

## ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DO SISTEMA $\text{SrTiO}_3@\text{ZnS}$

NATAN CASERO<sup>1</sup>; CRISTIANE RAUBACH<sup>2</sup>; PEDRO JARDIM<sup>2</sup>; SERGIO CAVA<sup>2</sup>;  
EFRACIO FLORES<sup>2</sup>; MARIO MOREIRA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – natan.casero@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – cricawr@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – pedro.lovato@ufrgs.br

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – efracio01@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Nesse trabalho, nos dedicamos ao estudo no composto titanato de estrônio ( $\text{SrTiO}_3$  ou STO), pertencente ao grupo das perovskitas, que são conhecidas como estruturas ABO<sub>3</sub> como reportado por OKAMOTO; SUZUKI (2014) ,Figura 01, sendo A um cátion conhecido como modificador de rede e B normalmente um cátion metálico, designado como formador de rede, recoberto com sulfeto de zinco (ZnS), com a intenção de melhorar as propriedades ópticas do STO e(ou) do ZnS, no que se refere a absorção óptica de fótons provenientes da radiação luminosa solar a fim de obter energia fotovoltaica.

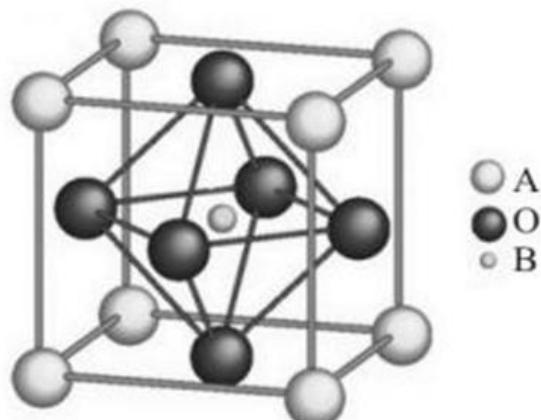


Figura 01: Estrutura Cúbica do Titanato de Estrônio

O Titanato de estrônio é um óxido tipo-perovskita paraelétrico, que recentemente tem atraído bastante atenção devido a suas excelentes propriedades dielétrica, fotoelétricas e óticas. O titanato de estrônio também pertence a classe dos semicondutores com gap tipicamente direto da ordem de 3.2 eV[2], MOREIRA (2010).

O sulfeto de zinco é um importante semicondutor com um band gap direto da ordem de 3.7 eV, EFRACIO 2015, e tem atraído o interesse de pesquisas devido a sua variedade de aplicações, tais como revestimento óptico, modulador eletro-óptico, fotocondutores, sensores ópticos, fósforos, refletor, filtro dielétrico, janelas, a tela de emissão de campo e outros materiais emissores de luz.

Materiais de estruturas perovskitas são amplamente estudados devido as suas propriedades favoráveis na aplicação tecnológica, como fotoluminescência, piezoelectricidade, ferroelectricidade, magnetoresistência dentre outras. Além

disso, as perovskitas podem ser obtidas por diversos métodos de síntese inclusive pelo método hidrotérmico assistido por microondas (HAM), como reportado por MARIO et al. 2008.

As reações hidrotérmicas vêm apontando vantagens na síntese de cerâmicas avançadas como a obtenção de fases puras sob temperatura de até 240°C, além do controle preciso sobre vários fatores envolvidos na síntese como concentrações de cátions, pH e contra íons presentes no meio reacional. Por outro lado, os tempos podem variar entre 1min e uma dezena de horas. As sínteses preparadas com o método HAM tem vantagens como redução de custos (tempo e energia) de processamento, maior cinética de cristalização, melhor qualidade de produção, formação de novos materiais e produtos, características que fazem da rota hidrotermal assistida por microondas um método promissor para obtenção de materiais nanoestruturados também reportado por MARIO et al 2008. Estas sínteses são submetidas a um aquecimento mais homogêneo o que minimiza consideravelmente o gradiente de temperatura. Com isso as partículas são nucleadas de forma igualitária e crescem uniformemente, resultando em partículas de tamanho uniforme.

## 2. METODOLOGIA

Foram realizadas sínteses do STO usando o método HAM, inicialmente foi preparada uma solução de 0,001 mols de cloreto de estrôncio em 50 mL de H<sub>2</sub>O destilada com 0,001 mols de Isopropóxido de Titânio gotejado com uma pipeta de precisão nesta solução, uma segunda solução de 0,030 mols de hidróxido de potássio foi em 50 mL de H<sub>2</sub>O, a temperatura da H<sub>2</sub>O destilada foi elevada a uma temperatura de aproximadamente 100°C logo após foi diminuído a temperatura da mesma, utilizando um fluxo de N<sub>2</sub> para evitar a formação de carbonatos de estrôncio . Após agitação e homogeneização da solução, a mesma foi transferida a célula reacional que foi levada ao microondas operando a 2,45GHz com potência máxima de 800W . O Processo HAM foi realizado a 140°C por 30 mim, a solução resultante foi lavada por centrifugação à 3500 rpms com água destilada por diversas vezes até se obter um solução neutra (pH = 7), após isso colocou-se a amostra para secar a uma temperatura aproximada de 80 graus por 24h. O procedimento experimental para a etapa de recobrimento do STO com o ZnS foi realizado de acordo com os trabalhos recentes de CRISTIANE 2011. Primeiramente foi dispersado em solução de H<sub>2</sub>O destilada 0,003 mols de STO em 50mL H<sub>2</sub>O obtido na etapa anterior. Essa solução foi ultrassonicada por 10 min, para auxiliar na homogeneização do pó no solvente. Posteriormente, separadamente, outra solução foi preparada através da dissolução de 0,006 mols de touréia em 25mL de H<sub>2</sub>O destilada e em uma terceira solução, dissolveu-se 0,003 mols de acetato de zinco em 25mL H<sub>2</sub>O destilada. Sob agitação, as 3 soluções foram misturadas e transferidas para a célula reacional a 140°C por 30min. O material resultante foi novamente lavado por centrifugação e seco em estufa por 24 h.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa deste projeto as amostras foram sintetizadas como citado na metodologia e mandado para a caracterização. Verificamos a composição, qualidade, parâmetros de rede, orientação, defeitos e tensão do STO e do STO@ZnS através da Difração de Raio X (DRX), analisando o difratograma apresentado na Figura 2, verificamos a formação da estrutura Cubica do STO, porém, também pode-se verificar a formação de carbonato de estrôncio, para

tentar eliminar este segundo, aprimoramos a técnica de síntese elevando a temperatura da H<sub>2</sub>O destilada a aproximadamente 100°C e depois diminuindo-a até aproximadamente 25°C com um fluxo de N<sub>2</sub> como citado na metodologia, o difratograma do STO@ZnS apresentado na Figura 3, mostra também que o STO usado para síntese do core-shell tem uma estrutura Cubica e neste não foi encontrado níveis relevantes de Carbonato de Estrôncio, porém o STO que foi recoberto pelo ZnS não é o mesmo apresentado na Figura 2. O STO utilizado para o recobrimento é referente ao otimizado com pré-aquecimento e fluxo de N<sub>2</sub>. Este resultado mostra eficiencia do processo na obtenção dos compostos puros. Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) podemos analisar que a forma obtida para a partícula do STO foi esférica e suas dimensões são nanométricas, Figura 4. Ainda deverão ser feitas medidas de Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) para a compreensão da estrutura de bandas eletrônicas do sólido, a Espectroscopia de espalhamento Raman, a qual fornecerá importantes informações para a complementação do estudo das mudanças estruturais no material, ela é sensível a ordem de curto alcance, aproximadamente 5 células unitárias, por último a Espectroscopia de Fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDX) é uma técnica não destrutiva que pode ser aplicada diretamente a amostras sólidas, sem exigir preparações complexas, esta técnica possui grandes vantagens como baixo custo, simplicidade, segurança, uso mínimo de reagentes e vidraçaria, gera pouco ou nenhum resíduo e dispensa etapa de decomposição de amostras.

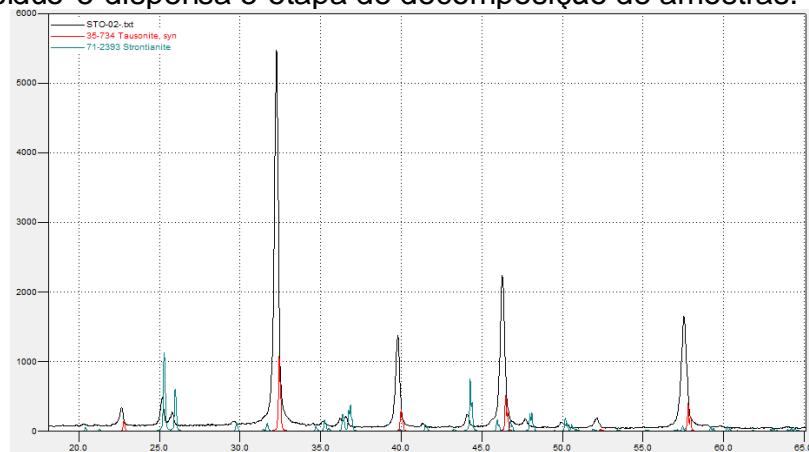


Figura 2 : Difratograma de Raio X STO

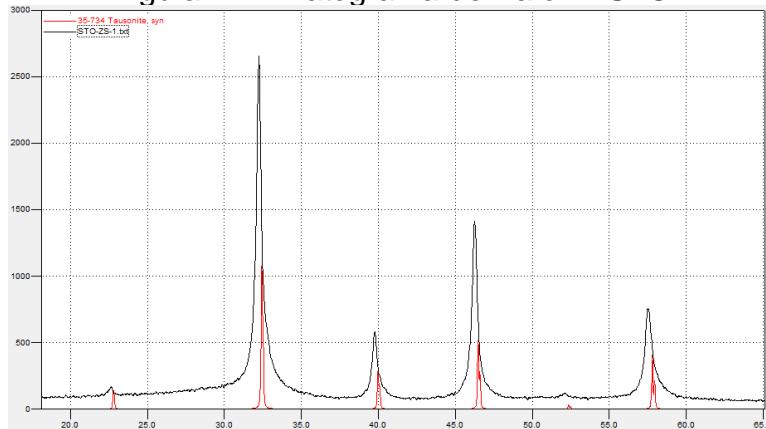


Figura 3 : Difratograma de Raio X STO@ZnS

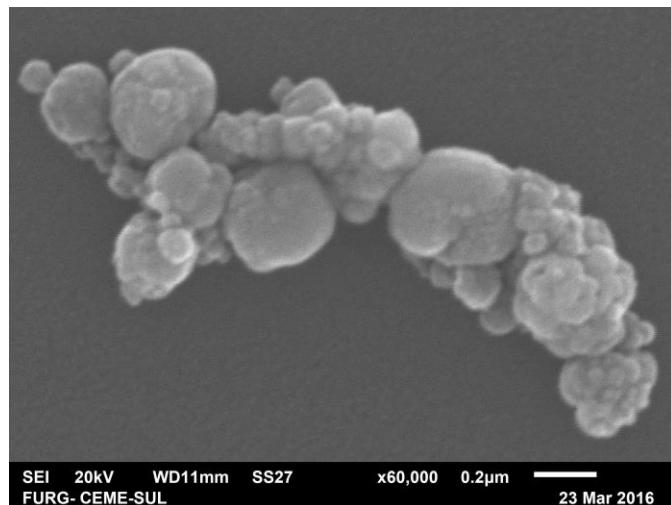


Figura 4: Microscopia Eletrônica de Varredura STO

Após as devidas caracterizações estruturais este composto tipo Core@Shell será então empregue como eletrodo de uma célula fotovoltaica do tipo DSSC modificadas onde no lugar do corante quem fara o papel de sensibilizador será o recobrimento com sulfeto de zinco. A célula será montada sobre um substrato de vidro condutor, com eletrólito de iodo e contra eletrodo de platina.

#### 4. CONCLUSÕES

Acreditamos que possamos melhor as propriedades do STO e(ou) do ZnS, ou ainda gerar um novo material. Ressalta-se a importância da familiarização com as sínteses em laboratório e estudos teóricos sobre substâncias de suma importância, visto que o histórico da síntese pode controlar propriedade finais do composto.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

OKAMOTO, Y.; SUZUKI, Y. Perovskite-type SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> porous film electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 22, n. 8, p. 728-731, 2014.

MOREIRA, M. L. **Titanatos de Alcalinos terrosos: A ordem associada à desordem**, 2010, Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade de São Paulo.

FLORES, E. M. **Estudos das propriedades estruturais e ópticas do sistema ZnO@ZnS core-shell, obtido pelo método solvotérmico assistido por microondas**, 2015, Dissertação de mestrado, Programa de pós-graduação em Física, Universidade Federal de Pelotas.

MOREIRA, M. L. et al. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles *Chemistry of Materials*. Washington, v. 20, n. 16, p. 5381-5387, 2008.

RAUBACH, C. W. et al. Interfacial photoluminescence emission properties of core/shell Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. *CrystEngComm*, v. 14, n. 2, p. 393-396, 2012.