

## CRESCIMENTO DE CRISTAIS CINTILADORES NANO E MESO ESTRUTURADOS DE BaZrHfO<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](mailto:uarth.fisica@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [tatianelilge@gmail.com](mailto:tatianelilge@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mlucio3001@gmail.com](mailto:mlucio3001@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

O Zirconato de Bário (BZO), é um óxido cerâmico pertencente ao grupo das perovskitas com fórmula geral (BaZrO<sub>3</sub>), onde o Bário (Ba) atua como um modificador de rede e o Zircônio (Zr) como um formador de rede. Este composto quando dopado com Háfinio (Hf) em solução sólida pelo método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM), potencializa suas propriedades cintiladoras e luminescentes. O interesse nesses materiais esta em alta na tecnologia moderna, podendo ter aplicações no âmbito da ótica e eletrônica, tornando-se talvez um produto comercial, assim reportados por MOREIRA et al. (2009). Este projeto teve como objetivo realizar a preparação de filmes finos utilizando o pó de (BZO) dopado com Háfino (Hf), crescido pelo método (HAM), método esse que permite obter cristais com propriedades físicas exclusivas, por ser um novo caminho para crescimento de cristais avançados, assim reportado por MOREIRA et al. (2011). Nesse caso, obteu-se pós auto-montados de (BZO) dopado com Háfinio (Hf), de nano e meso cristais.

### 2. METODOLOGIA

Este trabalho tem como objetivo preparar filmes finos utilizando os pós de (BZO) dopados em solução sólida com háfinio (Hf) obtidos 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 frequência das micro-ondas (2,45 GHz). Esta rota de síntese permite obter o (BZO) à temperaturas da ordem de 140°C, e tempo de síntese de 160 minuto. Dois aspectos foram tomados como prioridade nesse trabalho. O primeiro diz respeito ao crescimento desses cristais junto com sua caracterização morfológica e estrutural, o que permitiu qualificar a qualidade de cada síntese. Após as adequações dos pós em uma segunda etapa, preparou-se os filmes finos. Para a preparação dos filmes adotou-se a técnica de gotejar a solução contendo o pó, sobre do substrato que está em contato com uma placa de aquecimento. Foi feita a deposição sobre três substratos diferentes, de silício, de quartzo e também sobre um substrato polimérico. A pouca aderência do composto aos substratos de silício e de quartzo, fez com que adotássemos o substrato polimérico para fazer a preparação dos filmes, isso está no fato deste material possuir uma alta porosidade em comparação aos demais, facilitando assim a aderência do composto. Após testes preliminares sobre o substrato, preparou-se uma solução com 80% de ácido fórmico e 20% de nylon, depois da homogeneização foi colocado na solução, 2 gramas do pó de (BaZrO<sub>3</sub> – 16% Hf).

Para o processo de caracterização dos filmes, segue-se os seguintes passos: Difração de raio X (DRX), definindo parâmetros microestruturais do material. Espectroscopia Raman que é utilizada como uma técnica complementar

à difração de raios X, sendo mais sensível às mudanças de parâmetros na ordem local da rede cristalina. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), será utilizada para a determinação da morfologia do material, bem como sua forma, tamanho e distribuição das nano e ou meso-partículas no composto. 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 a síntese e processamento do mesmo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A escolha do sistema Zirconato Hafinato de Bário (BZHO), foi motivada pela sua possibilidade de aplicações tecnológicas, isso baseia-se na sua estrutura eletrônica que da origem a um “Band Gap” da ordem de 5 eV, com permissividade dielétrica relativamente baixa. A estrutura cúbica de grupo espacial (pm3m) que esse composto se encaixa, é bem conhecida, e por esse motivo torna-se passível de simulações computacionais.

Após a preparação dos pós de (BZO) dopados em concentração 1,2,4,8 e 16% de Háfinio (Hf), realizou-se a caracterização eletrônica e estrutural dos mesmos, utilizando-se as mesmas técnicas de caracterização adotadas para o estudo dos filmes. Como o projeto ainda está em desenvolvimento e o mesmo depende de colaborações de outras instituições para a realização das técnicas adotadas, mostra-se a título de comparação as imagens de Microscopia de Varredura (MEV) dos pós e dos filmes, assim como um difratograma e um espectro fotoluminescente dos pós. A (Fig.1) mostra as imagens dos pós de (BZO) com suas respectivas concentrações de Háfinio (Hf). A (Fig.2) mostra um difratograma dos pós. A (Fig.3) mostra o espectro fotoluminescente dos pós. A (Fig.4) mostra a imagem do filmes.

A (Fig.1) indica a descaracterização da forma estrutural decaoctahedrica do composto (BZO) puro, a partir do aumento da concentração de (Hf) no composto. Fica nítido que as partículas buscam formas quase esféricas 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 como mostra a (Fig.2), e a emissão fotoluminescente desta concentração teve um aumento considerável em relação as outras assim como ilustra a (Fig.3).

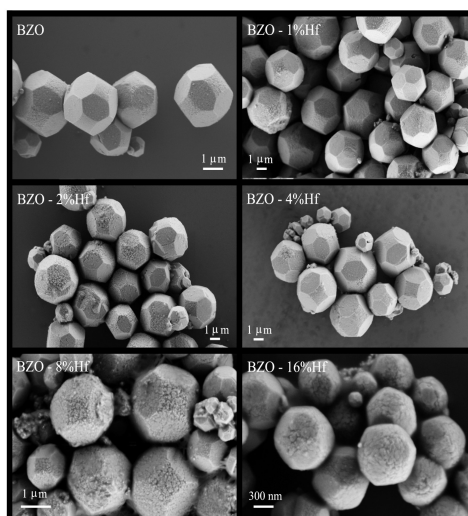


Figura 1: MEV - Pós(0,1,2,4,8,16%-Hf)

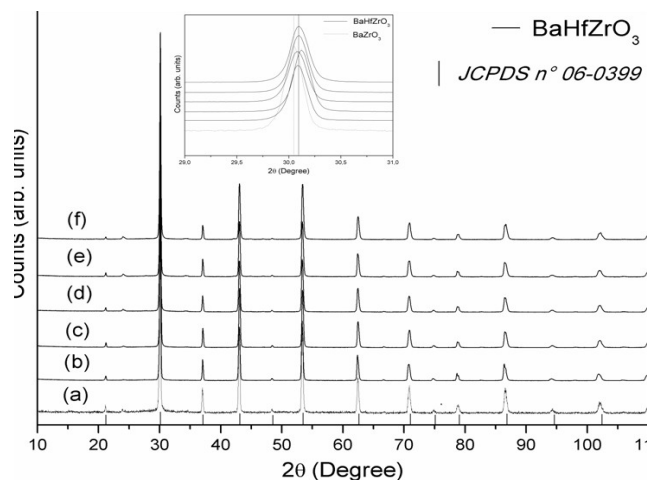


Figura 2: Difratograma: a)0%Hf -b)1%Hf - c)2%Hf - d)4%Hf - e)8%Hf - f)16%Hf

A (Fig.4) mostra que o pó de (BZHO) se misturou com o substrato, tornando uma peça única, isso é um efeito causado pelo ácido fórmico, que possui a propriedade de dissolver polímeros, fazendo assim que pó de (BZHO) penetre nos poros durante a dissolução, isso faz com que a concentração do pó, não fique em uma única região, mas sim em uma distribuição uniforme ao longo do substrato.

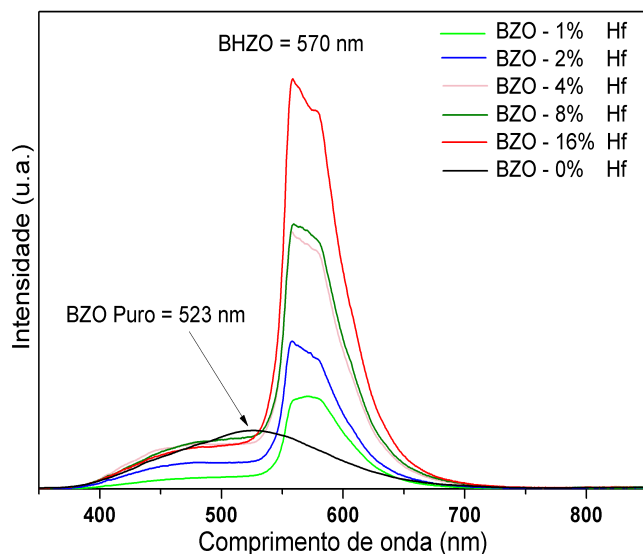


Figura 3: Espectro Fotoluminescente - Pós

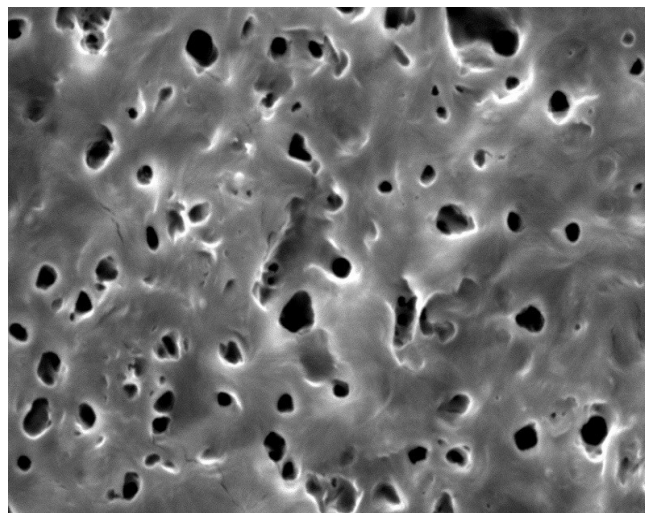


Figura 4: MEV - Filme

## 4. CONCLUSÕES

Podemos concluir, de acordo com os resultados obtidos até o momento, que utilizando o método de síntese (HAM), o contaminante (Hf) foi introduzido com sucesso no composto (BZO). O pó com a concentração de 16% de (Hf) mostrou-se a mais adequada para a preparação dos filmes, isso centra-se na forte intensificação luminescente desse composto. Concluimos também que, a utilização do substrato polimérico, junto com a solução a base de ácido fórmico, permitiu se obter uma peça única, um polímero impregnado de pó de (BZHO). Como ainda não realizamos os processos de caracterização dos filmes, não podemos concluir que os mesmos manterão as características luminescentes comparados ao pó. Porém do ponto de vista comercial, seria muito interessante a produção de filmes utilizando esse método de preparação, pois a quantidade de material de laboratório utilizado é muito pouco e os substratos poliméricos são de baixo custo, tornando-se assim um produto com valor de mercado relativamente baixo.

## 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.