

ESTUDO DA FORMAÇÃO DO CLUSTER ZrO_6 NA MATRIX DO COMPOSTO PURO $BaZrO_3$ E DOPADO COM TERRAS RARAS

RAFAEL UARTH FASSBENDER¹; VERÔNICA DE CARVALHO TEIXEIRA²;
MARIO LUCIO MOREIRA³

¹*Universidade Federal de Pelotas – uarth.fisica@gmail.com*

²*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – vctbell@gmail.com*

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

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a investigação das propriedades de materiais de estruturas cristalinas têm sido constantemente alvo de muitos pesquisadores, principalmente materiais do tipo perovskita por 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].

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], principalmente por permitir a obtenção de compostos com formas, morfologias e dimensões diferentes das obtidas por outros métodos[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 do composto $BaZrO_3$ (BZO) micro e/ou nanoestruturados acontece em baixas temperaturas e baixos tempos de síntese [6][7][8].

O 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 óticos, 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 $Pm-3m$, definida pela ligação de átomos de Zr coordenados por seis átomos de oxigênio, originando o “cluster” ZrO_6 e, também com átomos de Ba coordenado por doze átomos de oxigênio, gerando o “cluster” BaO_{12} 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 lementos 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.

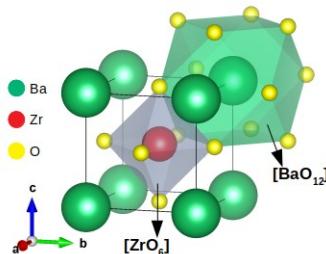


Figura 1: Célula unitária do BZO

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 , com formação de fases secundárias para altas concentrações de dopantes e 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 na matrix do BZO, os modos vibracionais ativos perdem intensidade. Esse efeito sugere estar ocorrendo um aumento de simetria cúbica do composto em função com o aumento da concentração dos dopantes. Ou possivelmente pode haver transições eletrônicas geradas pel presençā dos dopantes, que na matriz do BZO puro não existiam, favorecendo principalmente estados absorvedores.

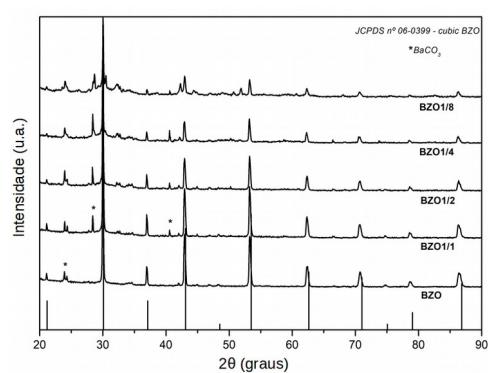


Figura 2: Espectros de DRX

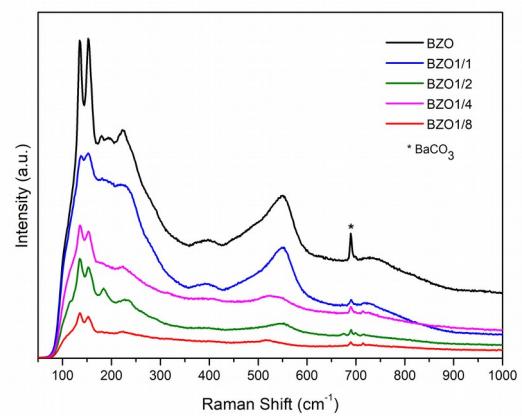


Figura 3: Espectros Raman

A Figura 4 mostra os espectros de absorção de Raios-X da borda $L_{\text{III}} = 2223$ 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.

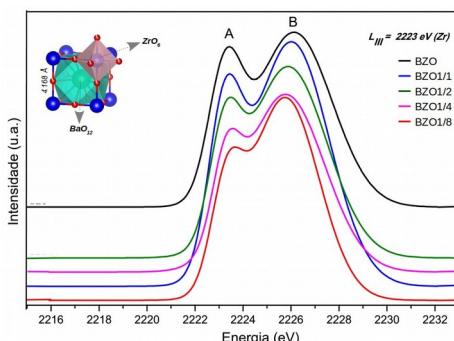


Figura 4: Espectros de Absorção de Raios-X da borda L_{III} (Zr)

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 $BaZrO_3$ puro e codopado na fase $Ba_{1-x}Tb_xZr_{1-y}Yb_yO_3$ 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.

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 $BaZr_{1-x}Hf_xO_3$ 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.; NAZEEERUDDIN, 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 $BaZrO_3$ 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 $BaZrO_3$ 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 $BaZrO_3$. *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 $BaZrO_3$ microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 11, p. 3612–3619, 2010.