

## CRESCIMENTO DE CRISTAIS NANO E MESO ESTRUTURADOS DE BaHfZrO<sub>3</sub> VIA MICRO-ONDAS

Rafael Uarth Fassbender<sup>1</sup>; Tatiane Lilge<sup>2</sup>; Mário Lúcio Moreira<sup>3</sup>

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

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

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

### 1. INTRODUÇÃO

O Zirconato de bário (BaZrO<sub>3</sub>), é um óxido cerâmico que pertence ao grupo funcional das peroverkitas (ABO<sub>3</sub>), sendo o Bário (Ba) um cátion conhecido como modificador de rede e o Zircônio (Zr) um cátion conhecido como formador de rede. Este composto, quando dopado com Háfinio (Hf) em solução sólida, pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, potencializa suas propriedades luminescentes. A escolha do Háfinio (Hf) como um dopante, esta no motivo de sua semelhança química com o Zircônio (Zr), podendo assim também se comportar como um formador de rede. Outro bom motivo pela escolha, é que o Háfinio apresenta características luminescentes intrínsecas, o que acaba influenciando as propriedades luminescentes do Zirconato de Bário.

Em geral, materiais luminescentes absorvem radiação ionizante, convertendo-a em luz visível. Normalmente estes compostos possuem uma alta densidade e uma alta massa atômica de acordo com GREZER, et al. (2010), facilitando assim a absorção da radiação ionizante. O interesse nesses materiais esta no cerne da tecnologia moderna, podendo assim ter possíveis aplicações na área da ótica e eletrônica, tornando-se um produto comercial, assim reportado por MOREIRA et al. (2009).

Este trabalho tem como objetivo preparar filmes finos, utilizando o pó de Zirconato de Bário dopado com Háfinio, crescido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM), que é um novo caminho para a preparação de filmes finos. Neste caso poderão ser obtidos filmes finos auto-montado de nano e meso cristais, que apresentam propriedades física obtidas exclusivamente por este método de síntese MOREIRA et al. (2011).

### 2. METODOLOGIA

Neste trabalho, cresceu-se amostras policristalinas nano e meso estruturadas de Zirconato de Bário (BaZrO<sub>3</sub>), dopados em solução sólida com Háfinio (Hf), pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM). Esta forma de síntese, baseia-se no acoplamento direto da radiação eletromagnética, com as moléculas de água, ocorrendo na região das micro-ondas, de 2,45 GHz, permitindo assim obter o (BZO) à temperaturas da ordem de 140°C, e tempo de patamar de 160 minutos. Dois aspectos foram tomados como centrais neste trabalho. O primeiro se relaciona ao crescimento destes cristais. Nesta etapa, o controle sobre as características morfológicas e dimensionais dos cristais, foram priorizados, sendo feitos através das condições de síntese e secagem dos pós cerâmicos obtidos. Em um segundo momento, as caracterizações estruturais, servirão para controlar a qualidade de cada síntese, bem como para identificar correlações com as propriedades luminescentes do composto. Como complementação, estão sendo realizadas simulações computacionais, para correlacionar os dados experimentais com as propriedades luminescentes do material.

Utilizando essa metodologia, obtemos as fases do zirconato de Bário, dopado com Háfinio de zero (0) à dezesseis (16) por cento (%). foi feita uma

adequação das dopagens em solução sólida, a fim de evitar a formação de fases secundárias, o que será considerado como um parâmetro de adequação para melhores condições de obtenção dos compostos. Pretende-se estabelecer a caracterização das partículas nano e meso estruturadas, junto com sua morfologia, distribuição e tamanhos controlados, utilizando-se temperaturas e tempos reduzidos à uma alta taxa de aquecimento. Pretende-se também caracterizar as estruturas cristalinas em ordem local (poucas células unitárias), e estabelecer as melhores correlações dos resultados de conversão de energia ionizante e não-ionizante, em luz visível para cada situação (amostra), a fim de relacionar as propriedades fotoluminescentes e radioluminescentes com sua estrutura eletrônica.

Os resultados experimentais obtidos a respeito das características estruturais, podem ser corroborados pela simulação mecânico quântica, da estrutura periódica do ( $BZHO_3$ ), permitindo assim, estabelecer através da estrutura de bandas, a densidade de estado e a simulação dos modos vibracionais do composto. Este tema será desenvolvido em conjunto com outros alunos do grupo, os quais estão desenvolvendo projetos na área de simulação “ab-initio”.

Para o processo de caracterização das amostras, segue-se os seguintes passos: Difração de raio X (DRX) aplicada ao estudo estrutural, definindo parâmetros microestruturais do material. Espectroscopia Raman utilizada complementarmente a difração de raios x, sendo mais sensível às mudanças de parâmetros na ordem local da rede cristalina. Microscopia eletrônica de varredura será utilizada para a determinação de forma, tamanho e distribuição das nano ou meso-partículas. E a espectroscopia de fotoluminescência para estimar a resposta fotoluminescente do material, permitindo ainda, uma avaliação do grau de ordem e desordem imposta ao sistema, durante à síntese e processamento do mesmo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A escolha do sistema Zirconato Hafinato de Bário (BZO), foi motivada pela sua possibilidade de aplicações tecnológicas. Este por portar uma estrutura eletrônica, que da origem a um “band gap” da ordem de 5 eV, com permissividade dielétrica relativamente baixa, e por possui uma estrutura cúbica de grupo espacial ( $Pm3m$ ), bem conhecida, torna-se passível de simulações computacionais.

Após a preparação dos pós de (BZO) dopado em concentração 1,2,4,8 e 16% de (Hf), as amostras foram submetidas à difração de raio X e espectroscopia Raman (Fig.1a e Fig.1b). A (Fig 1a) indica a ausência de fases secundárias, mesmo quando a concentração de (Hf) foi de 16%, mostrando assim que o (Hf), tem uma solubilidade adequada á matrix do (BZO) mesmo à altas concentrações. A (Fig. 1b) mostra que as principais alterações nos modos vibracionais, tanto longitudinais como transversais, estão relacionadas com o dopante presente na estrutura local, indicando que o (Hf), não altera a simetria da estrutura como um todo, mas sim localmente. Podemos ver que o (BZO) dopado com 16% de (Hf) possui um maior número de modos vibracionais, sugerindo que esta concentração é mais passível para aplicações tecnológicas.

A (Fig.2a), mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura das mesmas amostras. A figura indica, a descaracterização da forma estrutural decahedrica do composto (BZO) puro a partir do aumento do dopante. É bem nítido que as partículas buscam uma forma quase esférica na concentração (BZO-16% de Hf), porém, do ponto de vista aplicacional, isso acaba não tendo importância, pois as distâncias inter planares se mantêm as mesmas em relação

ao (BZO) puro e a emissão fotoluminescente desta concentração teve um aumento considerável em relação às outras. A (Fig.2b) indica os espectros de emissão fotoluminescentes das amostras, evidenciando que os picos compreendidos entre A e B, são fortemente influenciados pelo dopante, sendo os picos mais intensos registrados para à concentração (BZO-16% de Hf).

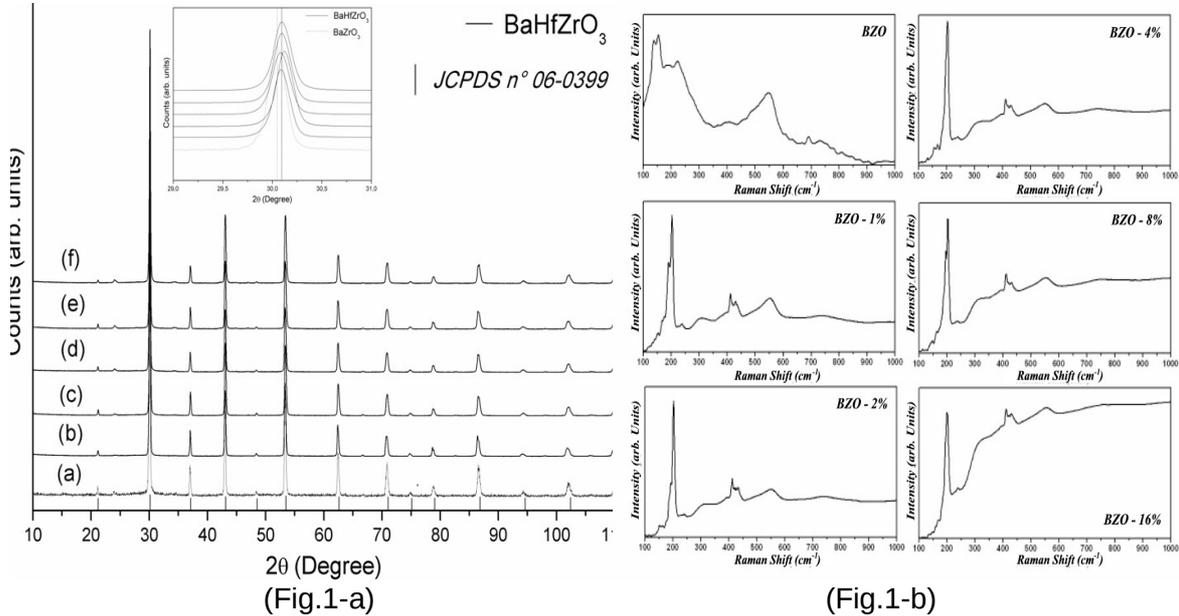
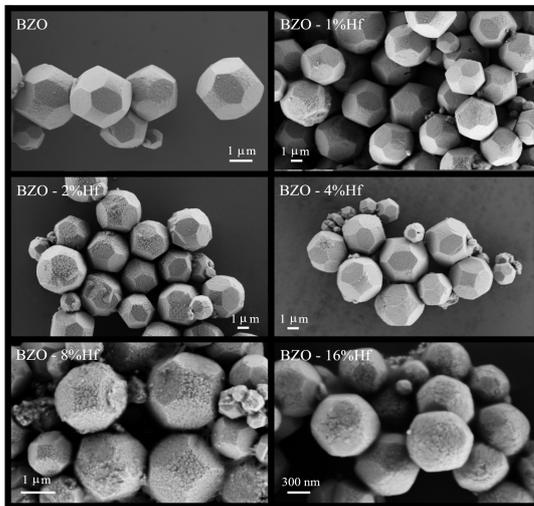
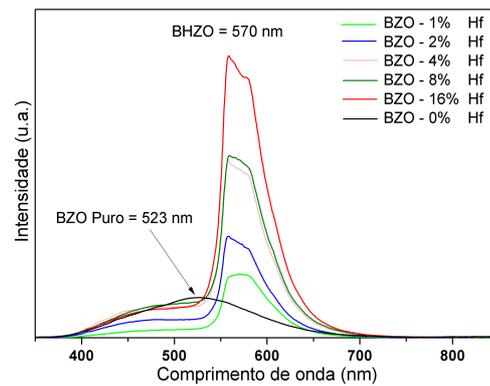


Fig.1(a): Difractograma das amostras (a)BZO,(b)BZO-1%Hf, (c)BZO-2%Hf, (d)BZO-4%Hf, (e)BZO-8%Hf, (f)BZO-16%Hf. E Fig.1(b): Mostra os espectros Raman das mesmas amostras.



(Fig.2-b)



(Fig.2-a)

Fig.2(a): Imagem de (MEV) das amostras  
 Fig.2(b): Espectros de emissão das amostras

#### 4. CONCLUSÕES

Podemos concluir, que utilizando o método de síntese (HAM), o dopante (Hf), foi introduzido com sucesso no composto (BZO). De acordo com os resultados obtidos até o momento, a concentração de 16% de Háfinio (Hf) é a mais adequada para à preparação dos filmes, devido ao fato de apresentar uma

emissão luminescente mais intensa. Por outro lado, a forma do cristal é sensivelmente modificada, perdendo sua característica decaoctahedrica, o que neste caso pode ser considerado como um fator secundário, em virtude da forte intensificação luminescente.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MOREIRA M.L., ANDRÉS J., LONGO V.M., LI M.S., VARELA J.A., LONGO E. Photoluminescent Behavior of SrZrO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Multilayer Thin Films. **Chemical Physics Letters** **473** (2009) 293-298.

MOREIRA M.L., ANDRÉS J., LONGO V.M., VARELA J.A., LONGO E. On the Reversed Crystal Growth of BaZrO<sub>3</sub> Decaoctahedron: Shape Evolution and Mechanics. **CrystEngComm** (2011), **13**, 5818.

MOREIRA M.L., LONGO V.M., AVANSI W., FERRER M.M., ANDRÉS J., MASTELARO V.R., VARELA J.A., LONGO E. Quantum Mechanics Insight Into the Microwave Nucleation of SrTiO<sub>3</sub> Nanospheres. **Journal Physics Chemistry** (2012), **116**, 24792-24808.

GREZER A., ZYCH E. KEPÍŃSKI L. BaHfO<sub>3</sub>:Ce Sintered Ceramic Scintillators. **Radiation Measurements** (2010), **45**, 386-388.