

Estudo das propriedades estruturais/ópticas do BZFO para a aplicação em células solares

PAOLA GAY DOS SANTOS¹; MÁRIO LUCIO MOREIRA³;

¹*Universidade Federal de Pelotas – paolagaydossantos@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos ocorreu uma crescente demanda social e econômica quanto a inovações tecnológicas que visassem o uso de “energias limpas”, nesse contexto destaca-se a energia solar, devido ao fato dessa prover energia renovável de forma abundante e perene. A partir desse cenário, houve uma grande evolução nas pesquisas e no desenvolvimento de novas tecnologias na área de fotovoltaicos. Contudo, ainda há compostos pouco abordados na literatura da área, principalmente se esses apresentarem propriedades fisico-químicas já estabelecidas que são consideradas eficientes para tal aplicação; compreendido nessa categoria está o composto zirconato de bário (BZO).

O BZO é um óxido cerâmico semicondutor pertencente a classe das perovskitas. Esse óxido apresenta uma estrutura cristalina cúbica com sítios octahedrais, e é amplamente estudado devido a suas promissoras aplicações na área de eletrônica [1], apresentando também propriedades que o classificam como potencial cintilador. Essas características do composto estão associadas principalmente ao fato da sua estrutura elétrônica possuir um *band gap* de 5,3 eV [2]. Entretanto, justamente por essa propriedade tão promissora para diversas aplicações, o BZO não se mostra como um composto interessante quanto a aplicação em células fotovoltaicas – visto que sua faixa de absorção óptica não comprehende o espectro do ultravioleta e nem do visível. Devido a esse fato, existe na literatura poucas investigações que analisam as propriedades do composto para tal aplicação.

Porém, mudanças estruturais e ópticas podem ocorrer na perovskita quando íons dopantes são inseridos na matriz cristalina, visto que defeitos estruturais serão gerados, propiciando assim, a formação de estados deslocalizados no interior do “gap”.

Com fundamentação nesses conceitos, o objetivo desse trabalho é analisar mudanças na estrutura, na forma e nas propriedades ópticas do BZO após a inserção de Ferro (Fe) na matriz cristalina. Tais análises buscam compreender se após a sintetização do óxido em solução sólida com Fe, o composto apresenta propriedades interessantes para aplicação em células fotovoltaicas.

2. METODOLOGIA

O método de síntese utilizado para nucleação e crescimento das amostras de BZO com incremento de Fe foi o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM). A utilização desse tratamento decorre do fato que o HAM apresentar eficiência quanto os parâmetros de tempo e de temperatura, bem como ser amplamente utilizado no estudo de diversos sistemas pelo nosso grupo de pesquisa CCAF (Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica).

Para obtenção dos pós cerâmicos foram efetuados os seguintes procedimentos:

Inicialmente, preparou-se uma solução tendo como precursores 0,01 mol de cloreto de zircônio tetrahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 4H_2O$) e 0,01 mol de cloreto de bário dihidratado ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), sendo esses adicionados em 50 ml da água destilada.

Nos casos dos pós cerâmicos de BZFO, o cloreto de Ferro (FeCl_3) foi utilizado, a adição do dopante na matriz cristalina foi realizada respeitando a estequiometria $\text{BaZr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq X \geq 16,0\%$) de acordo com o método de 2^o para substituição do Fe. Assim, a variação da quantidade de Fe incrementada manteve a relação molar Ba : (Zr+Fe) igual a 1:1. Após a obtenção da solução precursora, foi acrescentado a essa o mineralizador Hidróxido de Potássio (KOH), que anteriormente foi dissolvido em 50 ml de água.

Posteriormente, a solução obtida após a ocorrência dos processos citados acima, foi submetida a agitação magnética a temperatura de 50°C durante 10 minutos. Durante esse período a mesma ficou sob fluxo constante de N₂ para que a formação fases secundárias associadas a grupos de carbonatos fossem minimizadas.

Em seguida, a solução foi disposta em um copo reacional que foi inserido dentro da célula reacional, a qual foi acoplada ao forno HAM e submetida a radiação de micro-ondas; os parâmetros utilizados nesse processo foram à temperatura de 140°C, taxa de aquecimento de 140°C por minuto e tempo de patamar de 40 minutos.

Após esse processo as amostras foram submetidas a diversos ciclos de lavagem e centrifugação em água destilada, afim de se obter o pH próximo a 7. Subsequentemente, essas foram secas a uma temperatura de 80°C durante 12 horas, possibilitando assim, a obtenção de pós secos e sem resíduos orgânicos. Por fim, caracterizações para investigar a forma, a estrutura e as propriedades ópticas dos compostos foram realizadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para análise estrutural dos compostos foram utilizadas a Difração de Raio X (DRX) e a Espectroscopia Ramam. A primeira é uma caracterização de longo alcance que resulta em informações da fase e cristalinidade do composto; os resultados obtidos para as amostras de BZFO utilizando essa técnica estão dispostos na figura 1 abaixo.

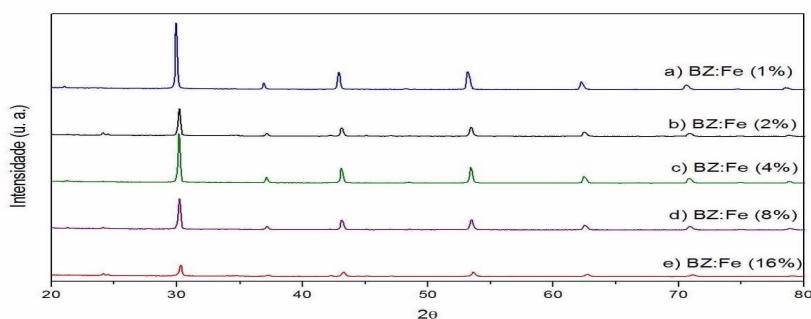


Fig 1: DRX do BZFO para diferentes concentrações de Fe.

A partir dos resultados apresentados na figura 1 constatou-se que a fase cristalina obtida nas amostras de BZFO com diferentes concentrações de Fe correspondem a estrutura octahedral associada ao composto do zirconato de bário. Entretanto, observou-se uma perda na cristalinidade por meio do incremento de Fe, estando esse fato conexo com a redução na intensidade de difração para maiores contrações do dopante. Também é possível observar que com o aumento do incremento de Fe na matriz cristalina ocorre o deslocamento do pico de difração mais intenso para altos ângulos, acredita-se esse fenômeno existe em decorrência da compressão da cela unitária, efeito esse que esta

correlacionado com o fato do volume atômico ocupado pelo ferro ser menor que o do zircônio.

A segunda caracterização empregada para análise estrutural dos pós cerâmicos é a Espectropia Ramam, sendo essa - nesse caso - utilizada para corroborar com os dados utilizados no DRX e apresentar características locais dos sistemas. Os resultados obtidos através dessa técnica foram investigados com base na literatura [3] e podem ser visto nas figuras 2(a) e 2(b), que são referentes as amostras de BZO:1%Fe e BZO:16%Fe, respectivamente.

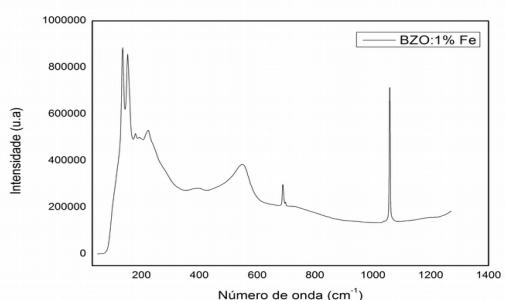


Fig 2(a): Ramam BZO: 1%Fe

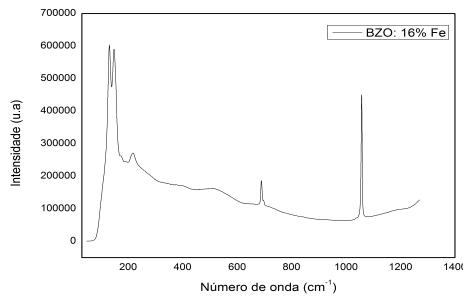


Fig 2(b): Ramam BZO: 16%Fe

Com o estudo realizado a partir do Ramam, comprehende-se que o pico presente em ambas amostras que abrange a região de 152 à 191 (cm^{-1}) está associado a modos vibracionais do Ba-O. Entretanto, o pico próximo a 549 (cm^{-1}) presente na amostra de BZO:1%Fe não é detectado na amostra com maior concentração de Fe; esse resultado é condicente com o esperado, visto que o modo Ramam ativo no sistema para esse número de onda está relacionado com a interação Zr-O. Devido a isso, é possível constatar que os íons de Ferro foram inseridos com êxito no lugar do Zr na matriz cristalina do BZO. Quanto ao pico compreendido entre a região de 1000 à 1200 (cm^{-1}), que também encontra-se em ambos os compostos, está relacionado a fases secundárias do sistema, precisamente com a presença de carbonato de bário nesse.

Visando uma análise da forma dos pós cerâmicos foi realizada a Microscopia eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados utilizados para morfologia das amostras podem ser observados na 3 (a) e (b). A Figura 3(a) apresenta o zirconato de bário puro, enquanto a figura 3(b) apresenta esse composto em solução sólida com 16% Fe.

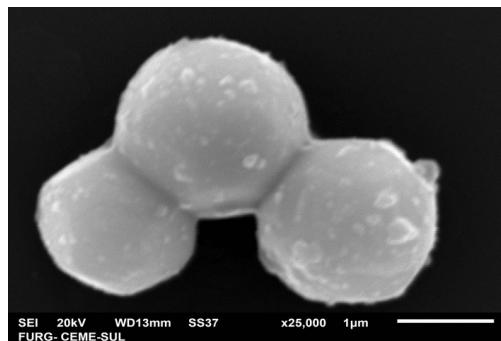


Fig 3(a): MEV BZO

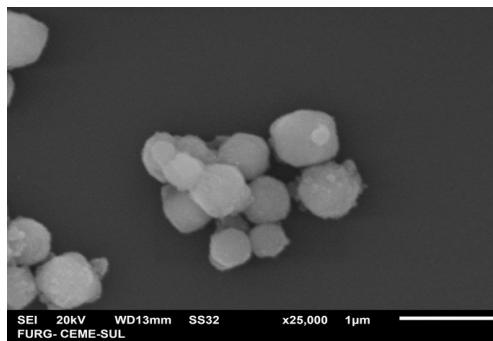


Fig 3(b): MEV BZO:16%Fe

Com o MEV pode-se constatar que o tamanho das partículas apresenta forte redução em suas dimensões a medida que a concentração de ferro aumenta. Isso pode ser relacionado a compressão da cela unitária do composto

BZFO como indicado pelo DRX, como também deve estar relacionado ao fato do Fe ser um elemento densificador. Contudo, é notório que a forma das partículas não é alterada com o incremento do dopante. Por fim, para análise das propriedades ópticas das perovskitas foi realizado a Espectroscopia de Absorção de Luz UV-Visível, sendo essa caracterização fundamental para a aplicação em células fotovoltaicas, visto que a técnica abrange comprimento de onda na região do visível e do ultravioleta.

Os resultados obtidos para as amostras de BZO com 1% e 16% de incremento de Fe estão presentes nas figuras 4 (a) e (b), respectivamente.

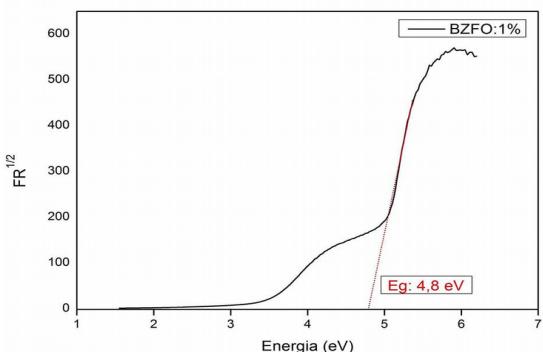


Fig 4(a): UV do BZO: 1%Fe

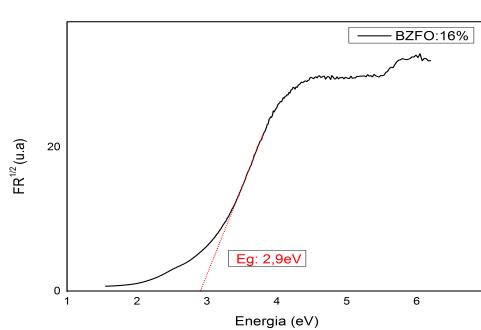


Fig 4(b): UV do BZO: 16%Fe

A partir dos resultados obtidos é possível observar um decrescimento expressivo no *band gap* do composto com a adição de íons de Fe na estrutura. Especificamente, a amostra de BZFO:16% teve uma diminuição do *band gap* significativa, passando configurar uma energia compreendida na faixa do visível. Tais decréscimos nos valores do *band gap* dos pós estão associados com defeitos cristalinos que decorrem dos parâmetros utilizados na cristalização do composto, como por exemplo, a inserção de íons de ferro.

4. CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos através caracterizações realizadas é possível constatar que as amostras de BZFO foram obtidas através do HAM. Além disso, com o presente trabalho observou-se que o BZO, que é um composto considerado não adequado para aplicação em células fotovoltaicas (principalmente devido ao seu alto valor de *band gap* (5,3 eV), apresenta resultados promissores quando sintetizado em solução sólida Fe. Os resultados evidenciam que as propriedades ópticas do composto são alteradas com o incremento de Fe, como é o caso do BZFO:16%, que apresentou um *band gap* de (2.9 eV), tornando-se um composto com potencial para aplicações em células solares.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PARIDA, S. et al. Structural refinement, optical and microwave dielectric properties of BaZrO₃. *Ceramics International*, v. 38, n. 3, p. 2129-2138, 2012.
- [2] MOREIRA, M. L., et al. "On the reversed crystal growth of BaZrO₃ decaoctahedron: shape evolution and mechanism." *CrystEngComm* 13.19 (2011): 5818-5824.
- [3] FASSBENDER, R. U. et al. Fingerprints of short-range and long-range structure in BaZr_(1-x)Hf_xO₃ solid solutions: an experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 17, p. 11341-11349, 2015.