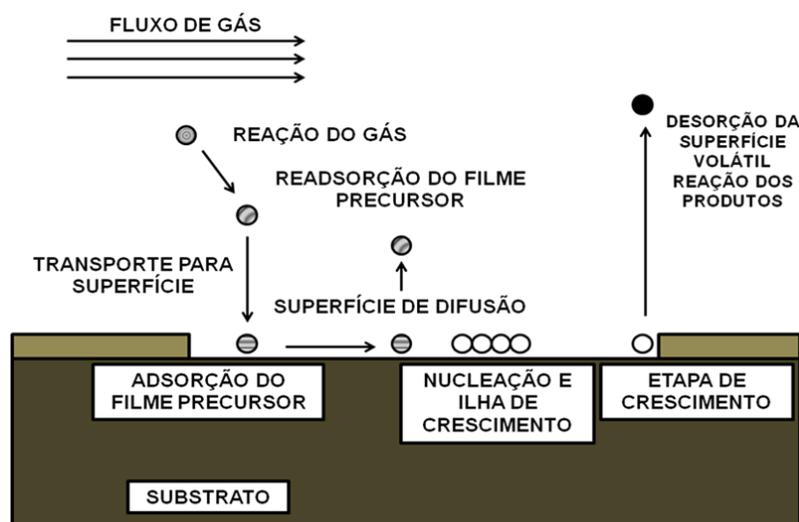


Figura 5. Ilustração da sequência do gás e formação do filme (Adaptado de [50]).

1.3.2.2. Orientação cristalográfica em filmes finos

Os filmes normalmente são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias orientações cristalográficas, e podem ser classificados de acordo com sua orientação de crescimento, tais como: [1] crescimento aleatório, [2] crescimento texturizado e [3] crescimento epitaxial, Figura 6.

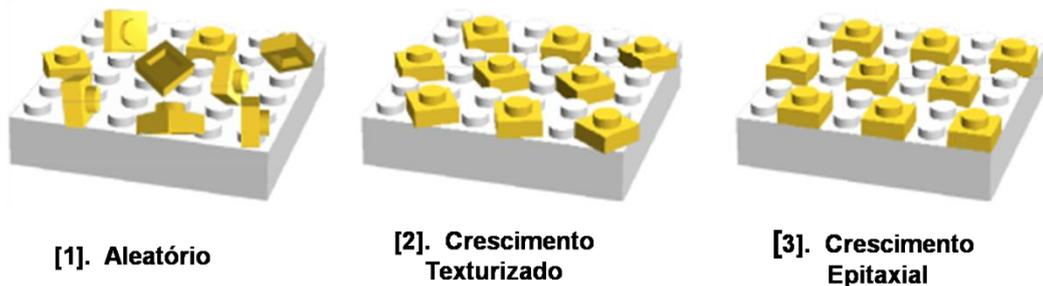


Figura 6. Ilustração dos três modos básicos de crescimento de filmes finos.

O crescimento aleatório corresponde aos filmes cujos grãos não têm nenhuma orientação particular, sendo observado geralmente em substratos amorfos, e às vezes, em substratos monocristalinos e policristalinos. Os difratogramas de raios-X no modo $\theta-2\theta$ destes filmes são semelhantes ao de um pó, e dessa maneira o filme é chamado de policristalino. Por outro lado, os filmes orientados podem ser classificados como texturizados e epitaxiais. Filmes texturizados têm uma orientação particular ao longo da direção de crescimento, porém, são desordenados no plano do filme. Filme epitaxial refere-se a uma camada em que os grãos estão ordenados cristalograficamente em três direções no espaço, podendo ser ou não a mesma do substrato.

O tipo de crescimento é fortemente favorecido pela estrutura cristalina do substrato [17], sendo que a diferença entre os parâmetros de rede filme-

substrato, chamada mismatch Δa , é o fator determinante responsável pela ocorrência de boa epitaxia, podendo ser definido pela equação 1.

$$\Delta a = \frac{a_F - a_S}{a_S}$$

Onde: a_F é parâmetro de rede do filme e a_S é parâmetro de rede do substrato.

Quando $\Delta a > 0$ a epitaxia é compressiva, ou seja, resulta em uma compressão do filme na direção do plano do substrato, e quando $\Delta a < 0$ a epitaxia é tida como extensiva, resulta em uma expansão do filme na direção do plano do substrato (fora do plano). A diferença de configuração (epitaxia) entre os parâmetros é determinada por difração de raios-X, utilizando um difratômetro de 4 círculos (Figura 7) nos modos ω - e ϕ -scans [51].

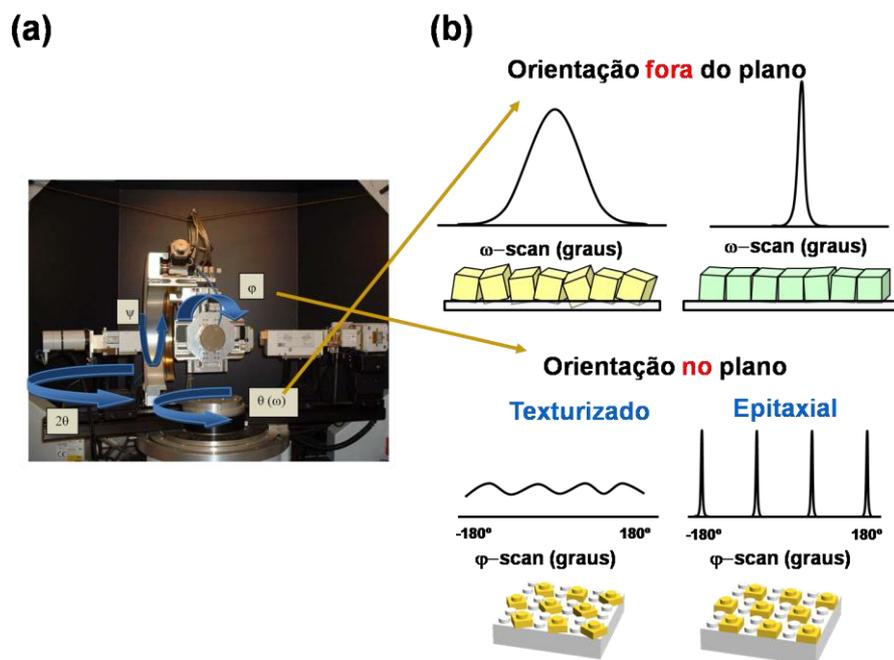


Figura 7. (a) Difratômetro de raios-X 4 círculos; (b) orientação de crescimento dos filmes.

1.3.2.3. Filmes finos à base de estannatos com estrutura perovskita

Diferentes trabalhos reportam a utilização do SrSnO_3 e BaSnO_3 para uso no desenvolvimento de filmes supercondutores. Utilizando a técnica de PLD, *Liu et. al.* [52,53], produziram filmes finos de SrSnO_3 dopados com Sb e Nd, que foram depositados sobre substratos de SrTiO_3 (001) - STO em diferentes temperaturas. Os pesquisadores avaliaram a condutividade elétrica destes filmes, e perceberam que, com o aumento da temperatura de deposição, e conseqüentemente de cristalinidade, os filmes obtiveram um bom crescimento epitaxial. Além disso, os mesmos apresentaram boa condutância na região do visível e condutividade elétrica a temperatura ambiente.

Alves et. al. [17], sintetizaram filmes de SrSnO_3 puros em substratos de SiO_2 , safira-R, LaAlO_3 (100) – LAO e STO também por PLD, e avaliaram a influência do tipo de substrato e da temperatura no crescimento dos filmes. Os autores observaram que os filmes depositados em LAO e STO apresentaram uma elevada qualidade epitaxial na mesma direção de orientação ($h00$) dos substratos, 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 ao BaSnO_3 e ainda a respeito da técnica de PLD, filmes finos dopados com Sb e La foram produzidos e depositados em substratos de SrTiO_3 (001) e MgO para serem utilizados como materiais semicondutores. Todos os filmes crescidos nestes tipos de substratos apresentaram ótimo crescimento epitaxial e exibiram alto potencial eletrônico para serem aplicados como eletrodos revestidos [35,54,55]. Além disto, a literatura também reporta a

obtenção de filmes de BaSnO₃ dopado com Fe. Estes foram depositados sob substratos de sílica e potencialmente avaliados como materiais ferromagnéticos [56,57]. Filmes de (Ba_{1-x}Sr_x)SnO₃ também foram preparados por ablação a laser pulsado e depositados em substrato de MgO por *Liu et. al.* [35]. Apenas as reflexões (00l) no plano do filme e do substrato foram observadas. Os filmes depositados exibiram uma orientação preferencial ao longo do eixo c.

Portanto, ainda poucos trabalhos na literatura reportam o crescimento de filmes finos à base de BaSnO₃ puro e da solução sólida BaSnO₃-SrSnO₃ depositados em diferentes tipos de substratos como safira-R, LAO e sílica.

1.4. Luminescência

Um material é dito luminescente se ele emitir radiação (fótons) após ter sido eletronicamente excitado [58]. Em outras palavras, elétrons são levados a um estado excitado, acima do nível de equilíbrio e retornam para o nível fundamental emitindo radiação. Esse retorno ao nível de menor energia pode ser na forma radiativa com emissão de luz e/ou não-radiativa, sem a emissão de luz. Processos não-radiativos ocorrem devido à interação do íon com a vibração da rede. Neste caso, a energia é liberada na forma de fônons. Ocorre, portanto, a competição entre processos radiativos e não-radiativos [59].

Há vários tipos de luminescência que diferem entre si apenas pela energia de excitação utilizada. Como exemplos, podem ser citadas a *eletroluminescência* (excitada por um campo elétrico ou uma corrente elétrica), a *catodoluminescência* (excitada por raios catódicos), a *bioluminescência*

(estimulada por um mecanismo biológico), a quimiluminescência (derivada da energia de uma reação química), a *termoluminescência* (estimulada por uma emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio) e a *fotoluminescência* que é o resultado da excitação por radiação eletromagnética, ou seja, o material absorve a energia referente a uma transição eletrônica a partir de radiação eletromagnética [60].

Na Figura 8, são apresentados os processos de emissão e excitação para um material arbitrário com a representação esquemática dos níveis de energia. E_0 é o estado de energia fundamental e de E_1 ao E_5 estão representados os níveis de energia excitados. Em baixa temperatura e na ausência de uma energia de excitação, só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não-radiativo pela emissão de fônons, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um intervalo crítico. Quando o elétron é excitado para o nível E_5 , este perde energia na forma de cascata do nível 5 ao 2. Como o intervalo dos níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton e alcançando o nível 1 ou 0. Se o material decai radiativamente para o nível 1, este então decai não radiativamente através do pequeno intervalo para o estado fundamental [61].

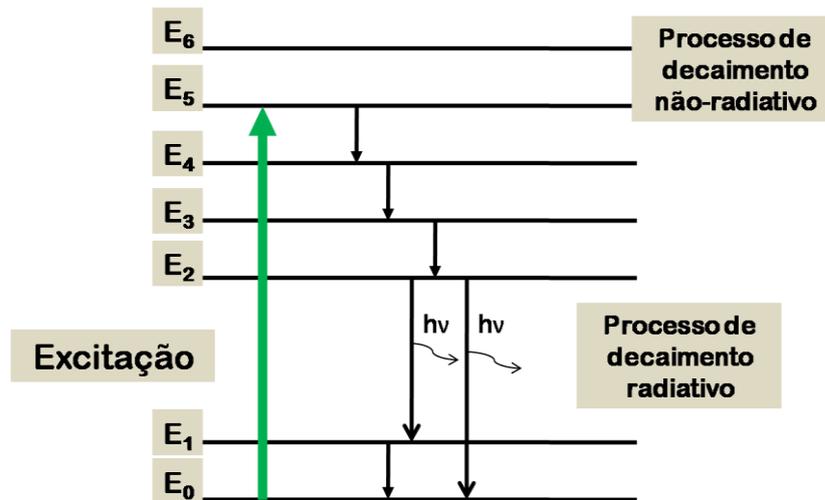


Figura 8. Ilustração do processo de excitação e emissão para um material arbitrário. (Adaptado de [61]).

1.4.1. Fotoluminescência (FL)

Na década de 90 houve um interesse crescente na investigação de materiais fotoluminescentes amorfos e nanoestruturados devido à descoberta de emissão em silício poroso, reportada por *Canham* [62]. A emissão foi observada na região visível do espectro em temperatura ambiente, sendo considerado um marco no estudo da FL, uma vez que trabalhos anteriores tinham mostrado que a emissão ocorria apenas em baixas temperaturas.

No dia-a-dia, vários dispositivos que nos cercam fazem uso de materiais luminescentes, como: displays de relógio, calculadora, celulares, componentes de fibra-óptica, painéis eletrônicos, entre vários outros. A emissão em temperatura ambiente favorece a aplicação destes materiais em tecnologias aplicáveis ao nosso cotidiano.

O fenômeno da fotoluminescência foi identificado a mais ou menos 10-15 anos em materiais de estrutura perovskita à base de titanatos (CaTiO_3 , SrTiO_3 ,

BaTiO₃ e PbTiO₃), zirconatos (PbZrO₃) e tungstatos [63-67], por apresentarem forte emissão FL na região do visível à temperatura ambiente. A emissão, nestes materiais, é originada, principalmente, a partir de defeitos estruturais [61,68], que resultam na formação de níveis de energia (níveis intermediários) dentro do *band gap*. Níveis estes, obtidos tanto pela adição de dopantes, que gera certa desordem na estrutura, quanto a uma temperatura insuficiente utilizada para cristalizar o material.

Alguns autores, utilizando estudos teórico-experimentais, se dedicaram a explicar o papel dos defeitos estruturais e dos modificadores de rede nas propriedades fotoluminescentes de titanatos amorfos e cristalinos, obtidos pelo método Pechini [67,69,70].

Orhan et. al. [67] discutiram o efeito da desordem estrutural em filmes de (Ba,Sr)TiO₃ e SrTiO₃ puro para explicar as propriedades fotoluminescentes. Os autores observaram que a intensidade de emissão aumenta com o aumento do tempo de síntese e desaparece quando atingida a temperatura de cristalização. Além disto, mostraram que ocorrem emissões na região do laranja (2,1 eV) e do verde (2,3 eV). Com o aumento do tempo de tratamento térmico, as duas componentes aumentam de intensidade, porém, a proporção da componente verde (de maior energia) em comparação com a laranja (de menor energia) é intensificada, indicando uma maior organização do sistema após tratamento térmico.

Longo et. al. [71], construíram três modelos teóricos com deslocamentos atômicos tanto do modificador de rede, quanto do formador de rede ou de ambos, para explicar as diferentes origens da desordem estrutural no titânato de estrôncio. Neste estudo, os pesquisadores atribuíram a emissão FL do

SrTiO₃ à presença de clusters complexos, $\left[\text{TiO}_5 \text{V}_0^{2+} \right] / \left[\text{TiO}_6 \text{V}_0^{2+} \right]$ e $\left[\text{TiO}_5 \text{V}_0^{\bullet} \right] / \left[\text{TiO}_6 \text{V}_0^{\bullet} \right]$, presentes no *band gap*, associados a defeitos rasos e profundos.

1.4.2. Fotoluminescência em perovskitas à base de estannatos

Resultados experimentais revelaram que estannatos de metais alcalinos terrosos do tipo A₂SnO₆ (A = Sr, Ca e Ba), com estrutura perovskita, desempenham um importante papel na fabricação de dispositivos eletrônicos por possuírem alta capacidade de transferência de carga. Relatos apontam que a luminescência nestes materiais é atribuída à inclinação entre os seus octaedros (SnO₆), que favorece as migrações eletrônicas do par elétron-buraco [12,72].

Zhang *et. al.* [7] sintetizaram o SrSnO₃ pelo método de reação do estado sólido para investigar suas propriedades fotoluminescentes. Em seu trabalho, foi proposto um mecanismo, Figura 9, que explica o fenômeno da emissão e excitação ocorrida no *band gap* deste material. A princípio, quase nenhuma emissão foi observada quando a energia de excitação foi menor que a energia do *gap* (E = 4,1 eV). Os resultados obtidos indicaram que a emissão observada é intrínseca, causada pela absorção banda-a-banda, diferente da absorção devido a defeitos e impurezas. De acordo com os pesquisadores, e como pode ser visto no esquema da Figura 9, alguns elétrons são promovidos para a banda de condução, pela absorção de um fóton, formando pequenos polarons (etapa 4). Os polarons podem interagir tanto com buracos na banda de valência ou com buracos originados de defeitos ou impurezas (etapa 3),

formando um estado intermediário, o STE (nas etapas 5 e 6 ou 5 e 7). A recombinação dos STE's promove a luminescência. À temperatura ambiente é difícil observar a emissão devido a sua baixa energia de ligação e vida radiativa curta.

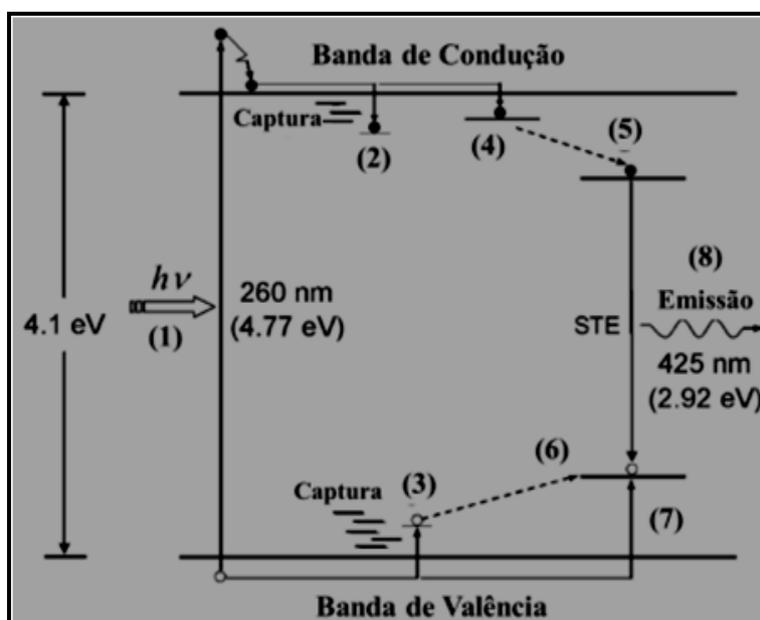


Figura 9. Esquema dos processos luminescente em SrSnO₃; 1 - absorção do fóton; 2 - captura de elétron; 3 - buraco de captura; 4 - formação de pequenos polaronos; 5 e 6 - formação retardada de um STE; 5 e 7 - formação direta de um STE; 8 - , recombinação de STE (Adaptado de [7]).

Em mais uma pesquisa, *Zhang et. al.* [12], investigaram a eficiência da FL em pós à base de estannatos, MSnO₃ (M = Ca, Sr e Ba), obtidos por reação do estado sólido utilizando as mesmas condições do trabalho anterior. Os autores observaram a emissão a uma temperatura de 77 K, atribuída a distorções nos octaedros SnO₆ presentes na rede tridimensional da perovskita, SrSnO₃. Além disto, perceberam que o mesmo material possui propriedades fotocatalíticas adequadas para o processo de quebra da molécula de água em H₂ e O₂ irradiada por radiação UV.

A literatura também reporta a obtenção do estannato de estrôncio, SrSnO₃, a partir do SrSn(OH)₆, por rota química, com propriedades fotoluminescentes. As

amostras foram tratadas termicamente de duas formas, uma por aquecimento por micro-ondas e outra por tratamento convencional. No aquecimento por micro-ondas, a fotoluminescência observada foi atribuída à desordem estrutural a médio alcance, enquanto que no sistema convencional, as amostras apresentaram pequena emissão devido às estruturas apresentarem alto grau de ordenação [6].

A literatura reporta que o Eu^{3+} e Tb^{3+} foram usados para dopar nanocristais de SrSnO_3 com a finalidade de se promover defeitos estruturais e ocasionar o fenômeno da fotoluminescência a temperatura ambiente [73-75]. Um exemplo é o trabalho desenvolvido por *Lu et. al.* [72], que sintetizaram partículas de MSnO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba) dopadas com Eu^{3+} a alta temperatura utilizando reação hidrotermal. Os resultados apresentaram bandas de excitação para o $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{BaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ centradas em 253, 255 e 260 nm, respectivamente, indicando desvio para região do vermelho quando M^{2+} é alterado de Ca^{2+} para Ba^{2+} . No espectro de emissão para as amostras de $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{BaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ foram observados cinco transições características do Eu^{3+} localizados em 580, 592, 614, 652 e 700 nm, sendo atribuídos à transição do estado excitado $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$), do íon Eu^{3+} . Por outro lado, um pico em 592 nm foi observado para a amostra de $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$, sugerindo uma fotoluminescência muito mais intensa, comparável com a luminescência na região do vermelho, também obtida a temperatura ambiente.

Em se tratando de filmes finos, *Liu et. al.* [52] produziram filmes de SrSnO_3 dopados com Sb que foram depositados em substratos de SrTiO_3 (100) pelo método de ablação a laser pulsado. Todas as amostras apresentaram boa transmitância óptica na região do visível. *Alves et. al.* [16] reportaram a

obtenção de filmes com a mesma composição, porém, através de uma rota química, utilizando diferentes substratos. Os autores observaram uma banda de emissão larga para as amostras de estanato de estrôncio crescidas em substrato SrTiO₃ (100). Tal comportamento foi atribuído à desordem a curto alcance, provavelmente induzida pela estrutura do substrato de SrTiO₃, em filmes epitaxiais.

1.5. Fotocatálise Heterogênea

1.5.1. Corantes Têxteis

Durante o processo de tingimento, as indústrias têxteis utilizam grandes quantidades de corantes e consomem água limpa nos processos de produção, retornando ao meio ambiente como resíduos não tratados [76]. Neste contexto, os resíduos industriais possuem uma intensa coloração, a qual, em ambientes aquáticos, pode causar interferência nos processos de fotossíntese. Certas classes de corantes, assim como seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos [77,78].

Quimicamente, os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química, como por exemplo: azo, antraquinona, etc. [79]. Cerca de 60% dos corantes utilizados em indústrias têxteis contêm grupos cromóforos azo (Figura 10), que se caracterizam pelo grupo (-N=N-) ligado a sistemas aromáticos. A maior parte desses corantes pertence aos corantes reativos [80].

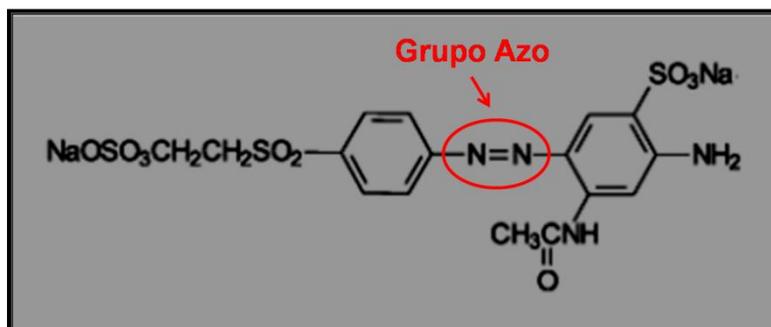


Figura 10. Ilustração de uma estrutura de corante têxtil (remazol amarelo ouro - RNL) [78].

1.5.2. Fotocatálise heterogênea

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização em favor da resolução deste problema, novos processos de descontaminação ambiental estão sendo desenvolvidos, entre eles os “Processos Oxidativos Avançados” (POA). Dentro desses processos, destaca-se a fotocatálise heterogênea, que faz uso de óxidos metálicos semicondutores como fotocatalisadores ativos [81,82].

Materiais semicondutores possuem potencial para serem utilizados como fotocatalisadores por apresentarem energia de “*band gap*” na região do ultravioleta - visível [83,84]. Além disso, possuem elevada estabilidade físico-química, são mais resistentes ao envenenamento e podem ser utilizados imobilizados em substratos ou dispersos na solução facilitando o processo de separação da reação [78,85].

O princípio de ativação do catalisador consiste na irradiação do semicondutor com radiação de energia igual ou superior ao valor da sua energia de *bandgap*, podendo ser oriunda de luz solar ou artificial [83]. Esta

energia é absorvida pelo semiconductor e são gerados elétrons e^- na banda de condução e buracos h^+ na banda de valência. Como consequência, são formados sítios oxidantes e redutores na superfície do semiconductor. Esse processo é ilustrado na Figura 11 [85-87].

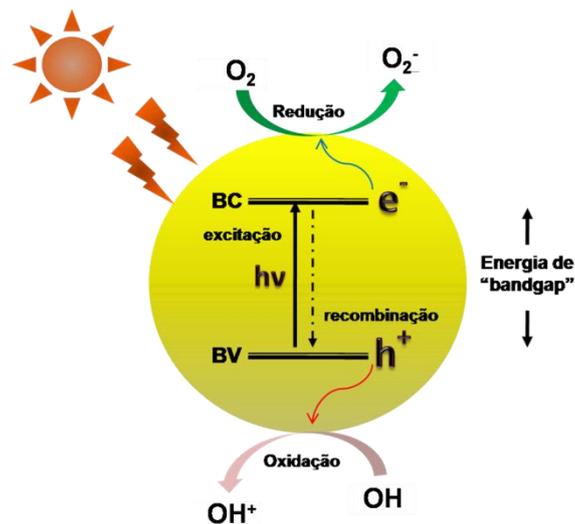
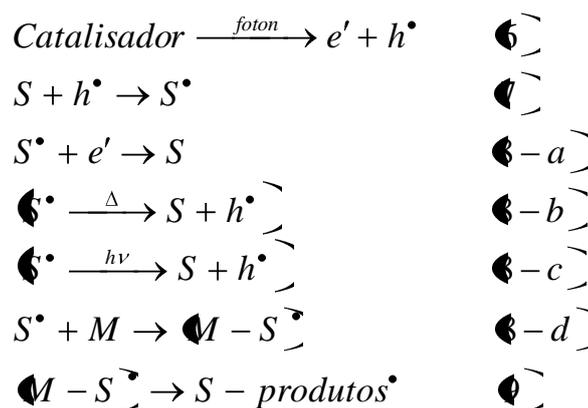


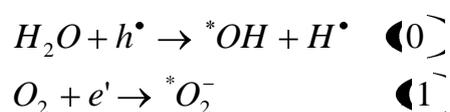
Figura 11. Ilustração do mecanismo de fotoexcitação eletrônica na estrutura do semiconductor (Adaptado de [89]).

De um modo geral, a fotocatalise pode ocorrer por duas rotas, a fotocatalise direta e a indireta [84,88]. Os mecanismos envolvidos nas reações de fotocatalise heterogênea ainda não foram completamente elucidados. *Serpone et. al.* [82] apresentam alguns dos possíveis mecanismos, dentre eles, o processo de Eley – Rideal [89], referente ao mecanismo direto e representado nas equações 6 a 9.

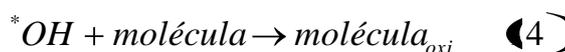
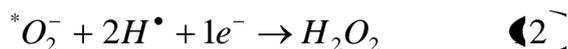


A equação (6) representa a fotoativação do catalisador formando o par elétron e' / buraco h^{\bullet} . A equação (7) representa o movimento do buraco h^{\bullet} para a superfície formando um sítio oxidante (S – centro ativo). Este sítio pode se recombinar com o elétron (8-a), sofrer o processo de desativação térmica (8-b), sofrer o processo de fotoionização (8-c) ou, poderá atrair a molécula do contaminante (quimissorção) formando espécies intermediárias (8-d). Após a quimissorção, ocorrem as reações secundárias formando os produtos e regenerando a superfície (9) [89].

Segundo *Rauf et. al.* [88], a reação fotocatalítica indireta também é iniciada pela fotogeração do par elétron e' / buraco h^{\bullet} , equação (6). Os elétrons fotogerados localizados na superfície do material podem reduzir moléculas receptoras enquanto o buraco poderá receber elétrons de compostos doadores. Na maioria dos casos, os h^{\bullet} reagem facilmente com moléculas de água (H_2O) ligada à superfície para produzir radicais $^{\bullet}OH$, ao passo que, os e' podem reagir com O_2 para produzir o ânion do radical superóxido (equações 10 e 11).



Esta reação prevê a combinação do par elétron e^- / buraco h^+ que foram produzidos na primeira etapa (equação 6). Os radicais *OH e $^*O_2^-$ podem reagir com as moléculas orgânicas presentes na maioria dos corantes para formar outras espécies (equações 12 a 15).



Outros estudos demonstraram que o mecanismo da fotodegradação depende de fatores como a competição entre os diferentes caminhos das cargas foto geradas e o processo de recombinação, Figura 12. O elétron foto gerado pode se recombinar com o buraco tanto na superfície (A) como no *bulk* (B) , liberando a energia absorvida em forma de calor [86]. Esse processo inibe as possíveis reações químicas que poderiam ocorrer na solução, pois invalida os sítios oxidantes e redutores. Podem também reduzir compostos receptores da solução (C) e os buracos podem oxidar compostos alvos presentes na solução (D) .

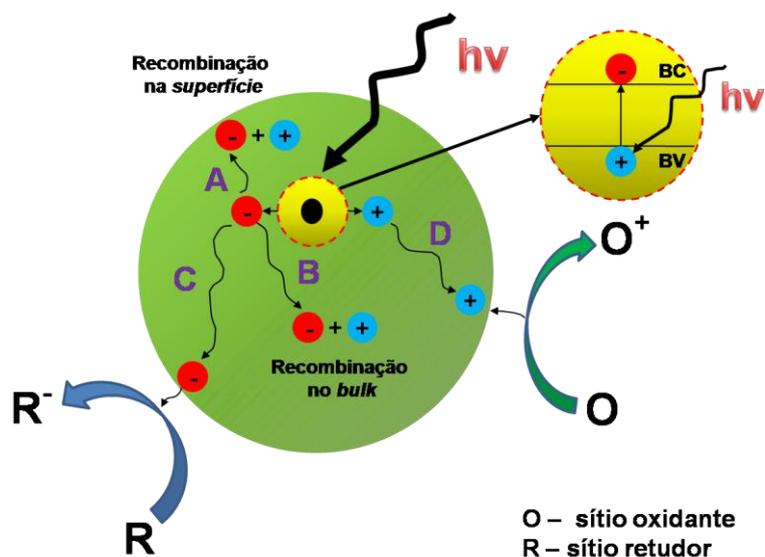


Figura 12. Ilustração do movimento de cargas foto geradas na estrutura do semiconductor (Adaptado de [87]).

Uma estratégia encontrada por pesquisadores para aumentar a eficiência das reações de decomposição de compostos orgânicos foi inserir compostos receptores de elétrons no meio reacional para impedir a recombinação elétron e^- / buraco h^+ , aumentando assim, o rendimento das reações de oxidação [78].

Os mecanismos discutidos são fenômenos que ocorrem na superfície do material, por isso, a eficiência das reações fotoquímicas depende da estrutura morfológica e eletrônica do semiconductor (catalisador), do potencial de redução e polaridade dos adsorbatos, e do equilíbrio químico entre eles (catalisador-adsorbato). Condições adequadas favorecem a difusão e a adsorção das espécies sobre a superfície, seguida de reação da fase adsorvida e dessorção dos produtos formados [91].

1.5.3. Perovskitas aplicadas na fotocatalise

A literatura reporta que o titanato de estrôncio, SrTiO_3 , é a perovskita comumente utilizada para a fotodegradação de vários tipos de corantes orgânicos devido a sua não toxicidade, alta atividade fotoquímica, baixo custo, estabilidade em sistemas aquosos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH [83,92].

Jia et. al. [92] utilizando a síntese pelo método sol-gel, investigaram a influência da co-dopagem do SrTiO_3 com Ni^{2+} e La^{3+} frente à fotodegradação do corante azul de metileno, utilizando uma lâmpada incandescente ($\lambda = 380$ nm). Após um tempo de iluminação de 14 h perceberam que a atividade fotocatalítica mais alta foi encontrada para o SrTiO_3 co-dopado e que a melhor eficiência foi apresentada pela composição ($\text{SrTi}_{0,98}\text{Ni}_{0,01}\text{La}_{0,01}\text{O}_3$) chegando a 100 % de degradação do corante. De acordo com os autores, estes resultados foram devido a uma maior área superficial, maior volume de poro e o balanço de cargas resultante da co-dopagem com La^{3+} . A atividade fotocatalítica destas perovskitas co-dopadas foi avaliada ainda por iluminação com luz visível, e apesar de ter obtido uma atividade catalítica mais baixa comparada com a anterior (60 % em 10 h de iluminação), foi ainda superior que a alcançada pelo catalisador comercial TiO_2 P25 (Degussa), que obteve apenas 3 %.

Ainda avaliando a fotodegradação do corante azul de metileno, *Arbuj et. al.* [93] sintetizaram perovskitas do tipo ATiO_3 (A = Ca, Sr e Ba) através de rota cerâmica. De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar a ordem de atividade fotocatalítica dos titanatos ($\text{CaTiO}_3 > \text{SrTiO}_3 > \text{BaTiO}_3$) tanto sob irradiação por luz solar quanto por luz de Hg. Os pesquisadores atribuíram este

fato a uma combinação de três fatores característicos de cada composição: (1) área superficial; (2) valor do *bandgap* e (3) estrutura cristalina das diferentes espécies de titânio.

Chang et. al. [94] sintetizaram pós de $\text{SrTiO}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,02; 0,04$ e $0,08$) com diferentes composições pelo método dos precursores poliméricos. Foi avaliada a eficiência destes materiais frente à fotodegradação do corante orgânico azul de metileno, utilizando uma lâmpada de halogênio-tungstênio, por tempos de 1, 2, 3 e 4 h. Foi observado um novo *band gap* na região do visível, quando $x = 0,02$ e $0,04$ de Cr, com as melhores eficiências fotocatalíticas - 45 % de degradação após 2 h de irradiação. Porém, para outras composições, SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,92}\text{Cr}_{0,08}\text{O}_3$ a fotodegradação não passou de 20 %.

Por outro lado, em se tratando da fotocatalise de corantes orgânicos utilizando compostos do tipo estannatos com estrutura de perovskita, apenas dois trabalhos foram reportados na literatura.

No primeiro trabalho, *Wang et. al.* [95] sintetizaram o estannato de cálcio, CaSnO_3 , pelo método hidrotermal para ser avaliado quanto à degradação dos corantes orgânicos alaranjado de metila e rodamina. Os resultados indicaram uma alta eficiência catalítica para o CaSnO_3 calcinado em alta temperatura (800 °C) em comparação aos calcinados em baixa temperatura (500, 600 e 700 °C), apresentando uma percentagem de degradação em rodamina B em torno de 99 % em apenas 60 min de irradiação, enquanto que, 97 % de degradação foram conseguidos para os outros corantes depois de um tempo irradiação de 120 min. Os autores atribuíram esta alta eficiência catalítica ao compartilhamento octaedral (SnO_6) presente em toda estrutura cristalina, o

qual facilita a transição dos portadores de cargas, fenômeno que governa o processo fotocatalítico.

O segundo trabalho foi desenvolvido por *Junploy et. al.* [96], que preparou bastonetes hexagonais de estanho de estrôncio, SrSnO_3 , por radiação cíclica de micro-ondas para obtenção do composto $\text{SrSn}(\text{OH})_6$, seguida de calcinação para obtenção da perovskita. O material foi utilizado para fotodegradar uma solução de corante azul de metileno, sendo o processo realizado usando lâmpada UV em diferentes tempos de irradiação. Os resultados indicaram que o SrSnO_3 alcançou uma eficiência de descoloração em torno de 85 % com 320 min de irradiação. Os pesquisadores sugeriram que o SrSnO_3 em formato de bastonetes é um candidato promissor para ser utilizado como fotocatalisador em tratamentos de água.

1.6. Objetivo Geral

Avaliar as propriedades fotocatalíticas de perovskitas à base de estannatos no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($x= 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1), na forma de pó e filmes obtidos pelo método de reação do estado sólido e PLD, e estudar as propriedades fotoluminescentes em filmes de BaSnO_3 puro depositado em diferentes tipos substrato por PLD, respectivamente.

1.6.1. Objetivos específicos

O trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar pós de SrSnO_3 , BaSnO_3 e as soluções sólidas $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($x= 0,25, 0,50, \text{ e } 0,75$) pelo método de reação do estado sólido, a fim de avaliar as características estruturais e microestruturais destes materiais;
- Obter filmes finos no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1) pelo método físico PLD em substratos monocristalinos (Safira-R e LaAlO_3) e amorfo (SiO_2), a fim de avaliar a influência destes quanto à morfologia e estrutura dos materiais.
- Analisar a eficiência fotocatalítica dos sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ na forma de pó e filmes finos avaliando o percentual de descoloração da solução do corante têxtil Remazol Amarelo Ouro – RNL.
- Obter filmes finos de BaSnO_3 puro sobre vários tipos de substratos por PLD investigando a influência dos substratos nas características estruturais, morfológicas e ópticas destes.

**Capítulo II – Aplicação do sistema $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ na
descoloração fotocatalítica do azo-corante remazol amarelo ouro
- RNL**

Resumo

Materiais semicondutores têm recebido muita atenção como fotocatalisadores para controle de poluição das águas. Entre os materiais com estrutura perovskita, o SrSnO_3 se apresenta como um candidato promissor para tal aplicação, enquanto o BaSnO_3 possui baixa atividade. No presente trabalho, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1) foi sintetizado pelo método de reação do estado sólido e aplicado na descoloração fotocatalítica do corante orgânico remazol amarelo ouro (RNL). A estrutura perovskita foi obtida para todas as composições como uma solução sólida quando Sr^{2+} e Ba^{2+} estavam presentes na rede. Uma mudança considerável na simetria a curto alcance foi observada com o aumento da quantidade de íons Ba^{2+} , conduzindo a uma diminuição no valor de *gap*. Apesar de não se mostrar ativo para fotólise da água, a descoloração aumentou com o uso do BaSnO_3 , apresentando o dobro da eficiência, em comparação com o SrSnO_3 . Diferentes mecanismos de fotodegradação parecem estar presentes para os dois materiais. O mecanismo direto prevalece para o BaSnO_3 , enquanto o mecanismo indireto parece estar presente para o SrSnO_3 .

2.1. Introdução

Estanatos com composição CaSnO_3 , SrSnO_3 e BaSnO_3 têm estrutura perovskita, porém com diferentes estruturas cristalinas e, conseqüentemente, diferentes propriedades, conforme descrito, detalhadamente, no item 1.2.1. Como conseqüência, diversas aplicações são obtidas, tais como: capacitores termicamente estáveis, sensores de umidade de alta qualidade, materiais fotoluminescentes e fotocatalíticos [97-100]. A utilização destes materiais para a quebra da molécula de água é bastante conhecida [34,101]. Apesar disto, poucos estudos foram encontrados relatando a aplicação de estanatos com estrutura perovskita para a fotodegradação de corantes orgânicos, a exemplo dos trabalhos de *Wang et. al.* [95] e *Junploy et. al.* [96], descritos no item 1.5.3.

O presente trabalho visa obter e estudar fotocatalisadores baseados no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) na forma de pó, com síntese por reação do estado sólido, e avaliar a influência do teor de bário sobre as características estruturais e a descoloração fotocatalítica do corante têxtil remazol amarelo ouro – RNL.

2.2. Procedimento experimental

2.2.1. Síntese e caracterização dos fotocatalisadores

Materiais particulados no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) foram preparados pelo método de reação do estado sólido [8,33] usando quantidades estequiométricas de BaCO_3 (JOHN MATTHEY S.A.; 99,99%),

SrCO_3 (MERK, 99,99%) e SnO_2 (ALDRICH, 99,99%). Os precursores foram misturados em um moinho planetário utilizando um vaso de ágata com rotação de 400 rpm por 26 min. Após a moagem, as amostras foram calcinadas a 1000 °C por 6 h com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} a fim de eliminar o carbonato. Os pós foram desaglomerados e calcinados novamente nas seguintes condições: 1100 °C durante 8 h para SrSnO_3 , 1250 °C durante 6 h para $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{SnO}_3$ e $\text{Sr}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{SnO}_3$; e 1350 °C durante 6 h para o BaSnO_3 , sendo por mais uma vez desaglomerados. Todas as temperaturas foram otimizadas com base na formação das fases desejadas.

A caracterização estrutural de todos os pós foi realizada em um difratômetro de raios-X, Bruker D8, usando um monocromador com radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), no intervalo ($2\theta = 10^\circ$ e 120°). O refinamento Rietveld foi feito utilizando o *software Fullprof* [98]. As análises foram realizadas no grupo de “Chimie du Solid et Materiaux”, no laboratório “Sciences Chimiques de Rennes”, Université de Rennes 1, França.

As medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas em um espectrôfotometro IR Prestige-21 da Shimadzu na região de 2000 a 400 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Departamento de Química/CCEN – UFPB.

Medidas de espectroscopia Raman foram feitas em um espectrômetro com Scanning Near-field Optical Microscopy System Alpha com laser de Nd: YAG de potência 150 W/mm^2 fornecendo uma luz de excitação com comprimento de onda de 514 nm. O tempo de aquisição de dados foi de 125 s em um intervalo entre 0 – 2000 cm^{-1} . As análises espectroscópicas foram realizadas no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste – CETENE/PE.

A absorvância óptica foi medida por espectroscopia de reflectância difusa em um espectrofotômetro marca SHIMADZU, modelo UV-2550, na região de 190 - 900 nm e os valores de bandgap (E_g) foram determinados usando o método de Wood e Tauc [99]. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Departamento de Química/CCEN – UFPB.

A morfologia dos pós foi observada por um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM, JOEL 6301-F) operado a baixa tensão (7 kV), a fim de limitar os efeitos de carga e para alcançar alta resolução, sem a necessidade de metalização da superfície. As microanálises de espectroscopia de energia dispersiva foram medidas em um aparelho modelo JOEL JSM 6400 (Oxford INCA). Todas as análises micrográficas foram realizadas no grupo de “Chimie du Solid et Materiaux”, no laboratório “Sciences Chimiques de Rennes”, Université de Rennes 1, França.

2.2.2. Fotocatálise e teste de adsorção

O sistema $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ foi avaliado na foto-oxidação do corante orgânico remazol amarelo outro – RNL, amplamente utilizado pelas indústrias têxteis. Durante os testes de fotocatálise, 10,0 mg dos pós foram adicionados a uma placa de Petri contendo 15,0 mL de uma solução aquosa de RNL a 10 ppm sem agitação. Todas as análises foram feitas em triplicatas, em pH = 6,0 (pH natural da solução do corante), por 5 h. As experiências foram realizadas em um fotorreator feito em laboratório, com $10 \times 10 \times 100 \text{ cm}^3$, usando uma lâmpada UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$) [100]. Um teste foi realizado nas mesmas condições sem fotocatalisador para a medição da fotólise. Nenhum valor

percentual (0,0 %) de descoloração correspondente ao efeito da fotólise foi observado.

Um ensaio de adsorção (sem irradiação UV) também foi efetuado. As mesmas quantidades de pó (10,0 mg) foram adicionados a uma solução aquosa de RNL (15,0 mL de uma solução a 10,0 ppm), sendo mantidos em sistema fechado, sem a incidência de luz durante 5 h.

As avaliações da adsorção e da fotocatalise foram feitas por medição da percentagem de descoloração. A análise de espectroscopia na região do UV-vis da solução resultante foi feita após centrifugação e filtração da suspensão. O percentual de descoloração foi medido pelo decréscimo da banda de absorbância máxima, observada em 410 nm, atribuída à ligação (-N = N-) do grupo azo (diazenodiila) [78].

2.3. Resultados e discussão

2.3.1. Caracterização dos fotocatalisadores

2.3.1.1. Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X de todas as amostras estão apresentados na Figura 13. A indexação foi feita de acordo com a célula unitária cúbica (ICDD 74-1300) para o BaSnO_3 e ortorrômbica (ICDD 22-1442) para SrSnO_3 . Nenhum padrão ICDD foi encontrado para as soluções sólidas.

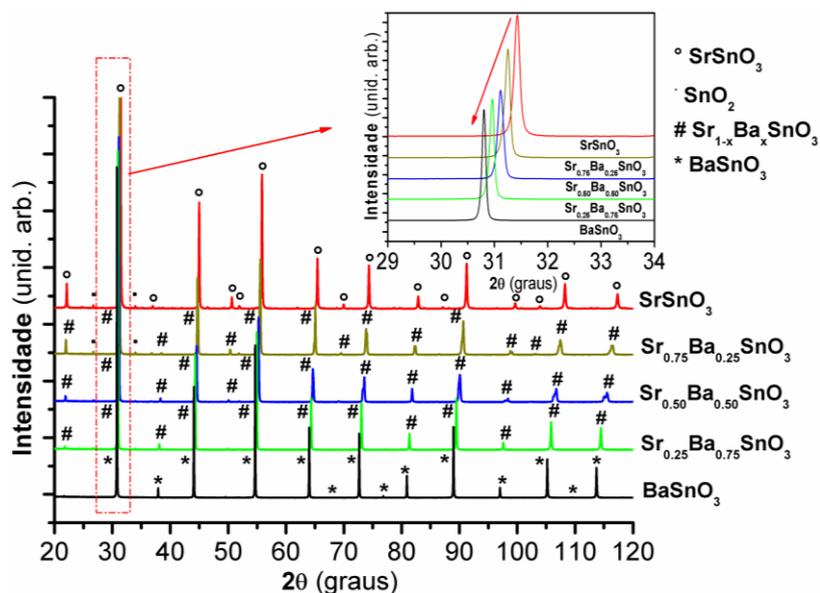


Figura 13. Difratogramas de raios-X dos compostos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Os padrões de DRX confirmaram a formação das estruturas perovskitas. Para todas as composições intermediárias ($x = 0,25$ até $0,75$), uma solução sólida foi observada e confirmada pelo deslocamento dos picos para ângulos cada vez menores à medida que o íon Sr^{2+} foi sendo substituído pelo íon Ba^{2+} (zoom da Figura 13). Para o SrSnO_3 e $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{SnO}_3$ pequenos picos em $26,7^\circ$, e $33,9^\circ$ foram observados e atribuídos ao SnO_2 , presente como fase secundária (ICDD 041-1445), apresentando um percentual de 0,76 e 1,14 % pelo refinamento Rietveld. *Mountstevens et. al.* [8] e *Glerup et. al.* [101] também sintetizaram o SrSnO_3 pelo método de reação do estado sólido e obtiveram materiais com uma única fase, porém, uma temperatura mais elevada (1380°C) foi utilizada por *Mountstevens* enquanto *Gletup* empregou dois tratamentos térmicos de 1200°C por 8 h. *Stanilus et. al.* [102] sintetizaram o SrSnO_3 utilizando um novo método sol-gel para a formação de cristalitos com temperatura entre 700 e 900°C , e com formação de SnO_2 a temperaturas mais elevadas. Trabalhos de nosso grupo de pesquisa levaram à síntese do SrSnO_3

pelo método Pechini modificado, com início de cristalização a uma temperatura de 600°C, sendo que a 700°C, uma boa cristalinidade é obtida [5,22].

Os parâmetros estruturais determinados pelo refinamento Rietveld (Figura 14) estão apresentados na Tabela 1, incluindo a relação $Ba^{2+}/(Sr^{2+} + Ba^{2+})$, obtida por EDS. No presente trabalho, perovskitas com diferentes estruturas cristalinas foram obtidas em uma função da composição, variando de ortorrômbico para o $SrSnO_3$ e o $Sr_{0,75}Ba_{0,25}SnO_3$ (grupo de espaço $Pbnm$) a cúbico para o $BaSnO_3$ e o $Sr_{0,25}Ba_{0,75}SnO_3$ (grupo de espaço $Pm\bar{3}m$) passando pela tetragonal para o $Sr_{0,50}Ba_{0,50}SnO_3$ (grupo de espaço $I4/mcm$); esses resultados estão de acordo com a literatura [12,103-107]. A variação do grupo espacial para as diferentes composições foi devido à substituição do Sr^{2+} por Ba^{2+} (cátion A). Os íons Sr^{2+} que tem menor raio iônico e o mesmo estado de oxidação do Ba^{2+} , levando a uma maior eletronegatividade e, conseqüentemente, a um caráter mais covalente da ligação A-O, já que ocorre uma maior atração da nuvem eletrônica do oxigênio pelo núcleo do cátion.

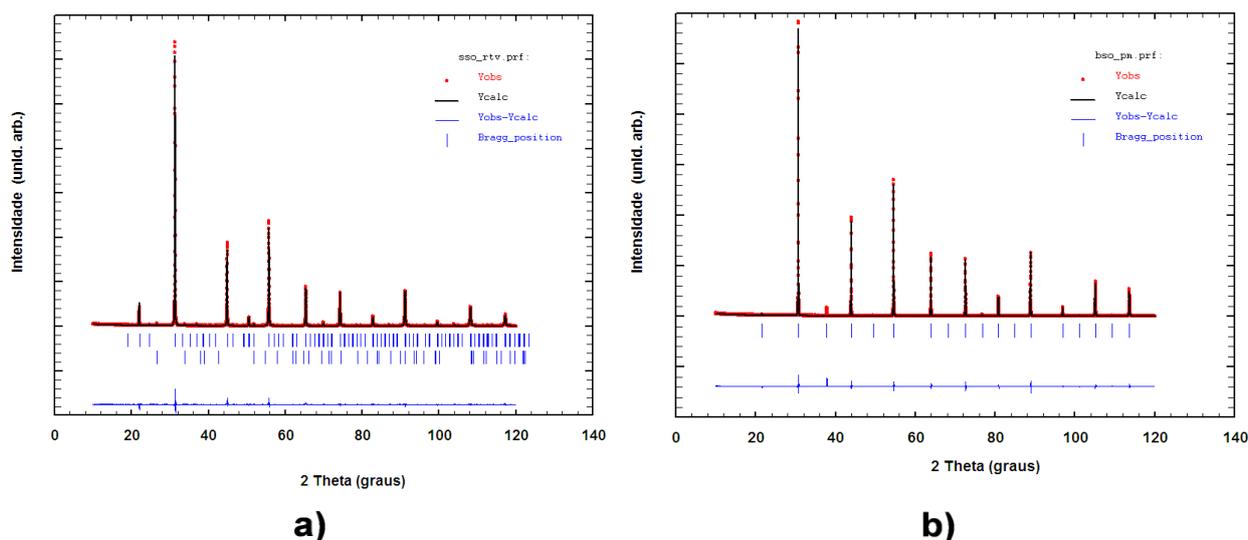


Figura 14. Difratoograma de raios-X refinados pelo método de Rietveld: **(a)** $SrSnO_3$ e **(b)** $BaSnO_3$.

Tabela 1. Parâmetros estruturais refinados do $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Compostos	EDS Ba/(Sr+Ba)	Estrutura Cristalina	Grupo de Espaço	Parâmetro de Rede(Å)	Chi ²
SrSnO_3	0%	Ortorrômbico	Pbnm	a = 5,711 b = 5,703 c = 8,065	2,81
$\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{SnO}_3$	25,5%	Ortorrômbico	Pbnm	a = 5,749 b = 5,733 c = 8,099	2,49
$\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{SnO}_3$	50,7%	Tetragonal	I4/mcm	a = 5,761 c = 8,175	2,64
$\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{SnO}_3$	75,3%	Cúbico	Pm-3m	a = 4,098	2,65
BaSnO_3	100%	Cúbico	Pm-3m	a = 4,115	2,36

Yuan et. al. [34] obtiveram o mesmo grupo espacial para as amostras com $x = 0, 0,25, 0,75$ e 1 no sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, preparado pelo método do complexo polimerizado, enquanto um resultado diferente foi encontrado para amostra $x = 0,50$ com grupo de espaço *Pbnm*. *Mizoguchi et. al.* [33] obtiveram o grupo espacial *Pnma* para o SrSnO_3 que é semelhante ao *Pbnm*. Essa mudança no grupo espacial está relacionada à ligação entre os octaedros. De acordo com *Zhang et al.* [12] quando o Sr^{2+} ocupa a cavidade cúbico-octaédrica, uma inclinação entre os octaedros ocorre ocasionando mudança de estrutura cristalina, porém, mantendo a configuração octaédrica local entre os íons O^{2-} e Sn^{4+} .

2.3.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho de todas as amostras estão ilustrados na Figura 15. Três modos vibracionais são esperados para as perovskitas – ν_1 que está relacionado à ligação M-O; ν_2 atribuído à banda B-O-B; e ν_3 , relacionado

com o modo de rede A-BO₃ [108-110]. Algumas alterações presentes em perovskitas distorcidas podem ocorrer levando à formação de bandas adicionais [111]. No presente caso, a vibração ν_1 foi observada em torno de 669 cm⁻¹ com formação de ombros em 574 e 534 cm⁻¹, especialmente perceptíveis para o SrSnO₃. Quando o Ba²⁺ foi adicionado à estrutura, estes ombros tornaram-se menos definidos, provavelmente devido a uma menor distorção dos octaedros.

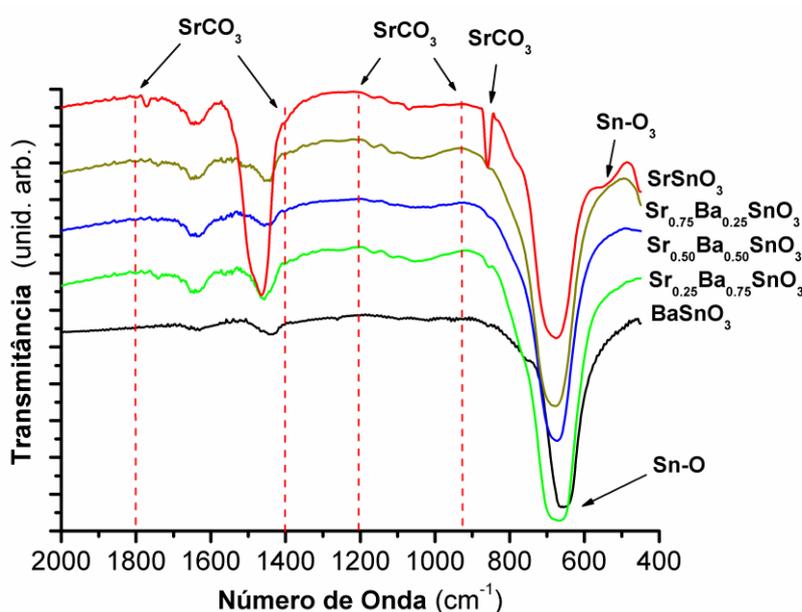


Figura 15. Espectros na região do infravermelho dos compostos Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ (0 ≤ x ≤ 1).

Além das vibrações atribuídas às perovskitas, bandas adicionais também foram observadas em 1772 cm⁻¹ (fraca), 1463 cm⁻¹ (forte) e 860 cm⁻¹ (médio). Estas bandas foram mais intensas para o SrSnO₃ sendo relacionadas com o modo de vibração $\nu(M-CO_3^{2-})$ devido aos carbonatos utilizados como precursores, o que indica que sua decomposição durante o tratamento térmico não foi completa [112]. As diferenças na intensidade estão provavelmente relacionadas com a temperatura de síntese. A presença de SrCO₃ pode ser

responsável pela formação do SnO₂ (Figura 13), uma vez que quantidades estequiométricas de Sr e Sn foram utilizadas na síntese.

2.3.1.3. Espectroscopia Micro-Raman

Os espectros Raman de todas as amostras estão ilustrados na Figura 16. Espectros de perovskitas estão bem descritos na literatura. Para perovskitas ortorrômbicas como SrSnO₃, 24 modos ativos devem estar presentes, mas nem todos eles são observados devido a sobreposições e baixa polarizabilidade de alguns modos [12].

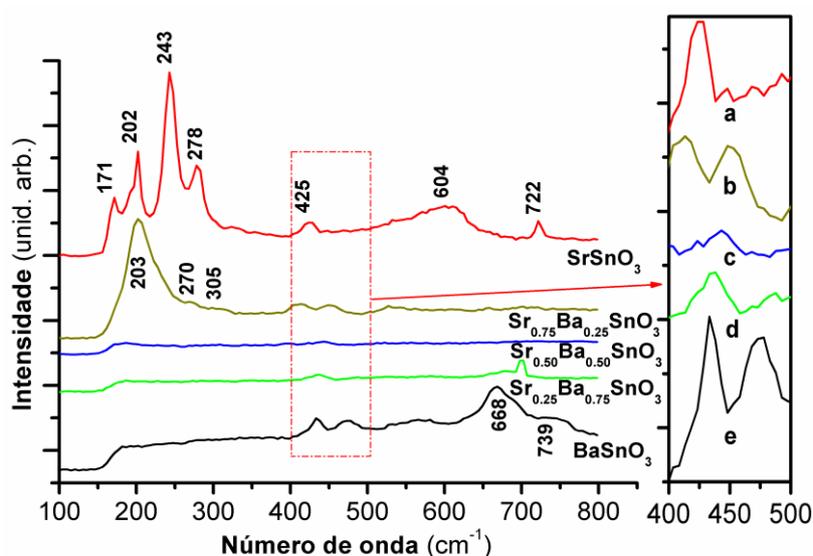


Figura 16. Espectros Raman dos compostos: **(a)** SrSnO₃, **(b)** Sr_{0,75}Ba_{0,25}SnO₃, **(c)** Sr_{0,50}Ba_{0,50}SnO₃, **(d)** Sr_{0,25}Ba_{0,75}SnO₃, e **(e)** BaSnO₃.

O espectro do SrSnO₃ apresenta modos suaves abaixo de 173 cm⁻¹, modos tesoura referentes ao grupo Sn-O-Sn em torno de 223 cm⁻¹, movimento flexão O-Sn-O e movimento tesoura Sn-O-Sn em torno 252 cm⁻¹. Um conjunto de bandas perto de 380 e 450 cm⁻¹ e uma banda compreendida entre 640 e 710 cm⁻¹ também são esperados, sendo relacionados com o modo de torção Sn-O₃ e com um modo de estiramento, respectivamente. Bandas adicionais em 721,

745 e 1148 cm^{-1} também podem ser observadas e atribuídas à presença de defeitos ou desordem da própria estrutura perovskita do SrSnO_3 . Para perovskita cúbica como BaSnO_3 , nenhum modo de vibração deveria ser observado devido a sua estrutura ser altamente simétrica (grupo de espaço $Pm\bar{3}m$) [12, 113-115].

No presente trabalho, as bandas observadas para o SrSnO_3 estão de acordo com a literatura, conforme relatado acima, com exceção de uma banda bem definida em 202 cm^{-1} que não foi atribuída a esta perovskita, nem ao SrCO_3 ou ao SnO_2 . Esta banda pode ser atribuída à hidratação da estrutura perovskita [116], no entanto, a possibilidade da presença de óxidos de estanho (SnO) não ordenados não pode ser excluída [117-119].

Os espectros das outras composições foram largamente influenciados pela substituição catiônica do sítio A, tal como descrito na literatura [115]. Para $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{SnO}_3$, a intensidade no modo de rede em 171 cm^{-1} teve uma redução significativa, enquanto que uma banda larga foi observada em 203 cm^{-1} seguida de bandas de 270 a 305 cm^{-1} . *Tenne et. al.* [120] observaram modos de segunda ordem em torno de 220 cm^{-1} , para monocristais de $\text{Sr}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{TiO}_3$ semelhante ao resultado observado no presente trabalho para $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{SnO}_3$. A Figura 16 ilustra que as amostras $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{SnO}_3$ e BaSnO_3 apresentam bandas entre 400 e 500 cm^{-1} apesar de os dois últimos apresentarem simetria cúbica. A presença destas bandas indica uma desordem no octaedro (SnO_6) confirmando mudança de simetria, como já foi observado por outros autores [12,121]. Para o BaSnO_3 bandas relativamente intensas foram observadas em 668 e 739 cm^{-1} , também sendo observadas por *Cerdà et. al.* [122] e atribuídas à presença de defeitos locais.

2.3.1.4. Espectroscopia UV-visível

Os espectros UV-visível e os valores de band gap das amostras no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ estão ilustrados na Figura 17. Uma diminuição significativa nos valores de band gap foi observada quando a quantidade de íons Ba^{2+} aumentou na solução sólida.

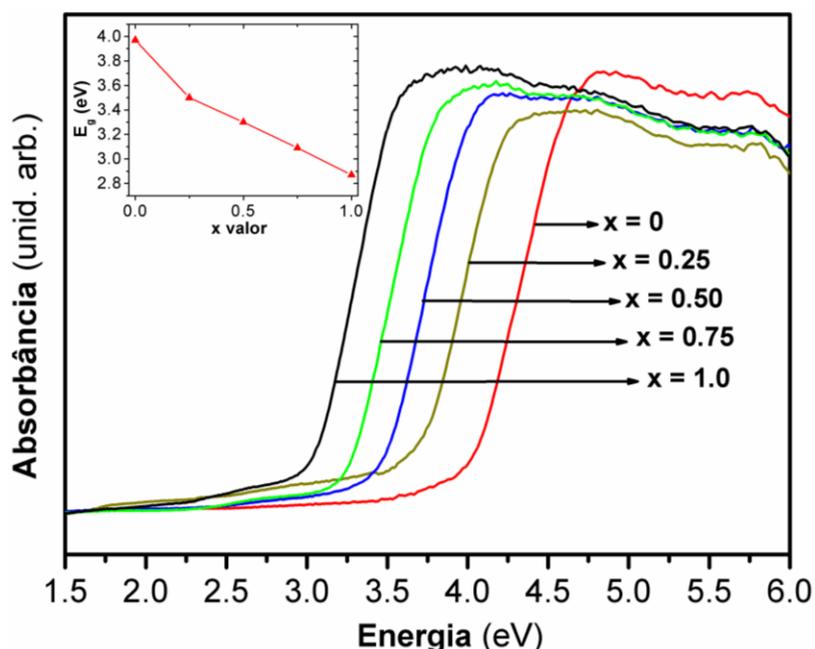


Figura 17. Espectros de absorção UV-visível do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$. A inserção mostra os valores de gap estimados em função de x .

Os valores apresentados neste trabalho foram semelhantes aos reportados por *Mizoguchi et. al.* [21] e *Lee et. al.* [18] para o SrSnO_3 (em torno de 4,0 eV) e BaSnO_3 (3,1 eV). *Mizoguchi et. al.* [21] compararam os valores de band gap do BaSnO_3 e CaSnO_3 , calculados teoricamente e experimentalmente. Os autores observaram valores menores para o BaSnO_3 e atribuíram esse comportamento ao aumento da eletronegatividade do íon Ca^{2+} (melhor sobreposição energética) e, especialmente, a distorções e inclinações octaédricas (melhor sobreposição espacial). De acordo com *Yuan et. al.* [34], quando as inclinações

entre os octaedros (SnO_6) aumentam, o caráter não-ligante do orbital 5s do Sn no ponto de mínimo da banda de condução é perdido, tornando mais importantes as contribuições dos orbitais anti-ligantes 5s do Sn e 2p do O. Como consequência, a energia mínima da banda de condução aumenta, resultando em um aumento correspondente no valor de band gap.

2.3.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos pós no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ estão ilustradas na Figura 18. Uma influência significativa da composição na microestrutura das soluções sólidas pode ser observada com um aumento no tamanho médio dos grãos, além de um aumento na distribuição de tamanho de grão ($\text{SrSnO}_3 = 160 \pm 64$ nm; $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{SnO}_3 = 205 \pm 44$; $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{SnO}_3 = 250 \pm 68$ nm; $\text{Sr}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{SnO}_3 = 265 \pm 87$ nm e $\text{BaSnO}_3 = 310 \pm 133$ nm) quando o bário é adicionado na estrutura perovskita. Este comportamento está relacionado com as diferentes temperaturas de síntese necessárias para se obter a fase desejada.

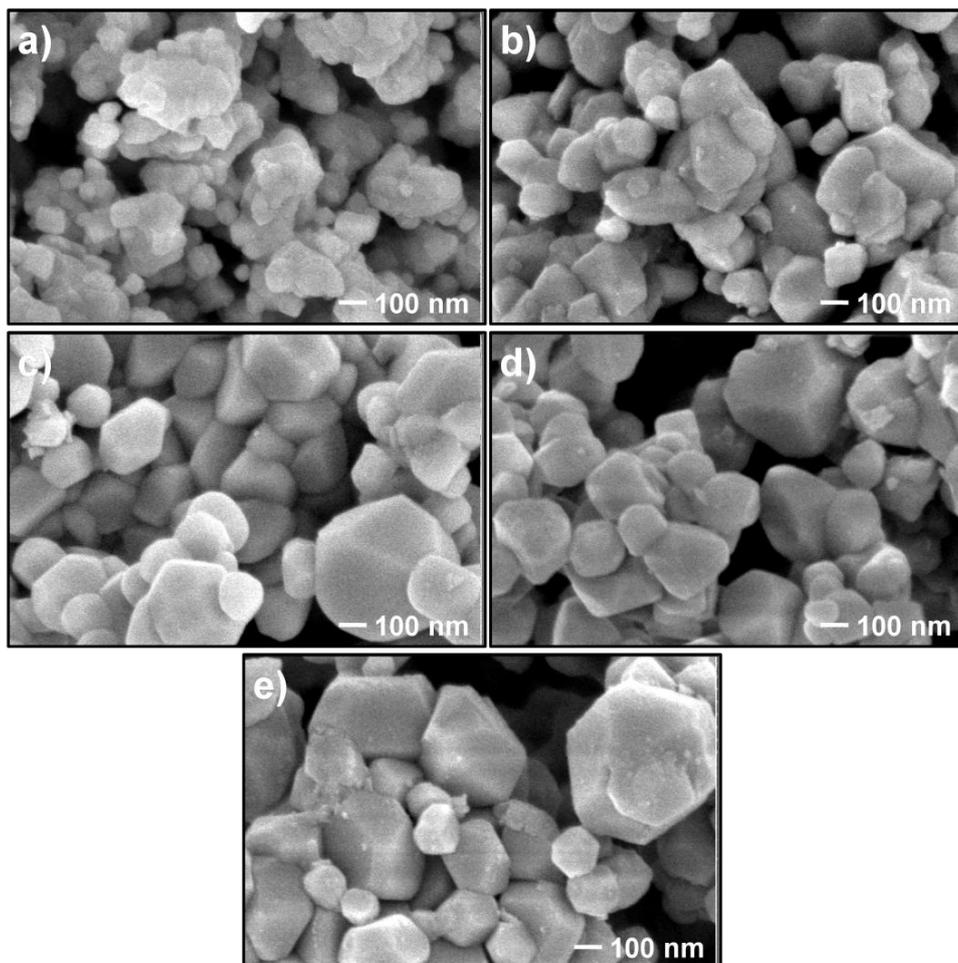


Figura 18. Imagens das micrografias dos pós: **(a)** SrSnO_3 , **(b)** $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{SnO}_3$, **(c)** $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{SnO}_3$, **(d)** $\text{Sr}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{SnO}_3$, e **(e)** BaSnO_3 .

2.3.2. Descoloração das soluções do azo-corante

2.3.2.1. Teste Fotocatalítico

Os espectros UV-vis das soluções de RNL após os testes fotocatalíticos estão ilustrados na Figura 19. A banda a 410 nm é do grupo azo e muito próximo da região característica deste grupo encontra-se a banda responsável pela coloração do corante [78,83]. Após o tratamento fotocatalítico na presença das perovskitas, uma diminuição na intensidade desta banda foi observada, indicando que ocorreu o fenômeno de descoloração [18,25,123]. Os resultados

apresentados na Figura 19 indicam que a fotodescoloração aumentou quando se adicionou Ba^{2+} na estrutura da perovskita. Como resultado, a percentagem de descoloração atingida na presença de $BaSnO_3$ foi quase o dobro em comparação com $SrSnO_3$.

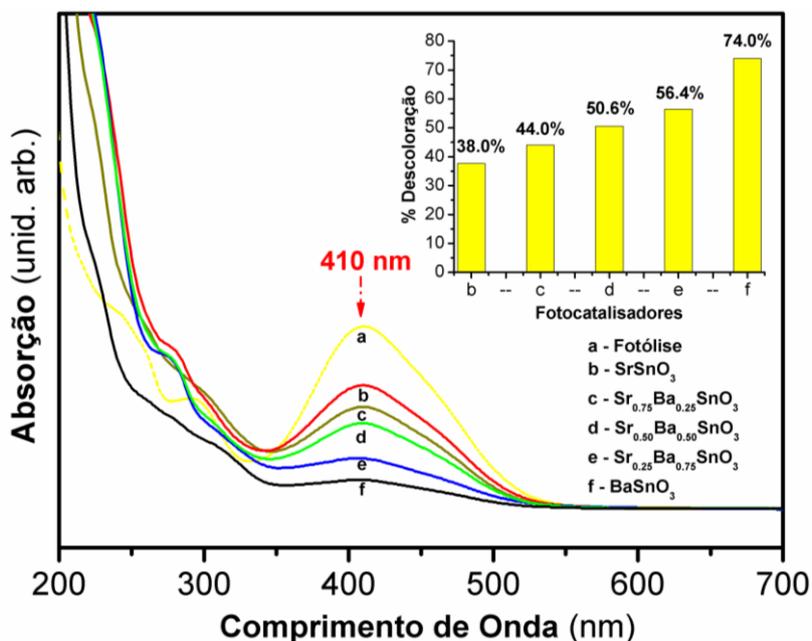


Figura 19. Espectros UV-visível de absorção do corante têxtil após a fotocatalise na presença do semiconductor $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ em todas as composições.

Apesar da baixa quantidade de resultados a respeito da utilização de estannatos na fotodegradação de corantes têxteis, alguns trabalhos relatam o uso destes materiais para a separação fotocatalítica da água. *Borse et. al.* [25,123] e *Yuan et. al.* [34], em diferentes trabalhos, relatam uma baixa atividade catalítica para o $BaSnO_3$, melhorada apenas com a adição de Pb e Sr na rede da perovskita. *Chen et. al.* [124] e *Zhang et. al.* [12] avaliaram o uso do $SrSnO_3$ com 0,5 % em massa como co-catalisador em Pt. Diferentes métodos de síntese têm sido utilizados para obtenção de perovskitas, como a síntese hidrotermal e a reação de estado sólido. Os catalisadores de $SrSnO_3$ obtidos pelo método hidrotermal conduziram a uma eficiência quase dez vezes maior

do que as amostras obtidas por reação do estado sólido, sendo esse fato atribuído a uma maior área superficial obtida na síntese hidrotermal. Em relação à degradação fotocatalítica de corantes, *Junploy et. al.* [96] obtiveram 85 % de descoloração do corante azul de metileno após 320 min de irradiação UV na presença do SrSnO_3 .

Os resultados obtidos no presente trabalho foram bastante diferentes dos mostrados na literatura para a separação fotocatalítica da água quando a solução sólida $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ foi utilizada porque, de acordo com os nossos resultados, o BaSnO_3 leva a uma eficiência de descoloração mais alta. A área superficial pode não ter sido a única razão para as diferenças nos valores da percentagem de descoloração, especialmente considerando que amostras com os maiores tamanhos de grão apresentaram a maior percentagem de descoloração.

O comportamento fotocatalítico pode ser entendido considerando-se os possíveis mecanismos de fotodegradação de corantes – o direto ou o indireto [125-131]. Quando um semicondutor com energia de band gap adequada é irradiado com radiação ultravioleta, elétrons são excitados para a banda de condução $\langle \bullet_{BC} \rangle$ e buracos são formados na banda de valência $\langle \bullet_{BV} \rangle$. Estes elétrons foto gerados podem interagir com as moléculas orgânicas do corante azo adsorvidas sobre a superfície do catalisador, conduzindo à formação de R^\bullet e, em seguida, à sua degradação – o mecanismo direto. Estes elétrons também podem interagir com moléculas receptoras, tais como O_2 , adsorvidas sobre a superfície do semicondutor ou dissolvidas em água, levando à formação de um superóxido. Os buracos foto gerados podem oxidar espécies tais como OH^- ou H_2O formando radicais livres $\bullet\text{OH}$, que é um forte agente

oxidante capaz de reagir com a maioria dos corantes têxteis, conduzindo ao mecanismo indireto da fotodegradação [83,123,132].

2.3.2.2. Teste de Adsorção

Dados da literatura indicam que o BaSnO_3 tem baixa eficiência para quebra da molécula de água. Assim, o mecanismo indireto de degradação fotocatalítica pode não ser o mais importante na descoloração do corante. Para compreender os resultados obtidos no teste fotocatalítico, um ensaio de adsorção foi feito como mostrado na Figura 20.

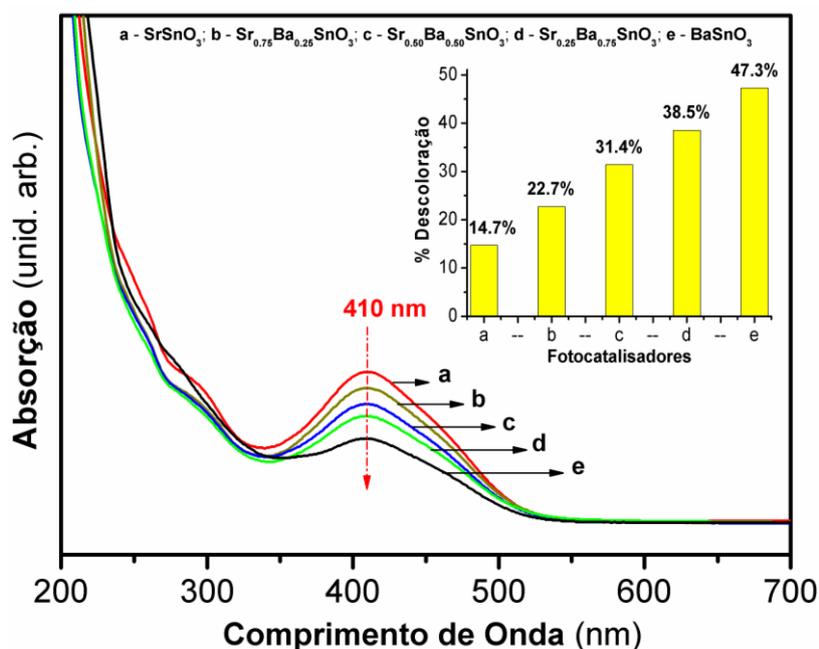


Figura 20. Espectros UV-visível de absorção do corante têxtil após teste sem irradiação UV na presença do semicondutor $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$.

Os resultados indicaram que a adsorção é três vezes maior para o BaSnO_3 do que em SrSnO_3 . Esta adsorção não leva à quebra da ligação $\text{N} = \text{N}$ e a descoloração é relacionada simplesmente à queda na concentração de RNL adsorvido no catalisador com a conseqüente remoção da solução.

Comparando-se a descoloração medida no teste de adsorção e a descoloração obtida no teste de fotocatalise, pode-se observar que a eficiência aumentou de 14,7 % para 38,0 % para SrSnO₃, representando um aumento de 158 %, ao mesmo tempo que para o BaSnO₃ aumentou de 47,3 % a 74,0 %, representando 56 % de melhoria. Estes resultados indicam que o mecanismo direto provavelmente é o mais importante para descoloração do corante em BaSnO₃, enquanto o indireto provavelmente está presente para SrSnO₃. Além disso, parte da descoloração medida durante o teste de fotocatalise pode ser, na verdade, devido à adsorção, sem que tenha havido uma mudança na estrutura do corante.

De acordo com *Yuan et. al.* [34], o aumento da eletronegatividade do Sr²⁺ e a curta distância da ligação Sr-O resultante da distorção e inclinação octaédrica com relação ao BaSnO₃ fornece as oportunidades favoráveis para o transporte dos portadores de carga. Por outro lado, a parte inferior da banda de condução foi deslocada para cima a partir de $x = 0$ e $x = 1,0$ em Sr_{1-x}Ba_xSnO₃. De acordo com os autores, os níveis de energia mais altos têm maior capacidade de diminuir a quantidade de elétrons fotoinduzidos. Como consequência, o SrSnO₃ deve possuir maior capacidade de redução de elétrons fotoinduzidos e condições mais favoráveis para o transporte dos portadores de carga. Com isso, no presente caso, a formação de superóxidos e radicais hidroxilas pode ter sido favorecida levando ao mecanismo indireto na fotodegradação do corante. Como uma pequena adsorção do RNL sobre SrSnO₃ foi observada (Figura 20), o mecanismo direto também pode estar presente nesta reação fotocatalítica, mas não parece ser o mais importante.

BaSnO₃ tem pequena capacidade de redução, como também relatado por *Borse et. al.* [25,123], em dois trabalhos diferentes, e possui baixa eficiência na separação fotocatalítica da água. Como consequência, a formação de radicais hidroxilas não é favorecida diminuindo a eficiência do mecanismo indireto. Para esta perovskita, o mecanismo direto parece predominar como uma consequência da capacidade de adsorção. Este comportamento pode estar relacionado ao alto caráter iônico da ligação Ba²⁺ - O²⁻ que pode levar à formação de um sítio ativo interagindo assim com os grupos SO₃⁻, presentes na estrutura do RNL ligados ao Na⁺.

2.4. Conclusões

A estrutura perovskita foi altamente influenciada pelo cátion modificador, Sr^{2+} e Ba^{2+} . O grupo espacial e as inclinações octaédricas mudaram quando o Ba^{2+} foi adicionado ao retículo levando também a diminuição do *bandgap*. Como consequência, a eficiência das perovskitas na fotodegradação do azo-corante foi diferente para os diferentes materiais. Um aumento quase linear foi observado quando o bário substituiu o estrôncio, variando de 38,0 % do SrSnO_3 para 74,0 % do BaSnO_3 . Comparando-se a descoloração durante o ensaio fotocatalítico com a descoloração devido à adsorção, uma maior eficiência foi alcançada quando a irradiação UV foi utilizada, especialmente para o SrSnO_3 , com um aumento de 158 % enquanto que 56 % de melhoria foi observado para o BaSnO_3 . Esses resultados podem indicar que um mecanismo direto de fotodegradação é favorecido para o BaSnO_3 , com a interação de elétrons excitados com a molécula do azo-corante adsorvida sobre a superfície da perovskita. Para o SrSnO_3 , o mecanismo indireto parece ser o mais importante, com formação de radicais hidroxila por quebra das moléculas de água que oxidam as moléculas do azo-corante.

Capítulo III – Filmes finos de BaSnO₃: influência do substrato na estrutura do material

Resumo

Filmes finos de BaSnO_3 preparados por deposição a laser pulsado – *PLD* foram depositados em substratos de sílica amorfa e substratos monocristalinos de safira-R e (100) LaAlO_3 - LAO. Todos os filmes foram caracterizados por difração de raios-X (θ - 2θ , ω - e ϕ -scans), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, microscopia de força atômica e fotoluminescência. Filmes epitaxiais com orientação (h00) foram obtidos em LAO (LaAlO_3), enquanto que nenhuma orientação foi observada para os filmes depositados em safira-R (Al_2O_3) e sílica amorfa a 700 °C. A alteração na ordem a curto e médio alcance promoveu uma fotoluminescência na região do visível para os filmes epitaxiais, com emissão em região de maior energia, em comparação aos filmes policristalinos depositados sobre safira-R e sílica amorfa, que exibiram uma emissão significativamente menor.

3.1. Introdução

Óxidos do tipo perovskita representam uma importante classe de materiais que possuem excelentes propriedades físicas como a supercondutividade, ferroeletricidade e ferromagnetismo. Recentemente, muitos trabalhos envolvendo substituições nos sítios (A e/ou B) de perovskitas à base de estannatos $M\text{SnO}_3$ (Ca, Sr e Ba) têm sido realizados, com o objetivo de explorar ainda mais estas propriedades. Como exemplo, filmes finos de SrSnO_3 e BaSnO_3 dopados com Sb, La e Nd foram investigados para serem utilizados como materiais semicondutores transparentes [35,52-55]. Além disto, a literatura reporta a obtenção de filmes de BaSnO_3 dopado com Fe, que foram avaliados como materiais ferromagnéticos [133,134]. O estannato de bário, também já foi utilizado como camada tampão (buffer layer) para controlar a direção de crescimento de filmes supercondutores de alta temperatura à base de íons terras raras (ErBCO; YBCO) [135-139]. Filmes envolvendo a solução sólida $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ foram preparados e depositados em substrato de MgO por *Liu et. al.* [35]. Uma descrição mais detalhada desses trabalhos é apresentada no item 1.3.2.3.

Este capítulo teve como objetivo apresentar os resultados da síntese de filmes finos de BaSnO_3 sobre vários tipos de substratos por ablação a laser pulsado; investigando a influência da natureza dos substratos nas características estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes.

3.2. Procedimento experimental

Para obtenção dos filmes por PLD, alvos cerâmicos de BaSnO₃ foram preparados por reação do estado sólido [4] utilizando quantidades estequiométricas de BaCO₃ (JOHNSON MATHEY S.A.; 99,99%) e SnO₂ (ALDRICH, 99,99%). Em uma primeira etapa, os pós foram misturados e moídos em um moinho planetário de bolas de ágata (Retsch, modelo PM 100) a uma velocidade de 400 rpm durante 26 min, e em seguida prensados em discos a uma pressão de 125 Kg cm⁻² e calcinados em ar a 1000 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ para eliminação da espécie carbonato [140]. Numa segunda etapa, os alvos foram triturados para obtenção do pó, onde posteriormente foi adicionado um ligante orgânico, 1,2 – propanodiol (MERCK, C₃H₈O₂) de modo a promover boa adesão entre as partículas no processo de prensagem. Por fim, para concluir o processo de obtenção dos alvos, os pós foram novamente prensados e sinterizados a 1350 °C durante 4 h. A temperatura de sinterização foi otimizada com base na formação da fase desejada. Mediante caracterização por difração de raios-X ficou confirmada a obtenção da estrutura monofásica da perovskita de BaSnO₃. A composição do alvo foi verificada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

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 fixada em 55 mm, a uma temperatura do substrato de 700 °C durante 30 min. Estas condições de deposição permitiram obter filmes finos com espessura variando entre 150 a 230 nm em três tipos diferentes de

substratos: sílica amorfa e monocristais de safira-R (Al_2O_3) e de (100) LaAlO_3 (LAO).

3.2.1. Caracterizações

As características estruturais dos filmes foram analisadas usando difração de raios-X no modo θ - 2θ , utilizando um difratômetro Bruker D8 de dois ciclos com radiação monocromática $\text{CuK}_{\alpha 1}$. 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 ciclos, modelo Bruker D8 operando com radiação de CuK_{α} sem monocromador. A morfologia dos filmes foi observada com um microscópio eletrônico de varredura (FE-SEM, Joel 6301-F) operado a baixa voltagem (tipicamente 7-9 kV), a fim de limitar os efeitos de cargas e para atingir alta resolução sem a necessidade de metalização da superfície dos filmes.

A rugosidade foi estimada usando um microscópio de força atômica (AFM, Cypher Atomic Force Microscopy, Asylum Research) em modo AC em ar, com uma ponta de prova de silício, $f_0 = 300 \text{ kHz}$ e $k = 42 \text{ Nm}^2$.

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos em um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição compostos de um lock-in SR-530, controlado por meio de um microcomputador. O comprimento de onda de excitação de 350,7 nm para obtenção dos espectros foi obtido por meio de um laser de Kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída de 200 mW.

Os espectros de fotoluminescência foram deconvolvidos utilizando o método de alargamento de linha Gaussian, que é o mais utilizado na literatura [50,70,141]. A deconvolução dos picos foi realizada usando o programa PeakFit [142].

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Estrutura dos filmes finos

Os difratogramas de raios-X θ - 2θ dos filmes depositados a 700 °C sobre diferentes substratos são mostrados na Figura 21. Todas as amostras apresentaram fase única de BaSnO₃ e todos os picos foram indexados com célula unitária $a = 4,10850$ (ICDD 01-074-1300).

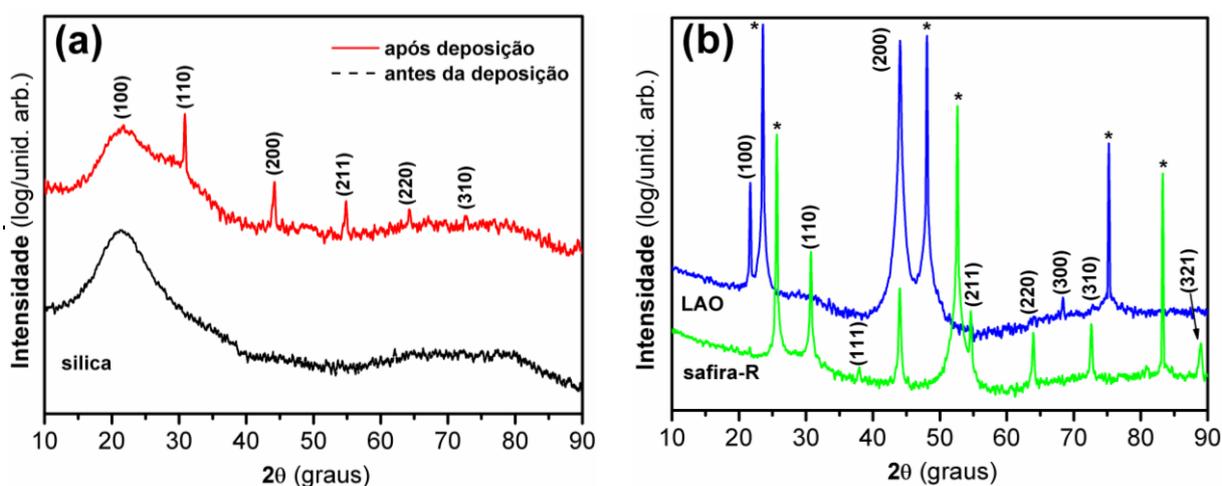


Figura 21. Difratogramas de raios-X, θ - 2θ (logarítmica), dos filmes finos de BaSnO₃ depositados a 700 °C sobre: **(a)** sílica amorfa; **(b)** substratos monocristalinos – safira-R e LAO, Al₂O₃. Picos marcados com (*) são relacionados ao substrato.

Para a amostra depositada sobre o substrato de sílica nenhuma orientação preferencial no plano ou fora do plano foi observada, como era esperado por se tratar de substrato amorfo (Figura 21 a). Os resultados também indicaram a

ausência de fases secundárias. O pico largo e intenso em aproximadamente $2\theta = 20,0^\circ$ é atribuído à fase amorfa do substrato de sílica.

Resultado similar foi encontrado no trabalho de *James et. al.* [57], que sintetizaram filmes finos de BaSnO_3 puro e dopados com Fe através do método PLD sobre substratos de sílica fundida. *Balamurugan et. al.* [56] também obtiveram filmes finos de BaSnO_3 puro e dopados com Fe em substrato de Si (200). Essa deposição resultou em um crescimento orientado do filme devido à estrutura cristalina do substrato.

O filme depositado sobre safira-R (Figura 21 b) apresentou, além de picos pouco intensos correspondentes aos planos (100), (111), (211), (220), (310) e (321), picos mais intensos a (110) e (200). O rocking curve registrado para o pico (200), de intensidade maior que a esperada, apresentou largura a meia altura maior que 10° indicando um crescimento não-epitaxial. Esse resultado é confirmado pela análise de ECP (do inglês *Electron Channeling Patterns*) realizada sobre a amostra depositada em safira-R que também indicou o crescimento não-epitaxial do filme fino devido sua imagem não apresentar linhas de interpolação referente a epitaxia (Figura 22). Esses fatores evidenciaram que o filme apresentou uma orientação preferencial (h00), porém com crescimento texturizado sendo influenciado devido ao elevado *mismatch*. Este efeito também pôde ser observado em filmes de SrSnO_3 que foram depositados sobre safira-R, em que o ϕ -scan indicou a não ocorrência de crescimento epitaxial, sendo atribuído ao elevado valor de *mismatch* [17].

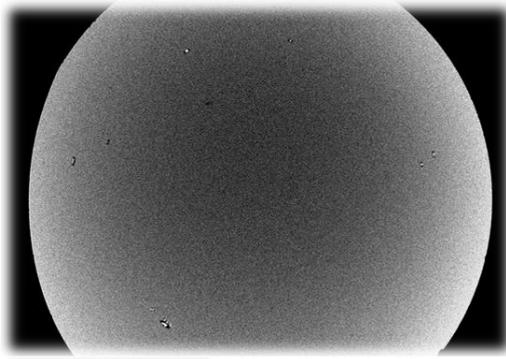


Figura 22. Imagem da análise de ECP do filme de BaSnO₃ depositado sobre safira-R.

Os filmes depositados sobre LAO apresentaram um crescimento orientado (h00) (Figura 21 b). O ω -scan realizado em torno do pico (200) do BaSnO₃ (Figura 23 a) confirmou esse crescimento orientado. Além disto, uma investigação no plano revelou o crescimento epitaxial (Figure 23 b), com quatro picos igualmente espaçados no ϕ -scan, característicos de uma simetria cúbica. O crescimento epitaxial do filme depositado sobre LAO é devido ao valor de *mismatch* ($\Delta a = 8,3\%$).

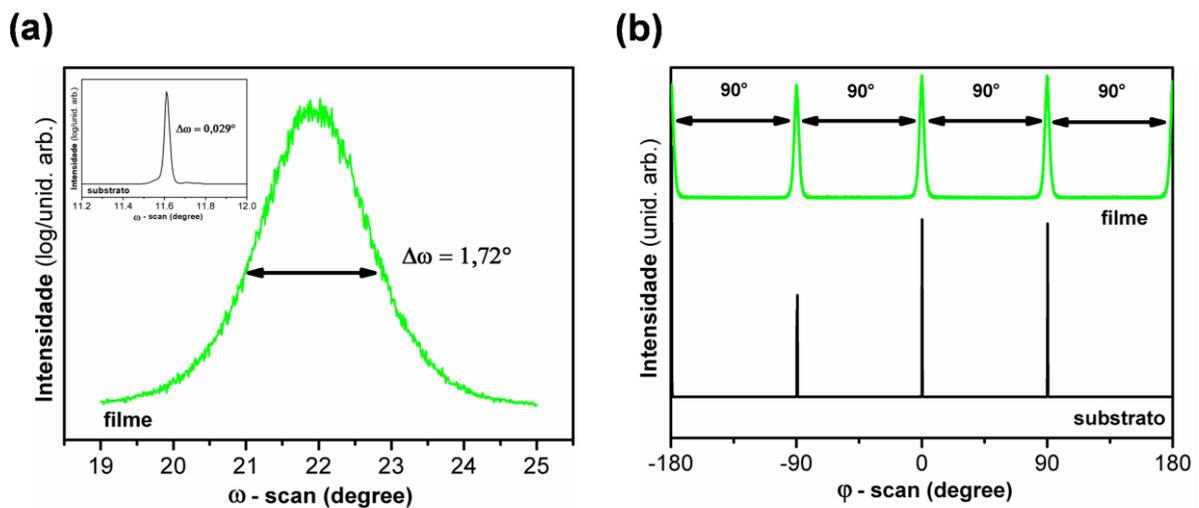


Figure 23. (a) ω -scan do pico (200) e (b) ϕ -scan do pico (110) do BaSnO₃ depositado sobre LAO.

Alves et al. [16] reportaram um crescimento orientado na direção (h00) para o SrSnO₃ depositado sobre LAO usando PLD. A curva tipo ω -scan em torno do

pico $(400)_{pc}$ apresentaram um valor muito baixo ($\Delta\omega = 0,68^\circ$), comparado ao resultado obtido no presente trabalho ($\Delta\omega = 1,72^\circ$) para o $BaSnO_3$ sobre o mesmo substrato. Essa diferença foi relacionada ao menor valor de *mismatch* para o $SrSnO_3$ sobre o LAO (6,4%) em comparação com o $BaSnO_3$ (8,3%). Um possível efeito da diferença de simetria dos estannatos de bário e estrôncio também pode estar presente [8,21].

Todos esses resultados ilustram, claramente, a forte influência do substrato nas propriedades estruturais dos filmes finos. Deve ser enfatizado que nenhum trabalho foi encontrado na literatura reportando a obtenção de filmes finos de estannato de bário depositados sobre safira-R e LAO. Em se tratando do substrato de sílica apenas dois trabalhos foram encontrados, como descrito anteriormente.

3.3.2. Morfologia dos filmes finos

A Figura 24 mostra as imagens MEV dos filmes de $BaSnO_3$ crescido sobre diferentes substratos. Todos os filmes apresentaram aspecto homogêneo e sem trincas. Para os filmes depositados sobre LAO, grãos mais facetados parecem estar presentes no material, de modo que alguns grãos se sobressaem no plano do filme. Para a safira-R, uma maior homogeneidade é observada, com um menor tamanho de grão. Por sua vez, os filmes depositados sobre sílica apresentam grãos maiores, indicando que ocorre uma coalescência entre eles.

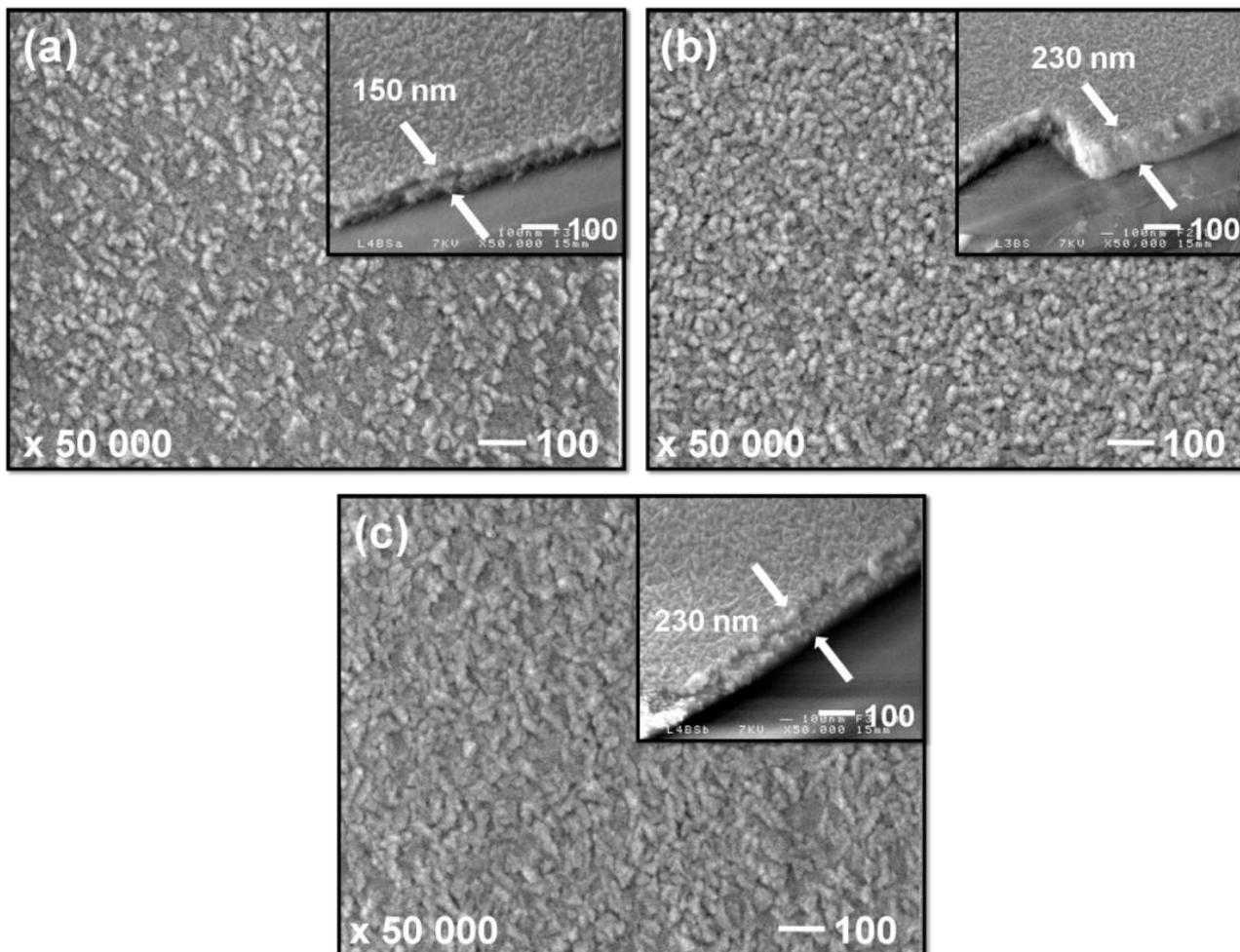


Figure 24. Imagens MEV dos filmes finos de BaSnO_3 depositadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ em (a) LAO; (b) em safira-R e (c) em sílica amorfa.

A formação do filme fino na deposição por PLD ocorre com a condensação do plasma sobre a superfície do substrato, favorecendo assim, o processo acentuado de nucleação dos grãos [50].

A morfologia dos filmes depositados sobre diferentes substratos, bem como a rugosidade também foi observada por microscopia de força atômica, como apresentado nas Figuras 25 (a-c).

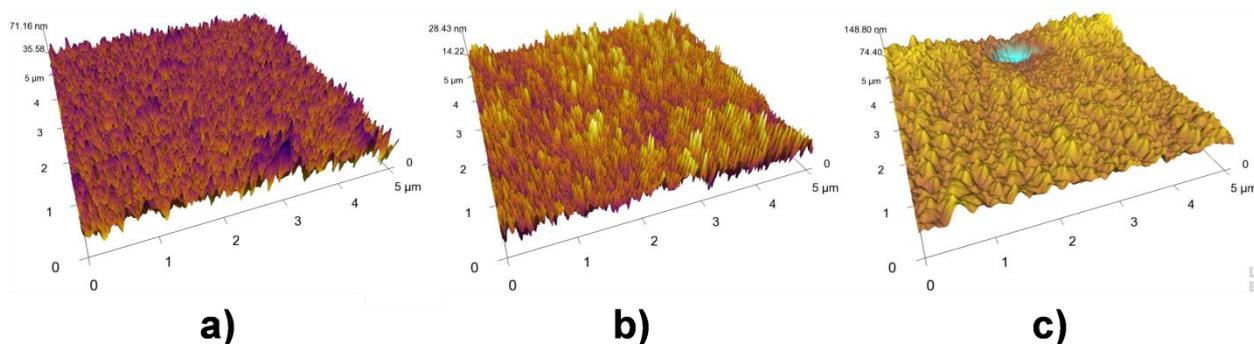


Figure 25. Imagens AFM 3D ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) dos filmes finos de BaSnO_3 depositados em: **(a)** LAO, **(b)** safira-R e **(c)** sílica amorfa.

As análises confirmaram a mudança significativa tanto na morfologia dos filmes, indicada pelas imagens de MEV, quanto na rugosidade (Tabela 2) para os diferentes substratos. A maior homogeneidade é obtida para os filmes depositados sobre safira-R, que possuem a menor rugosidade, enquanto uma forte coalescência fica evidente nos filmes depositados sobre sílica, que apresentam a maior rugosidade.

Tabela 2. Medidas de rugosidade RMS por AFM dos filmes finos de BaSnO_3 depositados em LAO, safira-R e sílica.

Substrato	Espessura R_{RMS}
LAO	6,9 nm
safira-R	4,7 nm
sílica	14,8 nm

3.3.3. Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência dos filmes de BaSnO_3 depositados em LAO, safira-R e sílica tratados à temperatura ambiente estão apresentados nas Figuras 26 (a-c).

O espectro de emissão dos substratos safira-R e sílica, (Figura 26 c), apresentam emissões em torno de 460 nm atribuídas ao adesivo utilizado para colar o substrato no porta-amostra durante o processo de análise da fotoluminescência. Esse resultado indica que o substrato não possui emissão, de modo que a radiação o atravessa e excita o adesivo.

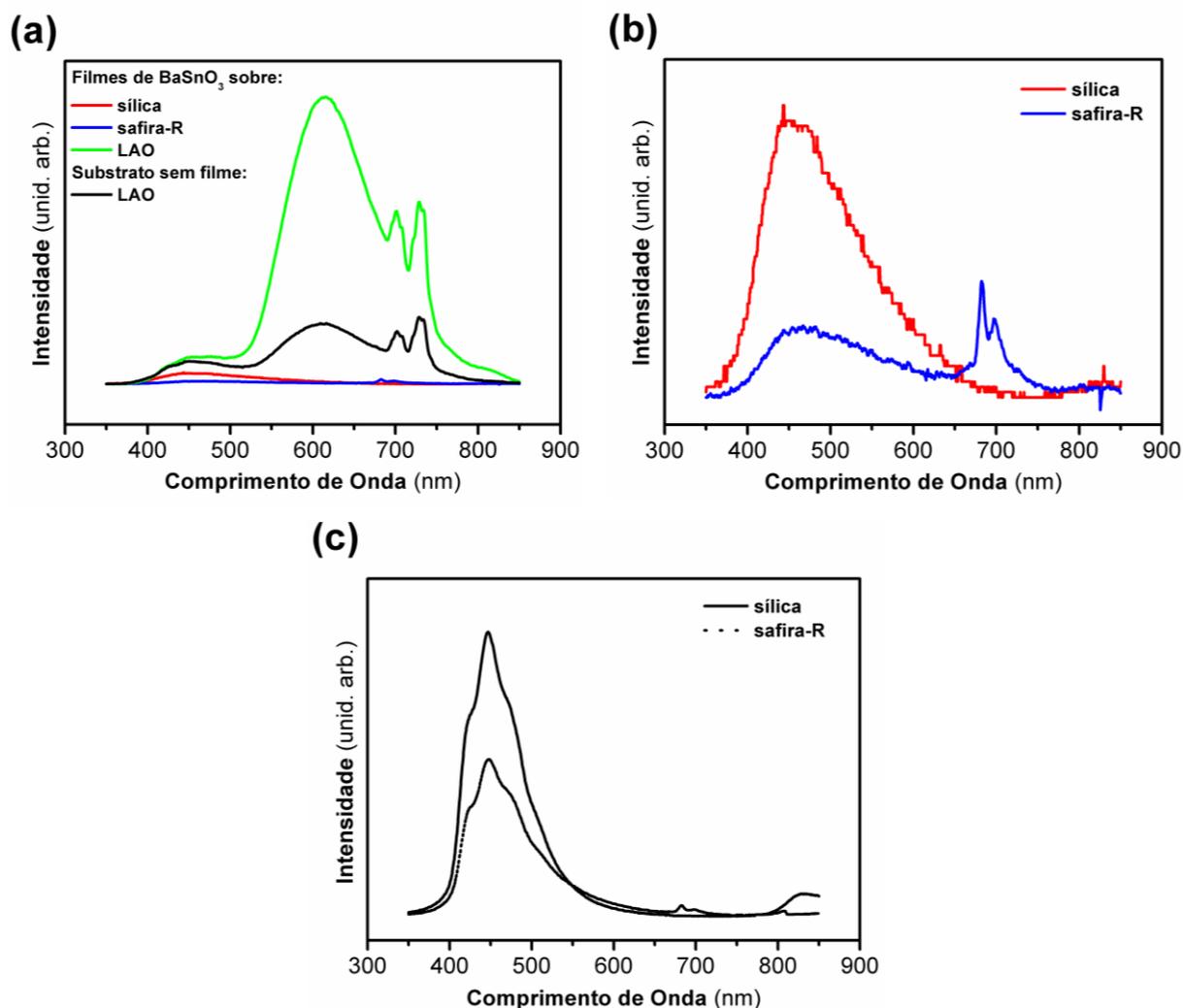


Figura 26. (a) Espectro de FL do filme fino de BaSnO₃ depositado a 700 °C em LAO; safira-R e sílica amorfa; (b) Espectro dos filmes depositados em sílica e safira-R, com maior ampliação; (c) Espectro dos substratos de sílica e safira sem filme.

Uma comparação entre as diferentes amostras revelaram que o espectro de emissão do filme de estanato depositado em LAO exibiu um perfil bastante semelhante ao do substrato, porém com uma intensidade significativamente maior (Figura 26 a), sugerindo que o filme apresenta uma elevada simetria a

curto e a médio alcance, em consonância com o substrato, levando a uma pequena FL na região do visível. A diminuição na intensidade da FL para filmes bem cristalizados comparando com materiais desordenados foi reportada na literatura [67,139]. No presente caso, a epitaxia induziu a uma maior desordem a curto alcance nos filmes depositados sobre LAO, em comparação aos filmes policristalinos depositados sobre safira-R e sílica, levando à fotoluminescência. Este resultado parece indicar que a epitaxia promoveu tensão no filme o que pode explicar a desordem a curto alcance e a FL. Filmes epitaxiais são altamente cristalinos, mas o mesmo tempo são tensionados para se cristalizarem conforme a estrutura do substrato e por isso a FL.

Alves et. al. [16] também sintetizaram filmes finos epitaxiais à base de estannatos (MSnO_3 ; M = Sr, Ca) que foram crescidos em substrato de SrTiO_3 -100. Os autores observaram que a fotoluminescência destes parece estar relacionada com o tipo de crescimento do filme, ou seja, uma desordem a curto alcance ocorrida na interface filme/substrato devido à diferença de simetrias permitiu o crescimento epitaxial levando a emissões na região do visível. Outros trabalhos reportam a fotoluminescência em pós de estanato com estrutura perovskita. *Bohnmann et. al.* [6], relataram a fotoluminescência em pós de SrSnO_3 sintetizados a partir da calcinação do precursor $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ utilizando fornos convencionais e de micro-ondas. A maior emissão observada foi para as amostras obtidas por calcinação em forno de micro-ondas, devido à presença da desordem de médio alcance encontrada nas estruturas. Em outro trabalho, *Zhang et. al.* [7] também observaram uma emissão do tipo intrínseca em perovskita à base de estanato de estrôncio, sendo esta promovida banda a banda diferente de absorções causadas por defeito ou impurezas. *Mizoguchi*

et. al. [33] identificaram uma luminescência incomum para pós de BaSnO₃ puros próxima à região do infravermelho, originária de um centro de defeitos intrínsecos. A razão encontrada para este efeito é que, a alta temperatura de tratamento térmico gerou vacâncias de oxigênio, as quais tiveram suas cargas parcialmente compensadas pela criação de sítios reduzidos do Sn²⁺ (n = +2).

Para melhor avaliar a relação entre a FL e a ordem-desordem dos filmes as curvas foram deconvoluídas (Tabela 3). Todas as curvas apresentaram região de máxima emissão influenciada pela orientação dos substratos.

Tabela 3. Deconvolução das curvas do espectro FL dos filmes de BaSnO₃ depositado em diferentes substratos.

Sílica		Safira-R		LAO			
Filme		Filme		Substrato		Filme	
Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)
447	51	453	32	450	13	457	5
-	-	-	-	493	3	-	-
515	29	518	16	-	-	-	-
586	18	587	22	609	58	612	69
-	-	676	7	687	7	682	10
-	-	682	4	704	4	704	3
-	-	698	4	-	-	-	-
-	-	717	6	730	8	730	5
-	-	750	4	749	5	749	6
829	2	824	5	807	1	811	2
-	100	-	100	-	99	-	100

De acordo com os dados da literatura, a emissão em diferentes regiões do espectro eletromagnético visível está relacionada a diferentes tipos de defeitos presentes no material, os quais podem influenciar na criação de níveis

intermediários dentro do *band gap*. De acordo com *Longo et. al.* [140], 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 profundos. Desse modo, grandes distorções a curto alcance leva a defeitos profundos, enquanto que as pequenas distorções estão relacionadas com a presença de defeitos rasos.

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam quatro componentes, variando desde a região azul ao vermelho, dependendo do substrato. Em relação ao filme depositado sobre LAO, emissões observadas para amostra de BaSnO_3 ocorrem na região do azul, amarelo, vermelho e infravermelho com uma maior contribuição de emissão na região do amarelo sendo associada a defeitos mais profundos no *band gap*. Por outro lado, as emissões observadas para a amostra de BaSnO_3 depositada sobre safira-R ocorrem nas regiões do azul, amarelo, sendo a componente azul a que apresenta maior contribuição. Já para o filme depositado sobre sílica amorfa as emissões observadas ocorreram nas regiões do azul, amarelo e infravermelho, sendo que a componente azul é a que apresenta maior contribuição, com porcentagem ainda maior que para o filme depositado sobre o substrato de safira-R. Estas emissões estão associadas a defeitos mais rasos no *band gap* induzidas por uma maior ordem estrutural a curto alcance.

No nosso caso, a fotoluminescência parece estar relacionada com o tipo de crescimento dos filmes, tal como indicado pelos resultados de difratometria de raios-X. O filme fino de BaSnO_3 depositado em LAO é epitaxial. Uma desordem a curto alcance pode ocorrer na interface filme/substrato, a fim de permitir o

crescimento epitaxial e levar à fotoluminescência. Como consequência, ocorre a formação de um gradiente de cargas, um dipolo, entre os octaedros SnO_6 bem ordenados da estrutura cúbica do filme de estanato de bário mais próximos da superfície e octaedros distorcidos na interface com o substrato. Já para os filmes policristalinos de BaSnO_3 crescidos em monocristais de safira-R e sílica amorfa pode ser observado que a influência do substrato no crescimento do filme diminui. Nesse caso, octaedros SnO_6 bem ordenados da estrutura cúbica do filme de estanato de bário são formados, mesmo na interface com o substrato, levando a uma maior ordem estrutural a curto alcance conduzindo a uma menor fotoluminescência.

3.4. Conclusão

Pode-se concluir que a estrutura cristalina dos substratos promoveu diferenças significativas nas características estruturais e microestruturais dos filmes finos de BaSnO_3 . Filmes finos policristalinos de estanato de bário cúbico foram preparados com sucesso em safira-R e sílica amorfa, onde um crescimento texturizado foi constatado para o filme depositado em safira-R. Para o filme depositado em LAO uma alta epitaxial no plano (h00) foi observada. Além disso, o crescimento epitaxial induziu a desordem a curto alcance levando a emissões fotoluminescentes. Por outro lado, os filmes policristalinos crescidos em safira-R e sílica amorfa levaram a uma menor emissão, com energias maiores, indicando que uma estrutura menos tensionada foi formada. No que diz respeito à morfologia, a deposição sobre safira-R promoveu uma maior homogeneidade para os filmes de BaSnO_3 , enquanto os outros filmes crescidos em LAO e sílica amorfa obtiveram uma morfologia heterogênea.

***Capítulo IV – Aplicação de filmes finos de $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$
obtidos por PLD para descoloração fotocatalítica do corante
têxtil remazol amarelo ouro - RNL***

Resumo

Fotocatalisadores à base de filmes finos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) foram preparados pelo método de deposição por ablação a laser pulsado – PLD. Os filmes foram depositados em substratos de sílica amorfa e substratos monocristalinos de $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$ (safira-R) e $\text{LaAlO}_3(100)$ (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. A fase pura das perovskitas foi obtida para todas as composições dos filmes, independentemente do tipo de substrato utilizado para deposição. Um crescimento epitaxial foi observado quando os filmes foram depositados em LAO, enquanto que filmes não-cristalinos (amorfo) foram obtidos em substratos de sílica, exceto para as composições $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{SnO}_3$ e BaSnO_3 que apresentaram um crescimento policristalino. Por outro lado, filmes com crescimento aleatório ou com orientação preferencial foram obtidos em safira-R. A microestrutura dos filmes finos foi influenciada pelo método de deposição empregado, tipo de substrato e também pela proporção de $\text{Ba}^{2+}:\text{Sr}^{2+}$ na solução sólida de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$. As características estruturais e microestruturais dos filmes finos foram investigadas e relacionadas com suas atividades fotocatalíticas frente o corante têxtil Remazol Amarelo Ouro - RNL. Os testes foram realizados em um fotoreator lab-made composto por uma lâmpada UVC, com comprimento de onda de 254 nm. O efeito da composição dos filmes finos, do método de síntese e dos substratos sobre a descoloração do corante também foram investigados. Os resultados mostraram que a descoloração das soluções foi

fortemente influenciada pela composição dos filmes e pelo tipo de crescimento. Os filmes epitaxiais apresentaram baixa eficiência fotocatalítica sendo superior para os policristalinos. Para todos os filmes finos, o aumento da quantidade de Ba^{2+} na solução sólida de $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ aumentou a eficiência fotocatalítica, tornando-se melhor quando o filme fino de $BaSnO_3$ foi utilizado nos testes catalíticos.

4.1. Introdução

Durante as últimas três décadas, o estudo de materiais perovskita tem se intensificado devido à variedade de suas propriedades físicas, e conseqüentemente, o seu potencial para uso no setor tecnológico. A investigação de suas características morfológicas, estruturais, elétricas e físico-químicas revelou muitas possibilidades de otimização e melhorias de processos elétricos, ópticos e fotocatalíticos, por meio de modificações estruturais induzidas por substituições parciais de composição, deficiências iônicas (vacâncias) ou introduções de defeitos [9, 12, 108, 141].

Dentro destas investigações, encontram-se os materiais a base de estanho e pertencentes à família das perovskitas. O BaSnO_3 , apresenta uma estrutura cúbica de grupo espacial $Pm\bar{3}m$ [23,142] enquanto o estanho de estrôncio, SrSnO_3 , um material antiferroelétrico, possui estrutura ortorrômbica de grupo espacial $Pbnm$ [8,143,144]. Estes compostos têm sido estudados com a finalidade de se obter supercondutores de altas temperaturas, condensadores de alta eficiência, baterias de íon lítio, sensores de umidade e gases, catalisadores, entre outros [7,12,15,145,146]. A solução sólida de estanho de bário e estrôncio, $(\text{Sr,Ba})\text{SnO}_3$, descrita neste capítulo como SBSO, já foi estudada por *Udawatte et. al.* [2], que relatam a sua obtenção através do processo Pechini modificado utilizando baixas temperaturas. *Daraktchiev et. al.* [10] através do método convencional de reação do estado sólido obtiveram a mesma solução e estudaram as possíveis razões da perda de mobilidade eletrônica influenciada pela transição de fase. *Ramdass et. al.* [108], sintetizaram esta solução sólida pelo método de sal fundido à baixa

temperatura com o objetivo de se obter perovskitas bem cristalinas. Em relação a filmes finos de $(\text{Sr},\text{Ba})\text{SnO}_3$, a literatura não reporta muitos estudos relativos a toda solução sólida, podemos citar apenas o trabalho elaborado por *Liu et. al.* [35], que já foi discutido no item 1.3.2.3 desta tese. Além disto, poucos trabalhos citam a aplicação de estannatos como fotocatalisadores na fotodegradação de corantes orgânicos, como já descrito no item 1.5.3.

O presente capítulo destina-se a descrever a obtenção de filmes finos da solução sólida, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$, pelo método físico PLD, a fim de avaliar a morfologia e estrutura dos materiais, bem como a influência da estrutura dos filmes diante do processo da fotocatalise heterogênea, utilizando o corante orgânico Remazol Amarelo Ouro – RNL.

4.2. Procedimento experimental

4.2.1. Preparação dos filmes finos de SBSO pelo método de Deposição por Laser Pulsado (PLD)

Para a preparação dos filmes por PLD, alvos cerâmicos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ foram preparados pelo método de reação do estado sólido [4], conforme descrito no item 2.2.

Para a obtenção dos alvos, os pós foram misturados a um ligante orgânico, 1,2-propanodiol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, Merck), de modo a promover boa adesão entre as partículas no processo de prensagem. Por fim, os discos foram sinterizados a 1100 °C durante 8 h para a composição SrSnO_3 , 1250 °C durante 6 h para as composições $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{SnO}_3$ e $\text{Sr}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{SnO}_3$, e 1350 °C

durante 4 h para a composição BaSnO_3 . As temperaturas de sinterização foram otimizadas com base na formação da fase desejada.

Mediante caracterização por difração de raios-X ficou confirmada a obtenção da estrutura perovskita para todos os alvos. As composições estequiométricas entre os reagentes foram verificadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

Para a deposição dos filmes, substratos (10 mm x 10 mm) de sílica amorfa (SiO_2), e substratos monocristalinos de safira-R ($\text{Al}_2\text{O}_3(012)$) e LAO ($\text{LaAlO}_3(100)$) foram utilizados.

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 para outro béquer contendo isopropanol P.A. e mais uma vez submetidos ao 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 cola de prata, e por fim levados à estufa a 80 °C por 4 h para fixação dos substratos 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, $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\nu = 2 \text{ Hz}$, 210 mJ/ de pulso) com uma distância alvo-substrato fixada em 55 mm, a uma temperatura do substrato de 700 °C durante 30 min. Estas condições de deposição permitiram obter filmes finos com espessura variando entre 120 e 300 nm.

Os filmes finos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ (SBSO), com $x = 0; 0,25; 0,50, 0,75$ e 1 foram nomeados como SSO, SB25SO, SB50SO, SB75SO e BSO, respectivamente.

4.2.2. Caracterizações

Os alvos foram analisados por difração de raios-X (DRX) no modo θ - 2θ , utilizando um difratômetro Bruker D8 de dois ciclos com radiação monocromática de $\text{CuK}_{\alpha 1}$, 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).

As análises de determinação estrutural dos filmes foram feitas por DRX no modo θ - 2θ , utilizando um difratômetro Bruker D8 de dois ciclos 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 ciclos, modelo Bruker D8 operando com radiação de CuK_{α} , 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.

A deposição dos filmes e as caracterizações por DRX e FE-SEM foram realizadas no laboratório do grupo “Chimie du Solide et Matériaux” do “Instituts des Sciences Chimiques de Rennes”, Universidade de Rennes 1, Rennes, França. Todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente.

4.2.3. Teste Fotocatalítico

Para preparar as soluções foi utilizada uma quantidade estequiométrica do corante remazol na forma de pó proveniente da empresa Dystar, sem qualquer purificação, e água destilada. Todos os experimentos foram realizados em um fotoreator lab-made com dimensão de 10 x 10 x 100 cm³ durante 5 h, utilizando uma lâmpada UVC com comprimento de onda de emissão máxima de 254 nm [100]. Um teste foi realizado sob as mesmas condições sem o filme fotocatalisador para medição da fotólise. Nenhum valor percentual (0,00%) correspondente ao efeito da fotólise foi observado.

Durante os testes de fotocatalise, os filmes finos foram imersos em placas de Petri contendo 15 mL de solução aquosa do corante sem agitação a 10 ppm. Todas as análises foram realizadas em três ciclos, em pH = 6,0, por 300 min, com lavagem dos filmes em H₂O destilada, após cada teste. A eficiência da descoloração fotocatalítica foi monitorada espectrofotometricamente através da medida da banda de absorbância próxima a 410 nm, que é o comprimento de onda atribuído à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo diazenodiila (-N = N -) mais os aromáticos da molécula do corante [78].

As avaliações da eficiência fotocatalítica foram feitas por medição do cálculo da percentagem (%) de descoloração utilizando a equação 16.

$$Eficiência(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

Onde, C_0 e C_f indicam a concentração do corante orgânico em $t = 0$ (10 ppm) e $t = 300$ min, respectivamente.

As análises de absorvância das soluções de remazol foram realizadas utilizando um espectrofotômetro marca SHIMADZU, modelo UV-2550, varrendo na região do ultravioleta-visível de 200 a 700 nm. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Departamento de Química / CCEN da Universidade Federal da Paraíba.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Caracterização dos filmes finos

De acordo com dados da literatura, as estruturas cristalinas do $BaSnO_3$ (ICDD 01-074-1300), e do $SrSnO_3$ (ICDD de 22-1798), são cúbica e ortorrômbica, respectivamente. Para efeito de comparação dos compostos de diferentes composições da solução sólida, $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ (SBSO), e dos parâmetros de rede, a célula cúbica do $BaSnO_3$ para análise dos filmes foi considerada, enquanto o $SrSnO_3$ foi considerado como pseudo-cúbico, sendo $a = 5,7089$ Å, $b = 5,7034$ Å e $c = 8,0648$ Å para a célula unitária ortorrômbica, enquanto $a_p = c_p = 4,034$ Å, $b_p = 4,032$ Å, $\beta_p = 90,01^\circ$ e $\langle a_p \rangle = 4,033$ Å, para a célula unitária pseudo-cúbico, identificada pelo subscrito 'p' [147].

4.3.1.1. Filmes finos de SBSO depositados em sílica

Os difratogramas de raios-X no modo θ - 2θ para os filmes finos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$, depositados em sílica amorfa estão apresentados na Figura 27 (a).

Como pode ser observado, os filmes ricos em Ba^{2+} (SB50SO, SB75SO e BSO) são cristalinos apresentando estruturas de perovskita monofásica, sem presença de fase secundária. Um deslocamento dos ângulos de Bragg para valores cada vez menores de 2θ também é observado, Figura 27 (b). Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da quantidade de Ba^{2+} no sistema, o que confirma a formação contínua da solução sólida, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$. Para os filmes de SrSnO_3 puro e o de composição $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{SnO}_3$, não foi obtido um crescimento cristalino, e sim amorfo, conforme a estrutura do substrato. O pico largo e intenso em cerca de $2\theta = 20^\circ$ é atribuído à fase amorfa do substrato de sílica. Tais diferenças de cristalinidade podem estar relacionadas aos octaedros SnO_6 presentes na rede tridimensional da perovskita de SrSnO_3 . Com a entrada do modificador Ba^{2+} inclinações e/ou distorções podem ser induzidas promovendo diferenças no comprimento das ligações Sn-O que pode levar a mudanças no grau de covalência e auxiliando no processo de cristalização.

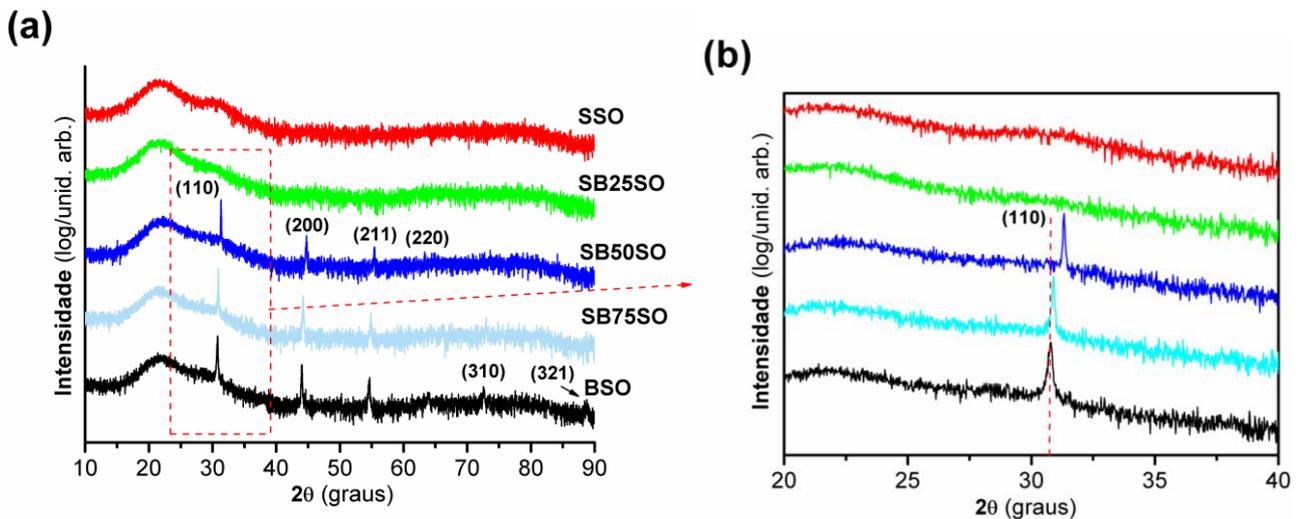


Figura 27. (a) Difratograma de raios-X dos filmes finos de SBSO depositados em sílica amorfa; **(b)** Deslocamento 2θ dos picos referente ao plano (110).

As imagens (FE-SEM) dos filmes finos SBSO depositados em sílica estão mostradas nas Figuras 28 (a-e), respectivamente. As morfologias dos filmes finos foram fortemente influenciadas pela composição da solução sólida, com espessuras variando de 230 a 300 nm. Nota-se a formação de superfícies bastante densas sem presença de trincas para todas as composições. O crescimento de grãos irregulares e alongados é mais fortemente observado para o filme de BSO, que contém maior teor de Ba^{2+} . Este fenômeno pode estar relacionado com a quantidade de sítios de nucleação formados durante o processo de deposição por PLD. Os grãos de menor tamanho e de forma arredondada são observados para as amostras menos ricas em Ba^{2+} , podendo ser associados a uma menor quantidade de núcleos criados, enquanto que grãos maiores para os filmes mais ricos em Ba^{2+} são favorecidos pela maior quantidade de sítios de nucleação que podem crescer mais facilmente. Isso ocorre porque a cristalização do $BaSnO_3$ ocorre com mais facilidade do que para o $SrSnO_3$, conforme apresentado para os resultados dos pós. Desse modo, a nucleação é facilitada sendo que mesmo quando um pequeno número

de átomos atinge o substrato um núcleo já é formado. Com isso, uma maior quantidade de núcleos é formada, levando a um maior crescimento.

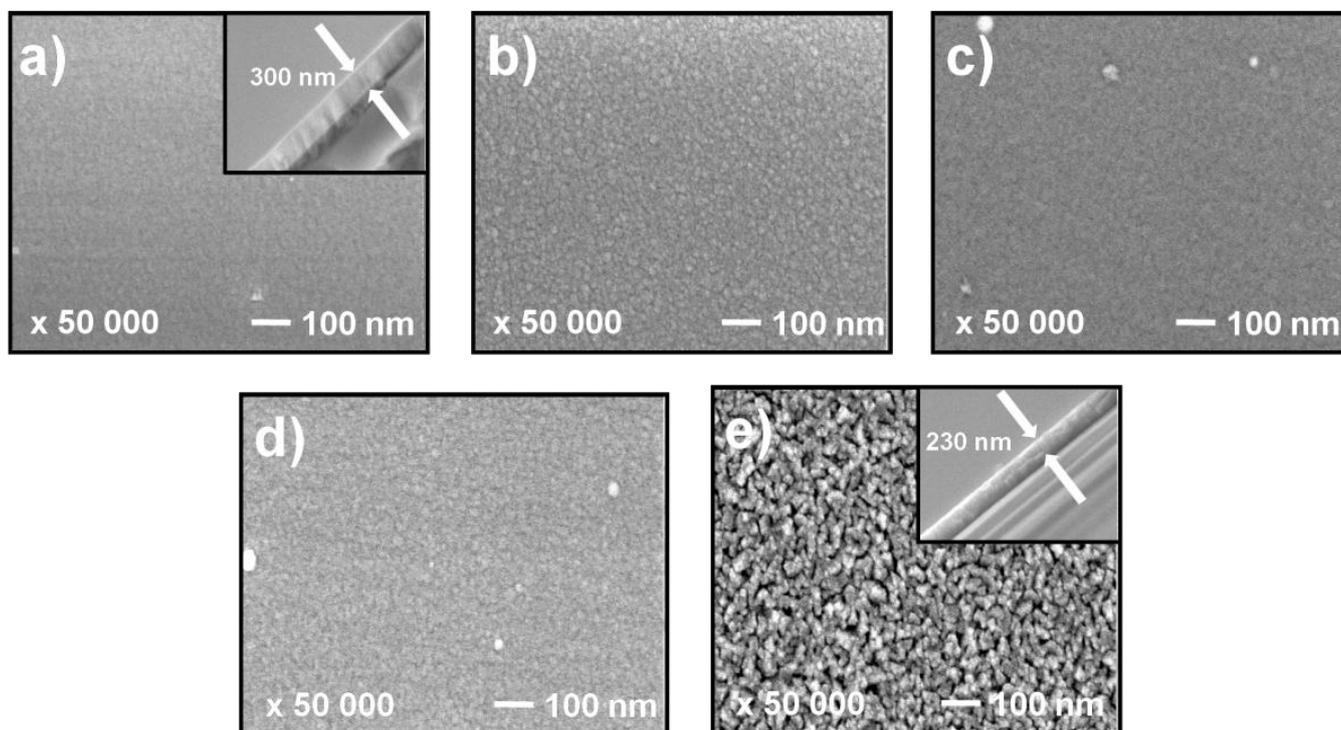


Figura 28. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SB25SO, (c) SB50SO, (d) SB75SO, (e) BSO depositados em sílica.

4.3.1.2. Filmes finos de SBSO depositados em safira-R

Os difratogramas de raios-X no modo θ - 2θ para os filmes finos de $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ depositados em safira-R estão apresentados na Figura 29 (a). Todas as composições cristalizaram na estrutura perovskita, sem presença de fase secundária. Também foi observado um deslocamento dos ângulos de Bragg para menores valores de 2θ com o aumento da quantidade de Ba^{2+} dentro da rede da solução sólida (Figura 29 b), indicando que ocorre um aumento do parâmetro de rede a_p (Tabela 5). Este comportamento é apresentado na Tabela 4, que mostra a dependência de a_p com x . O comportamento é linear, com $R^2 = 0,992$, estando de acordo com a Lei de Vegard, que estabelece que

com a substituição de íons/átomos na rede leva a uma alteração proporcional no parâmetro de rede [147,148]. Além disso, um crescimento policristalino é mais fortemente observado para os filmes mais ricos em Ba^{2+} , com aumento na orientação preferencial (h00) à medida que a quantidade de Sr^{2+} é diminuída da estrutura. O mesmo comportamento de orientação e crescimento foi observado por *Alves et. al.* [17], porém para filmes finos cristalinos de $SrSnO_3$ depositados sobre safira-R.

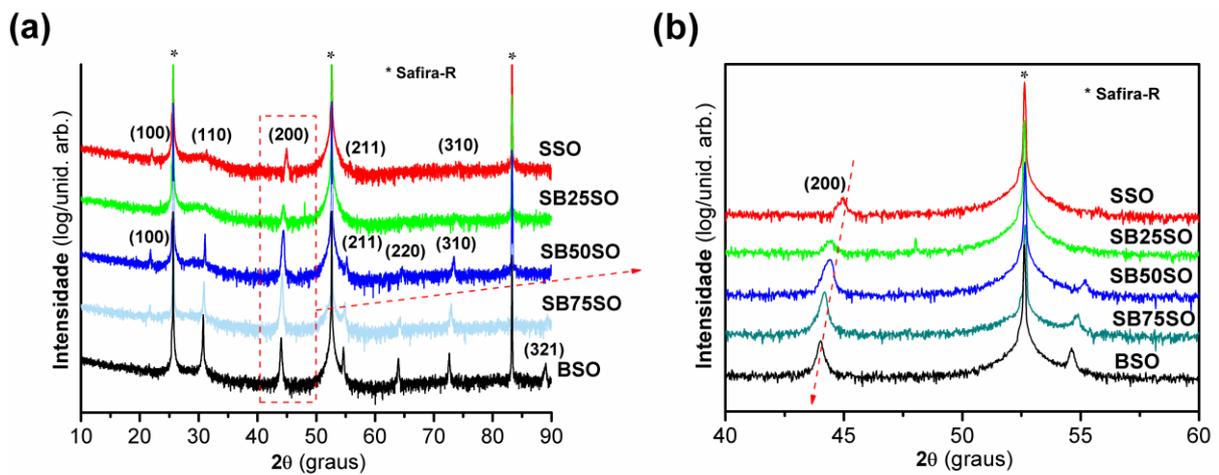


Figura 29. (a) Difratoograma de raios-X dos filmes finos de SBSO depositados em safira-R; (b) Deslocamento 2θ dos picos referente ao plano (200). Picos marcados com (*) são referentes ao substrato.

Tabela 4. Parâmetros de rede dos filmes finos depositados em safira-R.

Filmes finos	em safira-R
	PLD
SSO	4,03
SB25SO	4,05
SB50SO	4,08
SB75SO	4,10
BSO	4,12

A maior orientação do SSO pode ser explicada pelo menor mismatch, quando se considera a célula unitária ortorrômbica.

Tabela 5. Parâmetro de rede e mismatch.

Composto	Parâmetro de rede a_p (Å)	Mismatch com safira-R $[1\ 2\ \bar{1}]/[1\ 0\ 0]$
SSO	4,034	-21/-15
BSO	4,109	-20/-14
SSO	Ortorrômico a 5,707	11/20

As imagens FE-SEM dos filmes de SBSO depositados em safira-R estão mostradas nas Figuras 30 (a-e). Da mesma forma que os filmes depositados em sílica, a microestrutura dos filmes finos de SBSO depositados em safira-R também foi fortemente influenciada pela composição da solução sólida. Todas as composições apresentaram formação de superfícies bastante homogêneas e densas sem presença de trincas, constituídas de grãos irregulares e alongados apontando sobre safira-R para fora do plano. As espessuras alcançadas variaram de 200 a 220 nm dependendo da composição. A morfologia do filme BSO é bastante semelhante a do mesmo filme sobre sílica, porém, com maior densidade.

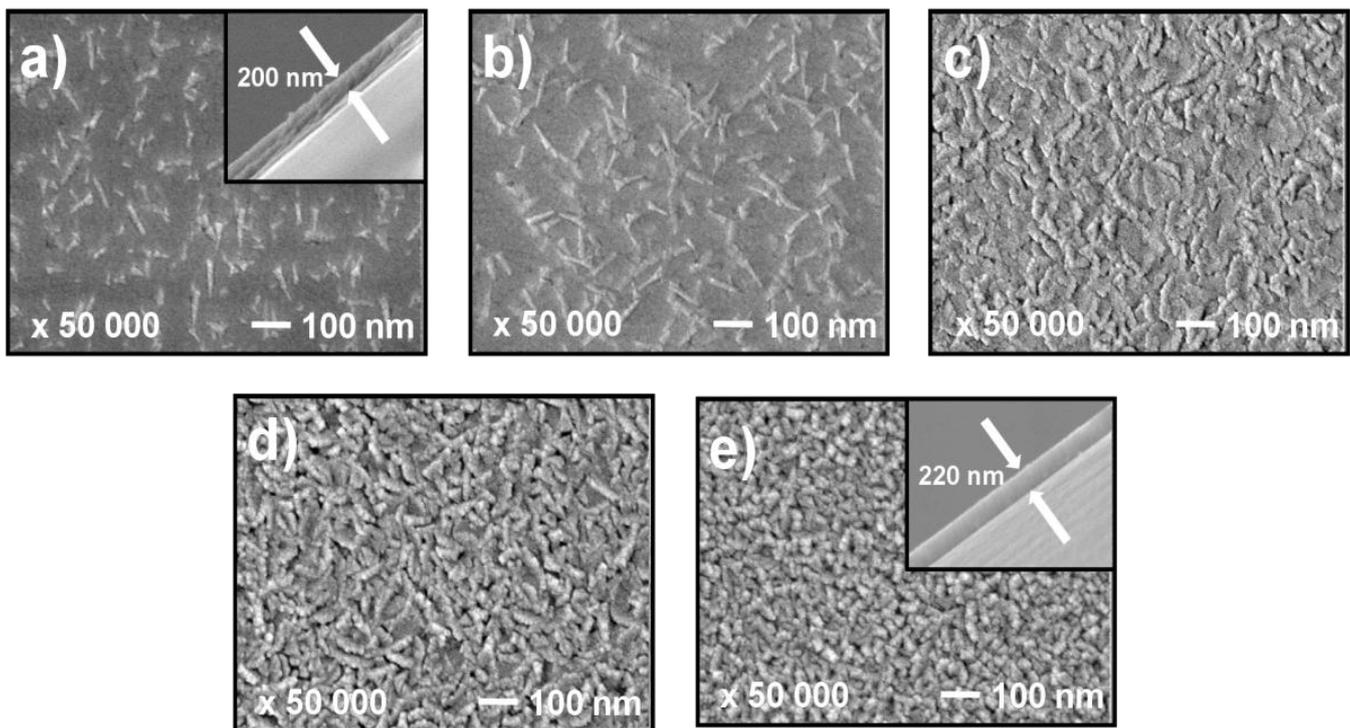


Figura 30. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SB25SO, (c) SB50SO, (d) SB75SO, (e) BSO depositados em safira-R.

4.3.1.3. Filmes finos de SBSO depositados em LAO

Os DRX para os filmes finos de SBSO em LAO(100) estão apresentados nas Figuras 31 (a-b). Todos os filmes são monofásicos com uma elevada orientação no plano (h00). Picos relacionados aos planos (110), (111), (211) e (220), com baixa intensidade, são observados para as composições SB50SO e SB75SO, sendo ausente em SSO, SB25SO e BSO. Como evidenciado para os filmes depositados em sílica para as composições SSO e SB25SO, o deslocamento dos ângulos de Bragg para menores valores de 2θ com o aumento de Ba^{2+} também é observado (Figura 31 b). Este comportamento é apresentado na Tabela 6, que mostra a dependência do parâmetro a_p com a composição, tendo uma relação linear, com $R^2 = 0,907$, obedecendo, novamente, a Lei de Vegard [147].

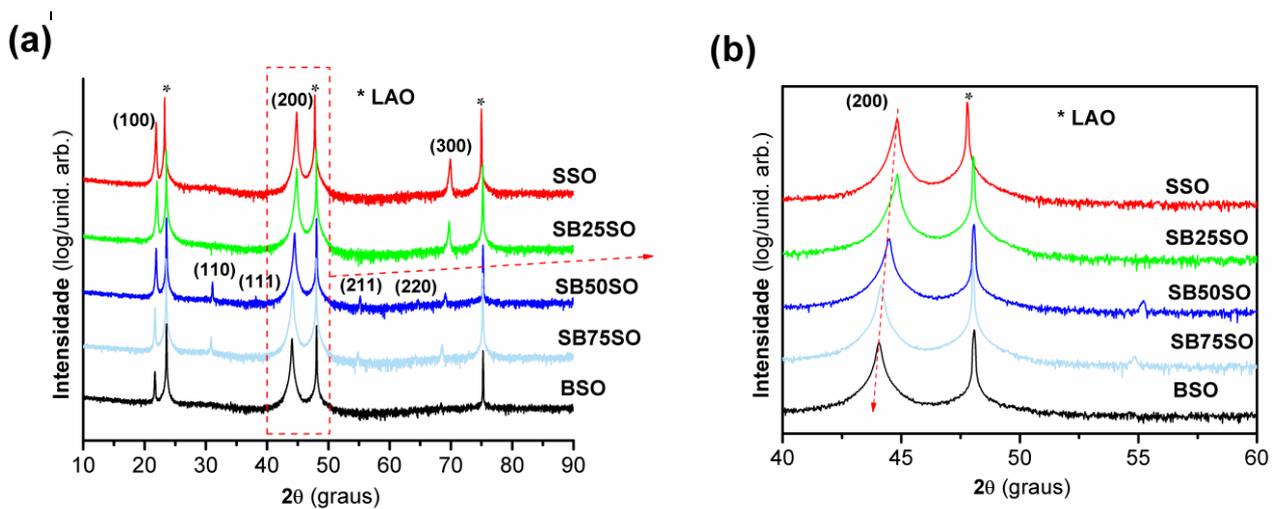


Figura 31. (a) Difratoograma de raios-X dos filmes finos de SBSO depositados em LAO; (b) Deslocamento 2θ dos picos referente ao plano (200). Picos marcados com (*) é referente ao substrato.

Tabela 6. Parâmetros de rede dos filmes finos depositados em LAO.

Filmes finos	em LAO
	PLD
SSO	4,02
SB25SO	4,04
SB50SO	4,07
SB75SO	4,10
BSO	4,12

Os ω -scans (Figuras 32 a-e) confirmaram uma alta orientação fora do plano para todas as composições de SBSO. Os valores baixos de $\Delta\omega$ apresentados por estas amostras estão relacionados a uma maior orientação fora do plano (mosaicidade mais baixa). Os valores de $\Delta\omega$ são maiores quando o teor de Ba^{2+} aumenta na composição da solução sólida (Tabela 7).

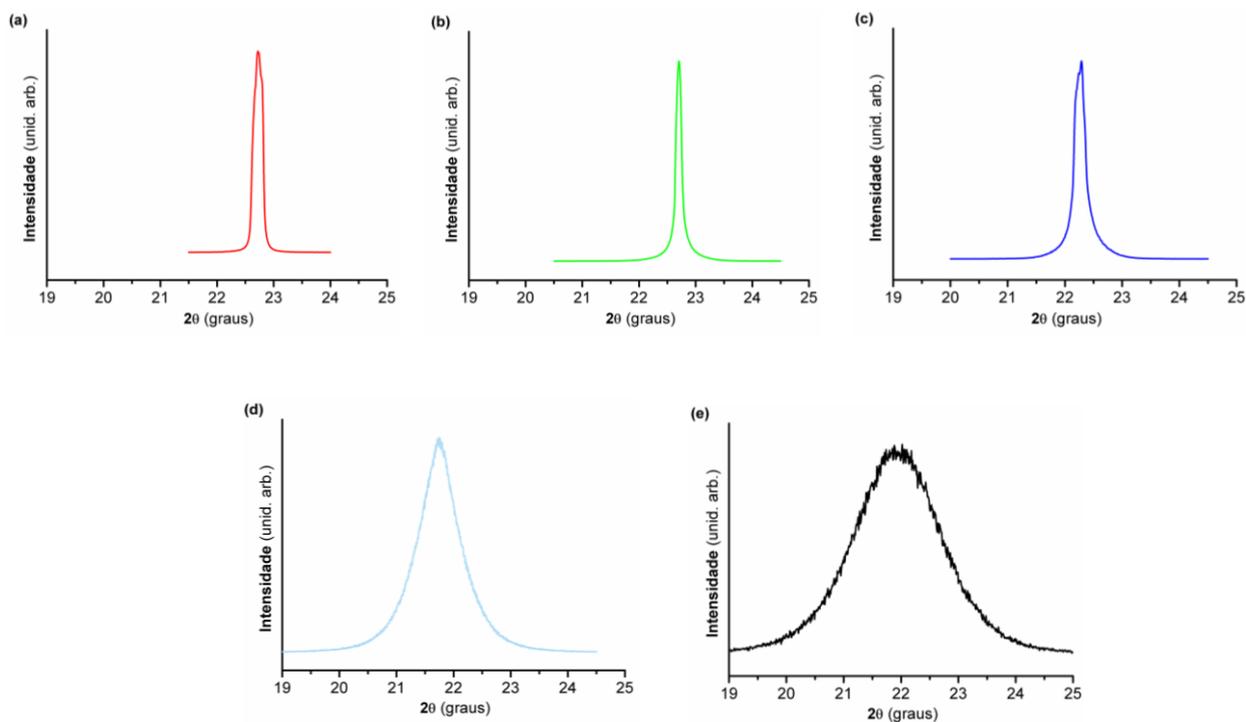


Figura 32. ω -scan do pico (200) de **(a)** SSO, **(b)** SB25SO, **(c)** SB50SO, **(d)** SB75SO e **(e)** BSO em LAO.

Este comportamento pode ser entendido pela maior dificuldade de obtenção da epitaxia, pois, o filme de BSO possui maior valor de *mismatch* ($\Delta a = 8,3\%$) comparado ao do filme de SSO depositado sobre LAO ($\Delta a = 6,4\%$). Com isso, pode haver uma maior dificuldade de acomodação da rede dos octaedros SnO_6 para adaptar-se à estrutura cristalina do substrato.

A literatura reporta que filmes finos de SrSnO_3 [17] são epitaxiais quando depositados em LAO pelo método PLD. Conforme esperado, no presente trabalho os filmes finos baseados na solução sólida SBSO também apresentam crescimento epitaxial no plano (h00), conforme demonstrado pela presença de quatro picos igualmente espaçados uns dos outros em 90° no φ -scan. Este resultado está de acordo com a estrutura cúbica da perovskita BaSnO_3 e pseudo-cúbica do SrSnO_3 (Figura 33). O mesmo comportamento de largura a

meia altura foi observado, com maiores valores de $\Delta\phi$ para composições mais ricas em Ba^{2+} .

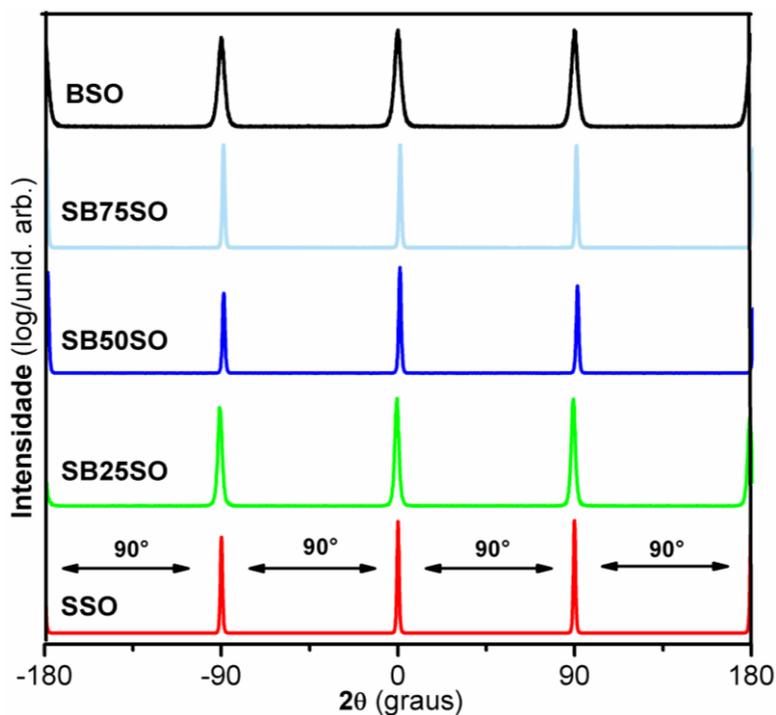


Figura 33. ϕ -scan da reflexão $\{110\}$ dos filmes de BSSO em LAO.

Tabela 7. Valores de dispersão angular fora do plano ($\Delta\omega$) e no plano ($\Delta\phi$) para os filmes finos de SBSO.

Filme Fino	$\Delta\omega$		$\Delta\phi$	
	Substrato	Filme	Substrato	Filme
SSO	0,20°	0,20°	0,18°	1,20°
SB25SO	0,11°	0,11°	0,13°	1,37°
SB50SO	0,22°	0,22°	0,16°	1,44°
SB75SO	0,17°	0,80°	0,37°	2,48°
BSO	0,029°	1,72°	0,26°	3,82°

As Figuras 34 (a-e) mostram a morfologia dos filmes finos de BSSO depositados sobre LAO. Todos os filmes são livres de trincas, porém, como observado para os filmes finos depositados em sílica amorfa e em safira-R, a morfologia também foi fortemente influenciada pelo aumento da quantidade de Ba^{2+} na solução. Novamente observa-se que a presença de Ba^{2+} na solução sólida SBSO induziu a um aumento do tamanho dos grãos. Filmes com

espessuras variando de 120 e 150 nm foram alcançados em função da composição.

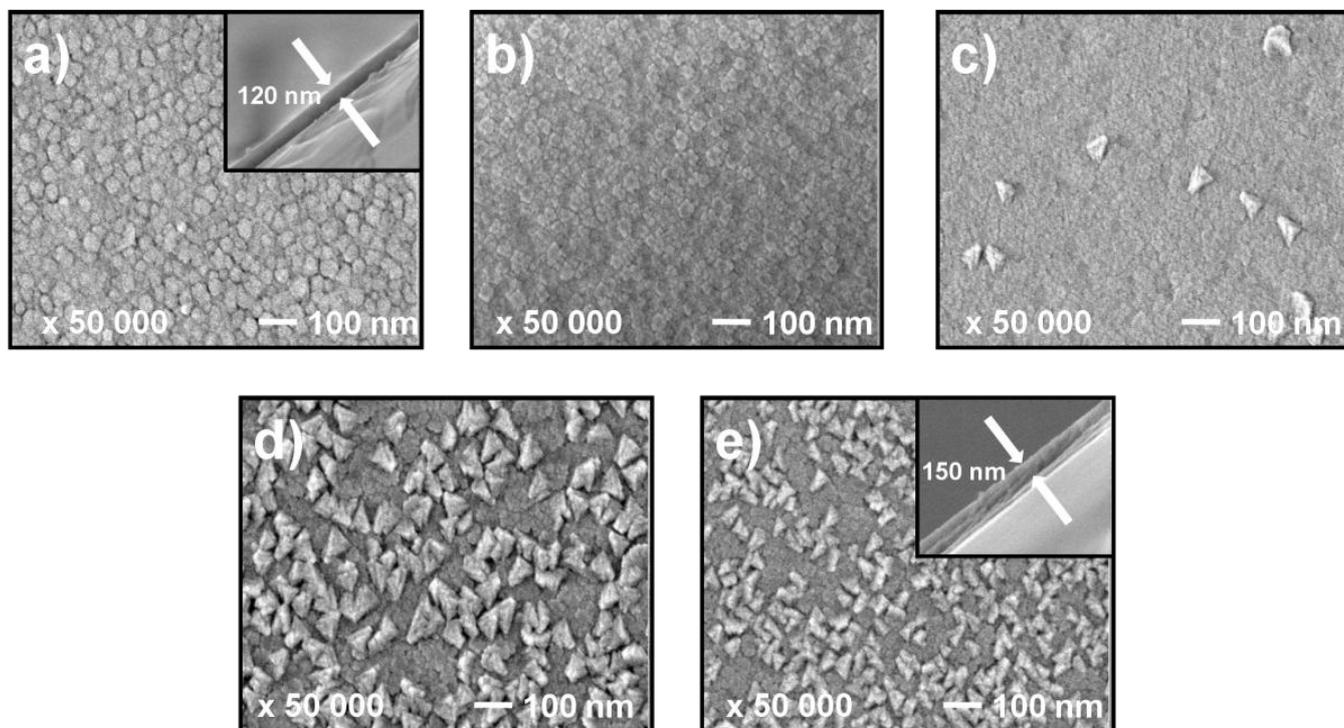


Figura 34. Imagens FE-SEM dos filmes finos de (a) SSO, (b) SB25SO, (c) SB50SO, (d) SB75SO, (e) BSO depositados em LAO.

4.3.2. Eficiência fotocatalítica dos filmes finos de SBSO depositados em sílica amorfa, safira-R e LAO

A eficiência fotocatalítica dos filmes finos de $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$ foi avaliada frente à fotodegradação do corante remazol amarelo ouro em solução (Figura 10) e quantificada a partir do espectro de absorção da solução deste corante (Figuras 35 a-c).

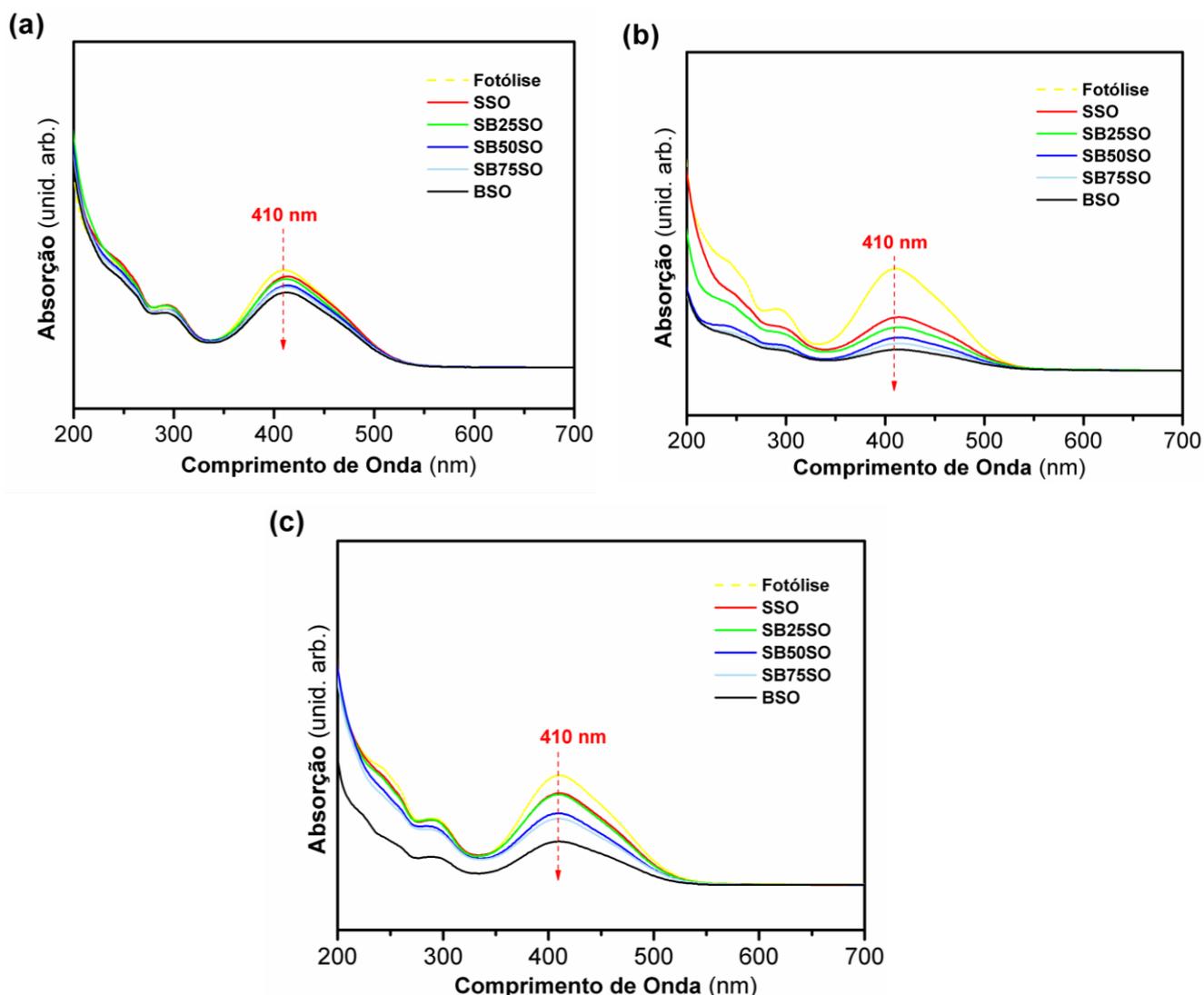


Figura 35. Espectros de absorção UV-vis da solução do corante remazol após fotocatalise por 5 h usando os filmes de SBSO depositados em substratos de **(a)** sílica amorfa; **(b)** safira-R e **(c)** LAO.

De acordo com os resultados, pode ser observado que ocorre uma diminuição gradativa da banda (410 nm) de descoloração da solução aquosa de remazol na presença dos filmes de $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$ depositados sobre sílica amorfa, safira-R e LAO. Os resultados (Figuras 36 a-c) indicam um aumento significativo da eficiência de descoloração do corante ao substituir o Sr^{2+} pelo Ba^{2+} , de forma semelhante ao observado para os pós. A eficiência fotocatalítica do $SrSnO_3$ é conhecida, sendo atribuída a presença de octaedros SnO_6 distorcidos na estrutura [7,12] que pode desempenhar um importante papel na

fotodescoloração do corante. *Junploy et. al.* [96] observaram uma boa eficiência fotocatalítica para partículas de SrSnO_3 frente à fotodegradação do corante azul de metileno. Os resultados mostraram uma porcentagem de descoloração do corante de 85 % em 320 min de exposição à luz UV. Esta eficiência também foi reportada por *Yuan et. al.* [34], que mostraram que o aumento da eletronegatividade do Sr^{2+} e a menor distância da ligação Sr-O resultante da distorção octaédrica em SrSnO_3 com relação ao BaSnO_3 facilita o transporte dos portadores de cargas, sobretudo os elétrons fotoinduzidos. Estes elétrons podem reagir com o O_2 adsorvido na superfície do óxido, reduzindo-o a um radical aniônico superóxido, $^*\text{O}^{2-}$, ou até mesmo outros radicais como o HOO^* ou $^*\text{OH}$, o que pode favorecer a oxidação e a posterior fotodescoloração do corante em água [78].

No presente caso, uma eficiência de até 55,4 % foi atingida, para filmes depositados sobre safira-R. Esse resultado é bastante interessante, especialmente ao se comparar com o resultado obtido com o material em pó, que foi apenas de 38,0 % (item 2.3.2.1). Por outro lado, a descoloração utilizando filmes de SrSnO_3 sobre sílica foi significativamente menor ao obtido nós pós por *Ganguly et. al.* [147] que obteve 75,0 % de eficiência. Esta diferença pode estar relacionada a amorficidade dos filmes obtidos no presente caso, enquanto *Ganguly* utilizou filmes policristalinos. Uma boa cristalização parece favorecer a presença de sítios ativos.

Para o filme fino de BaSnO_3 , os resultados mostram claramente a influência do tipo de crescimento do filme na eficiência fotocatalítica. Os filmes finos de BaSnO_3 apresentaram crescimento policristalino quando depositados em sílica amorfa e safira-R e epitaxial quando depositados em LAO. Percebe-se que, na

medida em que o filme de BaSnO_3 passa de policristalino para epitaxial ocorre uma diminuição da eficiência fotocatalítica, indicando que a face (h00) é pouco ativa, ou que a maior desordem, observada pelos dados de fotoluminescência (item 3.3.3) dificulta o processo catalítico.

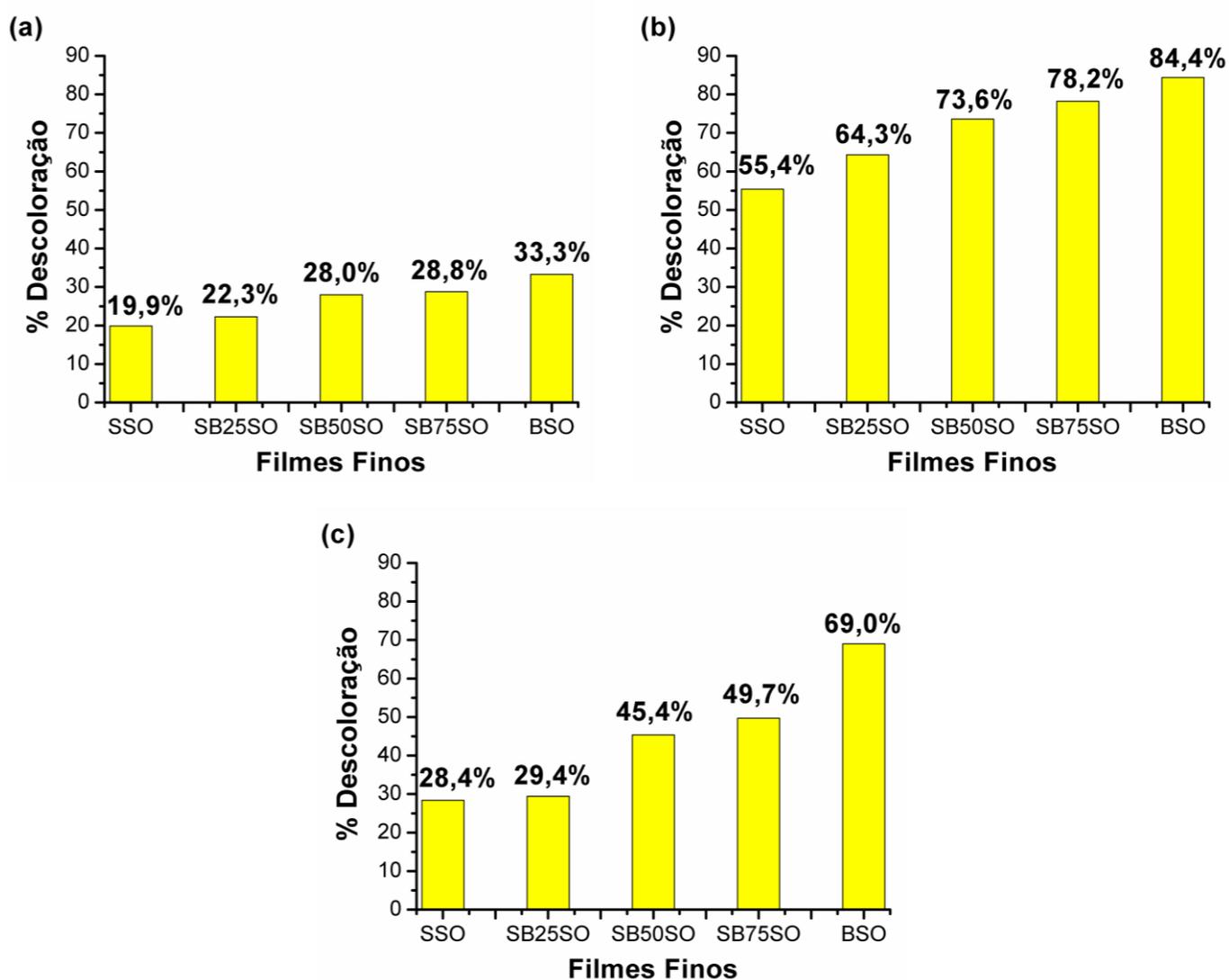


Figura 36. Eficiência fotocatalítica dos filmes de SBSO depositados em substratos de (a) sílica amorfa; (b) safira-R e (c) LAO.

A presença de mais faces na superfície do filme (Figura 37) provavelmente aumentou a probabilidade da existência de mais sítios ativos o que levou a uma maior adsorção das moléculas orgânicas do corante aumentando assim sua eficiência fotocatalítica. Para os filmes depositados em sílica, o caráter

policristalino sem orientação preferencial desfavoreceu o fenômeno da fotodescoloração. Apesar de que, filmes policristalinos com crescimento aleatório apresentam mais defeitos que filmes epitaxiais ou texturizados, o que favorece a fotodescoloração.

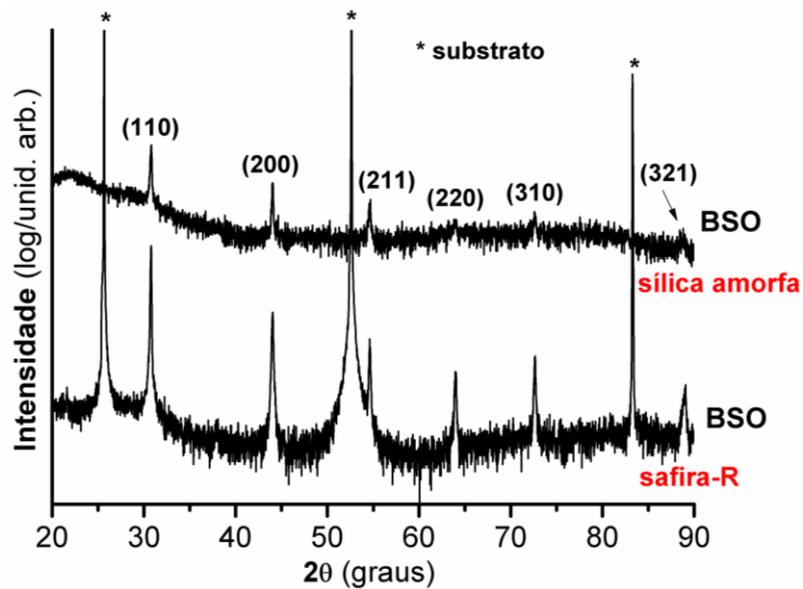


Figura 37. Difratograma de raios-X dos filmes finos de BSO depositados em substratos de sílica amorfa e safira-R. Picos marcados com (*) são referentes ao substrato.

4.4. Conclusão

Pode-se concluir que este induziu a significativas diferenças nas características estruturais e microestruturais dos filmes finos de BSSO. Por outro lado, outros parâmetros, tais como: a composição do filme e o tipo de substrato utilizado no processo de deposição também influenciaram nas características fotocatalíticas dos filmes finos. Filmes finos policristalinos de BSSO foram preparados com sucesso em sílica amorfa e em safira-R, porém, apenas com o aumento da quantidade de Ba^{2+} na solução. Para os filmes depositados em LAO uma alta epitaxia no plano (h00) para todas as composições foi observada. Estas características foram correlacionadas às propriedades fotocatalíticas dos filmes frente à fotodescoloração do corante orgânico Remazol Amarelo Ouro - RNL. O filme policristalino de $BaSnO_3$ crescido sobre safira-R apresentou alta eficiência fotocatalítica frente ao corante estudado, chegando a uma descoloração do remazol de aproximadamente 84,4 %, respectivamente. Portanto estes resultados mostram que os filmes de estrutura cúbica do $BaSnO_3$ podem se tornar promissores candidatos na frente a fotodescoloração de outros tipos de corantes têxteis.

Capítulo V – Conclusões Gerais

5. Conclusões gerais

No presente trabalho amostras na forma de pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) de estrutura perovskita foram obtidas com sucesso a baixa temperatura utilizando um único tratamento térmico pelo método de reação do estado sólido e pela primeira vez na forma de filmes finos pelo método de deposição por ablação a laser pulsado (PLD) utilizando diferentes tipos de substratos (substratos de sílica amorfa e substratos monocristalinos de safira-R e de LaAlO_3). Os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ apresentaram transições de fase quando Ba^{2+} é incorporado na estrutura, passando de uma estrutura ortorrômbica, tetragonal à cúbica. Esta mudança de estrutura levou a um comportamento diferenciado nas propriedades fotocatalíticas destes materiais. A fotoluminescência, em particular para os filmes de BaSnO_3 , ocorreu em regiões diversas devido ao tipo de crescimento. Diferentes tipos de orientação de crescimento foram observados para os filmes finos obtidos a partir dos alvos desta solução sólida, dependendo do substrato. Estas características foram correlacionadas às propriedades fotocatalíticas dos filmes frente ao corante orgânico remazol amarelo ouro - RNL. Dessa forma, novos fotocatalisadores baseados em filmes finos à base da solução sólida, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$, foram preparados com sucesso por PLD. O filme policristalino de BaSnO_3 obtido sobre safira-R apresentou a maior eficiência fotocatalítica frente ao corante testado, chegando a uma descoloração do remazol de aproximadamente 84,4 %, o que o torna um promissor candidato na fotodescoloração de outros corantes têxteis.

Capítulo VI – Sugestões para trabalhos futuros

6. Sugestões para trabalhos futuros

1. Investigar detalhadamente as propriedades fotoluminescentes das perovskitas de $(\text{Sr},\text{Ba})\text{SnO}_3$ na forma de pó;
2. Realização de cálculos mecânicos quânticos para melhor avaliação da origem da fotoluminescência apresentada pelos filmes finos de BaSnO_3 e depositados em diferentes substratos;
3. Avaliar o efeito de outros substratos na preparação de filmes finos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ e nas propriedades fotocatalíticas na descoloração do corante orgânico remazol amarelo ouro;
4. Realizar ensaios de adsorção nos filmes fotocatalíticos sem irradiação UVC procurando melhor entender os resultados obtidos de fotodescoloração;
5. Realizar testes fotocatalíticos com outros tipos de corantes orgânicos;
6. Realizar o estudo dos filmes através das análises espectroscópicas Raman e UV-vís.

Capítulo VII – Referências bibliográficas

4. Referências bibliográficas

- [1]. Udawatte, C. P.; Kakihana, M.; Yoshimura, M.; Preparation of pure perovskite-type BaSnO_3 powders by the polymerized complex method at reduced temperature; *Solid State Ionics*; **108**, (1998), 23-30;
- [2]. Udawatte, C. P.; Kakihana, M.; Yoshimura, M.; Low temperature synthesis of pure SrSnO_3 and the $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{SnO}_3$ solid solution by the polymerized complex method; *Solid State Ionics*; **128**, (2000), 217-226;
- [3]. Ban, E.; Matsuoka, Y.; Properties of second phase; *Thin Solid Films*; **306**, (1997), 147-153;
- [4]. Azad, A. M.; Hashim, M.; Baptist, S.; Badri, A.; Haq, U. UL.; Phase evolution and microstructural development in sol-gel derived MSnO_3 (M = Ca, Sr and Ba); *Journal of Materials Science*; **35**, (2000), 5475-5483;
- [5]. Alves, M. C. F.; Souza, S. C.; Lima, H. H. S.; Nascimento, M. R.; Silva, M. R. S.; Espinosa, J. W. M.; Lima, S. J. G., Longo, E.; Pizani, P. S.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G.; Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites; *Journal of Alloys and Compounds*; **476**, (2009), 507-512;
- [6]. Bohnemann, J.; Libanori, R.; Moreira, M. L.; Longo, E.; High-efficient microwave synthesis and characterization of SrSnO_3 ; *Chemical Engineering Journal*; **155** (2009) 905–909;
- [7]. Zhang, W. F.; Tang, J.; Ye, J.; Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO_3 perovskite; *Chemical Physics Letters*; **418**, (2006), 174–178;
- [8]. Mountstevens, E. H.; Atfield, J. P.; Redfern, S. A. T.; Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites; *Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**, (2003), 8315-8326;
- [9]. Kumar, A.; Choudhary, R. N. P.; Singh, B. P.; Thakur, A. K.; Effect of strontium concentration on electrical conduction properties of Sr-modified BaSnO_3 ; *Ceramics International*; **32**, (2006), 73–83;
- [10]. Daraktchiev, M.; Harrison, R. J.; Mountstevens, E. H.; Redfern, S. A. T.; Effect of transformation twins on the anelastic behavior of polycrystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ and $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SnO}_3$ perovskite in relation to the seismic

properties of Earth's mantle perovskite; *Materials Science and Engineering A*; **442**, (2006), 199–203;

[11]. Prodjosantoso, A. K.; Zhou, Q.; Kennedy, B. J.; 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), 241–245;

[12]. Zhang, W.; Tang, J.; Ye, J.; Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO_3 (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts; *Journal of Materials Research*; **22**, (2007), 1859-1871;

[13]. 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 $\text{SrSn}_{1-x}\text{TixO}_3$ precursor prepared by the polymeric precursor method; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; **114**, (2013), 565-572;

[14]. Lampe, U.; Gerblinger, J.; Meixner, H.; Nitrogen oxide sensor based on thin films of BaSnO_3 ; *Sensors and Actuators B*: **26-27**, (1995), 97-98;

[15]. Cerdà, J.; Arbiol, J.; Dezanneau, G.; Díaz, R.; Morante, J. R.; Perovskite-type BaSnO_3 powders for high temperature gas sensor applications; *Sensors and Actuators B*: **84**, (2002), 21–25;

[16]. Alves, M. C. F.; Marinho, R. M. M.; Casali, G. P.; Siu-Li, M.; Députier, S.; Guilloux-Viry, M.; Souza, A. G.; Longo, E.; Weber, I. T.; Santos, I. M. G., Bouquet, V.; Influence of the network modifier on the characteristics of MSnO_3 (M = Sr and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition; *Journal of Solid State Chemistry*; **199**, (2013), 34-41;

[17]. Alves, M.; C. F.; Boursicot, S.; Ollivier, S.; Bouquet, V.; Députier, S.; Perrin, A.; Weber, I. T.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G.; Viry, M. G.; Synthesis of SrSnO_3 thin films by pulsed laser deposition: Influence of substrate and deposition temperature; *Thin Solid Films*; **519**, (2010), 614–618;

[18]. Lee, C. W.; Kim, D. W.; Cho, I. S.; Park, S.; Shin, S. S.; Seo, S. W.; Hong, K. S.; Simple synthesis and characterization of SrSnO_3 nanoparticles with enhanced photocatalytic activity; *International journal of hydrogen energy*; **37**, (2012), 10557-10563;

[19]. Smith, A. J.; Welch, J. E.; Some mixed metal oxides of perovskite structure; *Acta Crystallographica*; **13**, (1960), 653-656;

[20]. Kay, H. F.; Bailey, P. C.; Structure and properties of CaTiO_3 ; *Acta Crystallographica*; **10**, (1957), 219;

- [21]. Mizoguchi, H.; Hang W. Eng. and Patrick M. Woodward; Probing the electronic structure of ternary perovskite and pyrochlore oxides containing Sn^{4+} or Sb^{5+} ; *Inorganic Chemistry*, **43**, (2004a), 1667-1780;
- [22]. Alves, M. C. F.; Síntese e Caracterização do Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$; Programa de Pós-graduação em Química; Universidade Federal da Paraíba; (2007); **Dissertação de Mestrado**;
- [23]. Stokes, H. T.; Kisi, E. H.; Hatch, D. M. and Howard; Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites; *Acta Crystallographica B*; **58**, (2002); 934-938;
- [24]. Marinova Y.; Hohemberger J. M.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Carda, J. B.; Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments; *Journal of the European Ceramic Society*; **23** (2003) 213–220;
- [25]. Borse, P. H.; Lee, J. S.; Theoretical band energetics of $\text{Ba}(\text{M}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ for solar photoactive applications; *Journal of Applied Physics*; **100**, (2006), 124915;
- [26]. Bouhemadou, A.; Haddadi, K.; Structural, elastic, electronic and thermal properties of the cubic perovskite-type BaSnO_3 ; *Solid State Sciences*; **12**, (2010), 630-636;
- [27]. Villegas, A. E. C.; Ordenamento Magnético e de Carga nos Compostos NdNiO_3 e EuNiO_3 ; Programa de Pós-graduação em Física; Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Rio de Janeiro; (2006); **Dissertação de Mestrado**;
- [28]. Leanza, R.; Rosseti, I.; Fabbrini, L.; Oliva, C.; Forni, L.; Perovskite catalysts for the catalytic flameless combustion of methane: Preparation by flame-hydrolysis and characterisation by TPD–TPR-MS and EPR; *Applied Catalysis B: Environmental*; **28**, (2000), 55-64;
- [29]. Kucharkzyk, B.; Tylus, W.; Effect of Pd or Ar additive on the activity and stability of monolithic LaCoO_3 perovskite for catalytic combustion of methane; *Catalysis Today*; **20**, (2004), 121-126;
- [30]. Ferri, D.; Forni, L.; *Applied Catalysis B: Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides*; *Environmental*; **16**, (1998), 119-126;
- [31]. Merino, N. A.; Barbero, B. P.; Eloy, P.; Cadús, L. E.; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: Identifications of the surface oxygen species by XPS; *Applied Surface Science*; **253**, (2006), 1489-1493;

- [32]. Torres, L. F.; Téllez, D. A. L.; Rojas, J. R.; Magnetic feature and structural properties of $\text{CaDyMn}_2\text{O}_6$ complex perovskite; *Revista Colombiana de Física*; **43**, (2011), 494-497;
- [33]. Mizoguchi, H.; Woodward, P. M.; Park, C. H.; Keszler, A. D.; Strong Near-infrared Luminescence in BaSnO_3 ; *Journal of the American Chemical Society*; **126**, (2004b), 9796-9800;
- [34]. Yuan, Y.; Lv, J.; Jiang, X.; Large impact of strontium substitution on photocatalytic water splitting activity of BaSnO_3 ; *Applied Physics Letters*; **91**, (2007), 094107;
- [35]. Liu, Q.; Li, B.; Liu, J.; Li, H.; Liu, Z.; Dai, K.; Zhu, Z.; Zhang, P.; Chen, F.; Dai, J.; Structure and band gap tuning of transparent $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{SnO}_3$ thin films epitaxially grown on MgO substrates; *A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics*; **98**, (2012), 47010;
- [36] H. M. Rosenberg; *The Solid State*; 3rd Ed.; Oxford Science Publications; New York, (1988);
- [37]. Azad, Abdul-Majeed; Shyan, L. L. W.; Yen, P. T.; Synthesis, processing and microstructural characterization of CaSnO_3 and SrSnO_3 ceramics; *Journal of Alloys and Compounds*; **282**, (1999), 109–124;
- [38]. Thangadurai, V.; Beurmann, P. S.; Weppner, W.; Mixed oxide ion and electronic conductivity in perovskite-type SrSnO_3 by Fe substitution; *Materials Science and Engineering*; **100**, (2003), 18-22;
- [39]. Dohnalová, Z.; Gorodylova, N.; Sulcová, P.; Vlcek, M.; Synthesis and characterization of terbium-doped SrSnO_3 pigments; <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.110>;
- [40]. Fogarassy, E.; Fuchs, C.; Slaoui, A.; Storquet, J. P.; SiO_2 thinfilm deposition by excimer laser ablation from SiO target in oxygen atmosphere; *Applied Physics Letters*; **57**, (1990), 664-666;
- [41]. Biunno, N.; Narayan, J.; Hofmeister, S. K.; Srivatsa, A. R.; Singh, R. K.; Low temperature processing of titanium nitride films by laser physical vapor deposition; *Applied Physics Letters*; **54**, (1989), 1519-1521;
- [42]. Balooch, M.; Tench, R. J.; Siekhaus, W. J.; Allen, M. J.; Connor, A. L.; Deposition of SiC films by pulsed excimer laser ablation; *Applied Physics Letters*; **57**, (1990), 1540-1542;

- [43]. Hansen, S. G.; Robitaille, T. E.; Formation of polymer films by pulsed laser evaporation; *Applied Physics Letters*; **52**, (1998), **81-83**;
- [44]. Krebs, H. U.; Weisheit, M.; Faupel, J.; Suske, E.; Scharf, T.; Fuhse, C.; Stormer, M.; Sturm, K.; Seibt, M.; Kijewski, H.; Nelke, D.; Panchenko, E.; Buback, M.; Pulsed laser deposition (PLD) - A versatile thin film technique; *Advances in Solid State Physics*; **43**, (2003), **505-517**;
- [45]. Boyd, I. W.; Thin films growth by pulsed laser deposition; *Ceramics International*; **22**, (1996), **429-434**;
- [46]. Zampieri, M.; Preparação dos eletrodos óxidos cerâmicos para aplicação em filmes finos do tipo $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$; Programa de Pós-graduação em Química; Universidade Federal de São Carlos; (2009); **Tese de Doutorado**;
- [47]. Happy; Mohanty, S. R.; Lee, P.; Tan, T. L.; Springham, S. V.; Patran, A.; Ramanujan, R. V.; Rawat, R. S.; Effect of deposition parameters on morphology and size of FeCo nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation deposition; *Applied Surface Science*; **252**, (2006), **2806-2816**;
- [48]. Beke, S.; A review of the growth of V_2O_5 films from 1885 to 2010; *Thin Solid Films*; **519**, (2011), **1761-1771**;
- [49]. Dijkkamp, D.; Venkatesan, T.; Wu, X. D.; Shaheen, S. A.; Jisrawi, N.; Preparation of YBaCu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material; *Applied Physics Letters*; **51**, (1987), **619-621**;
- [50]. Ohring, M; The Materials Science of Thin Films, 1^a ed. 1992 (London); Academic Press, 1992, p 40-43;
- [51]. Arnaud, L. F.; Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences; Ecole Doctorale Science de La Matière; L'Université de Rennes 1; (2013); **Thèse de Doctorat**;
- [52]. Liu, Q. Z.; Wang, H. F.; Cheng, F.; Wu, W.; Single-crystalline transparent and conductive oxide films with the perovskite structure: Sb-doped $SrSnO_3$; *Journal of Applied Physics*; **103**, (2008), **093709**;
- [53]. Liu, Q.; Dai, J.; Zhang, X.; Zhu, G.; Liu, Z.; Ding, G.; Perovskite-type transparent and conductive oxide films: Sb- and Nd-doped $SrSnO_3$; *Thin Solid Films*; **519**, (2011), **6059**;

- [54]. Liu, Q.; Dai, J.; Liu, Z. Zhang, X; Zhu, G.; Ding, G.; Electrical and optical properties of Sb-doped BaSnO₃ epitaxial films grown by pulsed laser deposition; *Journal of Physics D: Applied Physics*; **43**, (2010), **455401**;
- [55]. Liu, Q.; Li, H.; Fan, L; Epitaxial BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ thin films on transparent La_{0.07}Ba_{0.93}SnO₃ electrodes; *Journal Alloys and Compounds*; **581**, (2013), **479–483**;
- [56]. Balamurugan, K.; Kumar, E. S.; Ramachandran, B.; Venkatesh, S.; Kumar, N. H.; Rao, M. S.; R.; Santhosh, P. N.; Dielectric resonance and magnetic properties of Fe-3% doped BaSnO₃ thin films grown by pulsed laser deposition; *Journal of Applied Physics*.; **111**, (2012), **074107**;
- [57]. James, K. K.; Aravind, A.; Jayaraj, M. K.; Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped barium stannate thin films grown by PLD; *Applied Surface Science*.; **282**, (2013), **121–125**;
- [58]. Shriver, D. F.; Atinkns, P. W.; Química Inorgânica; Editora Bookman, 3ª edição., (2008);
- [59]. Morais, E. A.; Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO₂ dopados com íons terras-raras Er³⁺ e Eu³⁺; Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologias de Materiais; Universidade Estadual Paulista; (2008); **Tese de doutorado**;
- [60]. Silva, M. R. S.; Obtenção de pós e filmes finos do sistema SrTiO₃:Nd; Programa de Pós-graduação em Química; Universidade Federal da Paraíba; (2010); **Tese de doutorado**;
- [61]. Lucena, P. R.; Pontes, F. M.; Pinheiro, C. D.; Longo, E.; Pizani, P. S.; Lázaro, S.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G.; Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural; *Cerâmica*; **50**, (2004), **138-144**;
- [62]. Canham, L. T.; Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers; *Applied Physics Letters*; **57**, (1990), **1046**;
- [63]. Orhan, E.; Santos, M. A.; Maurera, M. A. M. A.; Pontes, F. M.; Souza, A. G.; Andrès, R.; Beltràn, A.; Varela, J. A.; Pizani, P. S.; Taft, C. A.; Longo, E.; Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO₄ from a joint experimental and theoretical analysis; *Journal of Solid State Chemistry*; **178** (2005a) **1284–1291**;

- [64]. Leite, E. R.; Santos, L. P. S.; Carreño, N. L. V.; Longo, E.; Paskocimas, C. A.; Photoluminescence of nanostructured PbTiO_3 processed by high-energy mechanical milling; *Applied Physics Letters*; **78**, (2001), 2148-2150;
- [65]. Leite, E. R.; Paris, E. C.; Pontes, F. M.; Paskocimas, C. A.; Longo, E.; Sensato, F.; The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate; *Journal of Materials Science*; **38**, (2003), 1175-1178;
- [66]. Leite, E. R.; Pontes, F. M.; Lee, E. J. H.; Aguiar, R.; Longo, E.; Pontes, D. S. L.; Nunes, M. S. J.; Pizani, P. S.; Jr., F. L.; Boschi, T. M.; Varela, J. A.; Paskosimas, C. A.; Pinheiro, C. D.; Taft, C. A.; An investigation of metal oxides which are photoluminescent at room temperature; *Journal of Molecular Structure (Theochem)*; **668**, (2004), 87-91;
- [67]. Orhan, E.; Pontes, F. M.; Pinheiro, C. D.; Longo, E.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Leite, E. R.; Boshi, T. M.; Beltrán, A.; Andrés, J.; 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**, (2005b), 2337-2340;
- [68]. Pizani, P. S.; Leite, E. R.; Pontes, F. M.; Paris, E. C.; Rangel, J. H.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Delega, P.; Varela, J. A.; Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites; *Applied Physics Letters*; **77**, (2000), 824-826;
- [69]. Pizani, P. S.; Basso, H. C.; Jr., F. L.; Boschi, T. M.; Pontes, F. M.; Longo, E.; Leite, E. R.; Visible photoluminescence in amorphous ABO_3 perovskites; *Applied Physics Letters*; **81**, (2002), 253;
- [70]. Longo, E.; Orhan, E.; Pontes, F. M.; Pinheiro, C. D.; Leite, E. R.; Varela, J. A.; Pizani, P. S.; Boschi, T. M.; Jr., F. L.; Beltrán, A.; Andrés, J.; Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: Photoluminescent properties and structural disorder; *Physical Review B*; **69**, (2004), 125115;
- [71]. Longo, V. M.; Figueiredo, A. T.; Lázaro, S.; Gurgel, M. F.; Costa, M. G. S.; Paiva-Santos, C. O.; Varela, J. A.; Longo, E.; Mastelaro, V. R.; Vicente, F. S.; Hernandez, C.; Franco, R. W. A.; Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO_3 : An experimental and theoretical approach; *Journal of Applied Physics*; **104**, (2008), 023511;

- [72]. Lu, Z.; Chen, L., Tang, Y.; Li, Y.; Preparation and luminescence properties of Eu^{3+} -doped MSnO_3 (M = Ca, Sr and Ba) perovskite materials; *Journal of Alloys and Compounds*; **387**, (2005), L1–L4;
- [73]. Kotan, Z.; Ayvacikly, M.; Karabulut, Y.; Garcia-Guinea, J.; Tormo, L.; Canimoglu, A.; Karali, T.; Can, N.; Solid state synthesis, characterization and optical properties of Tb doped SrSnO_3 phosphor; *Journal of Alloys and Compounds*; DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.048>
- [74]. Wang, S.; Lu, M.; Zhou, G.; Zhou, Y.; Zhang, A.; Yang, Z.; Systematic investigations into SrSnO_3 nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods; *Journal of Alloys and Compounds*; **432**, (2007), 265–268;
- [75]. Ayvacikli, M.; Canimoglu, A.; Karabulut, Y.; Kotan, Z.; Herval, L. K. S.; Godoy, M. P. F.; Galvão Gobato, Y.; Henini, M.; Can, N.; Radioluminescence and photoluminescence characterization of Eu and Tb doped barium stannate phosphor ceramics; *Journal of Alloys and Compounds*; **590**, (2014), 417–423;
- [76]. Lucilha, A. C.; Takashima, K.; Efeitos de agentes oxidantes e oxigênio dissolvido na descoloração do azo corante acid Orange 7 por fotólise e fotocatalise; *Química Nova*; **32**, (2009), 1399-1404;
- [77]. Pinheiro, H. M.; Touraud, E.; Thomas, O.; Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters; *Dyes and Pigments*; **61**, (2004), 121–139;
- [78]. Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. J.; Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis; *Química Nova*; **29**, (2006), 983-989;
- [79]. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B.; Corantes Têxteis; *Química Nova*; **23**, (2000), 71-78;
- [80]. Kunz, A.; Zamora, P. P.; Nova tendências no tratamento de efluentes têxteis; *Química Nova*; **25**, (2002), 78-82;
- [81]. Maeda, K.; Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments; *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*; **12**, (2011), 237–268;

- [82]. Serpone, N.; Emeline, A. V.; Semiconductor Photocatalysis - Past, Present, and Future Outlook; *The Journal of Physical Chemistry Letters*; **3**, (2012), 673–677;
- [83]. Cervantes, T. N. M.; Zaia, D. A. M.; Santana, H.; Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos; *Química Nova*; **9**, (2009), 2423-2428;
- [84]. Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica; *Química Nova*, **32**, (2009), 2181-2190;
- [85]. Tong, H.; Ouyang, S.; Bi, Y.; Umezawa, N.; Oshikiri, M.; Ye, J.; Nanophotocatalytic Materials: Possibilities and Challenges; *Advanced Materials*; **24**, (2012), 229-251;
- [86]. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; A fotocatalise e sua aplicação ambiental; *Química Nova*; **21**; (1998); 69-72;
- [87]. Kudo, A.; Z-scheme photocatalyst systems for water splitting under visible light irradiation; *Materials Research Society*; **36**, (2011), 32-38;
- [88]. Rauf, M. A.; Ashraf, S. S.; Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution; *Chemical Engineering Journal*; **151**, (2009), 10–18;
- [89]. Satrio, J. A. B.; Glatzer, H. J.; Doraiswamy, L. K.; Triphase catalysis: a rigorous mechanistic model for nucleophilic substitution reactions based on a modified Langmuir-Hinshelwood/Eley-Rideal approach; *Chemical Engineering Science*; **55**, (2000), 5013-5033;
- [90]. Rauf, M. A.; Salman Ashraf, S.; Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution; *Chemical Engineering Journal*; **151**, (2009), 10–18;
- [91]. Ciola, R.; Fundamentos da Catálise; 1ª Edição; Ed. Moderna; São Paulo; Editora da Universidade de São Paulo; (1981);
- [92]. Jia, A.; Lianga, X.; Sua, Z.; Zhub, T.; Liua, S.; Synthesis and the effect of calcination temperature on the physical–chemical properties and photocatalytic activities of Ni,La codoped SrTiO₃; *Journal of Hazardous Materials*; **178**, (2010), 233–242;

- [93]. Arbuj, S. S.; Hawaldar, R. R.; Varma, S.; Waghmode, S. B.; Wani, B. N.; Synthesis and Characterization of ATiO_3 (A = Ca, Sr and Ba) Perovskites and Their Photocatalytic Activity Under Solar Irradiation; *Science of Advanced Materials*; **4**, (2012), 568;
- [94]. Chang, C. H.; Shen, Y. H.; Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO_3 photocatalyst; *Materials Letters*; **60**, (2006), 129;
- [95]. Wang, W.; Bi, J.; Wu, L.; Li, Z.; Fu, X.; Hydrothermal synthesis and catalytic performances of a new photocatalyst CaSnO_3 with microcube morphology; *Scripta Materialia*; **60**, (2009), 186;
- [96]. Junploy, P.; Thongtem, S.; Thongtem, T.; Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO_3 produced by a cyclic microwave radiation; *Superlattices and Microstructures*; **57**, (2013), 1-10;
- [97]. Shi, J.; Guo, L.; ABO_3 -based photocatalysts for water splitting; Progress in Natural Science: *Materials International*; **22**, (2012), 592-615;
- [98]. Roisnel, T.; Carvajal, J. R.; Program: Fullprof, LLB-LCSIM, France, 2000;
- [99]. Wood, D. L.; Tauc, J.; Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors; *Physical Review B*; **5**, (1972), 3144-3151;
- [100]. Bouzaza, A.; Laplanche, A.; Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO_2 supports; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; **150**, (2002), 207-212;
- [101]. Glerup, M.; Knight, K. S.; Poulsen, F. W.; High temperature structural phase transitions in SrSnO_3 perovskite; *Materials Research Bulletin*; **40**, (2005), 507-520;
- [102]. Stanulis, A.; Selskis, A.; Ramanauskas, R.; Geganskiene, A.; Kareiva, A.; Low Temperature synthesis and characterization of strontium stannate-titanate ceramics; *Materials Chemistry and Physics*; **130**, (2011), 1246-1250
- [103]. Glazer, A. M.; The classification of tilted octahedra in perovskites; *Acta Crystallographica Section B*; **B28**, (1972), 3384;
- [104]. Howard, C. J.; Stokes, H.; Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites; *Acta Crystallographica Section B*; **B54**, (1998), 782-789;
- [105]. Lafuso, M. W.; Woodward, P. M.; Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS; *Acta Crystallographica Section B*; **B57**, (2001), 725-738;

- [106]. Woodward, D. I.; Reaney, I. M.; Electron diffraction of tilted perovskites; *Acta Crystallographica Section B*; **B61**, (2005), **387-399**;
- [107]. Moreira, E.; Henriques, J. M.; Azevedo, D. L.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N.; Albuquerque, E. L.; Journal of Solid State Chemistry; **187**, (2012), **186-194**;
- [108]. Ramdas, B.; Vijayaraghavan, R.; Low temperature synthesis of $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$ ($x = 0-1$) from molten alkali hydroxide flux; *Bulletin of Materials Science*; **33**, (2010), **75-78**;
- [109]. Last, J. T.; Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials*; *Physical Review*; **105**, (1957), **1740-1750**;
- [110]. Perry, C. H.; Khanna, B. N.; Infrared Studies of Perovskite Titanates; *Physical Review*; **135**, (1964), **A408-A412**;
- [111]. Karlsson, M.; Ahmed, I.; Matic, A.; Eriksson, S. G.; Short-range structure of proton-conducting $BaM_{0.10}Zr_{0.90}O_{2.95}$ ($M = Y, In, Sc$ and Ga) investigated with vibrational spectroscopy *Solid State Ionics*; **181**, (2010), **126-129**;
- [112]. Nyquist, R. and Kagel, R.; Infrared Spectra Inorganics Compounds; Academic Press, Inc. (London), (1991);
- [113]. Tarrida, M.; Larguem, H.; Madon, M.; Structural investigations of $(Ca,Sr)ZrO_3$ and $Ca(Sn,Zr)O_3$ perovskite compounds; *Physics and Chemistry of Minerals*; **36**, (2009), **403-413**;
- [114]. Moreira, E.; Henriques, J. M.; Azevedo, D. L.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N.; Albuquerque, E. L.; Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of orthorhombic $SrSnO_3$ from DFT calculations; *Journal of Solid State Chemistry*; **184**, (2011), **921-928**;
- [115]. Zheng, H.; Csete de Gyorgyfalva, G. D. C.; Quimby, R.; Bagshaw, H.; Ubic, R.; Reaney, I. R.; Yarwood, J.; Raman spectroscopy of B-site order-disorder in $CaTiO_3$ -based microwave ceramics; *Journal of the European Ceramic Society*; **23**, (2003), **2653-2659**;
- [116]. Colomban, Ph; Tran, C.; Zaafrani, O. Slodczyk, A.; Aquaoxyhydroxycarbonate second phases at the surface of Ba/Sr-based protonconducting perovskites: a source of confusion in the understanding of protonconduction; *Journal of Raman Spectroscopy*; **44**, (2013), **312-320**;

- [117]. Abello, L.; Bochu, B.; Gaskov, A.; Koudryavtseva, S.; Lucazeau, G.; Roumyantseva, M.; Structural Characterization of Nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy; *Journal of Solid State Chemistry*; **135**, (1998), 78-85;
- [118]. Lin, Chung-Cherng; Liu, Lin-Gun; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*; **58**, (1997), 977-987;
- [119]. Zhurbina, I. A.; Tsetlin, O. I.; Timoshenko, V. Yu; Optical Generation of Free Charge Carriers in Thin Films of Tin Oxide; *Semiconductors*; **45**, (2011), 236–240;
- [120]. Tenne, D. A.; Soukiassian, A.; Zhu, M. H.; Clark, A. M.; Raman study of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ films: Evidence for the existence of polar nanoregions; *Physical Review B*; **67**, (2003), 012302;
- [121]. Siny, I. G.; Katiyar, R. S.; Bhalla, A. S.; Cation Arrangement in the Complex Perovskites and Vibrational Spectra; *Journal of Raman Spectroscopy*; **29**, (1998), 385-390;
- [122]. Cerdà, J.; Arbiol, J.; Diaz, R.; Dezanneau, G.; Morante, J. R.; Synthesis of perovskite-type BaSnO₃ particles obtained by a new simple wet chemical route based on a sol-gel process; *Materials Letters*; **56**, (2002a), 131-136;
- [123]. Borse, P. H.; Joshi, U. A.; Ji, S. M.; Jang, J. S.; Lee, J. S.; Band gap tuning of lead-substituted BaSnO₃ for visible light photocatalysis; *Applied Physics Letters*; **90**, (2007), 034103;
- [124]. Chen, Di; Ye, J.; SrSnO₃ Nanostructure: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties; *Chemical Materials*; **19**, (2007), 4585-4591;
- [125]. Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A.; Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ Comparative mechanistic and kinetic investigations *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; **130**, (2000), 35–47;
- [126]. Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, Jean-Marie; Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water; *Applied Catalysis B: Environmental*; **31**, (2001), 145–157;

- [127]. Liu, Chin-Chuan; Hsieh, Yung-Hsu; Lai, Pao-Fan; Li, Chia-Hsin, Kao, Chao-Lang; Photodegradation treatment of azo dye wastewater by Uv/TiO₂; *Dyes and Pigments*; **68**, (2006), 191-195;
- [128]. Mozia, S.; Tomaszewska, M.; Morawski, W.; Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO₂ bed *Dyes and Pigments*; **75**, (2007), 60-66;
- [129]. Rauf, M. A.; Asharf, S. S.; Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution; *Chemical Engineering Journal*; **151**, (2009), 10-18;
- [130]. Tanaka, K.; Padermpole, K.; Hisanaga, T.; Photocatalytic degradation of commercial azo dyes; *Water Research*; **34**, (2000), 327-333;
- [131]. Zhan, H.; Tian, H.; Photocatalytic degradation of acid azo dyes in aqueous TiO₂ suspension; The effect of substituents; *Dyes and Pigments*; **37**, (1998), 231-239;
- [132]. Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A.; TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review; *Applied Catalysis B: Environmental*; **49**, (2004), 1-14;
- [133]. Mukaida, M.; Yasunaga, S.; Teranashi, S.; Mori, N.; Ichinose, A.; Horii, S.; Matsumoto, K.; Yoshida, S.; Kita, R.; Growth of BaSnO₃ Doped ErBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Films on MgO Substrates for High J_C applications; *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*; **3**, (2009), 3416-3419;
- [134]. Mele, P.; Matsumoto, K.; Ichinose, A.; Mukaida, M.; Yoshida, M.; Horii, S.; Kita, R.; Systematic study of BaSnO₃ doped YBa₂Cu₃O_{7-x} films; *Physica C*; **469**, (2009), 1380-1383;
- [135]. Kaabar, W.; Bott, S.; Devonshire, R.; Raman spectroscopic study of mixed carbonate materials; *Spectrochimica Acta Part A*; **78**, (2011), 136-141;
- [136]. Makhov, V. N.; Adamberg, T.; Kirm, M.; Vielhauer, S.; Stryganyuk, G.; Interplay of spin-allowed and spin-forbidden 5d-4f luminescence from rare earth ions; *Journal of Luminescence*; **128**, (2008), 725 - 727;
- [137]. Fujiwara, R.; Sano, H.; Shimizu, M.; Kuwabara, M.; Quantitative analysis of UV excitation bands for red emissions in Pr³⁺-doped CaTiO₃,

- SrTiO₃ and BaTiO₃ phosphors by peak fitting; *Journal of Luminescence*; **129**, (2009), 231–237;
- [138]. Ding, T.; Zheng, W. T.; Tian, H. W.; Zang, J. F.; Zhao, Z. D.; Yu, S. S.; Li, X. T.; Meng, F. L.; Wang, Y. M.; Kong, X. G.; Temperature-dependent photoluminescence in La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃; *Solid State Communications*; **132**, (2004), 815–819;
- [139]. Orhan, E.; Pontes, F. M.; Pinheiro, C. D.; Boshi, 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; *Journal of Solid State Chemistry*; **177**, (2004), 3879–3885.
- [140]. Longo, V. M.; Cavalcante, L. S.; Costa, M. G. S.; Moreira, M. L.; Figueiredo, A. T.; Andrés, J.; Varela, J. A.; Longo, E.; First principles calculations on the origin of violet-blue and Green light photoluminescence emission in SrZrO₃ and SrTiO₃ perovskites; *Theor. Chem. Acc.*; **124**, (2009), 385–394;
- [141]. Azad, A. K.; Eriksson, S. G.; Ivanov, S. A.; Mathieu, R.; Svedlindh, P.; Eriksen, J.; Rundlof, H.; Synthesis, structural and magnetic characterisation of the double perovskite A₂MnMoO₆ (A = Ba, Sr); *Journal of Alloys and Compounds*; **364**, (2004), 77–82;
- [142]. Smith, M. G.; Goodenough, J. B.; Manthiram, A.; Tin and Antimony Valence States in BaSn_{0.85}Sb_{0.15}O_{3-δ}; *Journal of solid state chemistry*; **98**, (1992), 181-186;
- [143]. Mountstevens, E. H.; Redfern, S. A. T.; Order-disorder octahedral tilting transitions in SrSnO₃ perovskite; *Physical Review B*; **71**, (2005), 220102R;
- [144]. Wordenweber, R.; Hollmann, E.; Ali, M.; Schubert, J.; Pickartz, G.; Lee, T. K.; Ferroelectric properties of compressively strained epitaxial SrTiO₃ films on sapphire; *Journal of the European Ceramic Society*; **27**, (2007), 2899–2902;
- [145]. Wakana, H.; Adachi, S.; Tsubone, K.; Tarutani, Y.; Kamitani, A.; Nakayama, K.; Ishimaru, Y.; Tanabe, K.; Fabrication of high-temperature superconductor single-flux-quantum circuits using a multilayer structure with a smooth surface; *Superconductor Science and Technology*; **19**, (2006), S312–S315;

[146]. Hu, X.; Tang, Y.; Xiao, T.; Jiang, J.; Jia, Z.; Li, D.; Li, B.; Luo, L.; 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), 947–952;

[147] Ganguly, P.; Shah, N.; Phadke, M.; Ramaswamy, V.; Mulla, I, S. 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;

[148] Fong, C. Y.; Weber, W.; Phillips, J. C.; Violation of Vegard's law in covalent semiconductor alloys; *Physical Review B*; **14**, (1976), 5387.

Direito autoral pessoal e institucional

As figuras originais ilustradas neste trabalho, exceto as modificadas e adaptadas, são de autoria própria de **Herbet Bezerra Sales**. Elas podem ser utilizadas apenas com a correta citação, sendo proibida, no entanto, a publicação das mesmas em periódicos e afins sem expressa autorização do autor.

Herbet Bezerra Sales; Tese: Propriedades Fotocatalíticas e Fotoluminescentes de Filmes Finos a base de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$; Programa de Pós-Graduação em Química/DQ/CCEN – Universidade Federal da Paraíba, 27 de julho de 2014.