

MODOS VIBRACIONAIS PARA CRISTAIS DE $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ PRODUZIDOS POR SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

FÁBIO CALCAGNO RIEMKE¹; CÁTIA LIANE UCKER²; EDUARDA MEDRAN RANGEL²; LUCAS DA SILVA RODRIGUES²; LEANDRO COZZA; CRISTIANE RAUBACH RATMANN³

¹Universidade Federal de Pelotas – fabio.riemke@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – catiaucker@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – eduardamrangel@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – lucasdasilva.r@icloud.com

²Universidade Federal de Pelotas – lcozza@bol.com.br

³ Universidade Federal de Pelotas – cricawr@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Os avanços em materiais semicondutores revolucionaram a microeletrônica no século XX. Desafios como: a produção em escala de energia renovável e distribuição elétrica eficiente estão entre os principais problemas a serem enfrentados no século XXI (ISHIHARA, 2000).

Assim, para a determinação das características e rendimento de materiais semicondutores, faz-se necessárias análises estruturais da rede cristalina e das ligações atômicas dos clusters da célula unitária.

Nesse sentido, análises Raman apresentam extrema acurácia na descrição dos modos vibracionais das ligações atômicas (RABUFETTI, 2008). Esses modos são evidenciados pela excitação do material por um laser com comprimento de onda conhecido em que a espectrografia formada apresentará de forma bastante acurada o comportamento dessas vibrações.

Neste trabalho serão apresentados estudos de espectroscopia Raman com comprimentos de onda de 785 nm e 1064 nm para o semicondutor $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ apresentando os modos vibracionais presentes em amostras puras e com dopagens de 0,5% 1%. Estes estudos servirão como base comparativa para espectros formados por cálculos computacionais utilizando-se DFT em futuros trabalhos.

2. METODOLOGIA

Aqueceu-se 100ml água destilada a 90°C por 10 minutos sob fluxo de nitrogênio para retirada das moléculas de dióxido de carbono (CO_2). Para a preparação da solução final a ser sintetizada foram produzidas 3 soluções intermediárias. Esta organização permitiu uma melhor dispersão das moléculas de cada reagente no solvente específico.

Dissolveu-se, portanto, 0,01 mol de cloreto de estrôncio (SrCl_2) em 30 ml de água (H_2O), 0,03 mol de hidróxido de potássio (KOH) em outros 30 ml de água e 0,01 mol (2,84 g) de isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Ti}$) em 10 ml de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). As soluções individuais foram agitadas durante 10 minutos.

Assim que prontas às soluções foram colocadas na célula reacional do micro-ondas para serem sintetizadas. Este aparelho (micro-ondas) foi regulado para uma taxa de aquecimento de 10°C/min por 30 minutos com limite de temperatura de 140°C.

Este primeiro composto formado é o titanato de estrôncio (SrTiO_3) puro, sem dopantes, que será usado como parâmetro inicial de comparação deste trabalho.

As próximas amostras foram produzidas seguindo-se os passos acima descritos, porém com a redução do percentual de isopropóxido de titânio em 0,5% e 1% e adição de cloreto de cobalto na mesma proporção.

A solução dopada com cobalto foi preparada através da mistura de cloreto de cobalto em 10ml de água também sob agitação em fluxo de nitrogênio.

Assim que terminada a síntese a solução permanece na célula reacional por 2h para que a temperatura e a pressão diminuam.

A solução então foi colocada em tubo cônico do tipo falcon para que seja centrifugada.

O objetivo desta etapa de centrifugação foi a redução do pH da solução de 13 para 6.

A Centrifugação ocorreu a 3.600 rpm por 5 minutos onde a força centrípeta aplicada condensou as partículas de pó geradas pela síntese no fundo do frasco deixando a água em camada acima bem definida. O PH da solução foi medido a cada etapa de centrifugação. Enquanto este permaneceu acima do desejado houve substituição da água do tubo falcon por água destilada e reinício do processo de centrifugação. Após a obtenção do PH 6 para a solução esta foi colocada em uma placa de petri e seca em estufa a 80°C por 24h.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises DRX demonstraram a formação de fase principal e fase secundária para todas as composições do semicondutor. A formação de carbonatos decorrentes do processo de síntese apresentou-se em menor proporção.

As análises Raman 785 e 1064 apresentaram consistência na formação dos modos vibracionais (INOUE, 1981), revelando que em ambos os comprimentos de onda foi possível encontrar-se vibrações com número de onda bastante próximos.

Ademais, todas as amostras apresentaram resultados em linha com a literatura para o composto (ZOREL, 2000).

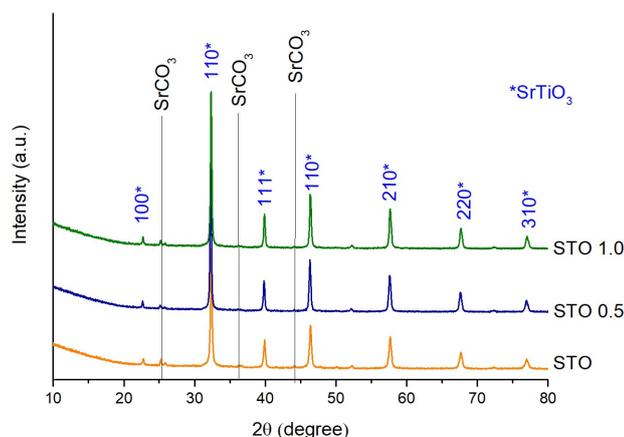


Figura 1 – Difratomia de raios x dos semicondutores

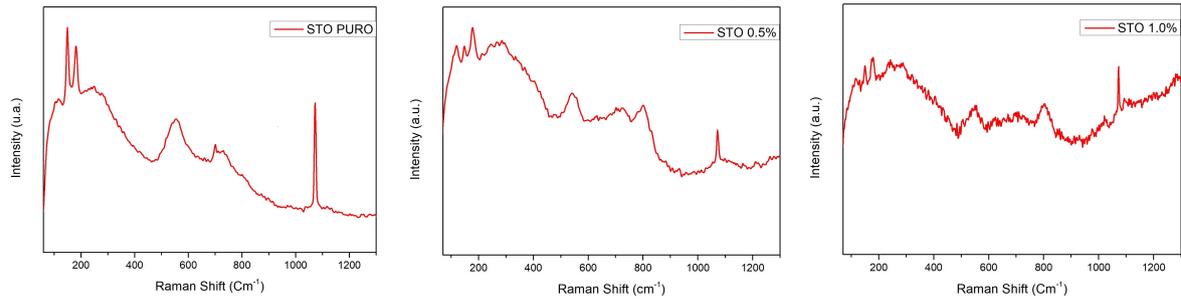


Figura 2 - Espectros Raman 785 nm

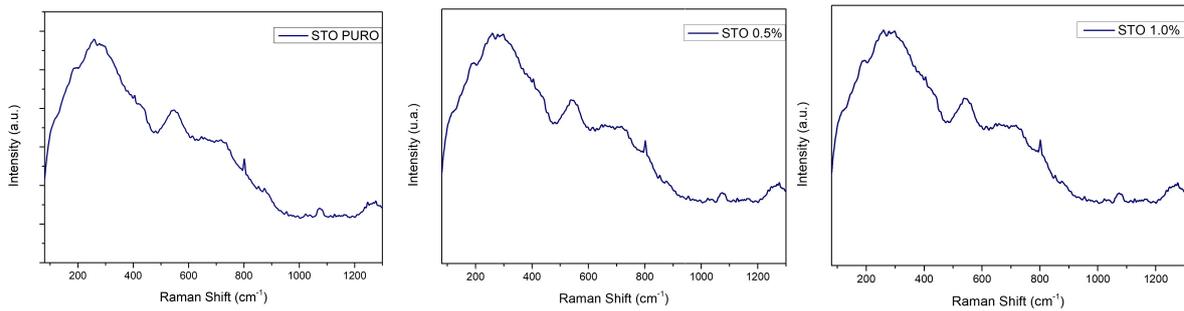


Figura 3 - Espectros Raman 1064 nm

MODOS VIBRACIONAIS 785 NM	MODOS VIBRACIONAIS 1064
119	113
181	188
258	244
319	310
413	397
547	544
651	638
735	710
804	812
877	NA IDENT
1072	1079
1277	1293

Figura 4 – Comparação dos números de onda para os modos vibracionais

4. CONCLUSÕES

As análises Raman apresentaram consistência em todas as medições, denotada pelo fato da presença de modos vibracionais análogos em diferentes comprimentos de onda. Tais modos apresentaram-se para todas as amostras do semicondutor, denotando que a presença de cobalto na rede causou pequenas diferenças no sistema, porém sem afetar o macro.

Tal técnica conseguiu descrever de forma eficiente as relações atômicas dos clusters na célula unitária.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RABUFETTI, F. HACK-SUNG, K. JAMES, A. YINGMIN, W. Synthesis-dependent first-order Raman scattering in SrTiO₃ nanocubes at room temperature. **Chemistry of Materials**. ACS Publications, V.20, N.17 5628-5635, 2008

ISHIHARA, S.. (2000). Frontiers of semiconductor technologies in the 21st century. NTT Review. 12. 40-43.

INOUE, K. NOBUTOSHI, A. Toshiyuki, S. Experimental study of the hyper-raman scattering due to Raman inactive lattice vibration in SrTiO₃. *Journal of the Physical Society of Japan* 50.4 (1981): 1291-1300.

ZOREL, H. et al. SrTiO₃ preparation through coprecipitation methods. *Materials Letters* 42.1-2 (2000): 16-20.