

## ESTUDO LOCAL E GLOBAL DA ESTRUTURA CRISTALINA DO BaZrO<sub>3</sub> PURO E DOPADO COM TERRAS RARAS

RAFAEL UARTH FASSBENDER<sup>1</sup>; VERÔNICA DE CARVALHO TEIXEIRA<sup>2</sup>;  
MARIO LUCIO MOREIRA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – uarth.fisica@gmail.com*

<sup>2</sup>*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-CNPEM) – vctbell@gmail.com*

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

### 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os materiais de estrutura perovskita têm sido constantemente alvo de estudo de muitos pesquisadores, principalmente por essa classe de materiais apresentarem um alto potencial de aplicações tecnológicas [1] [2]. As propriedades apresentadas por esses materiais estão diretamente relacionadas com os seus aspectos estruturais, principalmente com sua forma cristalina e sua morfologia [1][3]. Por esse motivo, a compreensão e o aperfeiçoamento na obtenção de estruturas automontadas com forma e morfologia bem estabelecidas, se torna crucial para que se conheça as origens das propriedades físico-químicas dos compostos sintetizados.

No processamento de materiais avançados, a utilização do método Hidrotérmico Assistido por Microondas (HAM) como rota de síntese têm se mostrado eficiente comparado a métodos Hidrotermais convencionais [4]. O método HAM permite obter compostos puros e/ou acréscidos com elementos dopantes quimicamente aceitáveis com formas, morfologias e dimensões diferentes das obtidas por métodos convencionais [5]. No sistema HAM o aquecimento da solução precursora é direto e homogêneo, pois a radiação eletromagnética na faixa das microondas (~2,45Ghz) produzida pelo forno, age como uma fonte de energia térmica para o aquecimento da solução. Como o aquecimento ocorre diretamente nas moléculas de água, que se dá por mecanismos de polarização iônica e dipolar resultantes da oscilação do campo eletromagnético presentes na radiação, o gradiente de temperatura se torna praticamente nulo, gerando assim uma nucleação mais homogênea e um crescimento mais uniforme das partículas cristalinas. Desta forma, devido a altas taxas de aquecimento, a obtenção de materiais micro e/ou nanoestruturados acontece em baixas temperaturas e baixos tempos de síntese [6][7][8].

O composto BaZrO<sub>3</sub> (BZO) é um óxido da família das perovskitas que apresenta alta estabilidade físico-química com ponto de fusão da ordem de 2873 K, não possui transições de fase no intervalo de 4 a 1600 K [9]. Esse composto apresenta um vasto campo de aplicações tecnológicas, podendo ser utilizado desde substrato para crescimento de supercondutores e/ou quando dopado apresenta potencial de aplicação em sistemas como marcadores ópticos, detector de radiação ionizante, células de combustível e solares, condutor de prótons, dentre outras. A célula unitária do BZO na sua forma pura apresenta uma forma cristalina cúbica de corpo centrado (FCC) de grupo espacial *Pm-3m* passível de simulações computacionais [1], definida pela ligação de átomos de Zr coordenados por seis átomos de oxigênio, originando o “cluster” ZrO<sub>6</sub> e, também com átomos de Ba coordenado por doze átomos de oxigênio, gerando o “cluster” BaO<sub>12</sub> como ilustra a Figura 1.

Atualmente as pesquisas apontam para a necessidade de utilizar sistemas como o BZO dopado com elementos ativadores como as Terras Raras (TR), pois essa classe de elementos apresentam propriedades intrínsecas, destacando-se a luminescência ou fluorescência e também suas estabilidades espectroscópicas. Os estados trivalente especialmente do Térbio (Tb) e Ytérbio (Yb), possibilitam

uma substituição parcial nos sítios  $ZrO_6$  e  $BaO_{12}$ , garantindo a possível formação da fase cúbica do BZO dopado.

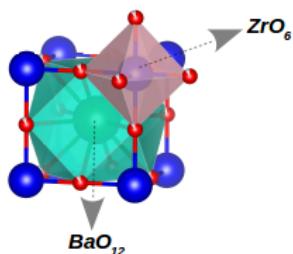


Figura 1: Célula unitária do BZO

Assim, este projeto de pesquisa tem por objetivo obter as fases BZO puro e dopado mediante ao sistema  $Ba_{1-x}Tb_xZr_{1-y}Yb_yO_3$  sendo ( $y=1\%$  e  $x=1$  a  $8\%$ ) em mol, por intermédio do método HAM. Realizar um estudo experimental detalhado das amostras a fim de obter informações estruturais para compreender os mecanismos eletrônicos a nível atômico. Posteriormente será efetuado um estudo teórico a partir de cálculos de primeiros princípios, que são um complemento poderoso às técnicas experimentais de caracterização, a fim de exclarecer as propriedades físico-químicas desses materiais através da interface experimental-teórica.

## 2. METODOLOGIA

As amostras BZO pura e dopada em mol na forma de pó, foram sintetizadas através do método HAM a  $140^\circ C$  durante 160 minutos. Para a obtenção dos compostos, utilizou-se 0,01 mol do precursor de  $Zr(ZrOCl_2 \cdot 8H_2O)$  e 0,01 mol de cloreto de bário dihidratado ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) que foram diluídos no copo reacional com 50 ml de água destilada e deionizada. Para as amostras dopadas, acrescentou-se cloretos de Tb e Yb ( $TbCl_4$  -  $YbCl_4$ ). A concentração dos dopantes foi realizada mantendo a relação de 1:1. Na sequência, foi adicionado junto a solução precursora, 50 ml solubilizados com 0,3 mols de hidróxido de potássio KOH. Antes de inserir no forno HAM, a solução foi mantida sob agitação constante à uma temperatura de  $50^\circ C$  durante 20 minutos, com fluxo contínuo de nitrogênio a fim de evitar formação de fases secundárias associadas a grupos de carbonatos. Ao término de cada síntese, o sistema foi resfriado naturalmente até atingir a temperatura ambiente. Após, seu conteúdo foi lavado diversas vezes de forma alternada, entre água destilada e álcool isopropílico até atingir um PH neutro. Na sequência, as amostras foram mantidas em uma estufa a uma temperatura de  $80^\circ C$  durante 12 horas, possibilitando obter-se os pós cerâmicos sem resíduos orgânicos e completamente secos.

Para uma análise estrutural e morfológica das amostras, adotou-se como técnicas de caracterização a Difração de Raios-X (DRX) para compreender a fase cristalina das amostras, Espectroscopia Raman para corroborar com o DRX e avaliar modos vibracionais ativos, Absorção de Raios-X para uma análise local ao redor do “cluster”  $ZrO_6$ , Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para uma análise morfológica das amostras.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os difratogramas de Raios-X das amostras de BZO pura e dopada no sistema  $Ba_{1-x}Tb_xZr_{1-y}Yb_yO_3$ . Nota-se que em todas as amostras foram identificados picos de difração correspondentes à fase cúbica da perovskita  $BaZrO_3$ . Chamando a atenção que não houve formação de fases secundárias de forma significativa para nenhuma das concentrações estudadas, apenas fases de carbonatos que já eram esperadas devido a afinidade eletrônica do Bário com o Carbono.

A Figura 3 apresenta os espectros Raman das amostras, indicando que com o aumento da concentração dos dopantes, os modos vibracionais ativos perdem intensidade. Esse efeito ocasionado pela presença dos dopantes na matriz do BZO, pode estar relacionado com um aumento de simetria cúbica do composto em função do aumento da concentração dos dopantes, ou possivelmente pode haver transições eletrônicas geradas pel a presença dos dopantes, que na matriz do BZO puro não existiam, favorecendo principalmente estados absorvedores.

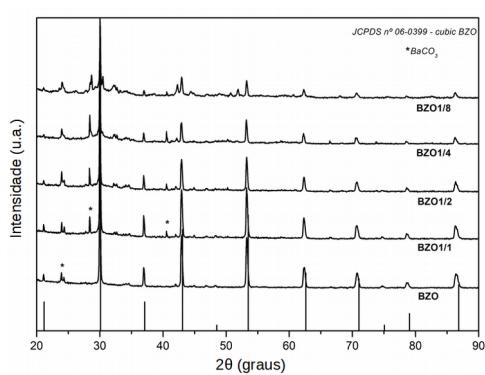


Figura 2: Espectros de DRX

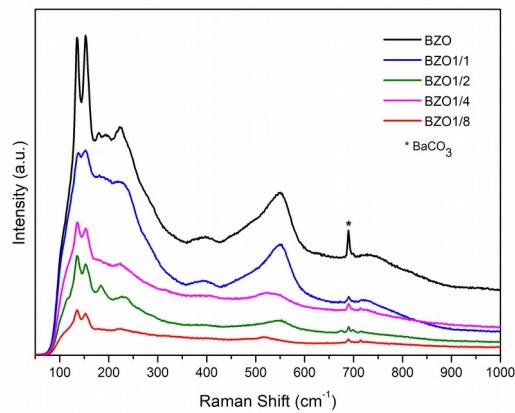


Figura 3: Espectros Raman

A Figura 4 mostra os espectros de absorção de Raios-X da borda  $L_{III} = 2223$  eV do átomo de Zr. A escolha de se analisar a borda  $L_{III}$  do Zr é porque primeiramente o Zr presente no “cluster”  $ZrO_6$  desempenha o papel de átomo formador de rede, sendo extremamente sensível as mudanças estruturais, e essa borda específica nos indica efeitos de distorções locais que ocorrem em função das ligações químicas e efeitos de campo cristalino. A borda  $L_{III}$  do Zr é composta por dois orbitais A =  $e_g$  e B =  $t_{2g}$ , se a razão entre as intensidades dessas duas absorções tenderem a um, isso indica um alto grau de cubicidade do sistema, como percebe-se na Figura 4, as absorções do orbital  $e_g$  diminuem sistematicamente com o aumento da concentração dos dopantes na matriz do BZO puro, isso indica que o composto perde simetria cúbica frente ao aumento dos dopantes, favorecendo absorções do orbital  $t_{2g}$  que são orbitais não direcionais. Isso indica fortemente que o dopante Yb está entrando no sítio do Zr.

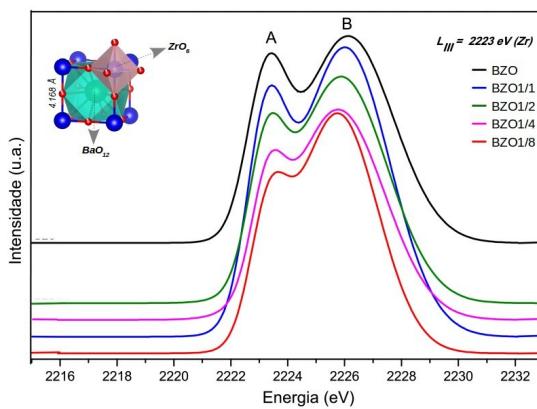


Figura 4: Espectros de Absorção de Raios-X da borda  $L_{III}$  (Zr)

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nas caracterizações experimentais apresentadas até o presente momento, podemos definir o método de síntese HAM como uma técnica promissora para a produção e processamento de materiais micro e/ou

nanoestruturados com propriedades de interesse tecnológico. O HAM se mostrou eficiente na produção do composto de sistema BaZrO<sub>3</sub> puro e codopado na fase Ba<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Yb<sub>y</sub>O<sub>3</sub> sendo ( $y=1\%$  e  $x=1$  a  $8\%$ ) em função dos precursores utilizados durante a síntese.

Comparando as técnicas experimentais utilizadas, percebe-se que globalmente o composto se mantém cristalino e cúbico, mas localmente há pequenas distorções indicadas pela Figura 4 que interferem consideravelmente nos modos Raman ativos mostrados na Figura 3. Essa relação entre as técnicas nos mostra que a perda dos modos Raman ativos pode estar acontecendo por surgir transições eletrônicas que não existiam no BZO puro.

Para se ter uma completa compreensão da origem das distorções e dos mecanismos eletrônicos das amostras, simulações computacionais “*ab-initio*” serão utilizadas. Também está sendo tratado os dados de absorção de Raios-X referente ao átomo de Ba, a fim de avaliar as condições estruturais do “cluster” BaO<sub>12</sub>, podendo assim se ter uma análise local completa de toda a célula unitária do composto puro e dopado.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - FASSBENDER, R. U.; LILGE, T. S.; CAVA, S.; ANDRÉS, J.; SILVA, L. F. da; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; MOREIRA, M. L. Fingerprints of short-range and long-range structure in BaZr<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>3</sub> solid solutions: an experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 17, p. 11341–11349, 2015.
- [2] BURSCHKA, J.; PELLET, N.; MOON, S.-J.; HUMPHRY-BAKER, R.; GAO, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 499, n. 7458, p. 316, 2013.
- [3] GOUVÉA, R. A.; FLORES, E. M.; CAVA, S. da S.; MOREIRA, M. L. A first-principles investigation on the luminescence emissions of BaZrO<sub>3</sub> obtained by microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 180, p. 73–80, 2016.
- [4] MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis of fine micro-sized BaZrO<sub>3</sub> powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method. *Crystal Growth and Design*, ACS Publications, v. 9, n. 2, p. 833–839, 2008.
- [5] PARIDA, S.; ROUT, S.; CAVALCANTE, L.; SINHA, E.; LI, M. S.; SUBRAMANIAN, V.; GUPTA, N.; GUPTA, V.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structural refinement, optical and microwave dielectric properties of BaZrO<sub>3</sub>. *Ceramics International*, Elsevier, v. 38, n. 3, p. 2129–2138, 2012.
- [6] KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992.
- [7] GAWANDE, M. B.; SHELKE, S. N.; ZBORIL, R.; VARMA, R. S. Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 47, n. 4, p. 1338–1348, 2014.
- [8] ZHU, Y.-J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014.
- [9] MACARIO, L. R.; MOREIRA, M. L.; ANDRES, J.; LONGO, E. An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of BaZrO<sub>3</sub> microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 11, p. 3612–3619, 2010.