

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: Desenvolvimento de Compósitos Luminescentes a
Partir de Mesocristais de BaZrHfO₃ e Poliamida 6**

Rafael Uarth Fassbender

Pelotas, 2015

Rafael Uarth Fassbender

**Desenvolvimento de Compósitos Luminescentes a Partir de
Mesocristais de BaZrHfO₃ e Poliamida 6**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Mário Lúcio Moreira.

Pelotas, 2015

Rafael Uarth Fassbender

Título: Desenvolvimento de Compósitos Luminescentes a Partir de Mesocristais de BaZrHfO₃ e Poliamida 6

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 27 de março de 2015

Banca examinadora:

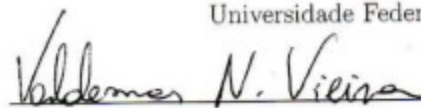
Mário Lúcio Moreira (Orientador)



Doutor em Física

Universidade Federal de Pelotas

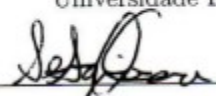
Valdemar das Neves Vieira



Doutor em Física

Universidade Federal de Pelotas

Sergio da Silva Cava



Doutor em Química

Universidade Federal de Pelotas

“O estudo e até a invenção são uma distração mental... um enorme prazer, e não um trabalho.”

FREDERICK W. TAYLOR.

*Dedico este trabalho ao meu pai Claudiomar a minha mãe
Evanir e a minha irmã Jaqueline*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais por sempre acreditar na importância do estudo.

Agradeço a minha irmã por me representar o melhor exemplo de pureza que posso ter.

Agradeço a minha noiva Larissa por me presentear todo o amor que posso receber.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa de estudos e pelo auxílio financeiro para viagens e congressos.

Ao Curso de Pós-Graduação em Física pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Agradeço também aos professores e pesquisadores pelo conhecimento compartilhado.

A todos os meus amigos de sala e em especial ao Ganso, Dudu, Fabinho, Betinha, Broka, Gordo, Will e Empresário, por dividir momentos inesquecíveis.

Gostaria de agradecer ao meu orientador Mário, por tanto me incentivar e acreditar em minha capacidade e também de me servir como exemplo profissional.

Gostaria também de agradecer os laboratórios de pesquisa que foram utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho - LIEC(UFSCar), LNLS, Centro de Microscopia(Furg).

RESUMO

FASSBENDER, Rafael Uarth Fassbender, **Desenvolvimento de Compósitos Luminescentes a Partir de Mesocristais de BaZrHfO₃ e Poliamida 6** 2015, 86p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

O zirconato de bário BaZrO₃ (BZO), é um óxido cerâmico que pertence ao grupo funcional das perovskitas ABO₃. Este composto quando dopado com háfnio (Hf) em solução sólida por intermédio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM), potencializa suas propriedades luminescentes que podem ocorrer a temperatura ambiente. O método HAM baseia-se no acoplamento direto da radiação eletromagnética com as moléculas de água, ocorrendo na região das micro-ondas de 2,45 GHz. Com este método de síntese, permite-se obter o BZO a uma temperatura da ordem de 140°C e tempo de patamar de 160 minutos, parâmetros inferiores aos reportados por outras rotas sintéticas. O motivo de utilizar o Hf como um dopante, é devido ao grau de semelhança química com o zircônio (Zr), como o seu estado de oxidação (4+). Outro bom motivo pela escolha, é que o háfnio apresenta características luminescentes intrínsecas, o que acaba influenciando nas propriedades luminescentes do BZO. Em geral, materiais luminescentes possuem elevadas densidades e uma alta massa atômica, o que facilita no processo de absorção de radiações que serão emitidas novamente em forma de luz visível. Essas características são fortemente dependentes da morfologia e principalmente da estrutura eletrônica desses materiais. O zirconato de bário na sua forma pura ou dopado com háfnio é a única perovskita que possui intensa emissão fotoluminescente à temperatura ambiente. Esta propriedade só é obtida quando esse óxido for sintetizado pelo método HAM. O interesse nesses materiais encontra-se no cerne da tecnologia moderna, podendo assim ter um potencial de aplicações na área da ótica, eletrônica e aeroespacial. O presente trabalho consistiu em obter as amostras da fase BaZr_{1-x}Hf_xO₃ dopada com Hf de (0 ≤ x ≤ 16% em mol) sintetizadas através do método HAM. Após o estudo estrutural e eletrônico dos pós, produziu-se compósitos automontados a partir de uma matriz polimérica de poliamida 6.6 (*Technyl*[®]), utilizando uma solução a base de ácido fórmico, poliamida 6 (*Nylon*[®]) e dos pós mais adequados, com intuito de gerar um compósito de peça sólida com propriedades luminescentes a temperatura ambiente. **Palavras Chave:** Nanotecnologia, Luminescência, Microondas

ABSTRACT

FASSBENDER, Rafael Uarth Fassbender, **Development of Luminescent Composite From Mesocrystals of BaZrHfO₃ and Polyamide 6** 2015, 86p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2015.

The barium zirconate BaZrO₃ (BZO) is a ceramic oxide which belongs to the functional group of ABO₃ perovskites, this compound when doped hafnium (Hf) in solid solution through the hydrothermal method assisted by microwave (HAM) potentiates their luminescent properties that can occur at room temperature. The HAM method is based on the direct coupling of electromagnetic radiation with the molecules of water occurring in the region of the microwave 2,45 GHz. With this method of synthesis allows to obtain the BZO at a temperature of about 140°C and 160 minutes time threshold, below the parameters reported by other synthetic routes. The choice of using Hf as a dopant, the reason for the degree of its chemical similarity with features that zirconium (Zr), as its oxidation state (4+). Another good reason for the choice is that the hafnium have intrinsic luminescent characteristics, which influences the luminescent properties of BZO. In general, luminescent materials have high density and high atomic weight, which facilitates the process of absorbing radiation to be emitted in the form of visible light. These characteristics are strongly dependent on the morphology and especially the electronic structure of BaZrO₃. The barium zirconate in pure form or doped hafnium is the only perovskite having radioluminescent intense emission at room temperature, this property is directly related to the synthesis method employed in the process of obtaining these oxides. The interest in these materials is at the heart of modern technology and can therefore have a potential application in the field of optics, electronics and aerospace. The present work was to obtain samples of BaZr_{1-x}Hf_xO₃ phase doped Hf of (0 ≤ x ≤ 16% in mol) synthesized by the HAM. After the electronic and structural analysis of the powders, self-assembled composite was produced from a polyamide 6.6 (*Technyl*[®]) polymer matrix, using a solution of formic acid, polyamide 6 (*Nylon*[®]) and the most appropriate post, with the purpose of generating a solid piece of composite luminescent properties at room temperature.

Key-words: Nanotechnology, Luminescence, Microwave

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Motivação	19
1.2 Objetivos da Pesquisa	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Materiais de Estrutura Perovskita	23
2.2 Zirconato de Bário $BaZrO_3$	27
2.3 Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM)	32
2.4 Luminescência	39
2.5 Poliamidas	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Procedimentos experimentais	45
3.1.1 Síntese das amostras $BaZrO_3$ (BZO) e $BaZr_{1-x}Hf_xO_3$ (BZHO)	45
3.1.2 Deposição do pó de BZHO - 16% Hf na matriz polimérica	48
3.1.3 Técnicas de Caracterização Utilizadas	51
3.1.4 Descrição das técnicas de caracterização utilizadas	51
3.1.4.1 Difração de Raios X (DRX)	51
3.1.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.1.4.3 Espectroscopia Raman	53
3.1.4.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X Próximo a Borda de Absorção (XAS)	53
3.1.4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1 Amostras em Forma de pó da Composição $BaZrO_3$ e $BaZr_{1-x}Hf_xO_3$	55
4.1.1 Difração de Raios X	55
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	56
4.1.3 Espectroscopia Raman	58
4.1.4 Espectros XANES	60
4.1.5 Espectros de Emissão Fotoluminescente	63
4.2 Produção dos Compósitos Auto Montados	66

4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	66
4.2.2	Difração de Raios X	69
4.2.3	Espectroscopia Raman	72
4.2.4	Espectros de Emissão Fotoluminescente	73
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS	75
5.1	Considerações Finais	75
5.2	Propostas de Trabalhos Futuros	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Representação esquemática, dos possíveis defeitos pontuais presentes em uma rede cristalina hipotética.	20
2.1 “clusters” [AO ₁₂] e [BO ₆], ideais para uma estrutura ABO ₃	24
2.2 Célula unitária de um material hipotético de estrutura ABO ₃	24
2.3 Representação da desordem de “clusters” complexos, para um material hipotético tipo perovskita	26
2.4 Representação bidimensional de um material tipo perovskita hipotético, com perdas de simetria local causadas pelas distorções estruturais	26
2.5 Estrutura cúbica octahedral da perovskita BaZrO ₃	28
2.6 Diagramação da estrutura cristalina do sistema BZHO	30
2.7 Orientação e desorientação dos dipolos de H ₂ O a partir da interação com o campo eletromagnético	34
2.8 Localização das micro-ondas no espectro eletromagnético	35
2.9 Alguns valores do fator <i>tand</i> para algumas substâncias	36
2.10 Interação das micro-ondas com a matéria	37
2.11 Esquema do aparato HAM, adaptado a partir do forno de microondas doméstico	38
2.12 Forno micro-ondas hidrotermal (HAM)	38
2.13 Processo de excitação e emissão de um material hipotético. A seta laranja indica um processo de excitação via fótons. As setas verdes indicam um processo de emissão não radiativa, decorrente da relaxação da rede cristalina. As setas vermelhas indicam os processos de emissão radiativos.	40
2.14 Representação da poliamida 6 e da poliamida 6.6	44
2.15 Representação das reações de formação das poliamidas 6 e 6.6	44
3.1 Característica dos reagentes químicos utilizados nas sínteses HAM, dos compostos BZO dopados com Hf. Todos os reagentes foram fabricados pela Sigma-Aldrich	45
3.2 Fluxograma da rota sintética das amostras na forma de pó de BZO puro, ao intermédio do método HAM com uma temperatura fixa de 140°C	47
3.3 Fluxograma do processo de síntese das amostras de BZHO na forma de pó através do método HAM.	48
3.4 Matriz polimérica de poliamida 6.6 <i>Technyl</i> [®] e a solução a base de ácido fórmico, <i>Nylon</i> [®] e BZHO em forma de pó, sob placas de aquecimento	49

3.5	Fluxograma das suspensões utilizadas na produção dos compósitos: A) Solução com pouco ácido fórmico, onde os compósitos obtidos foram intitulados de BZHO-4PA e BZHO-2PA; B) Solução com muito ácido fórmico, compósito obtido intitulado de BZHO-4MA	49
3.6	Processo de usinagem da barra de poliamida 6.6, para a obtenção dos substratos com uma espessura de 3 mm e diâmetro de 2,5 cm	50
4.1	Difratogramas de raios X das amostras BZHO - 1 a 16% de Hf e BZO puro: (a)-(BZO-0%Hf)-(JCPDS nº 06-0399); (b)-(BZHO-1%Hf); (c)-(BZHO-2%Hf); (d)-(BZHO-4%Hf); (e)-(BZHO-8%Hf); (f)-(BZHO-16%Hf)	57
4.2	Micrografias das amostras de BZHO-1 a 16% de Hf e BZO puro	58
4.3	Espectros Raman das amostras BZHO-1 a 16% de Hf e BZO puro, obtidos à temperatura ambiente.	59
4.4	Espectro XANES na borda L_{III} do Zr das amostras BZHO-1 a 16% de Hf e BZO puro.	62
4.5	Espectros de Emissões Fotoluminescentes das amostras BZO puro e (BZHO-1 a 16% de Hf)	64
4.6	Modelo esquemático que descreve o surgimento da desordem sobre os estados 2p do oxigênio e 3d do zirconio associada à ordem periódica para sistemas cristalinos tipo ABO_3	65
4.7	Micrografia da matriz polimérica de poliamida 6.6, utilizada como substrato para a produção dos compósitos	66
4.8	Micrografias da amostra BZHO-4MA, a partir da técnica (SEI) e (BEC)	68
4.9	Micrografias das amostras: (a) BZHO-4PA; (b) BZHO-2PA	69
4.10	Modelo de um polímero hipotético semicristalino	69
4.11	Difratogramas dos compósitos	71
4.12	Espectros Raman dos compósitos e da matriz polimérica	73
4.13	Espectros fotoluminescentes das amostras em forma de compósitos	74

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

O principal objetivo deste capítulo, é apresentar de uma forma geral o conteúdo desta dissertação. Possibilitando assim, que o leitor interessado em tópicos específicos presentes nesta pesquisa, possa se valer deste texto em seus estudos de física da matéria condensada. Os assuntos abordados aqui, se apoiam em conceitos desenvolvidos ao longo do século passado, mas que compreendem áreas de pesquisas da atualidade, possibilitando assim renovação dos interesses em determinados tópicos.

Esta pesquisa, apresenta um estudo minucioso sobre o comportamento estrutural e óptico do composto Zirconato Hafnato de Bário (BZHO), dopado em solução sólida com háfnio (Hf), através da técnica de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (HAM).

Durante o século XXI, a Nanociência passou a representar uma área muito promissora para o desenvolvimento científico e tecnológico, onde diversos termos destacam-se, como nanopartículas, nanofios, nanotubos, nanocompósitos, dentre outros. Estes termos estão relacionados direta ou indiretamente com conceitos mais gerais, como nanomateriais ou materiais nanoestruturados. O termo Nanotecnologia foi criado em 1974 por um pesquisador da Universidade de Tóquio chamado Norio Taniguchi [1], e passou a ser utilizado para representar a criação de materiais na escala nanométrica (10^{-9}m). Na literatura científica, verifica-se que quando um material é formado por partículas com dimensões da ordem de 1 à 100 nanômetros, esse passa a apresentar propriedades físicas e químicas ligeiramente diferentes daqueles materiais convencionais. Isto acontece porque materiais nanoestruturados possuem tamanhos de grãos tão reduzidos, que parcela de seus átomos encontram-se localizados no contorno dos grãos ou na superfície das partículas, enquanto que os materiais convencionais possuem seus átomos localizados no interior dos grãos (no seu volume).

Outro aspecto relevante, está no alto grau de desordem e defeitos cristalinos, presentes nesses materiais, conforme ilustrado na figura 1.1. Como o tamanho médio dos grãos é extremamente reduzido, a distância relativa entre defeitos vizinhos é da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas, podendo assim gerar propriedades ligeiramente diferentes daquelas apresentadas pelos seus respectivos similares. Esses fatos, despertam um grande interesse de pesquisadores, no que diz respeito à forma de síntese utilizada para a obtenção desses materiais, como no controle de suas propriedades físicas e químicas [2].

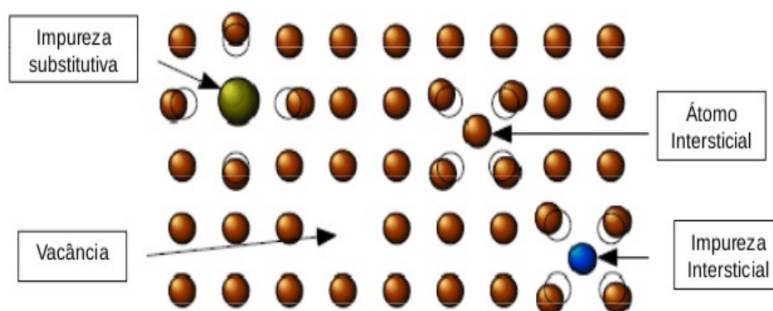


Figura 1.1 - Representação esquemática, dos possíveis defeitos pontuais presentes em uma rede cristalina hipotética.

Materiais da classe perovskitas que são representados normalmente por óxidos cerâmicos de fórmula geral ABO_3 , onde B é um cátion metálico formador da rede e A um cátion metálico modificador de rede, estão dentro de uma fascinante linha de pesquisa na área de ciência de materiais, em razão de suas propriedades físico-químicas diferenciadas. No grupo desses óxidos cerâmicos, os titanatos, ferritas, manganitas e zirconatos, despertam muito interesse dos pesquisadores, por possuírem propriedades aplicacionais no âmbito tecnológico, como fotoluminescência, piezoelectricidade, ferroelectricidade, magnetorresistência dentre outras [3, 4].

A perovskita zirconato de bário $BaZrO_3$ (BZO), é um semiconductor do tipo-n com um “*band-gap*” da ordem de 5 eV, e é um composto que apresenta propriedades luminescentes à temperatura ambiente. Este composto quando dopado com háfnio (Hf) em solução sólida pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas HAM, potencializa suas propriedades luminescentes que podem ocorrer a temperatura ambiente. O BZO na sua forma pura ou dopado com háfnio, é a única perovskita que possui intensa emissão radioluminescente à temperatura ambiente, propriedade esta, que está relacionada diretamente com o método de síntese empregado para a obtenção desse material. O interesse nesses tipos de materiais, encontra-se no cerne da tecnologia moderna, com um potencial de aplicação na área da ótica, eletrônica e aeroespacial [5].

O método hidrotermal assistido por micro-ondas tem sido utilizado a grande escala na síntese de diversos compostos avançados, assim como os óxidos cerâmicos [5, 6]. Esse método de síntese, tem mostrado ser muito eficiente no processo de cristalização de materiais micro e/ou nanoestruturados, permitindo se ter um melhor controle na morfologia e no tamanho médio dos cristais obtidos. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes, com uma faixa de frequência que se encontra entre 300 MHz

e 30 GHz, com comprimentos de ondas da ordem de 1mm à 1m. O aquecimento por micro-ondas ocorre a partir do aquecimento dos dielétricos presentes na solução, podendo existir dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado de rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento dos dipolos permanentes ou induzidos das moléculas com o campo elétrico aplicado. A agitação das moléculas excitadas causam uma perturbação no sistema, provocando um aquecimento através das colisões geradas. O segundo mecanismo é entendido através da condução iônica, onde o calor é gerado através da migração de íons dissolvidos sob a presença de um campo eletromagnético aplicado [7].

No meio científico, encontramos vários estudos mostrando que sintetizando compostos por meio do HAM, o consumo de energia e o custo de operação é relativamente menor aos métodos tradicionais, devido a um aquecimento mais uniforme dos precursores, resultando na redução de tempo e de temperatura necessária para a obtenção dos compostos desejados [8, 9]. Durante o aquecimento dos dielétricos presentes na solução, a radiação penetra no material de forma que a transferência de calor ocorra do cerne até a superfície do mesmo, causando um aquecimento em massa do material o que aumenta a taxa de aquecimento da síntese [8]. Também sabe-se que o uso da radiação de micro-ondas durante o processo de síntese de nanocristais, provoca um aumento da taxa de nucleação, resultando no aumento do número de choques efetivos entre os cátions em solução [10], provocando um aquecimento mais uniforme da solução.

1.2 Objetivos da Pesquisa

Este trabalho de mestrado, teve por objetivo crescer amostras policristalinas nano e meso-estruturadas na forma de pó cerâmico, de BZO dopadas com Hf em solução sólida de 0 - 16% em mol, por intermédio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas HAM. Após a adequação da síntese e dos pós, produziu-se compósitos automontados a partir de uma matriz polimérica de poliamida 6.6 (*Technyl*[®]) e de uma solução a base de ácido fórmico, poliamida 6 (*Nylon*[®]) e do pó mais adequado de BZHO. Quatro aspectos foram tomados como prioridade neste trabalho. O primeiro diz respeito ao crescimento destes cristais, nesta etapa, o controle sobre as características morfológicas e dimensionais dos cristais, foram analisadas através das condições de síntese e secagem dos pós cerâmicos obtidos, ajudando a avaliar os sucessos e insucessos de cada síntese. Em um segundo momento, realizou-se a caracterização eletrônica e estrutural dos pós, com o intuito de investigar sua morfologia bem como suas características eletrônicas e ópticas. Em um terceiro momento, produziu-se compósitos auto montados, utilizando os pós mais adequados através da técnica de gotejar uma solução composta sobre os substratos poliméricos,

afim de obter um corpo sólido com propriedades cintilantes a temperatura ambiente. Em um quarto momento, realizou-se a caracterização eletrônica e estrutural dos compósitos utilizando as mesmas técnicas adotadas aos pós, como critério de comparação dos resultados. O motivo da produção dos compósitos, está no fato desse material apresentar um capacidade de ser utilizado como um dispositivo de detecção em tempo real de radiação ionizante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais de Estrutura Perovskita

O mineral conhecido como perovskita, foi descoberto e assim denominado por Gustav Rose em 1839, por meio de amostras retiradas dos Montes Urais na Rússia. Esta classe de minerais, recebeu esta designação em homenagem a um mineralogista russo, “Conta Lev-von de Aleksevich Perovsk” que foi secretário do interior russo em 1842. O termo perovskita, originalmente fora reservado exclusivamente ao mineral titanato de cálcio CaTiO_3 , o qual é relativamente raro na crosta terrestre [6]. Somente em 1926, nos laboratórios da Universidade de Oslo (Noruega), “Goldschmid” obteve as primeiras perovskitas sintéticas. Após a síntese destes materiais, o termo perovskita, foi adotado como descrição de uma nova classe de composto que se formam à base de combinações de diferentes cátions, sob a mesma estequiometria geral ABO_3 [2], onde A é representado geralmente por um cátion metálico conhecido como modificador de rede e B por um cátion metálico designado como formador de rede. Essa nova classe de materiais passaram a ser compreendidos por uma gama de compostos formados por óxidos, fluoretos, sulfetos, halogenetos, hidretos, cianetos, oxifluoretos e oxinitretos [11]. Esses compostos, por possuírem um alto potencial em aplicações tecnológicas, passaram a serem largamente investigados pelo meio científico. Dentre a grande possibilidade de aplicações tecnológicas, destacam-se: (i) memórias não voláteis (RAM) [12, 13], (ii) sensores de pressão [14], (iii) suportes catalíticos [15, 16], (iv) sensores de gás/chama [17], (v) varistores [17], materiais fotoluminescentes à temperaturas criogênicas e/ou ambiente, com diferentes graus de ordenamento estrutural [18, 19].

Um composto com estrutura ideal tipo perovskita ABO_3 , pode ser compreendido, analisando a ilustração da figura 2.1, onde o átomo modificador de rede A_{n+} está coordenado por 12 átomos de oxigênio, formando um “cluster” $[\text{AO}_{12}]$ e o átomo formador de rede B_{m+} está coordenado por 6 ânions de oxigênio, formando um “cluster” $[\text{BO}_6]$. A figura 2.2 ilustra uma célula unitária desta estrutura.

Uma das principais vantagens que esta estrutura apresenta, está na fácil acomodação de cátions nos sítios A e B, podendo inclusive envolver a ocupação de um ou mais cátions de diferentes estados de oxidação, desde que a condição de eletroneutralidade $n + m = 6$ seja mantida [11, 22]. Quando a soma das valências dos cátions A e B não satisfazem a condição de eletroneutralidade, vacâncias de oxigênio são criadas na rede cristalina do composto [22], fazendo com que a estrutura cristalina seja modificada drasticamente, podendo levar a formação de outras fases cristalinas, como uma fase amorfa.

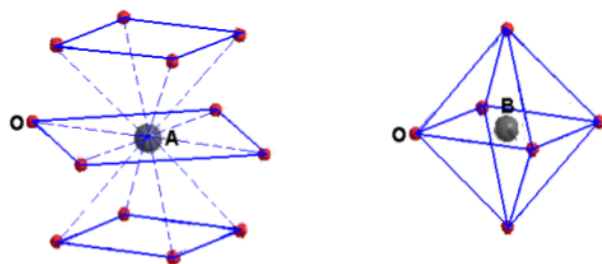


Figura 2.1 - "clusters" $[AO_{12}]$ e $[BO_6]$, ideais para uma estrutura ABO_3

Fonte: 20.

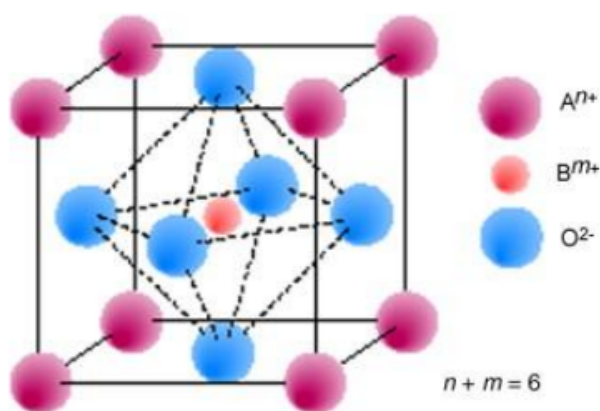


Figura 2.2 - Célula unitária de um material hipotético de estrutura ABO_3

Fonte: 21.

A flexibilidade que esta estrutura apresenta na substituição e acomodação dos elementos A e B, permite um alto controle das propriedades físicas e químicas do composto, visto que sua estrutura natural, permanece praticamente inalterada quando a eletro-neutralidade é mantida, mesmo na presença de defeitos estruturais [8]. A investigação científica a este respeito, vêm indicando que este grau de desordem está intimamente ligado à polarização da estrutura cristalina do composto, e que portanto, pode alterar sensivelmente as propriedades intrínsecas do material ou ainda levar ao surgimento de novas propriedades, do ponto vista eletrônico, óptico e magnético [8]. Além do mais, esses compostos possuem uma estrutura cristalina cúbica que pertence ao grupo espacial $Pm3m$, o que favorece os estudos teóricos, facilitando a elaboração de modelos computacionais de cristais e superfícies que sejam capazes de simular, prever e confirmar suas propriedades, abrindo as portas para o estudo e desenvolvimento de novos materiais.

Essas razões levaram à um aumento significativo nos estudos de compostos cristalinos e amorfos de estrutura perovskita. Os compostos mais investigados nas últimas décadas são os zirconatos de fórmula geral $AZrO_3$ e os titanatos $AtiO_3$ sendo ($A = Sr - Ba - Pb - Ca$, etc). Os cátions metálicos Zr e Ti que ocupam o sítio B, estão coordenados por seis átomos de oxigênio, originando um “*cluster*” octaédrico $[BO_6]$. Este “*cluster*” compartilha seus átomos de oxigênio com os sítios cubo-octahedrais $[AO_{12}]$, que são ocupados pelos cátions de alcalinos terrosos no sítio A, onde estão coordenados por doze átomos de oxigênio. Esta ligação entre os átomos de oxigênio através dos dois “*clusters*”, indica uma forte dependência estrutural entre eles.

Atualmente os estudos indicam que as propriedades dessa classe de materiais estão relacionadas diretamente com o arranjo estrutural entre seus “*clusters*”. A ordem de um material está ligada a sua reciprocidade de forma isotrópica e ou anisotrópica a curta, média e longa distância, sendo que cada uma corresponde a um grau de ordenamento do material. Durante a formação desses compostos pode ocorrer uma formação altamente desordenada (amorfos), onde apenas é possível observar ordens local ou de curto alcance, onde a repetição de sua estrutura cristalina não passa de poucas celas unitárias. Uma formação com ordem de longa distância ocorre quando um material apresenta um alto grau de periodicidade, onde há uma repetição periódica das celas unitárias, mas não significando que o material seja altamente ordenado, podendo conter defeitos pontuais, como distorções de ângulos e torções da rede que levam a um desordenamento de alcance intermediário. Assim, para que um composto possua uma alta cristalinidade é necessário que haja uma ordem à curta, média e longa distância bem definidas [23,24]. Esses efeitos de ordem e desordem podem ser potencializados pelas substituições dos cátions por dopantes nos sítios A e B do composto tipo perovskita, que a elevadas temperaturas sofrem transições de fase.

O aumento das pesquisas relacionadas a materiais semicondutores, fez com que materiais tipo perovskitas passassem a ser utilizados como dispositivos eletrônicos [25]. Além de apresentarem características de semi condutores, esses materiais destacam-se também pelas suas propriedades fotoluminescentes (capacidade que um material apresenta em emitir luz, após ter sido excitado por algum tipo de radiação eletromagnética). Nesses materiais, essas propriedades estão diretamente relacionadas a distorções da rede que são causadas pelos seus dopantes, esses elementos provocam uma estabilização dos “*clusters*” provocando um aumento ou diminuição das distâncias de ligação, e ainda provocam o surgimento de vacâncias de oxigênio permitindo mudanças de coordenação local na rede. As propriedades fotoluminescentes desses materiais estão ligadas à formação desse tipo

de estrutura, que está associada à ordem-desordem estrutural existente no composto, o que provoca surgimentos de níveis intermediários no interior do “*band-gap*”. A figura 2.3 representa a formação de “*clusters*” de um material tipo perovskita desordenado, e a figura 2.4 mostra uma desordem relacionada a perda de coordenação local de um composto octahédrico tipo perovskita.

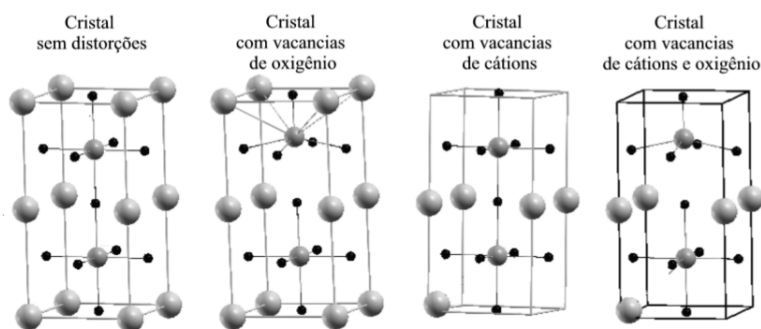


Figura 2.3 - Representação da desordem de “*clusters*” complexos, para um material hipotético tipo perovskita

Fonte: 6.

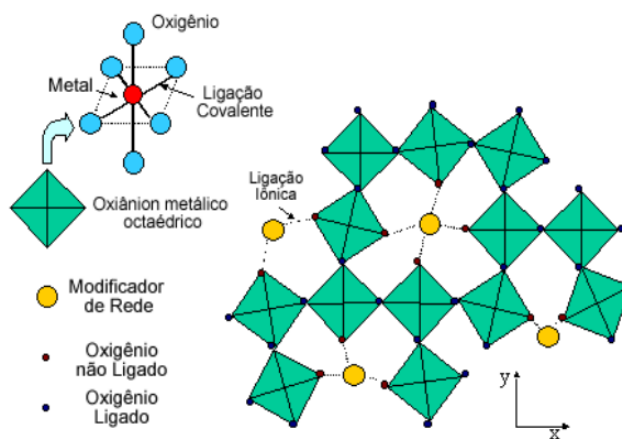


Figura 2.4 - Representação bidimensional de um material tipo perovskita hipotético, com perdas de simetria local causadas pelas distorções estruturais

Fonte: 6.

2.2 Zirconato de Bário BaZrO₃

O composto zirconato de bário, BaZrO₃, é um dos óxidos cerâmicos de estrutura perovskita que mais tem sido investigados na área de ciência de materiais. Este óxido apresenta uma vasta gama de aplicações tecnológicas, principalmente na área de microeletrônica e engenharia espacial [11]. O BZO apresenta uma alta estabilidade físico-química a elevadas temperaturas, não apresentando transições de fase na faixa de 4-1600 K, e possuindo um ponto de fusão da ordem de 2873 K, com baixo coeficiente de expansão térmica. Além disso, este composto apresenta uma alta resistência mecânica, e uma alta permissividade dielétrica, podendo apresentar comportamentos luminescentes a temperatura ambiente. O que o torna um bom candidato a substrato e/ou para o desenvolvimento de aplicações à altas e baixas temperaturas [11, 19].

Esse composto apresenta também um grande potencial de aplicações no meio eletrônico, devido a sua estrutura eletrônica portar um “*gap*” da ordem de 5,3 eV [5]. Podendo inclusive ser utilizado como agente de proteção, contra a corrosão no crescimento de centros de pinning para supercondutores. Este composto mostra-se interessante para indústrias aeroespaciais e áreas correlatas, pois quando dopado, pode ser utilizado como células de combustível e como condutor de prótons [12]. Devido ao progresso recente na área de telecomunicações por micro-ondas, satélite de radiofusão e sistemas de transportes inteligentes (ITS), ocorreu um aumento na demanda por antenas ressonantes dielétricas (DRA), que são usadas como meio de comunicação sem fio, e sua confecção são normalmente de discos à base de óxidos cerâmicos como o BZO [22]. O BZO puro ou quando dopado com elementos especiais como o Ródio (Rh) e Paládio (Pd) pode ser utilizado na conversão de metano e produção de hidrogênio [26].

Estudos indicam que as dimensões, bem como a estrutura cristalina das partículas que formam o cristal, podem apresentar um papel importante na eficiência das propriedades desses materiais, fazendo com que a tendência em continuar miniaturizando os materiais seja um campo de estudos avançados, que exigem técnicas aprimoradas para a obtenção de partículas com formas e tamanhos precisos, passando a exibir propriedades físico-químicas melhores que as já existentes [27]. O conhecimento a respeito da organização destes compostos a cada grau de complexidade passou a ser considerado um passo essencial para o entendimento das propriedades físico-químicas dos materiais. A partir da compreensão e melhoramento das propriedades físico-químicas, o interesse em materiais nanoestruturados se deve as propriedades provenientes destes sistemas.

A célula unitária do BZO na sua forma pura é de uma estrutura cristalina cúbica

octahedral, definida por um átomo de zircônio no centro do cubo coordenado por seis átomos de oxigênio localizados nas faces, originando o “cluster” $[ZrO_6]$, e também com átomos de bário situados respectivamente no vértice do cubo coordenados por 12 átomos de oxigênio, originando o “cluster” octahedral $[BaO_{12}]$, como ilustra a Figura 2.5.

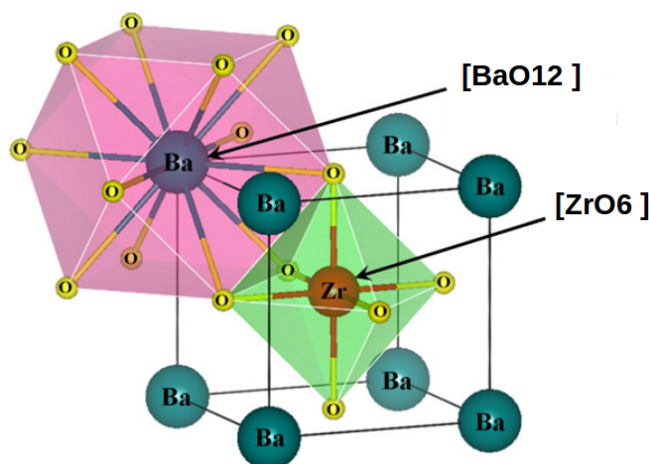


Figura 2.5 - Estrutura cúbica octahedral da perovskita $BaZrO_3$

Fonte: 11.

Vários métodos de síntese têm sido aplicados para a preparação de zirconatos em forma de pós cerâmicos, como o método de co-precipitação/calцинаção [12], o método de sol-gel ou de precursores poliméricos [13], por geleificação e combustão [4], dentre outros. No entanto, após o processo ser concluído, alguns desses métodos de síntese necessitam ainda, de uma calcinação à temperaturas elevadas, para que a fase cristalina seja formada.

Em especial a perovskita BZO tem sido obtida por métodos de síntese que requerem temperaturas elevadas da ordem de 700 à 1300°C e tempos de síntese relativamente longos, o que resulta em um material sem um controle de crescimento das partículas e com formações aleatórias. Além do mais esses métodos requerem equipamentos caros e sofisticados, tornando o custo de trabalho muito elevado [28].

Outro problema, está no fato de alguns métodos como o de sol-gel, necessitar de solventes orgânicos para a preparação dos materiais, os resíduos gerados no processo de síntese deverão ser encaminhados para um processo de co-processamento de reciclagens após o uso. Nos últimos anos aprimorou-se os métodos de síntese, visando a obtenção de

cristais com tamanho médio da ordem de nanômetros 10^{-9} m, visando a otimização dos processos durante a síntese, reduzindo as temperaturas e os tempos de processamento. Com o intuito de tornar as condições de síntese mais amenas Kutty et, al. [29], utilizaram o método hidrotérmico para a obtenção do BZO, o que reduziu consideravelmente a temperatura de síntese para cerca de 473 K.

Komarmeni et. al. [8], introduziram o método hidrotérmico assistido por micro-ondas na síntese e processamento de vários óxidos cerâmicos, obtendo-os à baixas temperaturas e em tempos muito curtos, gerando uma otimização significativa na sintetização de materiais avançados. Além disso, o método HAM é ecologicamente correto, por necessitar de um baixo custo de operação comparado à métodos tradicionais e também por não produzir resíduos. Recentemente, o uso de micro-ondas durante o método de síntese tem se mostrado muito eficaz na produção de pós cerâmicos, no que diz respeito a otimização de tempo e temperatura como também no aumento da cinética de reação. Possibilitando um bom controle do tamanho das partículas, como do processo de agregação, além de gerar materiais com propriedades físicas e químicas novas e interessantes [8, 30].

Em particular HAM fortaleceu o estudo de nanocompósitos, como óxidos poliméricos e óxidos metálicos que são fortemente investigados por possuírem propriedades de alto interesse da tecnologia moderna, tendo como foco de aplicações principalmente a área de microeletrônica [31]. Seguindo essa estratégia, vários óxidos foram obtidos ao intermédio do HAM, dentre eles, um composto muito investigado é o BZO que mostra-se um aprimorado material, podendo apresentar propriedades físico-químicas muito interessantes, sendo uma delas a propriedade de luminescência a temperaturas criogênicas. Essa característica dentre outras, classifica esse material como um grande promissor para ser utilizado em aplicações de dispositivos tecnológicos.

A escolha do sistema $BaZr_{1-x}Hf_xO_3$ (BZHO) como objetivo deste estudo de mes-trado, está relacionado ao prévio conhecimento da forma de obtenção deste composto utilizando-se o método de síntese HAM, que tem proporcionado consideráveis otimizações nos processos de síntese. Bem como a dopagem em baixas concentrações de háfnio, tendo em vista que o composto hafinato de bário (BHO) puro, já ter sido sintetizado por esse método também [32]. Além disso, o dióxido de háfnio HfO_2 tem atraído muito interesse por possuir uma baixíssima compressibilidade, um alto ponto de fusão e uma boa estabilidade química como também um eficiente absorvedor de nêutrons [33]. Este material por possuir uma elevada constante dielétrica, um “*band-gap*” da ordem de 5,7 eV, uma boa estabilidade térmica e uma alta transparência, torna-se um bom candidato para aplicações em transistor miniaturizados e/ou cristal líquido [34]. Propriedades óticas

como fotoluminescência, cintilação e catodoluminescência, também tem sido investigadas para o composto HfO_2 puro ou dopado. Este material apresenta propriedades físico-químicas muito semelhantes ao dióxido de zircônio ZrO_2 , tornando assim o Hf que possui uma semelhança química com o zircônio, um bom elemento como dopante ou formador de rede para ser utilizado na matriz do BZO. Outro bom motivo pela escolha do Hf, é que esse apresenta características cintiladoras intrínsecas, o que acaba influenciando nas propriedades cintilantes do BZO puro.

O BZO sendo o bário um cátion modificador de rede e o zircônio um cátion formador de rede quando dopado com háfnio, em solução sólida pelo método HAM, potencializa suas propriedades cintiladoras e luminescentes. A estrutura cúbica deste composto é do grupo espacial $Pm\bar{3}m$ com um parâmetro de rede da ordem de 4.2 Å, a qual é bem conhecida, tornando-se passível de simulações computacionais, assim corroborando com os dados experimentais. Em geral materiais cintiladores absorverem radiação ionizante, convertendo-a em luz visível. Normalmente estes compostos possuem uma alta densidade e uma alta massa atômica [35], facilitando assim a absorção da radiação. A figura 2.6 ilustra uma diagramação da estrutura cristalina do sistema BZHO.

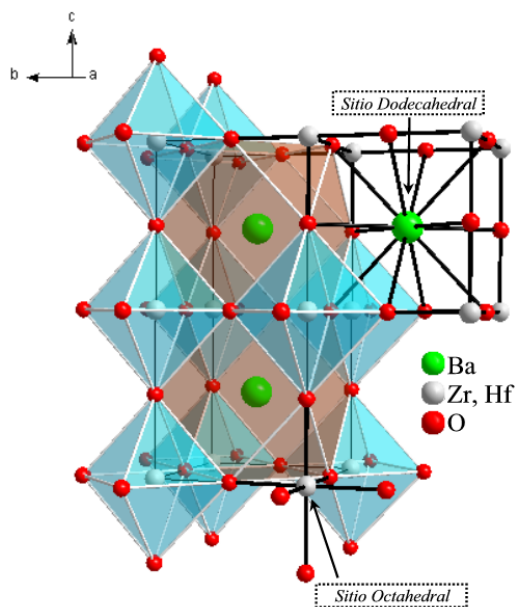


Figura 2.6 - Diagramação da estrutura cristalina do sistema BZHO

Outro fator preponderante relacionado ao estudo desse sistema, se refere ao poten-

cial de aplicação deste composto como um detector de radiação ionizante em tempo real, visto que a emissão luminosa que ele emite pode ocorrer poucos segundos após a sua excitação. Do ponto de vista óptico, o BZO apresenta propriedades fotoluminescentes e o BHO possui emissões radioluminescentes, fazendo com que a dopagem em solução sólida destes compostos, gere fenômenos híbridos de conversão de energia, ampliando o conhecimento científico e viabilizando inovações tecnológicas resultantes das metodologias de síntese aplicada.

A perovskita BZO tem sido obtida por métodos de síntese, os quais requerem temperaturas elevadas, da ordem de 700 à 1300°C e tempos de patamar relativamente longos, resultando em partículas com formas aleatórias e sem controle de crescimento. Tendo como objetivo obter partículas miniaturizadas, com formas e tamanhos precisos, exibindo assim propriedades ópticas e eletrônicas mais vantajosas que as já existentes, neste trabalho foi utilizado como método de síntese o sistema Hidrotérmico assistido por micro-ondas HAM. Sendo este método um dos grandes interesse deste projeto, tendo em vista que o zirconato hafnato de bário BaZrHfO_3 , ainda não havia sido obtido até o presente momento por ele. Até então, somente a fase pura do BZO e do BHO já foram sintetizadas por HAM, mas de forma separadamente [19]. O interesse na síntese por HAM esta no fato desta rota ter se mostrado eficiente no processamento de materiais, no que diz respeito a controle de seus tamanhos, distribuições e morfologias em escala nanométrica. Assim, o sistema BZHO é um sistema que apresenta uma alta capacidade de formação de estruturas, podendo apresentar sensíveis ou severas modificações em seu processo de absorção e converção de energia em diferentes faixas de frequências.

A literatura reporta diversas teorias sobre o comportamento luminescente desses materiais, recentemente diversos estudos tem sido dedicado à compreensão de tais fenômenos, em especial para a perovskita titanato de bário BaTiO_3 [36]. Porém as características luminescentes, são observadas em praticamente todas as perovskitas de estrutura ABO_3 que apresentam um certo grau de desordenamento estrutural. A origem da luminescência destes materiais, são explanadas e discutidas de diversas formas, podendo ser por excitações ocorridas na presença de armadilhas entre as bandas de valência e condução [37], por uma recombinação do par de elétrons e buracos [38], ou devido a estrutura desordenada dos compostos [17], dentre várias outras. Investigações das propriedades luminescentes de zirconatos, ainda são pouco encontradas na literatura, o que motiva a produção e investigação desse material.

2.3 Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM)

Nos dias de hoje, a busca por novos métodos que demandam baixos consumos de energia e principalmente baixos tempos de síntese, durante o processo de obtenção de materiais micro e/ou nanoestruturados, têm despertado o interesse dos pesquisadores. Sendo assim, as reações hidrotérmicas vêm apontando vantagens nos processos de síntese de cerâmicas avançadas, principalmente no que diz respeito a obtenção de fases puras sob temperaturas da ordem de 240°C ou menores, possibilitando ainda se ter um bom controle sobre vários fatores envolvidos na síntese, como concentrações dos cátions, pH e íons presentes no meio reacional. Porém o fator que deixa a desejar no processo de reações hidrotérmicas, está no fato de que os tempos de síntese envolvidos são relativamente elevados, podendo variar entre 1h e uma semana. A síntese hidrotermal tem sido extensivamente utilizada no processo de síntese de materiais avançados, principalmente por possibilitar a obtenção de diferentes tipos de materiais com um bom controle em sua morfologia e composição. Mesmo que esta técnica atualmente tenha progredido no meio científico, ainda não existe uma descrição unânime em sua definição. Shi et al., definem a síntese hidrotermal como sendo “*um método de formação e crescimento de cristais através de reações químicas e mudanças de solubilidade das substâncias em uma solução aquosa acima da temperatura e pressão ambiente em um sistema fechado*” [39]. Outro grupo de pesquisadores, como Byrappa et al., utilizaram o termo hidrotermal como “*qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente acima da temperatura ambiente e uma pressão maior que 1 atm em um sistema fechado*” [40].

Nos últimos anos, com a introdução das micro-ondas como fonte de aquecimento no processo de síntese hidrotermal, surgiu um novo tópico nessa área, conhecido como hidrotermalização assistida por micro-ondas ou método hidrotérmico assistido por micro-ondas HAM. Esta nova rota de síntese vem sendo extensivamente explorada, em especial por apresentar uma elevada taxa de aquecimento, bem como uma efetiva ação no processo de aquecimento do meio reacional [41]. Os pioneiros na síntese de compostos óxidos a intermédio do método HAM foi (Komarmeni et al., 1992), onde neste trabalho, os autores observam que a cinética de reação de diversos óxidos como TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , BaTiO_3 e KNbO_3 , melhoraram consideravelmente a partir da utilização deste método como rota sintética [8].

O método HAM tem se mostrado muito versátil na síntese de compostos orgânicos e inorgânicos, possibilitando a sintetização de materiais à baixas temperaturas e à baixos tempos, com um consumo de energia bem menor do que métodos convencionais. Além do mais este método pode gerar materiais com propriedades físicas e químicas diferenciadas.

Resultados mostram que essa técnica pode ser muito eficiente na obtenção de materiais micro e/ou nanoestruturados, podendo ainda ter um bom controle na morfologia e no tamanho dos cristais. Estudos recentes envolvendo essa metodologia, mostram que o consumo de energia é relativamente menor, devido a um aquecimento direto e uniforme dos precursores, resultando na diminuição do tempo e da temperatura durante os processo de síntese, sem provocar qualquer prejuízo de qualidade nos compostos finais [19]. Além disso, o uso da radiação no processo de síntese de materiais avançados está também associado ao aumento da taxa de nucleação, como resultado do alto número de choques efetivos entre os cátions em solução, em detrimento a taxa de aquecimento [9].

O pesquisador De La Hoz et al., explicam que os efeitos presentes durante as reações químicas no processo de síntese por HAM, são uma combinação de efeitos térmicos e não-térmicos existentes nas interações com as micro-ondas. Os efeitos térmicos são classificados como um efeito de superaquecimento da solução, e os efeitos não-térmicos são provenientes do campo elétrico altamente polarizado, junto com a mobilidade e difusão que aumentam os contatos efetivos entre os íons presentes na solução [42].

O efeito das micro-ondas na síntese hidrotermal é baseado também no aquecimento efetivo e homogêneo da matéria, a partir da capacidade que um material específico como solventes e/ou reagentes possui em absorver a energia das micro-ondas e convertê-la em calor, onde a transferência de energia para o meio reacional ocorre pela perda dielétrica do material [41]. Assim o aquecimento por micro-ondas, pode ser chamado de aquecimento dielétrico, existindo um mecanismo principal no processo de transformação da energia eletromagnética em calor. Esse mecanismo é chamado de rotação de dipolo, que está relacionado com o alinhamento (orientação) das moléculas com o campo elétrico aplicado.

A partir da incidência das micro-ondas no meio reacional, ocorre um alinhamento destes dipolos e/ou íons presentes na mistura. Isso ocorre porque a radiação eletromagnética é uma junção entre campos elétricos e magnéticos oscilantes, fazendo com que os dipolos e/ou íons busquem um alinhamento com o campo elétrico oscilante. Após o campo ser removido, as moléculas voltam a um estado de desorientação, liberando a energia absorvida durante o processo de orientação desses dipolos e/ou íons em forma de calor. De acordo com o tempo necessário para a orientação e desorientação dos dipolos, que é uma característica intrínseca dos materiais, quantidades diferentes de calor podem ser produzidos através dos choques efetivos das moléculas e da perda dielétrica. Isso induz uma conclusão de que se a frequência do campo elétrico oscilante das micro-ondas for muito maior que o tempo de resposta dos dipolos, o aquecimento da mistura não ocorrerá [43]. Uma representação esquemática é mostrada na figura 2.7, onde os dipolos

ilustrados são moléculas de água.

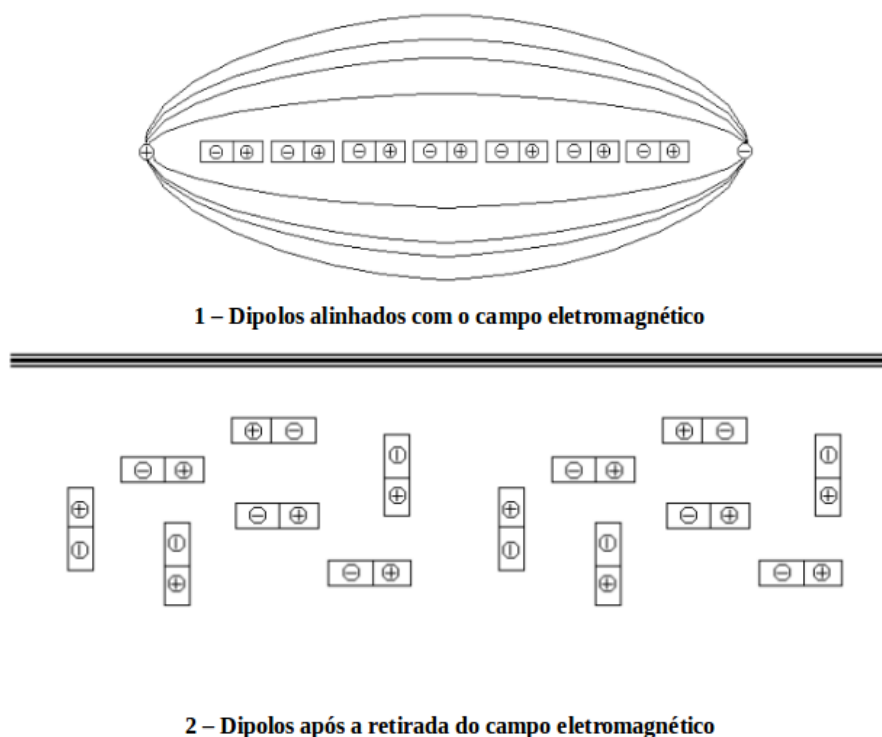


Figura 2.7 - Orientação e desorientação dos dipolos de H₂O a partir da interação com o campo eletromagnético

Fonte: [44].

As micro-ondas se localizam na região situada entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético conforme ilustrado na figura 2.8. Essas ondas eletromagnéticas são encontradas na faixa de comprimento de onda de 1mm à 1m. A faixa mais comum de operação, que é utilizada nos fornos micro-ondas domésticos é a de 12cm que corresponde à frequência de 2,45 GHz. Essa frequência tem sido utilizada em grande parte dos experimentos envolvidos na síntese de materiais a intermédio do método HAM [45]. De maneira geral, os efeitos relacionados à ação das micro-ondas com essa faixa de frequência, geram reações às quais não poderiam ocorrer através de um processo térmico convencional. Estes efeitos por sua vez decorrem porque a frequência de ressonância da molécula de água coincide com a frequência de oscilação de 2,45 GHz, possibilitando um acoplamento direto entre as moléculas de água presentes no campo reacional com o campo eletromagnético das micro-ondas. Como o campo elétrico nessa frequência oscila (muda de sinal) $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, ocorre um aquecimento praticamente instantâneo destas moléculas.

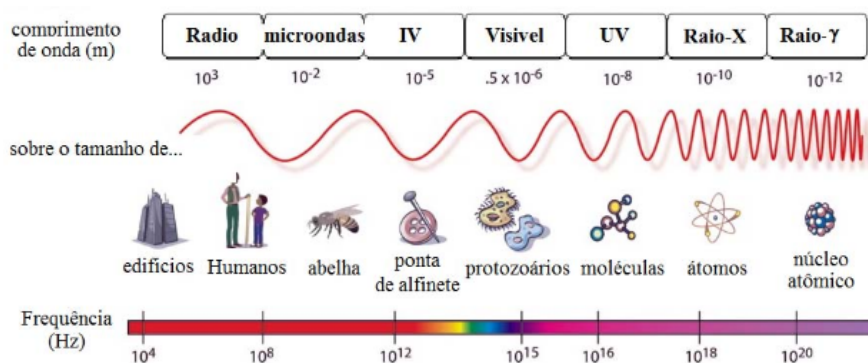


Figura 2.8 - Localização das micro-ondas no espectro eletromagnético

Fonte: [44].

Além da importância de se ter água no meio reacional, para ocorrer o aquecimento da mistura, no que diz respeito a importância dos solventes presentes, dois aspectos são priorizados, a) a constante dielétrica (ϵ') que indica a capacidade do material de ser polarizado pelo campo elétrico, e b) a perda dielétrica (ϵ'') que indica a eficiência no fator de conversão da radiação eletromagnética em calor. A relação entre esses dois parâmetros resulta em um fator adimensional, $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$, que pode ser utilizado para classificar a capacidade de absorção da energia contida nas micro-ondas de um determinado solvente. Essa razão pode ser interpretada como um fator de dissipação, onde é considerada alta se ($\tan\delta > 0,5$), média ($\tan\delta = 0,1 - 0,5$) e baixa ($\tan\delta < 0,1$) [41].

Na figura 2.9 a tabela apresenta os valores do fator $\tan\delta$ para uma frequência de 2,45 GHz de alguns solventes utilizados em síntese hidrotermal ou solvotermal assistida por micro-ondas.

Durante o processo de aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material provocando uma transferência de calor do centro do material até a sua superfície, causando um aquecimento em massa do material, provocando uma taxa elevada no aumento da temperatura [47]. Desta forma a energia de micro-ondas transforma-se em calor dentro do material, resultando em uma economia de energia e redução de tempo de processamento, que são fatores decisivos na aceitação do uso de micro-ondas em aplicações industriais [44, 48]. Sendo assim, essa forma de aquecimento se mostra, bem diferente dos métodos convencionais, onde a taxa de aquecimento é mais lenta, por depender da condutividade térmica do material, das linhas de convecção e do gradiente

Solvente	Fórmula química	$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$
Água	H ₂ O	0,123
Álcool benzílico	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	0,667
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	0,941
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	1,350

Figura 2.9 - Alguns valores do fator $\tan\delta$ para algumas substâncias

Fonte: [46].

de temperatura criado durante o aquecimento [49].

Através da figura 2.10, percebe-se que existem três tipos de materiais referentes a forma de interação com as micro-ondas. Os materiais classificados como transparentes, permitem a total passagem das ondas em seu meio sem gerar perdas significativas de energia. Os materiais opacos, refletem parte das ondas incidentes em seu meio e, absorvem outra parte, tendo os metais como os representantes mais importantes dessa categoria. A última categoria pode ser subdividida em duas: i) Materiais com elevadas perdas dielétricas, que podem conter uma ou mais fase. Esse tipo de material ao interagir com as micro-ondas absorve-as eficientemente, provocando um rápido aquecimento. ii) Materiais de absorção mista, onde a matriz geralmente é a de um isolante com baixas perdas, e as fases dispersas são constituídas por materiais com uma elevada perda dielétrica [48].

De forma geral, as principais vantagens apresentadas a partir do uso de micro-ondas como o fator de aquecimento comparado ao aquecimento convencional durante a síntese hidrotermal são: I) Alta taxa de aquecimento da reação, onde alguma substância (solvente ou reagente) presente na solução possa absorver as micro-ondas; II) Redução significativa do tempo de síntese e processamento, gerando uma economia significativa de energia; III) O reator onde a solução está presente pode ser transparente às micro-ondas, assim a energia é absorvida apenas pelos constituintes da solução; IV) A energia é transferida diretamente para o corpo de reação, não havendo contato físico com a fonte de aquecimento; V) Baixa temperatura de síntese com maiores rendimentos, maior seletividade e menos decomposição térmica [51].

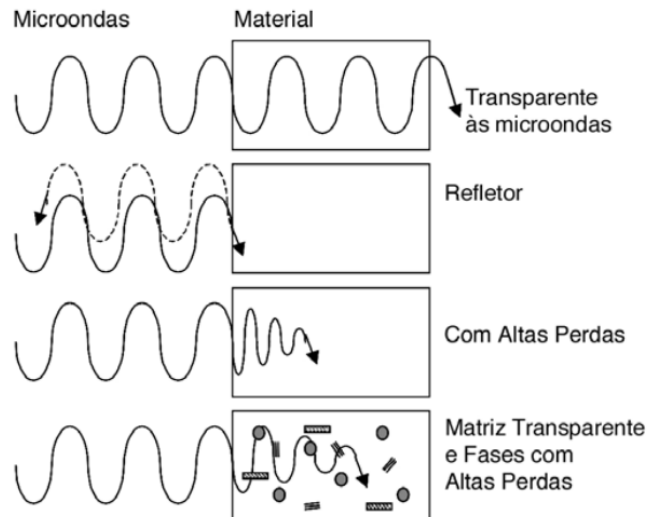


Figura 2.10 - Interação das micro-ondas com a matéria

Fonte: [50].

Para a obtenção do composto de Zirconato de Bário dopado com Háfínio BZHO, vários equipamentos comerciais como o "Anton Paar Multiwave 3000" e o "MARS-5 CEM Corp. Matthews, NC", vêm sendo utilizados nos processos de síntese. Os primeiros a sintetizar o BZHO por HAM foram Moreira. et.al [5]. Nesse trabalho os autores indicam uma fase decaoctahedral do composto, essa fase é unicamente obtida a intermédio do HAM à temperaturas da ordem de 140°C e tempo de síntese da ordem de 160 minutos, que são patamares relativamente baixos para cristalização de cristais nano-estruturados. Além disso, a fase decaoctahedrica é uma fase metaestável para esse composto, isso acaba influenciando nas suas propriedade luminescentes, tendo em vista que esse material em sua fase cúbica não apresenta a propriedade de luminescência. Um modelo esquemático do aparato desenvolvido para processos de síntese de cristais avançados, está representado pela figura 2.11 e pela figura 2.12.

Este dispositivo foi desenvolvido, tomando como base um forno de micro-ondas Panasonic®, modelo MN-S46B, com frequência de 2.450 GHz e 800 W de potência máxima. Deste equipamento, a válvula magnétron (válvula termiônica para gerar micro-ondas) foi desligada do controle do painel eletrônico presente no forno, e então conectada a um sistema de controle externo de temperatura, onde a medida é coletada por um termopar. Desta forma, o controle de envio de potência à magnétron passou a ser feito pelo controlador acoplado ao sistema. A célula reacional foi construída em Teflon® (politetrafluoretileno) espesso de 3 cm e reforçada com aço inox devidamente aterrado.

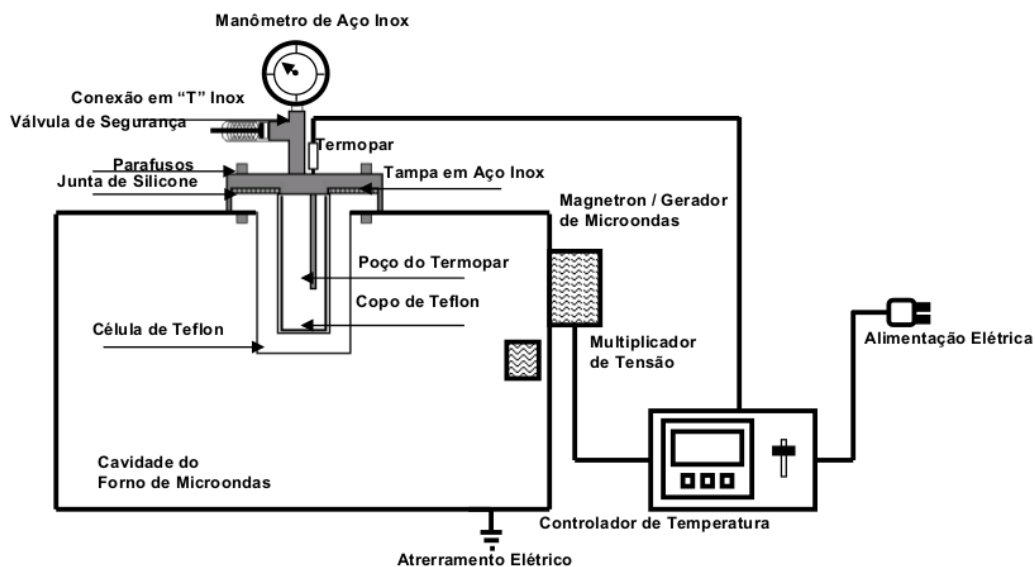


Figura 2.11 - Esquema do aparato HAM, adaptado a partir do forno de microondas doméstico

Fonte: [52].

Na parte superior da célula reacional, foi acoplado junto com o reforço em aço inox um manômetro e, uma válvula de segurança caso a pressão auto gerada exceda os limites desejados.



Figura 2.12 - Forno micro-ondas hidrotermal (HAM)

Fonte: [6].

2.4 Luminescência

Define-se luminescência, como sendo a emissão da radiação eletromagnética dentro da região do espectro visível por parte de um material. Este fenômeno é observado em diversas substâncias, como sólidos, líquidos e gases, podendo ocorrer em substâncias orgânicas ou inorgânicas [35].

O processo luminescente é decorrente do processo em que os elétrons de uma dada substância ganham energia de alguma fonte excitadora, e a partir de um processo de excitação, é promovido a um orbital de mais alta energia, ao decorrer de um intervalo de tempo o elétron retorna a seu estado fundamental. Quando esse fenômeno ocorre, o elétron cede uma certa quantidade de energia relativa à diferença de energia entre os dois estados envolvidos no processo de excitação e desexcitação eletrônica do material. Esse parcela de energia cedida pelo elétron pode ser reabsorvida pelo sistema ou ainda ser emitida na forma de luz [53]. Esta emissão é entendida como um decaimento radiativo, enquanto os outros processos, são entendidos como decaimentos não radiativo, ou seja, na forma de fônos, pois não fazem parte da emissão de radiação. Estes processos de emissão de radiação, podem ser classificados de acordo com suas origens. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente normalmente ocorre dentro da região do espectro visível, podendo também nas regiões do ultravioleta ou na região do infravermelho. O termo luminescência foi designado a uma generalização do fenômeno e passou a ser caracterizado pelo mecanismo de excitação e desexcitação dos elétrons. Alguns dos modos de luminescência conhecidos: Quimioluminescência e bioluminescência, o qual os processos de excitação são decorrentes de reações químicas e biológicas. Triboluminescência, excitação a partir de interpelações mecânicas. Termoluminescência, decorrente de excitações térmicas. Fotoluminescência, excitação causada pela incidência de radiação eletromagnética. Eletroluminescência, causada por uma diferença de potencial aplicado na substância luminescente [53].

O uso de materiais luminescentes passou a ser muito comum no cotidiano de todas as pessoas, assim vários exemplos podem ser citados, como: lâmpadas fluorescentes, telas de cristal líquido ou LCD, raios laser, aparelhos de raio X, dentre outros. Em todas essas possíveis aplicações, o mecanismo principal desses dispositivos consiste em um material luminescente [37].

A fotoluminescência inclui dois modos de luminescência, conhecidos como fluorescência e fosforescência. No primeiro caso o tempo de emissão é relativamente curto, sendo da ordem de (10^{-5} à 10^{-8} segundos), isso ocorre porque a energia responsável pela transição

eletrônica não provoca uma mudança no estado de spin eletrônico (estado singlete) do elétron. No segundo caso a energia responsável pelas transições eletrônicas, provocam mudanças no estado de spin (estado tripleto) do elétron, fazendo assim que o tempo de decaimento aumente para a ordem de (10^{-4} até vários segundos) [54]. Em ambos os casos pode ocorrer o processo de emissão radiativa que é precedido ou não por recombinação eletrônica não-radiativa entre estados pertencentes à banda de condução do material [55].

A figura 2.13 ilustra de forma esquemática as possíveis transições radiativas ou não-radiativas para um material hipotético, entre os estados de energia pertencentes às banda de condução e de valência. Sendo E_0 o estado de energia fundamental, enquanto E_1 a E_5 são estados excitados. A baixas temperaturas e na ausência de energias necessárias para promover excitações dos elétrons, apenas o nível de energia fundamental E_0 é ocupado. Os elétrons só serão excitados, quando receberem parcelas quantizadas de energia, correspondentes as diferenças energéticas entre os níveis. No processo de decaimento dos elétrons, se a diferença de energia entre um nível excitado e um nível adjacente mais baixo for pequena, os elétrons decaem na forma não radiativa, liberando energia na forma de calor pela produção de fônons [6]. No caso de emissões radiativas, ocorre um decaimento com energia suficientemente grande ao ponto de não poder ser absorvida pelas vibrações da rede, emitindo assim um fóton de energia característica e correspondente a diferença entre as energias dos estados [6]. Este tipo de emissão pode estar situada em comprimentos de onda maiores do que os comprimentos de onda das da excitações, devido às contribuições não radiativas.

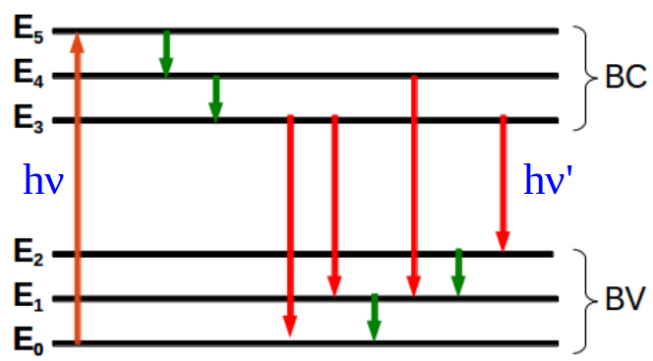


Figura 2.13 - Processo de excitação e emissão de um material hipotético. A seta laranja indica um processo de excitação via fótons. As setas verdes indicam um processo de emissão não radiativa, decorrente da relaxação da rede cristalina. As setas vermelhas indicam os processos de emissão radiativos.

A fotoluminescência por ser um fenômeno mecanoquântico, pode ser utilizado in-

clusive, como uma técnica de caracterização para materiais avançados, pois esse fenômeno informa importantes estados da estrutura eletrônica e das propriedades fotoeletrônicas dos materiais, incluindo a formação de estados intermediários no “*band-gap*”, através de defeitos rasos e/ou profundos presentes na rede cristalina [17, 56].

A síntese e o estudo do comportamento luminescente dos compostos tipo perovskitas ABO_3 têm se tornado um grande campo de pesquisa no meio científico, onde o estudo do comportamento fotoluminescente desses materiais, informa o estado do cátion formador de rede, que geralmente é utilizado como um indicativo da organização da estrutura cristalina à curta e média distância, associando as esferas de coordenação ou “*clusters*” de um centro luminescente [57]. A deficiência ou superpopulação de cargas em um material, podem gerar comportamentos luminescentes diferenciados, onde o estudo destes comportamentos podem informar os possíveis estados eletrônicos do material [58]. Entre vários mecanismos para a análise da fotoluminescência em materiais com estrutura ABO_3 , o efeito da recombinação das armadilhas de elétrons e a transferência de cargas vibracionais “*exciton*” são as bases dos estudos mais atuais [59]. Acredita-se que a origem do processo luminescente de um material, está associada à presença de níveis eletrônicos intermediários presentes dentro do “*band-gap*”, motivo ocorrido pela quebra de simetria local, quando existem defeitos pontuais na rede cristalina, como vacâncias de oxigênio e/ou impurezas [17].

A ideia de elétrons armadilhados foi introduzida por Landau [17] que descreve um acúmulo de elétrons aprisionados por um potencial localmente gerado por um cristal distorcido. Essa ideia se apoia na teoria de que o elétron fica aprisionado se a interação elétron-fônon for muito forte, originando assim uma quase partícula conhecida como “*polaron*” [6]. O mecanismo mais aceito para descrever as origens fotoluminescentes nos estudos atuais, é baseado nesse modelo de Landau do auto-armadilhamento de elétrons “*self-trapped*” e de buracos “*holes*” e a transferência da carga vibronica do “*exciton*”.

A descoberta do comportamento luminescente em materiais de estrutura ABO_3 à temperatura ambiente, estimulou o interesse nessa classe de materiais [6]. Hoje sabe-se que essas propriedades ópticas dependem exclusivamente das propriedades estruturais e eletrônicas do material, além disso, existem comprovações experimentais mostrando que em cristais de estrutura ABO_3 altamente ordenados, não ocorre o fenômeno da luminescência [60]. Sendo assim, acredita-se que processos de emissão fotoluminescentes à temperaturas ambiente, por parte desses materiais, estão diretamente ligados a estruturas desordenadas, resultante de uma estrutura eletrônica não uniforme, gerando assim os estados intermediários no “*band-gap*”. A presença desses estados foi demons-

trada experimentalmente e teoricamente a partir de simulações semi-empíricas para o titanato de chumbo PbTiO_3 [61]. É conhecido também que, os estados intermediários só existem em perovskitas se as mesmas apresentarem “*clusters*” $[\text{BO}_5]$ - $[\text{BO}_6]$ ou $[\text{AO}_{11}]$ - $[\text{AO}_{12}]$ junto com uma desordem estrutural. Além disso, foi relatado a emissão fotoluminescente na faixa azul-verde em cristais de BZO à temperatura ambiente, como resultado de distorções estruturais [62]. O grande desafio na compreensão da existência desses fenômenos luminescentes nos materiais, é o de descobrir quais são os defeitos intermediários presentes na rede cristalina do material e quais as propriedades eletrônicas que levam à uma emissão luminescente.

Como motivação em entender e explicar esses fenômenos, Longo, et al., realizaram um estudo teórico e experimental sobre o composto SrTiO_3 , relatando que a presença de defeitos na estrutura são inerentes à presença de vacâncias de oxigênio [17]. Em grande parte, baseado em cálculos de primeiros princípios, pode-se obter informações importantes sobre o estado das propriedades eletrônicas e estruturais de materiais em geral, corroborando na interpretação dos resultados experimentais. Quando se tem o conhecimento das estruturas a nível atômico, esse modelo computacional se torna um passo importante, no processo de compreensão do comportamento das propriedades dos materiais nanoestruturados, porém, as dificuldades de acesso a essa escala, limita a nossa capacidade de investigar esses sistemas.

2.5 Poliamidas

De acordo com alguns autores presentes na literatura científica, o termo macromoléculas é em geral um termo que enquadra todas as moléculas de tamanho elevado, onde o termo polímero é especificamente utilizado para macromoléculas que se formam a partir de repetições de estruturas menores (poli = muitos; meros = repetição) [63].

Os polímeros originaram-se praticamente da indústria petroquímica durante a época de 1973, onde a partir daí, a utilização desses materiais teve um aumento significativo nas áreas de aeronáutica, automobilística, eletrônica e eletrotécnica [63]. Este desenvolvimento industrial impulsionou a produção de uma classe de materiais, chamada de polímeros técnicos, ou polímeros de engenharia, como: policarbonatos, poliamidas, poliéster, poliétersulfonas, poliamidas, etc. Assim como os polímeros de uso corrente, como: polietileno, polipropileno, PVC, etc [64].

No decorrer do processo de polimerização são formadas cadeias longas de tamanhos diferentes, podendo variar de acordo com o peso molecular típico para cada

processo, pelo motivo de que nem todos os polímeros crescem do mesmo modo. As propriedades conferidas aos polímeros são resultado do alto peso e flexibilidade molecular que possuem, como também da cristalinidade e ligações cruzadas que existem [64,65].

Dentro da classe dos polímeros, as poliamidas são materiais termoplásticos semicristalinos, que pertencem a uma classe de materiais com um elevado potencial de aplicações na área de engenharia devido as suas propriedades, como: boa estabilidade dimensional, boa resistência mecânica, excelente resistência química e um fácil processamento [66]. Além disso, a adição de reforços inorgânicos gera um compósito com propriedades mecânicas diferenciadas, como resistências a impactos e uma alta estabilidade dimensional devido à redução no processo de absorção de água. Por outro lado, as poliamidas possuem um alto grau higroscópico e são sensíveis a entalhes, isto é, são dúcteis, e fraturam de maneira frágil quando entalhadas, por possuir uma baixa resistência a propagação de trincas [67].

As primeiras poliamidas sintetizadas, foram comercializadas em 1935 em forma de fibras pela empresa DuPont, que foram utilizadas no processo de fabricação de meias e batizadas com o nome de Nylon[®] [68]. As poliamidas são constituídas de segmentos de polietileno (CH₂)_n que são separados por unidades de peptídeos (NH-CO). Estas unidades de peptídeos possibilitam ligações de hidrogênio com a cadeia do polímero, proporcionando ao Nylon[®] propriedades típicas [68]. A figura 2.14 representa as ligações da poliamida 6 (Nylon[®]) e da poliamida 6.6 (Technyl[®]).

Existem diferentes tipos de poliamidas, contudo as mais representativas deste grupo, são a poliamida 6 e poliamida 6.6 que em contraste com o grupo de polímeros altamente cristalinos, essas poliamidas apresentam um aspecto semicristalino, portando uma estrutura linear com pontes de hidrogênio em formação de suas cadeias em zigue-zague [69].

A poliamida 6 foi produzida originalmente a partir do aquecimento do ácido (aminocapróico) e da eliminação da água presente entre as moléculas de natureza idênticas, formando as cadeias de poliamida. As reações de formação da poliamida 6.6, tiveram seu primeiro processo de síntese a partir de um ácido dicarboxílico e um ácido hexanodióico (ácido adípico) que possui seis átomos de carbono. O aquecimento da mistura dos dois compostos leva a eliminação de algumas moléculas de água, formando um polímero de cadeia longa que pode ser utilizado em inúmeros processos de fabricação. Podendo-se fiá-la para a obtenção de fibras, ou ainda moldá-la para a obtenção de peças rígidas que normalmente são utilizadas na indústria automobilística [69]. A poliamida 6.6 foi sintetizada e patenteada pela empresa Rhodia com o nome de (Technyl[®]). A figura 2.15 ilustra esses processos.

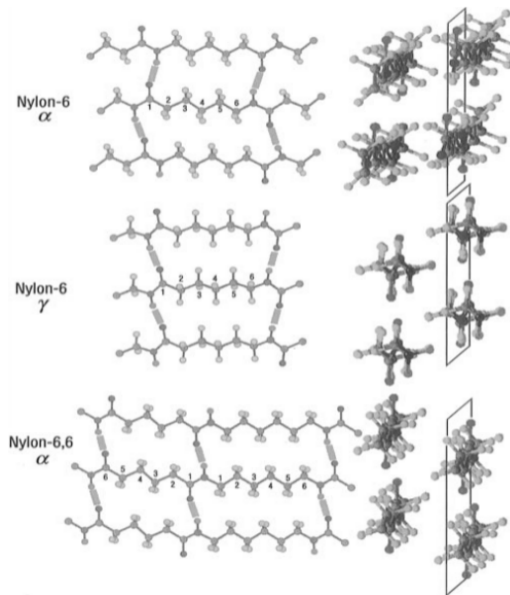


Figura 2.14 - Representação da poliamida 6 e da poliamida 6.6

Fonte: [68].

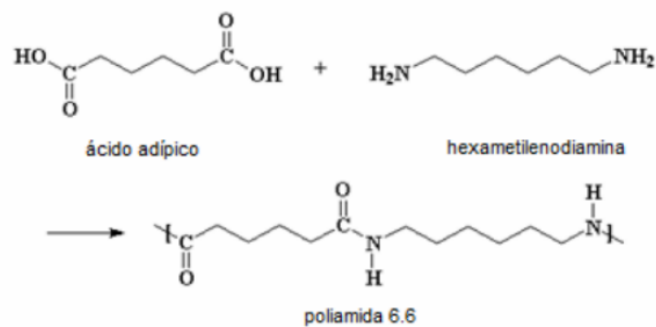
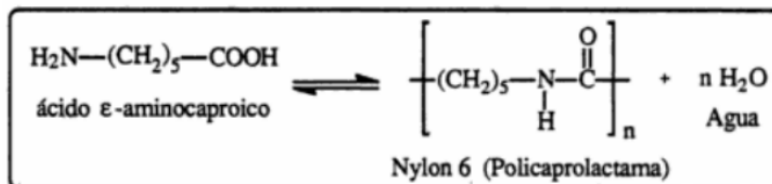


Figura 2.15 - Representação das reações de formação das poliamidas 6 e 6.6

Fonte: [65].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, será descrito as técnicas de caracterização e as técnicas utilizadas no processo de síntese das amostras BaZrO_3 e $\text{BaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ na sua forma de pó e de compósitos automontados na matriz polimérica de poliamida 6.6.

3.1 Procedimentos experimentais

3.1.1 Síntese das amostras BaZrO_3 (BZO) e $\text{BaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ (BZHO)

As amostras BaZrO_3 e $\text{BaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ ($0, 0 \leq x \leq 16, 0\%$) na forma de pó foram sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas HAM. Na primeira fase do trabalho, foram realizadas sob diferentes condições as sínteses do composto BZO puro, a fim de adequar e escolher a melhor rota para a síntese do composto dopado. Nessa etapa, O BZO foi sintetizado sob diferentes condições de tempo de síntese, variando entre 10 e 160 minutos à uma temperatura fixa de 140°C . A escolha dessa temperatura de síntese foi escolhida com base nos estudos realizados por Moreira, et, al., que obtiveram a estrutura mais estável para o BZO com essa temperatura [5]. A figura 3.1 apresenta uma tabela com os precursores químicos utilizados no processo das sínteses dos compostos desejados.

REAGENTES *	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA(%)
Tetra Cloreto de Háfênio	HfCl_4	99,95
Cloreto de Zircônio Hidratado	$\text{ZrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,90
Cloreto de Bário Hidratado	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,90
Hidróxido de Potássio	KOH	99,00

Figura 3.1 - Característica dos reagentes químicos utilizados nas sínteses HAM, dos compostos BZO dopados com Hf. Todos os reagentes foram fabricados pela Sigma-Aldrich

Em um primeiro momento, preparou-se uma solução de hidróxido de potássio KOH de concentração 6,0 mols (6M) a qual foi obtida pela dissolução das pastilhas de KOH em água destilada e deionizada. Essa solução é utilizada, porque ela pode atuar como um mineralizador o que favorece a co-precipitação dos hidróxidos antes do tratamento

hidrotermal [62].

A preparação da solução precursora BZO foi feita em um recipiente de *Teflon*[®], que possui o nome de copo reacional. Nesse copo 0,01 mol do precursor de Zr ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e 0,01 mol de cloreto de bário dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram diluídos em 50 ml de água destilada e deionizada. Após 10 minutos, adicionou-se à solução precursora 50 ml da solução de KOH. Antes de inserir a solução no forno, a mesma foi mantida sob agitação constante com uma temperatura de 50°C durante 20 minutos, a fim de evitar formação de fases secundárias associadas a grupos carbonatos.

Após esse procedimento o copo reacional contendo a solução precursora foi inserido dentro da célula reacional, a qual foi introduzida no forno HAM. Neste trabalho todas as sínteses foram realizadas à uma taxa de aquecimento de 140°C/1minuto e mantidas a essa temperatura por os diferentes tempos de síntese. O sistema HAM utiliza uma potência da ordem de 800 W com uma frequência de 2,45 GHz, onde a temperatura do processo é medida por um termopar tipo K. O aparato utilizado permite a realização de experimentos que atingem no máximo pressões da ordem de 9 Kgf/cm² [6].

Ao término de cada síntese, o sistema foi resfriando naturalmente até que a temperatura ambiente fosse atingida, sendo uma medida de precaução para poder remover o copo reacional do aparato. Após a obtenção da solução desejada, seu conteúdo foi lavado diversas vezes de forma alternada, entre água destilada e álcool isopropílico, até atingir um PH neutro. As amostras lavadas foram submetidas a uma centrifugação de 4000 Rpm's durante 5 minutos para obter a co-precipitação do pó. Após, as amostras foram secas a uma temperatura de 80°C durante 12 horas, possibilitando assim, obter os pós sem resíduos orgânicos e completamente secos.

Na figura 3.2 é ilustrado um fluxograma do processo de síntese das amostras de BZO puro e dopado com Hf, através do método HAM.

Após o processo de síntese do composto puro de BZO, as amostras que se mostraram mais adequadas para serem dopadas com Hf, foram as sintetizadas durante o tempo de 160 minutos à uma temperatura de 140°C.

Na Figura 3.3, é apresentado um fluxograma do processo de síntese das amostras de BZO dopadas com Hf no sistema $\text{BaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 16,0\%$). Utilizou-se o método de 2ⁿ para as substituições de Hf, possibilitando uma maior abrangência da porcentagem do dopante. A síntese das amostras BZHO foi realizada seguindo a mesma

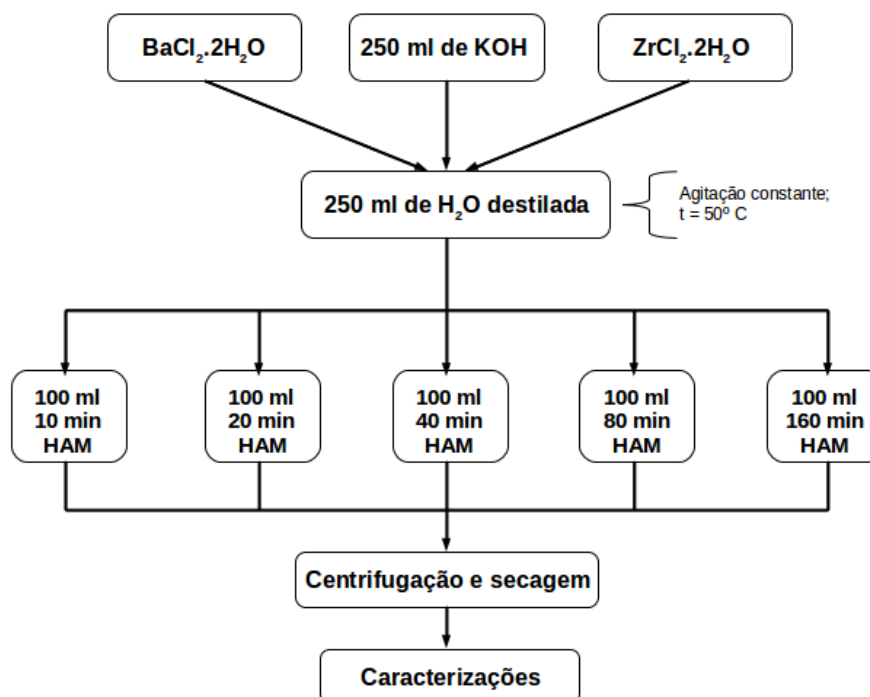


Figura 3.2 - Fluxograma da rota sintética das amostras na forma de pó de BZO puro, ao intermédio do método HAM com uma temperatura fixa de 140°C

modelagem das amostras de BZO puras. Em um primeiro momento, a síntese destes compostos teve como prioridade avaliar o limite de solubilidade do Hf na matriz do composto BZO variando a concentração de Hf de 1, 2, 4, 8 e 16% em mol.

No copo reacional, a solução foi diluída em 50 ml de água destilada e deionizada, sendo então dissolvido o tetra cloreto de háfnio (HfCl_4). A variação da quantidade de Hf foi realizada mantendo a relação molar Ba : (Zr+Hf) igual a 1 : 1. Após dez minutos, adicionou-se 50 ml da solução KOH (6M). Após as misturas, a solução foi mantida sob agitação vigorosa à 50°C. Em seguida a solução foi introduzida na célula reacional do sistema HAM. Os parâmetros utilizados nesse processo foram, temperatura de 140°C, taxa de aquecimento de 140°C/1 minuto e tempo de patamar de 160 minutos.

O procedimento para a lavagem e secagem dos pós obtidos foi exatamente igual ao utilizado para as amostras BZO.

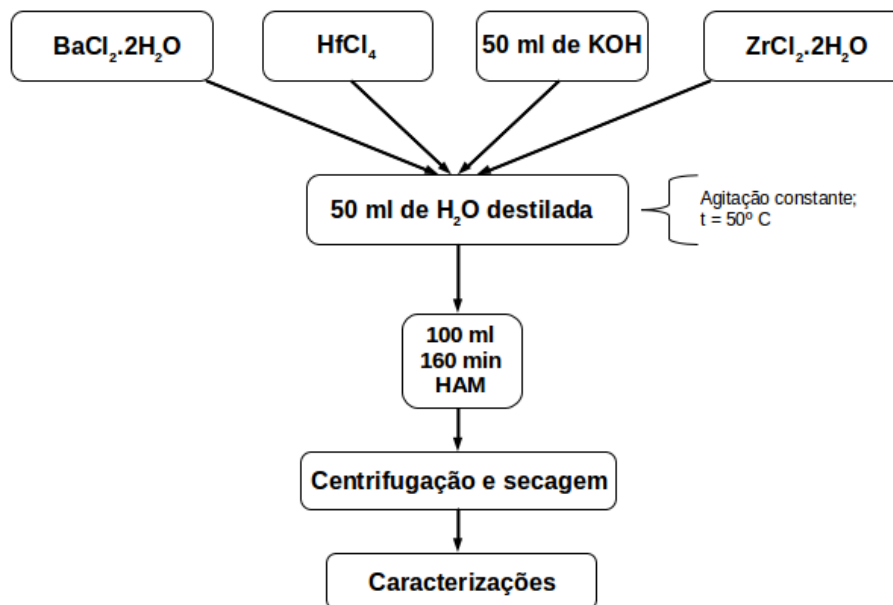


Figura 3.3 - Fluxograma do processo de síntese das amostras de BZHO na forma de pó através do método HAM.

3.1.2 Deposição do pó de BZHO - 16% Hf na matriz polimérica

Após a adequação dos pós em função da concentração de Hf e do estudo estrutural e eletrônico dos mesmos, adotou-se a composição da amostra de BZHO com 16 % mol de Hf como sendo a mais adequada para a produção dos compósitos. Em outra etapa, preparou-se uma solução a base de Ácido Fórmico e poliamida 6 *Nylon*[®], que após a sua homogeneização, por um processo de dissolução adicionou-se o pó de BZHO na solução, obtendo uma suspensão. Esta suspensão ficou sob agitação vigorosa por 1 hora até o pó estar homogeneamente distribuído no solvente, apresentando uma aparência leitosa, conforme mostra a figura 3.4.

A figura 3.5 ilustra um fluxograma do processo de produção das suspensões, que foram utilizadas na deposição sob os substratos poliméricos.

A escolha do ácido fórmico como um precursor no processo de dissolução do pó de BZHO, está relacionada, com o fato desse tipo de ácido ser um agente corrosivo em contato com materiais poliméricos, possibilitando assim, a impregnação do pó na matriz escolhida, gerando uma peça sólida.

Os substratos poliméricos utilizados na produção dos compósitos, são confeccionados a base de poliamida 6.6 *Technyl*[®], que se encontra dentro da classe dos polímeros



Figura 3.4 - Matriz polimérica de poliamida 6.6 *Technyl*[®] e a solução a base de ácido fórmico, *Nylon*[®] e BZHO em forma de pó, sob placas de aquecimento

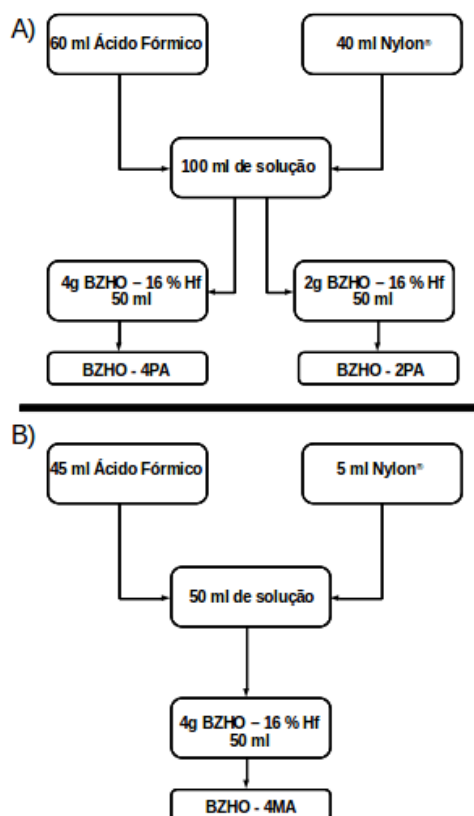


Figura 3.5 - Fluxograma das suspensões utilizadas na produção dos compósitos: A) Solução com pouco ácido fórmico, onde os compósitos obtidos foram intitulados de BZHO-4PA e BZHO-2PA; B) Solução com muito ácido fórmico, compósito obtido intitulado de BZHO-4MA

termoplásticos de alta resistência. O *Technyl*[®] é um plástico de engenharia obtido a

base da poliamida 6 *Nylon*[®] modificado e produzido com resina Rhodia por processo de extrusão, sendo tratado termicamente o que permite uma estrutura cristalina uniforme e livre de tensões internas. Por se tratar de um produto com boas propriedades mecânicas, elétricas, químicas (resistente a agentes químicos) e um ponto de fusão relativamente alto, podendo ser utilizado a uma temperatura de trabalho de 30 a 110°C, esse material pode assim apresentar um vasto campo de aplicações tecnológicas. A figura 3.6 ilustra o processo de usinagem da barra de *Technyl*[®], para a obtenção dos substratos poliméricos utilizados neste trabalho.



Figura 3.6 - Processo de usinagem da barra de poliamida 6.6, para a obtenção dos substratos com uma espessura de 3 mm e diâmetro de 2,5 cm

Em uma próxima etapa, realizou-se à limpeza dos substratos utilizados, os quais mergulhados por inteiro em um béquer contendo álcool isopropílico foram mantidos no ultra-som durante 30 minutos. Após a secagem dos substratos, com o uso de uma pipeta, gotejou-se a suspensão contendo as partículas de BZHO sobre os substratos poliméricos, pré aquecidos à 50°C por uma placa de aquecimento. Os compósitos foram produzidos com deposições sucessivas da suspensão, entre intervalos de 30min. Vários testes foram realizados, com o objetivo de adequar a melhor forma de deposição da suspensão na matriz polimérica. A metodologia que se mostrou mais adequada foi, a de gotejar a suspensão em uma sequencia de 5 deposições, por aparentarem uma melhor impregnação do pó.

Ao final do processo de gotejamento, os compósitos foram submetidos a um tratamento térmico em uma estufa elétrica com atmosfera de ar a 50° C por 3 dias, a fim de volatilizar por completo os resíduos líquidos presentes no material. Os compósitos obtidos

na forma de pastilhas foram denominados como:

BZHO - 4PA (4gr de pó em uma solução com pouca concentração de ácido fórmico);
BZHO - 2PA (2gr de pó em uma solução com pouca concentração de ácido fórmico);
BZHO - 4MA (4gr de pó em uma solução com muita concentração de ácido fórmico).

3.1.3 Técnicas de Caracterização Utilizadas

No processo do estudo estrutural e eletrônico das amostras dos compostos BZO puro e BZHO dopado com Hf em porcentagem molar de 0 à 16%, adotou-se para todas as amostras em forma de pó a seguinte rota de caracterização. Em um primeiro momento aplicou-se a técnica de difração de raios X (DRX) no estudo das amostras, a fim de validar os sucessos e insucessos de cada síntese no que diz respeito a formação da estrutura cristalina. Na sequência, foi feita uma caracterização microestrutural das amostras com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, com fonte de emissão eletrostática por força de campo (FE-SEM). Este tipo de microscopia permitiu obter imagens de alta resolução podendo assim determinar a forma, tamanho e distribuição das nano ou mesocristais. Realizou-se também como técnica complementar ao DRX, a espectroscopia Raman, devido a esta ser mais sensível às mudanças de parâmetros de ordem local, fornecendo informações do retículo cristalino do material. A fim de investigar as propriedades eletrônicas das amostras junto com sua simetria local, medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) próximo a borda do elemento foram realizadas. Como o interesse está centrado no comportamento luminescente desses materiais, medidas de fotoluminescência a temperatura ambiente foram coletadas, avaliando as propriedades ópticas das amostras BZO e BZHO em forma de pó.

Para o processo de caracterização dos compósitos auto montados, seguiu-se a mesma rota de caracterização dos pós, exceto pela não utilização da técnica XAS como método de avaliação estrutural. O motivo de não utilizar XAS na análise do material, está relacionada à não disponibilidade de tempo de máquina no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no segundo semestre de 2014.

3.1.4 Descrição das técnicas de caracterização utilizadas

3.1.4.1 Difração de Raios X (DRX)

As condições usadas para as análises, foram escolhidas de acordo com as necessidades de cada sistema. Para se ter um estudo estrutural mais aprimorado na caracterização dos pós aplicou-se um método de refinamento estrutural de Rietveld, utilizando o programa

“*General Structure Analysis System*” (GSAS). Este método, refina simultaneamente os parâmetros estruturais e microestruturais por meio de uma metodologia de mínimos quadrados, para se ter um melhor ajuste do padrão de difração obtido experimentalmente. A aplicação desta técnica no estudo de materiais avançados, está relacionada principalmente a um estudo minucioso de caracterização da estrutura cristalina bem como a obtenção dos parâmetros de rede da célula unitária.

As medidas de DRX para os pós e para os compósitos foram realizadas em um equipamento Rigaku, Rotaflex RU200B, em um intervalo 2θ entre 10 e 110° a um passo de 0,02° com velocidade de varredura de 2°/min. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente utilizando uma radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), através do equipamento disponível no LIEC/CMDMC (UFSCar). Os difratogramas obtidos foram comparados e indexados aos padrões existentes na base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para a confirmação da(s) fase(s) cristalina(s) presente(s).

3.1.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização microestrutural das amostras de BZO e BZHO na forma de pó, foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão eletrostática (FE-MEV, Zeiss-SUPRA35) operado a 5 kV sob diferentes magnificações, equipado com um detector “*in lens*” o que permitiu altas resoluções para grandes magnificações, disponível no LIEC/CMDMC (UFSCar). O uso da microscopia eletrônica de varredura foi essencial para o estudo das características morfológicas como a determinação de forma, tamanho e distribuição das nano ou mesocristais. Este tipo de microscopia, permitiu obter imagens de alta resolução com excelentes qualidades, auxiliando na determinação da natureza e da forma dos cristais sintetizados como também na identificação de defeitos macroscópicos, como trincas, auto-organização e porosidade do sistema.

Para a realização e obtenção das imagens no modo varredura, as amostras BZO e BZHO foram inicialmente preparadas com a adição de uma pequena quantidade de amostra em um béquer contendo acetona, no qual foi submetido a um tratamento de ultra-som por 15 minutos. Na sequência, com a ajuda de uma pipeta 2 gotas da solução foram pingadas sobre um substrato de silício que foi previamente colado com uma fita de carbono no “*stub*” (porta-amostra). No próximo momento após a secagem da solução no “*stub*”, foi feito um contato elétrico das extremidades do substrato com ajuda de uma tinta prata condutora.

3.1.4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman consiste em uma técnica muito sensível às mudanças de parâmetros de ordem local de uma estrutura cristalina, por esse motivo ela foi utilizada como técnica complementar a DRX fornecendo informações do retículo cristalino. Assim as duas técnicas juntas se tornam complementares no estudo de formação das fases cristalinas do composto. Os dados de espectroscopia Raman foram obtidos usando um espectrômetro tipo FT-Raman (Fourier Transform Raman) Bruker modelo (RFS100S) com laser de Nd:YAG com um comprimento de onda de 1064 nm com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e potência de 100 mW por meio da acumulação de 28 scans disponível no LIEC/CMDMC (UFSCar).

Esta técnica, consiste no espalhamento inelástico da luz visível gerado pela matéria, resultando mudanças de frequência entre luz incidente e espalhada quando há absorções de pacotes característicos de energia. Essa diferença corresponde a energia necessária para promover a vibração da rede cristalina. Como cada composto possui vibrações características, a técnica de espectroscopia Raman permite obter uma espécie de assinatura do material estudado, podendo assim ser identificado.

3.1.4.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X Próximo a Borda de Absorção (XAS)

Com o intuito de investigar as propriedades estruturais a curto alcance junto com a estrutura eletrônica das amostras, medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foram realizadas. Neste trabalho, medidas do espectro XANES foram coletadas na linha (D04A-SXS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O anel de luz síncrotron foi operado em 1,37 GeV com uma corrente de 135 - 250 mA (após a injeção, a corrente do anel diminui com o tempo).

Os espectros de XANES foram coletados na borda L_{III} do átomo de Zr (onde sua energia de ionização é de 2223 eV), usando um passo de energia de 0,3 eV e tempo de integração de 3 segundos varrendo as amostras de 2100 à 2490 eV. Todas as medidas foram realizadas pelo método de transmitância, onde os pós das amostras foram depositados sobre membranas de 200 nm, utilizando um monocromador tipo “*channel-cut*” de silício (220).

A espectroscopia XANES permitiu avaliar a coordenação local do “*cluster*” $[\text{ZrO}_6]$ e $[\text{HfO}_6]$ em cada amostra. Isto só é possível devido as mudanças de estrutura local geradas pelo Hf após a sua introdução no composto, principalmente no que diz respeito

às mudanças ao redor da distribuição de carga desses elementos envolvidos, provocando assim mudanças na borda de absorção. Logo a espectroscopia XANES fornece informações sobre os estados eletrônicos e de oxidação como também sobre a geometria dos “*clusters*”.

3.1.4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência a temperatura ambiente foram realizadas como um quesito de avaliação das propriedades ópticas das amostras BZO e BZHO. As respostas fotoluminescentes das amostras, foram obtidas em comprimentos de onda, de excitação da ordem de 350 a 415 nm, utilizando um espectrômetro Jobin-Yvon, modelo U1000, e/ou um monocromador Jarrel-Ash Monospec 27, associado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R446, sob uma excitação provida por um laser de Kriptônio (Coherent Innova) operando a 200 mW com um comprimento de onda $\lambda_{exc.} = 350$ nm.

A espectroscopia de fotoluminescência associada a outras técnicas de caracterização estrutural, permite uma avaliação do grau de ordem e desordem imposta ao sistema durante a síntese e processamento. As emissões fotoluminescentes foram tratadas como uma técnica de caracterização e como uma propriedade característica dos compostos estudados, estando associada diretamente às absorções de ultravioleta e visível. Com os resultados foi possível avaliar o comportamento óptico e estrutural dos sistemas em estudo. As medidas foram executadas no Departamento de Física UFSCar/USP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural e óptica das amostras da fase BaZrO_3 pura e do sistema $\text{BaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas na forma de pó. Com motivação em melhor investigar suas propriedades físicas e químicas, obtidas a intermédio do tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. A partir da adequação das amostras de BZO e BZHO em forma de pó em função do estudo estrutural e óptico, será apresentado também, os resultados experimentais dos compósitos auto montados obtidos pelas técnicas de caracterização utilizadas.

4.1 Amostras em Forma de pó da Composição BaZrO_3 e $\text{BaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$

4.1.1 Difração de Raios X

Particularmente, ao se incidir um feixe de raios X sobre um cristal, que apresenta uma distribuição ordenada e periódica de seus átomos no espaço e que possui uma distância interatômica da ordem do comprimento de onda dos raios X, observa-se interferências construtivas em certas direções e destrutivas em outras. Isso caracteriza o fenômeno de difração de raios X, pois um feixe que difrata, pode ser compreendido como um feixe composto por vários raios espalhados pelos planos atômicos do cristal, que são reforçados uns aos outros. Ou seja, os planos atômicos espalham o feixe de raios X incidente em todas as direções e quando, os feixes espalhados estão completamente em fase, reforçam-se uns aos outros originando um feixe difratado.

A relação matemática entre a estrutura cristalina e a condição para ocorrer a difração de raios X no cristal, é dada pela lei de Bragg que é indicada na equação 4.1.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

Essa lei é uma condição geométrica que o arranjo experimental deve satisfazer para se obter padrões de difração de raios X. Onde n (ordem de reflexão) representa um número inteiro que normalmente assume valor 1 para os raios espalhados consecutivamente. Porém para d , λ e θ fixos, o máximo valor de n é tal que $n \cdot \lambda / 2d \leq 1$ [23].

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras (BZHO - 1 a

16% de Hf). Nota-se que em todas as amostras foram identificados picos de difração correspondentes à fase cúbica da perovskita BaZrO_3 indexadas pela ficha (JCPDS nº 06-0399). Chamando a atenção que não houve formação de fases secundárias de forma significativa para nenhuma das concentrações estudadas. Lembrando que o modelo escolhido de 2^n sendo $n = 0, 1, 2, 3$ e 4 para a utilização da concentração de Hf como dopante, permitiu varrer uma ampla faixa de concentração, diminuindo assim a quantidade de amostras e evitando o possível desperdício de material.

Uma fase adicional de carbonato de bário (BaCO_3) foi identificada através do refinamento estrutural de Rietveld apresentando concentração inferior a 2%. Outra característica relevante se apresenta no fato do háfnato de bário BaHfO_3 também possuir uma estrutura cúbica dentro do mesmo grupo espacial Pm-3m , assim a simetria local é muito semelhante a do sistema BZHO, formando uma solução sólida extensiva para esta estrutura. A presença do Hf provoca apenas uma mudança de parâmetros de rede devido esse elemento possuir uma densidade eletrônica maior que o Zr, gerando uma configuração ligeiramente diferente ao sítio octaédrico do formador de rede. Um fator que corroborou na redução de fases adicionais é devido a um pré-aquecimento de 40°C que foi feito na água destilada e deionizada, onde foi dissolvido os precursores junto com o processo de co-precipitação dos hidróxidos, reduzindo a formação de BaCO_3 .

O “*insert*” da figura 4.1 mostra que ocorre uma pequena oscilação nos picos (110) referentes ao pico de difração mais intenso da fase cúbica. A quase sobreposição desses picos, indicam que o elemento Hf está sendo inserido com sucesso na rede cristalina do BZO. Isso indica também que, está ocorrendo uma sutil mudança estrutural na distância inter-planar dos cristais dopados em relação ao BZO puro, isso ocorre porque o sistema precisa acomodar um cátion de maior volume atômico ($\text{Zr-Z} = 40$; $\text{Hf-Z} = 72$) no lugar de um cátion de menor volume atômico. Outro fator que pode levar a uma mudança estrutural, está relacionada diretamente com o método de síntese utilizado na obtenção desses materiais, visto que o método HAM apresenta a capacidade de sintetizar materiais com pequenas distorções estruturais, que ocorrem devido ao congelamento dos defeitos estruturais, visto que a cristalização acontece de uma forma muito rápida não havendo tempo suficiente para a relaxação da estrutura, o que permite inclusive se obter materiais metaestáveis [19].

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 4.2 ilustra a evolução morfológica, das partículas referentes às fases (BZHO-1 a 16% de Hf) sintetizadas por HAM, junto com uma micrografia das partículas de BZO

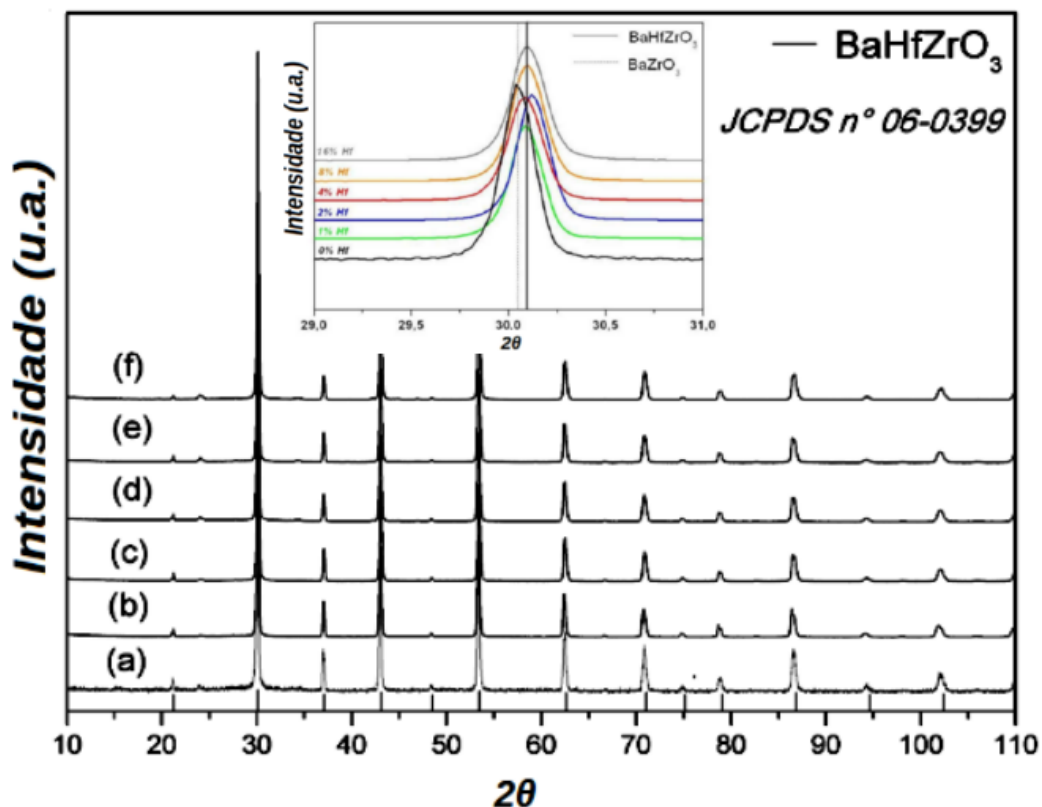


Figura 4.1 - Difratoogramas de raios X das amostras BZHO - 1 a 16% de Hf e BZO puro: (a)-(BZO-0%Hf)- (JCPDS n° 06-0399); (b)-(BZHO-1%Hf); (c)-(BZHO-2%Hf); (d)-(BZHO-4%Hf); (e)-(BZHO-8%Hf); (f)-(BZHO-16%Hf)

puro. Nesta figura percebe-se que a forma decaoctahedrica do composto BZO puro é sensivelmente afetada com a introdução do Hf na rede cristalina desse sistema.

Analisando as micrografias observa-se que com o aumento da concentração de Hf no composto começa a ocorrer uma auto-organização de nanopartículas que compõem os decaoctahedricos que são responsáveis pela estabilidade do cristal como um todo. Percebe-se claramente também que com o aumento da concentração Hf no composto, os mesocristais se modificam morfológicamente buscando uma forma quase esférica, deixando de ter a forma decaoctahedral do composto BZO puro, este processo possivelmente está relacionado com a minimização de energia superficial, visto que a forma esférica é a de menor energia. As micrografias indicam também, que com o aumento da concentração de Hf a superfície das partículas tornam-se mais porosas e rugosas, isto pode estar relacionado com o favorecimento de um processo de granulação do material pela presença do Hf. Um fato importante relacionado a isso é que, o aumento da porosidade, pode auxiliar à aplicações tecnológicas como condutores protônicos.

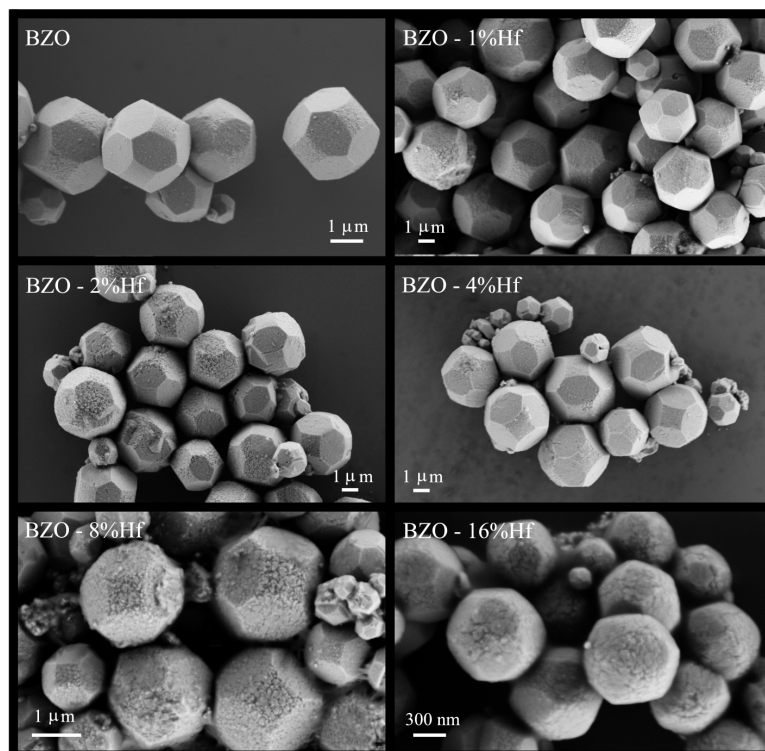


Figura 4.2 - Micrografias das amostras de BZHO-1 a 16% de Hf e BZO puro

Mas comparando com os difratogramas figura 4.1 mostrados anteriormente, nota-se que, essas mudanças morfológicas podem ser consideradas um fator secundário, isso porque elas não provocam grandes alterações na estrutura e periodicidade desses cristais, se isso acontece-se, os picos de difração deveriam estar completamente deslocados um em relação ao outro.

Porém é de fácil observação que o tamanho médio das partículas não é afetado com a introdução do Hf até 8%. Para as amostras de 16% de Hf o diâmetro médio das partículas diminui significativamente, isso pode estar ligado ao processo de minimização da energia superficial. Sendo assim, a presença do Hf na rede cristalina do BZO começa a prejudicar o processo de cristalização e consequentemente o processo de crescimento dos cristais sob a forma decaoctahedrica.

4.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman apresenta a capacidade de informar características das distorções locais da rede e defeitos cristalográficos a nível molecular. Desta forma, para se ter uma melhor caracterização estrutural a curto (ligação química, “clusters”) e médio alcance (entre dois “clusters”) das amostras (BZHO-1 a 16% de Hf) e do

BZO puro, medidas de espectroscopia Raman foram coletadas à temperatura ambiente. Os espectros Raman das amostras sintetizadas por HAM são apresentadas pela figura 4.3.

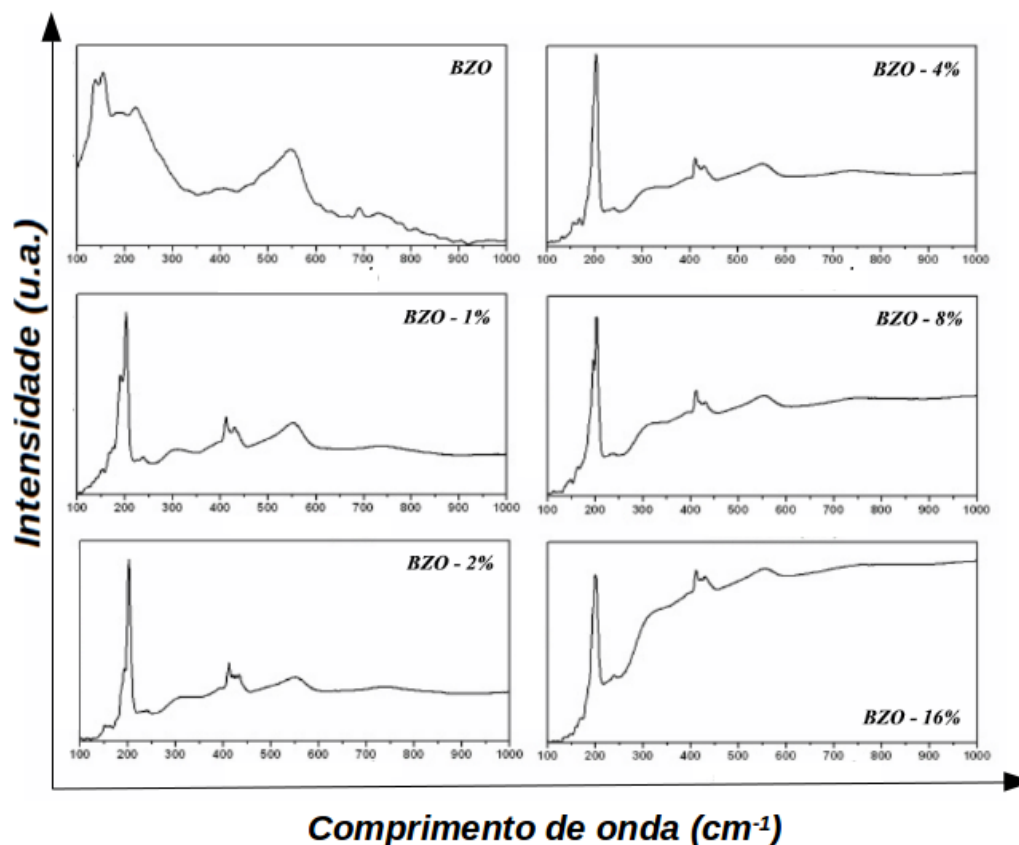


Figura 4.3 - Espectros Raman das amostras BZHO-1 a 16% de Hf e BZO puro, obtidos à temperatura ambiente.

Assim como indicado na literatura, o espectro Raman da amostra BZO puro, não deveria apresentar modos vibracionais ativos, isso porque o BZO na sua forma pura possui uma estrutura cristalina cúbica centrossimétrica [70]. Os espectros Raman do sistema BZO apresentado na figura 4.3 mostram que as estruturas cristalinas locais possuem distorções, este efeito está associado à uma polarização do sistema, que é decorrente ao congelamento de defeitos durante a cristalização rápida via o método de síntese HAM, como já foi previamente sugerido na análise das difrações de raios X. As vibrações externas e os fônons associados a rede cristalina, correspondem a movimentos de toda a unidade molecular. Devido à observação da forte atividade Raman de primeira ordem para o composto BZO puro à temperatura ambiente, acredita-se que há presenças de domínios polares no material, relacionados diretamente com o método de síntese empregado na produção desse composto. Esse resultado leva a crer que pode existir uma

significativa parcela de sítios ocupados de forma não centrossimétrica em relação ao volume total das partículas, causando as distorções de simetria local, que podem estar ligados a dois fatores: i) Impurezas, que na matriz do BZO o Hf atua como uma impureza; ii) Vacâncias de oxigênio, que são muito comuns em materiais tipo perovskita [71]. Assim, a ativação dos modos Raman de primeira ordem para os decaoctahedricos de BZO, sugere que existe uma concentração maior de defeitos pontuais em comparação de amostras sintetizadas por outras rotas sintéticas.

Observando a figura 4.3, fica evidente que os modos vibracionais para o BZO puro e dopado com Hf, são ligeiramente diferentes, onde algumas vibrações são suprimidas e outras criadas com a inserção do Hf no composto. Para um melhor esclarecimento da origem dessas vibrações, seria necessária a simulação desses modos Raman, o que não será apresentado nesse trabalho por serem um tema específico tratado separadamente.

Desse modo o aparecimento de modos Raman ativos de primeira ordem indica que há uma menor simetria a curta e média distância, provavelmente induzidas por distorções na estrutura local e/ou pela presença de vacâncias de oxigênio formadas durante a síntese HAM. Estes resultados estão de acordo com as análises de XANES, apresentadas na sequência, que revelam um maior grau de desordem estrutural ao redor do átomo de zircônio Zr das amostras (BZHO-1 a 16% de Hf). A partir da introdução de 1% de háfnio (Hf) no composto, nota-se uma drástica mudança dos modos vibracionais, indicando a presença de alterações na estrutura local, porém sem alterar a estrutura periódica como identificado nas difrações de Raios X da Figura 4.1. Identifica-se que nas concentrações (1 a 8% de háfnio Hf), os modos vibracionais ativos mantêm-se pouco alterados, levando a crer que o Hf, após ser inserido no composto causa uma mudança estrutural sem quebra de simetria e, a partir do aumento da concentração não ocorre grandes distorções na estrutura cristalina do material. Exceto na concentração de (16% de háfnio Hf), onde o aumento significativo da intensidade Raman ocorre devido a um efeito de fluorescência do material, porque que com o aumento da concentração de Hf as propriedades luminescentes das amostras aumentam consideravelmente, isso sera corroborado pelas análises dos espectros fotoluminescentes das amostras apresentados mais a frente.

4.1.4 Espectros XANES

A análise espectroscópica do XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) da borda L_{III} do Zr corresponde ao conjunto de absorções da energia característica dessa borda, provocando a excitação dos elétrons presentes no nível $n = 2$ que é subdividido em

três níveis sendo eles, $2s$ para L_I , $2p_{1/2}$ para L_{II} e $3p_{3/2}$ para L_{III} . A energia do feixe incidente foi calibrada para promover a excitação dos elétrons presentes na borda L_{III} , por ser uma borda mais sensível às ligações químicas, indicando possíveis modificações de coordenação local dos “clusters” ZrO_6 na estrutura dos cristais estudados. Este estudo é possível devido as mudanças ao redor da distribuição de carga dos elementos, provocando mudanças na borda de absorção que ocorrem nessa região do espectro.

A região do espectro XANES é compreendida até cerca de 60 eV acima da borda do elemento [72], a qual apresenta variações finas e sensíveis devido a forte interação do elétrons com o núcleo. Esta interação é fortemente modificada pela transição dos elétrons, de seu estado fundamental para um estado excitado acima do nível de “Fermi”. Assim ocorre um efeito de cascata, quando os buracos deixados na camada K são rapidamente preenchidos por elétrons de camadas superiores, minimizando a energia do sistema [6]. Como o átomo de Zr está ligado a seis átomos de oxigênio na estrutura perovskita Figura 2.2, certamente há uma superposição entre os estados eletrônicos 2p e 3d destes elementos, isto explica porque a transição interna do elemento Zr é sensível a coordenação local de seu “cluster” ZrO_6 . A superposição dos estados 2p e 3d leva a perda de degenerescência dos orbitais d do zircônio, gerando estados e_g de alta energia e t_{2g} de mais baixa energia, em relação aos estados d degenerados para o caso do campo cristalino octahedricos [6].

Com o intuito de investigar o efeito da introdução do Hf sobre a estrutura local da fase BZO puro, foi realizada uma análise detalhada dos espectros XANES, para as amostras (BZHO-1 à 16% de Hf), avaliando assim a coordenação local dos “cluster” ZrO_6 em cada estrutura.

A figura 4.4, mostra os espectros XANES normalizados das amostras (BZHO-1 à 16% de Hf), que são separados por dois picos A e B. O pico A corresponde ao desacoplamento dos estados t_{2g} do octaedro de zircônio degenerado. O pico B que é observado poucos eV acima do pico A, também esta relacionado a perda de degenerescência, mas nesse caso para os estados e_g do octaedro ZrO_6 .

Nota-se nos espectros que, com o aumento da concentração de Hf no composto, há um aumento da intensidade do pico A, isso indica que o átomo de Zr perde sua posição centrossimétrica com a presença do Hf indicando assim que a vizinhança ao seu redor é afetada com a introdução do Hf. Com o aumento da concentração de Hf no composto, a razão dos picos A e B tendem a um, isso indica que o Hf está causando uma desordem estrutural à curto e médio alcance nos “cluster”, sem provocar grandes perdas de periodicidade da estrutura cristalina das amostras. O motivo da razão dos picos

tenderem a um com o aumento da concentração de Hf, está relacionada com a mudança das ligações atômicas causadas pelo dopante, mudando assim as densidades eletrônicas dos orbitais e_g e t_{2g} , o “insert” da figura 4.4 evidencia a forte mudança da razão entre os dois picos presentes na borda L_{III} do Zr.

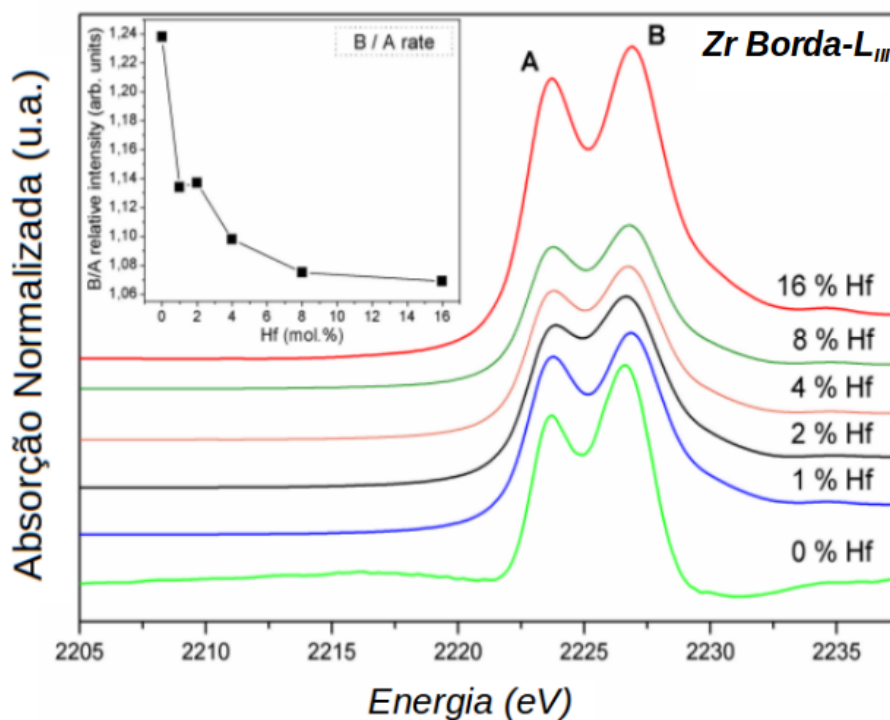


Figura 4.4 - Espectro XANES na borda L_{III} do Zr das amostras BZHO-1 a 16% de Hf e BZO puro.

A separação entre os picos A e B corresponde a uma perda de degenerescência dos orbitais d do Zr, onde a razão entre os picos indicam o grau de simetria cúbico do sistema, onde a maior simetria é para $B/A \approx 1$ [73]. Sendo assim a amostra com uma concentração de 16% de Hf se mostra com uma estrutura local mais simétrica em relação as demais, tornando o sistema mais estável com essa concentração.

4.1.5 Espectros de Emissão Fotoluminescente

Na figura 4.5 estão apresentadas às emissões fotoluminescentes (FL) das amostras (BZHO-1 a 16% de Hf) e BZO puro, que foram excitados por um comprimento de onda de 350 nm (3,52 eV). O aspecto geral dos espectros apresentados, são as bandas largas cobrindo uma boa parte do espectro de luz visível ($\lambda \approx 400$ a 700 nm). Essas emissões ocorrem após as absorções de fótons pela rede cristalina por meio de um feixe incidente monocromático, essas absorções requerem algumas características bem estabelecidas para que o processo de excitação ocorra. Se a excitação for exatamente da mesma ordem de energia do “*band-gap*” do material ou maior, o processo de excitação ocorre de forma direta. Ao contrário, se a energia de excitação for menor que o valor da energia do “*band-gap*” do material, o processo de excitação só ocorrerá se houverem estados intermediários entre as bandas de valência e condução [74]. Sendo assim, a intensidade das emissões FL depende, principalmente, da interação desses estados disponíveis e da energia de onda incidente.

Analisando a figura 4.5 percebe-se que o BZO puro apresenta uma banda de emissão FL, onde o mesmo por possuir uma maior simetria de rede, assim definido pela periodicidade identificada previamente pelas difrações de raios X figura 4.1, não deveria se comportar de tal forma, visto que a FL está relacionada ao grau de desordem da rede cristalina. Entretanto, a partir do estudo dos espectros Raman figura 4.3 e das espectroscopias XANES figura 4.4, identificou-se presenças de distorções na rede cristalina desse material. Distorções essas que são decorrentes aos efeitos do método de síntese empregado HAM na produção desses materiais. Levando em consideração essa discussão é perfeitamente plausível e até mesmo esperadas as emissões fotoluminescentes do BZO puro como indicado na figura 4.5.

Para o composto BZO dopado com Hf, percebe-se claramente o aumento da intensidade de emissão FL, respectivamente com o aumento da concentração do dopante no composto. Os picos de emissão das amostras (BZHO-1 a 16% de Hf) são deslocado de aproximadamente 40 eV em relação ao BZO puro, indicando assim, a inomogeneidade dos estados intermediários criados com a presença de defeitos pontuais influenciados com a presença do Hf na rede. Esses defeitos são determinantes para essa intensificação FL apresentada devido a dependência da emissão com os estados localizados decorrentes das distorções presentes na rede cristalina. Pode-se inferir que os espectros de FL fornecem informações a respeito da desordem estrutural associada as distorções de curto e médio alcance dos materiais, corroborando assim com as espectroscopias Raman e XANES.

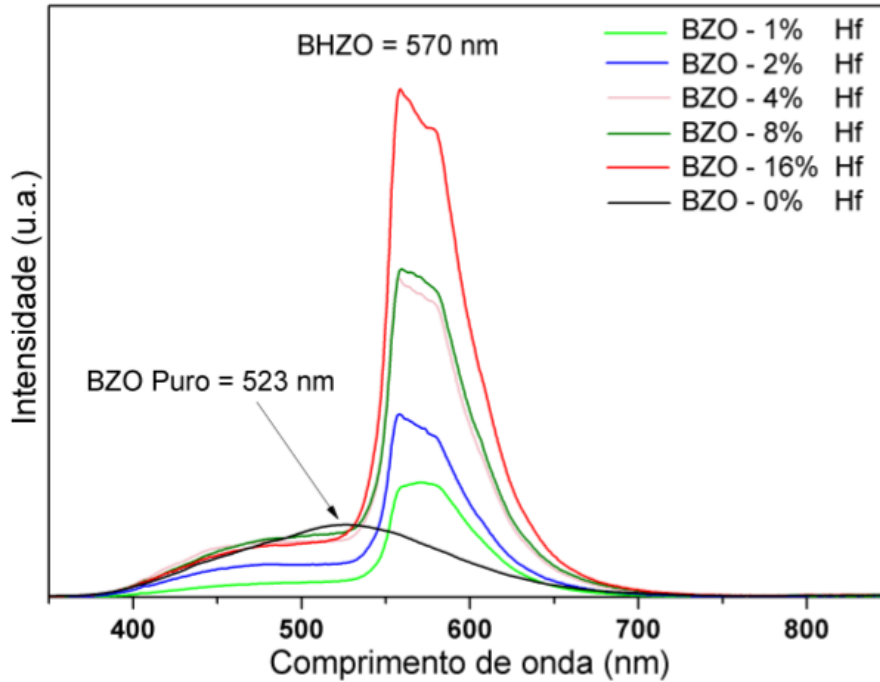


Figura 4.5 - Espectros de Emissões Fotoluminescentes das amostras BZO puro e (BZHO-1 a 16% de Hf)

Essas desordens estruturais são consideradas como um fator primordial, visto que não houve quebra de simetria na estrutura cristalina como um todo dos compostos estudados, e também por haver essa forte intensificação na emissão FL da amostra (BZHO-16%Hf), tendo em vista que esse resultado é um dos mais interessante desse projeto. Sendo assim, esse resultado conduz a escolher o pó de (BZHO-16%Hf) para a produção dos compósitos, visando o potencial de aplicações tecnológicas que esse composto pode possuir.

A figura 4.6 representa um diagrama ilustrativo, que exemplifica os processos de emissão fotoluminescente desses materiais tipo perovskita com estrutura ABO_3 . Inicialmente, a figura mostra um sistema cristalino com alta simetria, o qual permitiria apenas transições entre “*gap's*” diretos, ou seja, transições de banda à banda. Na sequência, distorções presentes na rede cristalina causam o aparecimento de estados intermediários dentro da “*band-gap*”. Essa situação ocorre com a presença das desordens locais, associadas a ordem do retículo cristalino periódico [6], provocando mudanças na densidade de cargas ao redor de cada átomo presente no composto. Estas distorções, são originadas a partir de deslocamentos atômicos, rompimento da simetria de inversão, torções sobre as ligações ou sobre os “*cluster*”, por vacâncias catiônicas e aniônicas e pela mudança de coordenação local [6].

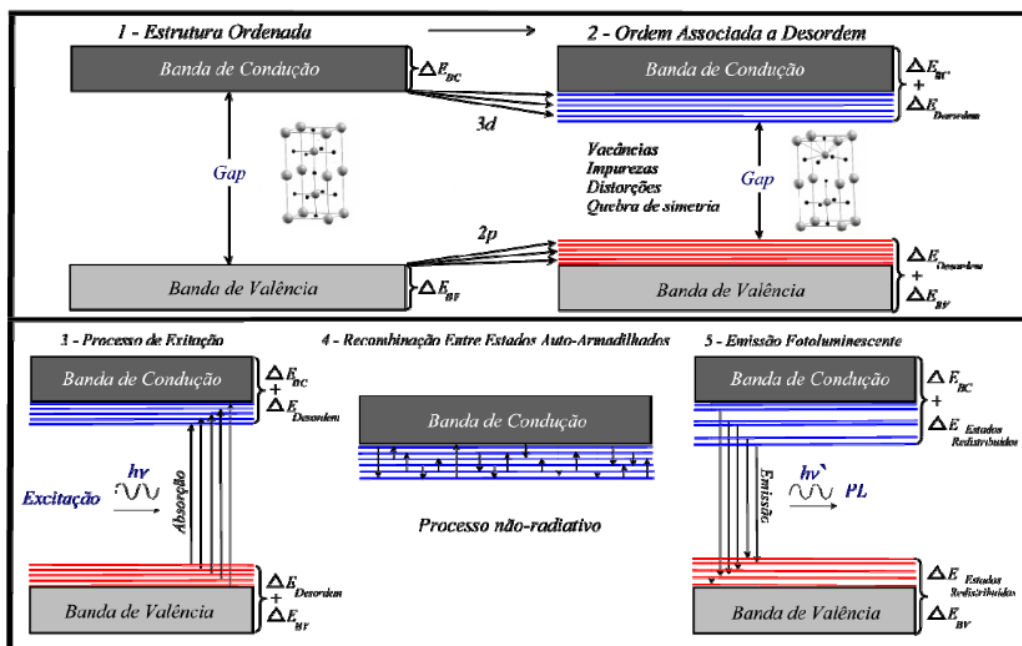


Figura 4.6 - Modelo esquemático que descreve o surgimento da desordem sobre os estados 2p do oxigênio e 3d do zirconio associada à ordem periódica para sistemas cristalinos tipo ABO_3

Fonte: 6.

Exceto pela perda de periodicidade, as demais desordens estruturais que originam as formações dos estados intermediários estão presentes nas amostras (BZHO-1 a 16% de Hf). Assim, a detecção de emissões fotoluminescentes com energias menores que o “band-gap”, pode criar uma estimativa do nível de desordem associado à ordem dos sistemas estudados. A segunda parte da figura 4.6 é explicitado um processo hipotético de excitação desses compostos, nesta parte, podemos observar que há diversos estados acessíveis sob diferentes valores de energia, podendo então ser populados. Assim, o processo de excitação pode ser caracterizado como multieletrônico se houver diferentes valores de energias características envolvidas. Na parte final da figura 4.6, é ilustrado as características necessárias para uma emissão luminescente multifotônica, processo que é composto pela emissão de muitos fótons de energias ligeiramente diferentes, provenientes dos diferentes estados populados durante a excitação e o auto-armadilhamento dos fotoelétrons. A característica do perfil das emissões se assemelha a uma gaussiana, que está compreendida dentro do intervalo do espectro visível de ($\lambda \approx 400$ a 700 nm).

Voltando a discussão da figura 4.5, percebe-se que a amostra de BZO puro apresenta uma emissão FL cinco vezes menos intensa que a do BZO dopado, apresentando um pico de emissão que se encontra no intervalo das emissões verdes do espectro visível,

que ocorre aproximadamente na faixa de 523 nm. No caso do BZHO, também excitado por um comprimento de onda de 350 nm (3,52 eV), o principal pico de emissão está situado em torno de 570 nm, o que corresponde à região alaranjada do espectro de cores visíveis. Pode-se assim inferir que, a introdução do elemento Hf como dopante na matriz do composto BZO, propicia um controle sobre a energia dos fótons emitidos pelo material, proporcionando a capacidade de modular os processos de conversão de energias radiantes desse sistema cerâmico.

4.2 Produção dos Compósitos Auto Montados

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.7 mostra uma imagem da matriz polimérica de poliamida 6.6 Technyl[®] pura utilizada na produção dos compósitos. Nesta imagem, nota-se uma alta porosidade apresentada por esse tipo de poliamida, o que se torna um facilitador no processo de impregnação do óxido cerâmico em forma de pó de (BZHO-16%Hf), que possui um tamanho médio de partículas da ordem de 2 micrômetros. A metodologia de preparação desses compósitos foi desenvolvida juntamente com o intuito de se obter a adesão do óxido cerâmico ao substrato polimérico. Onde na solução preparada, a presença do ácido fórmico foi essencial no processo de corrosão da matriz, facilitando a penetração do óxido. Como também a presença da poliamida 6 Nylon[®] foi fundamental para reforçar a adesão, formando uma peça sólida.

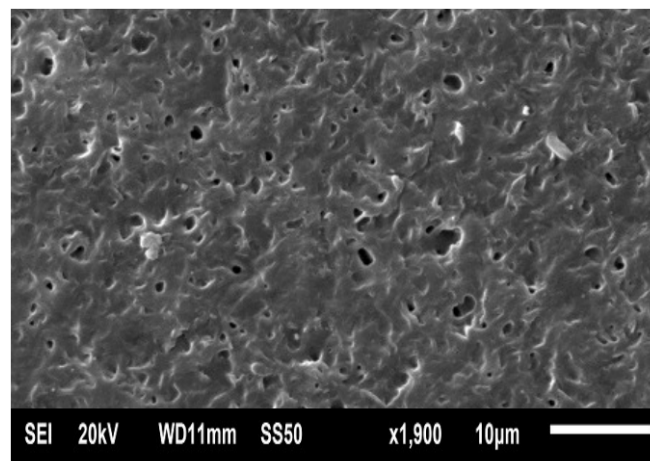


Figura 4.7 - Micrografia da matriz polimérica de poliamida 6.6, utilizada como substrato para a produção dos compósitos

A adesão da solução junto à matriz polimérica se dá pelo processo de polimerização.

Em outras palavras, esse processo acontece quando as células unitárias (monômeros) dos polímeros envolvidos, são quebrados pela ação do ácido fórmico e posteriormente após as reações químicas intermoleculares ocorrerem, que nesse caso ocorrem devido ao aquecimento pela placa metálica, os monômeros se religam novamente formando uma estrutura molecular em forma de cadeia. A nova estrutura formada pelo processo de polimerização das duas poliamidas envolvidas, ainda é desconhecida, precisaríamos realizar algumas técnicas de caracterizações que não foram possível até o presente momento, como a técnica de infravermelho que pode identificar os grupos funcionais presentes no material, permitindo um melhor esclarecimento do que está acontecendo do ponto de vista estrutural. Esta etapa será realizada nos projetos futuros.

A Figura 4.8, ilustra duas imagens coletadas da mesma amostra a partir de técnicas ligeiramente diferentes, com o intuito de verificar a presença do óxido cerâmico junto a matriz polimérica, após a impregnação do pó de (BZHO-16%Hf). As imagens são referentes a amostra BZOH-4MA (4gr de pó em uma solução com alta concentração de ácido fórmico). A diferença das imagens, está relacionada com a técnica de microscopia utilizada.

Na imagem (a) utilizou-se o método dos elétrons secundários (SEI) para a coleta da imagem, na imagem (b) utilizou-se o método dos elétrons retro-espalhados (BEC). No processo de obtenção das imagens, sabe-se que os elétrons primários que representam o feixe que incide na amostra, perdem energia no seu caminho através do material, que é liberada na amostra de diferentes formas, dependendo exclusivamente do tipo de interação entre o feixe que incide e os átomos da amostra. Como resultado das interações elásticas e inelásticas os elétrons podem se tornar elétrons retroespalhados (BEC), de energia máxima igual a energia dos elétrons primários para o caso de interações elásticas, a contraponto as interações inelásticas produzem elétrons retroespalhados com pacotes de energias correspondentes as características atômicas da rede, gerando assim uma imagem por diferenciação atômica, podendo revelar compostos presentes na amostra. Pode haver também, um processo de ionização durante a colisão do feixe de elétrons primários em todo o volume de interação do material. Os elétrons ionizados deixam o material com uma energia média de 2 a 5 eV, esses elétrons são chamados de elétrons secundários (SEI) e são provenientes de uma região de muito pouca profundidade da amostra, da ordem de 1 nm à 10 nm.

Analisando a figura 4.8(a), notamos que após as deposições sucessivas da solução contendo o pó, a porosidade da matriz polimérica se manteve, ocorrendo um aumento significativo do tamanho médio dos poros, sendo um ponto favorável para o processo

de impregnação do pó. Na figura 4.8(b), onde por diferenciação atômica decorrente do método utilizado na obtenção da imagem, percebe-se a presença do pó (BZHO-16%Hf) que aparece em uma coloração mais clara que a matriz polimérica. A imagem indica a existência do pó por toda a superfície do compósito, mesmo havendo uma inhomogeneidade na impregnação, o que pode estar relacionado com o processo de corrosão causado pelo ácido fórmico, induzindo a penetração das partículas do óxido no interior da matriz polimérica. A inhomogeneidade do pó sob a superfície da matriz polimérica, também está relacionada com a baixa concentração de pó utilizada na solução que foi impregnada, o que até o presente momento será considerado como um fator secundário, tendo em vista a boa resposta luminescente que essa amostra apresentou.

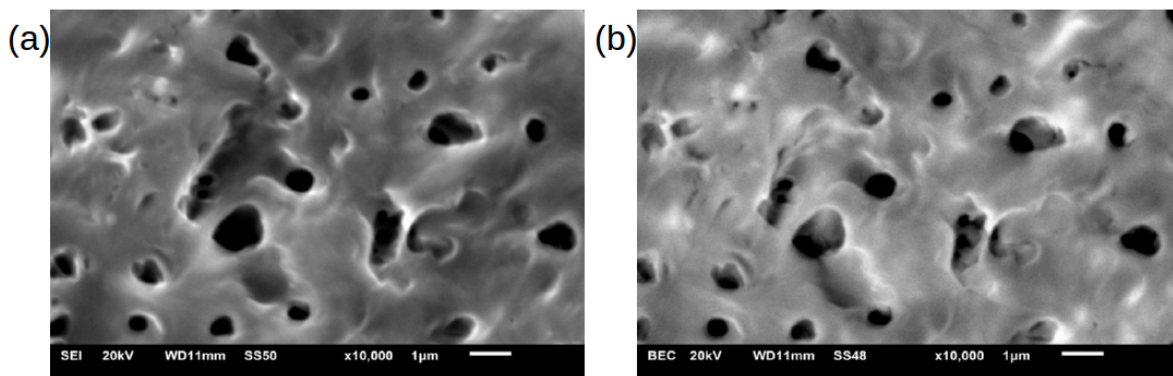


Figura 4.8 - Micrografias da amostra BZHO-4MA, a partir da técnica (SEI) e (BEC)

A figura 4.9 ilustra duas micrografias das amostras BZHO-4PA (4gr de pó em uma solução com pouca concentração de ácido fórmico) e BZHO-2PA (2gr de pó em uma solução com pouca concentração de ácido fórmico). Onde fica evidente que, a deposições da solução a base de pouco ácido fórmico, provoca pouca corrosão e baixa dissolução do pó bem como do Nylon[®] presente na solução, o que impossibilita a impregnação do BZOH na matriz polimérica via o processo de polimerização, criando aglomerados de Nylon[®] e pó junto a superfície da matriz.

Como a polimerização desses compósitos acontece via condensação (ou reação em estágios), onde neste processo, as reações químicas intermoleculares ocorrem por etapas e em geral envolvem mais de um tipo de monômero, a não polimerização está relacionada com a baixa concentração de ácido fórmico que existe na solução. A concentração de ácido não quebrou eficientemente as cadeias poliméricas envolvidas, que após o aquecimento da placa metálica ligariam-se novamente formando uma adesão sólida.

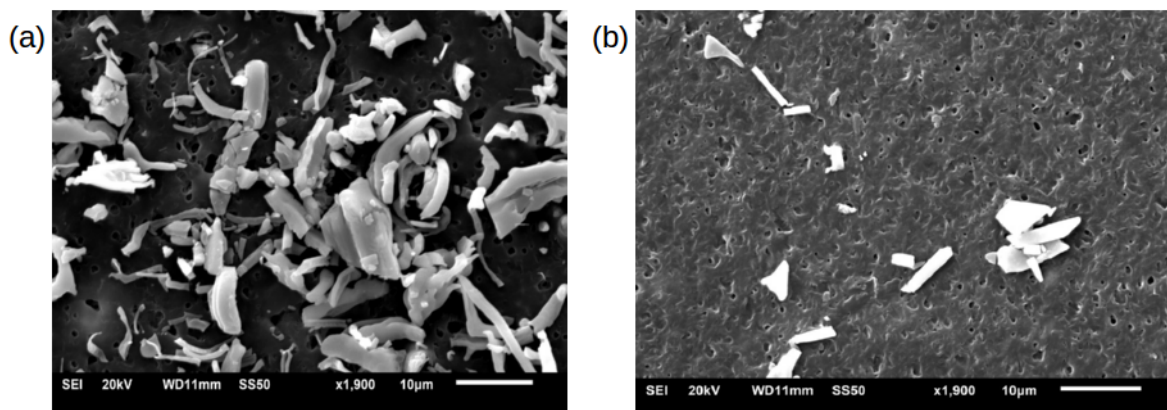


Figura 4.9 - Micrografias das amostras: (a) BZHO-4PA; (b) BZHO-2PA

4.2.2 Difração de Raios X

O padrão de difração apresentado pelos compósitos se assemelham muito a padrões de difração para espalhamentos incoerentes, característica de materiais relativamente amorfos. A baixa cristalinidade dos planos que formam esses materiais desordenados, geram espalhamentos incoerentes e fora de fase, produzindo assim, picos de difração não bem definidos. A figura 4.10 representa o modelo de um polímero semicristalino tipo as poliamidas.

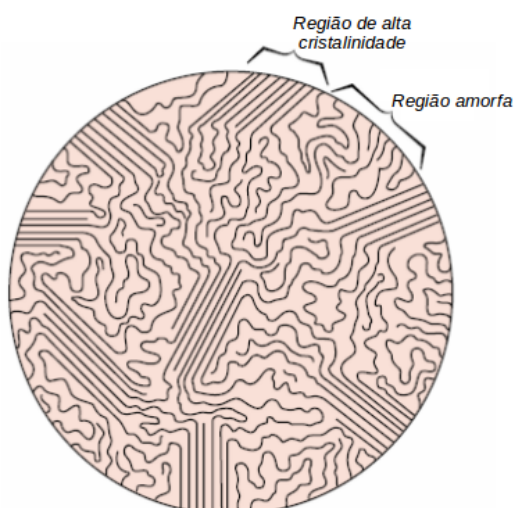


Figura 4.10 - Modelo de um polímero hipotético semicristalino

Fonte: 23.

Particularmente, ao se incidir um feixe de raios X sobre um material parcialmente cristalino, onde a distribuição periódica dos seus átomos no espaço e as distâncias interatômicas não são uniformes, observa-se que ocorrem mais interferências destrutivas do que construtivas. Isso faz que os raios difratados, não correspondam com a lei de Braag apresentada na equação 4.1.

A figura 4.11 apresenta os difratogramas de raios X dos compósitos auto montados, que foram preparados com as amostras de pó (BZHO-16% Hf). Na coleta dos dados, utilizou-se a DRX com um difratômetro Rigaku modelo Dmax/2500PC, utilizando uma radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), em intervalos de 10 a 60° no modo 2θ , com um passo de 0,02°. O perfil dos difratogramas não foram refinados por intermédio de métodos computacionais, fazendo com que os dados apresentados, sejam os resultados puros da técnica utilizada.

Percebe-se no difratograma da matriz polimérica pura, dois picos salientes em torno dos 20 e 25°, indicando que a poliamida 6.6 possui um certo grau de ordenamento cristalino referente a esses planos difratados. Contudo, analisando a figura, percebe-se que a amostra BZHO-4MA também apresenta dois picos relevantes em torno de 20 e 25° correspondentes aos picos apresentados pela matriz polimérica pura, indicando assim que, essa amostra produzida a base de uma solução rica em ácido fórmico, mantém os aspectos cristalográficos da matriz polimérica. Esse fato está relacionado com a corrosão que o ácido fórmico produz nas cadeias poliméricas das poliamidas 6 e 6.6. Essa quebra das cadeias possibilita um processo de polimerização ocorrendo de forma mais eficiente na superfície da matriz. No processo de polimerização a poliamida 6, liga-se a poliamida 6.6, tornando o conjunto um único polímero. Devido também ao processo de corrosão causado pelo ácido fórmico junto a matriz polimérica, ocorre uma melhor introdução da quantidade de pó presente na solução, que é forçado direto ao interior da matriz polimérica. Como o comprimento de penetração dos raios X é relativamente baixo, a incidência ocorre de uma forma muito superficial, coletando dados apenas da superfície e não do material como um todo, mostrando que a difração superficial corrobora com os difratômetros da matriz pura. Essa igualdade, nos leva a crer que a poliamida 6, copia o monômero da poliamida 6.6, durante o processo de polimerização.

Analisando os difratogramas das amostras BZHO-4PA e BZHO-2PA, percebe-se que, ambas não apresentam picos de difração correspondentes as outras amostras. A interpretação para esses dois resultados está relacionada com as soluções utilizadas na preparação dessas duas amostras. A solução com baixo percentual de ácido fórmico, impossibilita um bom processo de corrosão da matriz, fazendo com que o óxido cerâmico

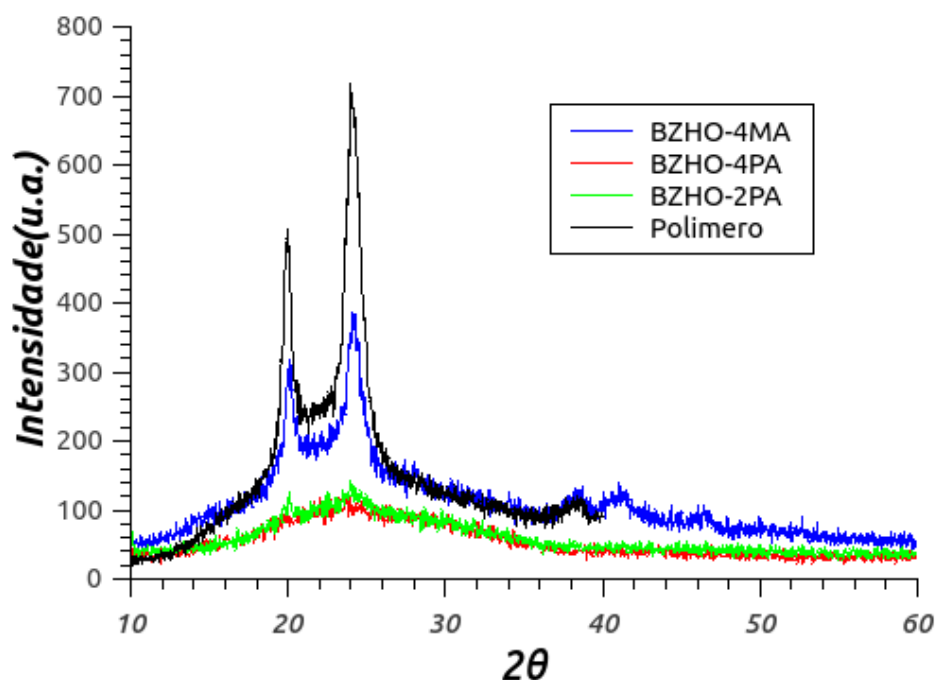


Figura 4.11 - Difractogramas dos compósitos

junto ao Nylon[®] não adentre no material, impossibilitando o processo de polimerização. Assim a presença do pó junto com a do ácido fórmico e do Nylon[®] na superfície da matriz polimérica, gera uma substância amorfa não indicando picos de difração, o que está relacionado com os aglomerados presentes na superfície do substrato, como indicado pelas micrografias apresentadas na figura 4.9.

Acreditamos também que, o melhor resultado apresentado pela amostra BZHO-4MA pode estar relacionado com o fato de que a presença de uma boa quantidade de ácido fórmico, fez com que a poliamida 6 se polimerize com a poliamida 6.6, gerando uma peça sólida por adesão. O estudo dessas hipóteses, só poderão ser analisados mediante a técnica de infravermelho, indicando assim os grupos funcionais dos compósitos. Este estudo só ocorrerá em projetos futuros. A não observação do composto BZHO em forma de pó, está relacionada com a baixa concentração desse material existente na solução. Em projetos futuros, esse resultado servirá para se ter uma melhor adequação das soluções de impregnação utilizadas.

4.2.3 Espectroscopia Raman

Para se obter uma melhor caracterização estrutural de curto alcance no que diz respeito as ligações químicas envolvidas nos polímeros estudados, e para se ter uma melhor comprovação de que o óxido cerâmico está presente no compósito auto montado, medidas de espectroscopia Raman foram coletadas a temperatura ambiente. A figura 4.12 apresenta os espectros Raman dos compósitos, onde fica evidente a presença de modos vibracionais ativos referentes as amostras de BZHO-4MA e BZHO-4PA, indicando que nessas amostras preparadas com uma concentração maior de pó, o óxido cerâmico se mostra presente. A amostra BZHO-2PA apresenta poucos modos vibracionais ativos, que são ligeiramente diferentes dos modos apresentados pela matriz polimérica pura, o que está relacionado com a baixa concentração de pó existente na solução que foi impregnada. As diferenças nos modos vibracionais, sugerem que a presença dos modos ativos para as amostras BZHO-4MA e BZHO-4PA identificados pelas flechas na imagem, junto aos pontos em torno de 200 nm e 750 nm, podem estar relacionadas diretamente com a presença de uma quantidade significativa de pó junto à matriz polimérica. Porém no ponto em torno de 1350 nm os modos ativos podem ser referentes ao carbonatos existentes. Por outro lado, os modos ativos não coincidem com os modos vibracionais da amostra (BZHO-16%Hf) em forma de pó apresentados na figura 4.3, esse fato pode estar relacionado com a dissolução do pó na solução preparada a base de ácido fórmico e Nylon[®]. O BZHO em forma de pó, como ilustrado nas micrografias da imagem 4.2, apresenta uma certa porosidade conforme o aumento da concentração de Hf. Acreditamos que em contato com o ácido fórmico, o pó de (BZHO-16%Hf) quebra sua morfologia quase esférica de mesocristal, apresentando-se apenas na forma de nanocristais.

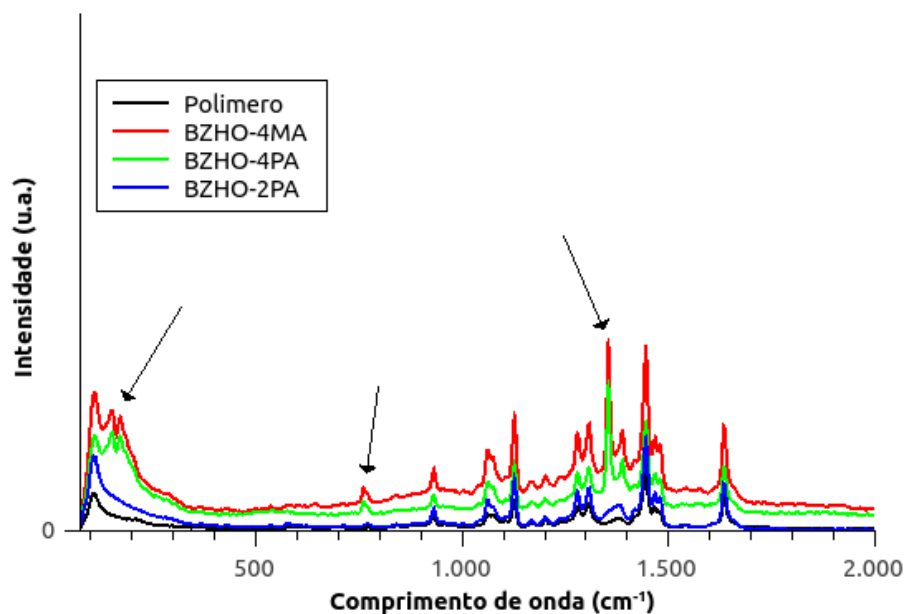


Figura 4.12 - Espectros Raman dos compósitos e da matriz polimérica

Como a espectroscopia Raman mede a média das energias vibracionais de todas as ligações químicas existentes no material, a presença desses modos ativos não coincidentes com os modos ativos da matriz polimérica pura, podem estar relacionados diretamente com a presença do óxido cerâmico bem como a presença do Nylon[®].

4.2.4 Espectros de Emissão Fotoluminescente

Da figura 4.13, pode-se notar que o perfil de emissão fotoluminescente das amostras em forma de compósitos são praticamente iguais varrendo os mesmos intervalos de comprimentos de onda. Porém, a intensidade de emissão é significativamente diferente onde a amostra de BZHO-4MA se mostra mais eficiente. Do ponto de vista aplicacional este resultado é muito promissor, devido a intensa emissão FL que essa amostra apresenta dentro do intervalo do espectro de luz visível. O “insert” da figura 4.13 mostra uma fotografia tirada em tempo real da amostra BZHO-4MA quando incidida por uma radiação não ionizante (laser verde $\lambda = 570$ nm).

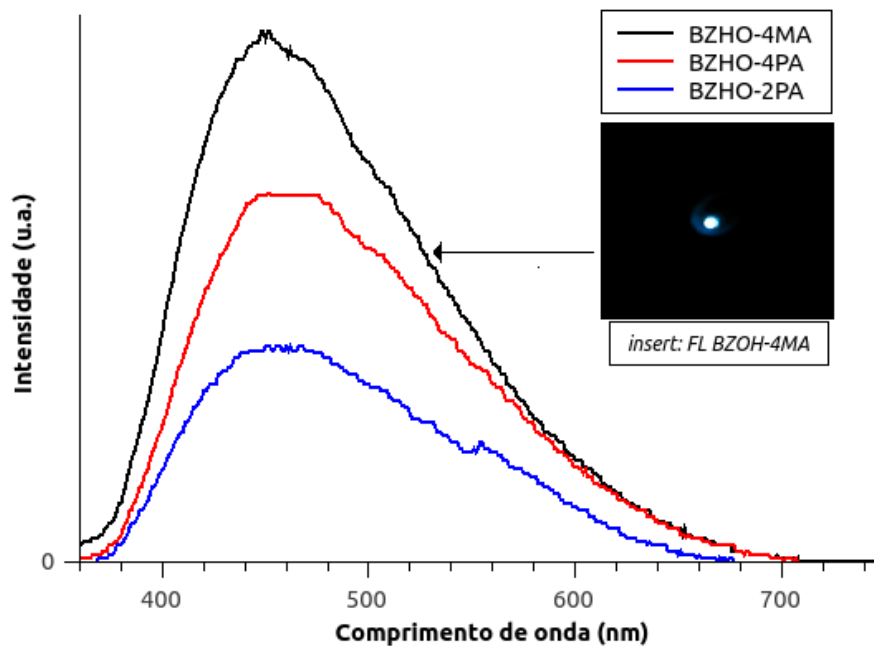


Figura 4.13 - Espectros fotoluminescentes das amostras em forma de compósitos

O comportamento FL mais intenso para a amostra BZHO-4MA, pode estar diretamente ligado no fato desta possuir uma melhor impregnação do pó junto à matriz polimérica, devido ao processo de polimerização por adesão. A solução utilizada no processo de impregnação, foi a solução com um grau elevado de ácido fórmico, o que corroborou no processo de corrosão da matriz polimérica fazendo com que as partículas de BZHO adentrassem com sucesso, e, após ter ocorrido o processo de polimerização por adesão, formou-se um compósito auto montado sólido.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS

5.1 Considerações Finais

Baseado na descrição dos procedimentos experimentais apresentados nessa pesquisa, é possível qualificar o método de síntese HAM como uma técnica promissora para a produção e processamento de materiais avançados. O HAM se mostrou eficiente na produção do composto de sistema BaZrO_3 e $\text{BaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$, no que diz respeito a obtenção desses óxidos em função dos precursores utilizados durante a síntese, como na obtenção desses óxidos com diferentes morfologias das já existentes na literatura. Além de ser um método de baixos custos operacionais e de fácil manuseio.

As imagens de (MEV) dos pós, revelam a formação de mesocristais com morfologia do tipo decaoctahedral, forma que é apenas obtida a intermédio do HAM. Com o aumento da concentração de Hf no composto, os mesocristais buscam uma forma quase esférica, sugerindo que a presença do dopante induz essa mudança morfológica em busca de uma minimização de energia superficial. No que tange as propriedades fotoluminescentes das amostras, observou-se que com a introdução do elemento Hf na rede cristalina do composto BZO puro, as amostras apresentaram um aumento significativo na emissão fotoluminescente, o que está diretamente relacionado com as distorções estruturais de pequeno e médio alcance causadas pela presença do dopante na rede, gerando assim, estados intermediários no interior do “*band gap*” que servem como centros de armadilhamento para os elétrons excitados. As distorções de curto e médio alcance causadas pela presença do dopante no composto, são nitidamente observadas nos espectros XANES das amostras, onde a razão dos picos de absorção da borda L_{III} do Zr tendem a um (1) com o aumento da concentração de Hf, indicando mudanças nas densidades eletrônicas do material.

Corroborando com os esses resultados, os espectros Raman mostram modos vibracionais ativos em faixas de frequência ligeiramente diferentes da dos modos vibracionais do composto BZO puro, indicando mudanças estruturais de curto e médio alcance. Por outro lado, os difratogramas (DRX) por não indicarem picos de difração muito deslocados, sugerem que não há mudanças estruturais significativas na periodicidade dos cristais. Essas mudanças estruturais são consideradas como um fator secundário, tendo em vista que a emissão fotoluminescente aumentou significativamente com a presença do Hf no composto.

Referente aos compósitos, as micrografias mostram que obteve-se sucesso na formação do corpo sólido desejado apenas para a amostra BZHO-4MA, ocorrendo uma impregnação

do composto (BZHO-16%Hf) no interior da matriz polimérica. A micrografia ilustrada pela figura 4.8(b) indica a presença do óxido cerâmico de uma forma inomogênea, o que está diretamente relacionado com a baixa concentração do pó de (BZHO-16%Hf) utilizado no processo de impregnação. Os espectros Raman apresentam modos ativos referentes ao pó, indicando que o óxido cerâmico se fez presente nas amostras com maior concentração de (BZHO-16%Hf). A adequação da solução para o processo de produção dos compósitos se torna essencial mediante a análise das micrografias e dos espectros Raman, onde ambas as análises evidenciam a baixa presença do pó de (BZHO-16%Hf), no compósito. Mesmo assim, como as amostras se mostram relativamente eficientes no processo de emissão fotoluminescente como ilustrado na figura 4.13, a baixa cristalinidade indicada na figura 4.11, e a inomogeneidade da distribuição do pó na matriz polimérica, não foram consideradas relevantes para esse trabalho. Tendo em vista que um dos objetivos era conseguir obter-se os compósitos auto montados a intermédio da solução a base de ácido fórmico, nylon evpó de (BZHO-16%Hf) em uma forma sólida, mantendo as propriedades cintilantes a temperatura ambiente.

Ao nosso conhecimento, esta foi a primeira vez que a solução sólida BZHO foi utilizada como uma forma de impregnação no processo de formação de uma pastilha de corpo sólido do tipo compósito auto montado. Todos os dados apresentados nesse trabalho são inéditos e ainda pouco explorados. O bom comportamento luminescente dessa pastilha, torna esse material, um candidato com elevados potenciais de aplicações tecnológicas, podendo ser utilizado como um detector de radiação ionizante em tempo real. A metodologia desenvolvida para a impregnação do pó de (BZHO-16%Hf) junto à matriz polimérica, se mostrou eficiente no processo de produção dos compósitos. Assim essa nova metodologia desenvolvida na produção dos mesmos, gera um novo campo de estudos científicos, como também uma aprimorada técnica dentro das ciências de materiais.

5.2 Propostas de Trabalhos Futuros

- i) Realizar experimentos complementares de radioluminescência para as amostras em forma de pó e para as amostras em forma de compósitos auto montados, para melhor compreender os mecanismos de luminescência das amostras,
- ii) Estudar o efeito da impregnação de novas soluções a base de ácido fórmico com maiores concentrações do pó de (BZHO-16%Hf) junto à matriz polimérica.
- iii) Realizar estudos utilizando a técnica de infravermelho para identificar os grupos funcionais presentes nos compósitos auto montados, bem como identificar a cadeia polimérica

formada após a adesão da solução junto à matriz.

iv) Utilizar diferentes polímeros como substratos para a produção dos compósitos.

v) Concluir as simulações mecano-quânticas dos pós, para se ter uma melhor compreensão dos estados eletrônicos desses materiais, podendo assim corroborar com os dados experimentais obtidos.

vi) Escrita de artigos científicos referentes aos dados obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 TANIGUCHI, N. et al. On the basic concept of nanotechnology. In: **Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering**. [S.l.: s.n.], 1974. p. 18–23. 19
- 2 ANDRÉS, J. et al. Photoluminescence: applications, types and efficacy; a fresh look at the structural, ferroelectric and photoluminescent properties in perovskites. In: **New York: Nova Science Publishers Inc.** [S.l.: s.n.], 2001. 19, 23
- 3 MONTHOX, o. P. Toward a theory of high-temperature superconductivity in the antiferromagnetically correlated cuprate oxides. In: **Physical Review Letters**, v. **67**, n. **24**. [S.l.: s.n.], 1991. p. 3448–3451. 20
- 4 KOBORI, H. et al. Magneto-resistance enhancement due to self-hole-doping in lamno 3 produced by low temperature heat treatment. **Journal of Physics:Conference Series**, v. 400, n. 4, p. 042035, 2012. 20, 28
- 5 MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. On the reversed crystal growth of bazro3 decaoctahedron: shape evolution and mechanism. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 19, p. 5818–5824, 2011. 20, 27, 37, 45
- 6 MOREIRA, M. Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada a desordem. In: **(Tese de Doutorado) Departamento de Química, UFSCar, Sao Carlos, SP**. [S.l.: s.n.], 2010. p. 110. 20, 23, 26, 38, 40, 41, 46, 61, 64, 65
- 7 GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium doped cerium oxide nanorods. **Crystal Growth and Design**, ACS Publications, v. 8, n. 2, p. 384–386, 2008. 21
- 8 KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992. 21, 24, 29, 32
- 9 MOREIRA, M. L.; LONGO, V. M.; JR, W. A.; FERRER, M. M.; ANDRES, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Quantum mechanics insight into the microwave nucleation of srtio3 nanospheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 46, p. 24792–24808, 2012. 21, 33
- 10 YU, D.; ZHANG, J.; WANG, F.; ZHAO, M.; DU, K.; SHU, S.; ZOU, J.; WANG, Y. High-symmetry epitaxial growth under solvothermal conditions: A strategy for

- architectural growth of tubular and nontubular BaTiO_3 microstructures with regular geometrical morphologies and tunable dimensions. **Crystal Growth & Design**, ACS Publications, v. 13, n. 7, p. 3138–3143, 2013. 21
- 11 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. 23, 27, 28
- 12 IBIAPINO, A.; FIGUEIREDO, L.; LASCALEA, G.; PRADO, R. Síntese e caracterização de CaZrO_3 e BaZrO_3 nanoestruturados. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 762–767, 2013. 23, 27, 28
- 13 NUNES, J.; ESPINOSA, J.; GURGEL, M.; PIZANI, P.; LEAL, S.; SANTOS, M.; LONGO, E. Photoluminescent properties of lead zirconate powders obtained by the polymeric precursor method. **Ceramics International**, Elsevier, v. 38, n. 6, p. 4593–4599, 2012. 23, 28
- 14 GURGEL, M.; ESPINOSA, J.; CAMPOS, A.; ROSA, I.; JOYA, M.; SOUZA, A.; ZAGHETE, M.; PIZANI, P.; LEITE, E.; VARELA, J. A. et al. Photoluminescence of crystalline and disordered BaTiO_3 : Mn powder: Experimental and theoretical modeling. **Journal of luminescence**, Elsevier, v. 126, n. 2, p. 771–778, 2007. 23
- 15 PONTES, F.; PINHEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E.; LAZARO, S. D.; MAGNANI, R.; PIZANI, P.; BOSCHI, T.; LANCIOTTI, F. Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO_3 amorphous thin films prepared by the chemical route. **Journal of luminescence**, Elsevier, v. 104, n. 3, p. 175–185, 2003. 23
- 16 EGLITIS, R.; KOTOMIN, E.; BORSTEL, G.; KAPPHAN, S.; VIKHNIN, V. Semi-empirical calculations of the electronic and atomic structure of polarons and excitons in BaTiO_3 perovskite crystals. **Computational materials science**, Elsevier, v. 27, n. 1, p. 81–86, 2003. 23
- 17 LONGO, V.; FIGUEIREDO, A. D.; LAZARO, S. D.; GURGEL, M.; COSTA, M.; PAIVA-SANTOS, C.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; MASTELARO, V.; VICENTE, F. D. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO_3 : an experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 104, n. 2, p. 023515–023515, 2008. 23, 31, 41, 42
- 18 VEITH, M.; MATHUR, S.; LECERF, N.; HUCH, V.; DECKER, T.; BECK, H. P.; EISER, W.; HABERKORN, R. Sol-gel synthesis of nano-scaled BaTiO_3 , BaZrO_3 and BaTiO_3 .

- 5zr0. 5o3 oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Springer, v. 17, n. 2, p. 145–158, 2000. 23
- 19 MACARIO, L. R.; MOREIRA, M. L.; ANDRES, J.; LONGO, E. An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of BaZr_2O_7 microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 11, p. 3612–3619, 2010. 23, 27, 31, 33, 56
- 20 BUZOLIN, P. G. C. Modelagem em simulação computacional do cristal e superfícies do BaZr_2O_7 ind. 3º e SrZr_2O_7 ind. 3º: propriedades eletrônicas e estruturais. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2010. 24
- 21 BOUKAMP, B. A. Fuel cells: The amazing perovskite anode. **Nature Materials**, NM, v. 2, n. s.n., p. 294–296, 2003. 24
- 22 CAVALCANTE, L.; LONGO, V.; ZAMPIERI, M.; ESPINOSA, J.; PIZANI, P.; SAMBRANO, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; SIMOES, M.; PASKOCIMAS, C. Experimental and theoretical correlation of very intense visible green photoluminescence in BaZr_2O_7 powders. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 103, n. 6, p. 063527–063527, 2008. 23, 27
- 23 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. 25, 55, 69
- 24 PINHEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E.; PONTES, F.; MAGNANI, R.; VARELA, J. A.; PIZANNI, P.; BOSCHI, T.; LANCIOTTI, F. The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO_3 . **Applied Physics A**, Springer, v. 77, n. 1, p. 81–85, 2003. 25
- 25 ROBERT, G.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N.; TURIK, A. Preisach modeling of piezoelectric nonlinearity in ferroelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 89, n. 9, p. 5067–5074, 2001. 25
- 26 YUAN, Y.-P.; CAO, S.-W.; YIN, L.-S.; XU, L.; XUE, C. Ni₂ co-catalyst decoration on CdLa_2S_4 nanocrystals for efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 38, n. 18, p. 7218–7223, 2013. 27
- 27 WANG, C.-Y.; CHEN, L.-J. Nanothermometers for transmission electron microscopy–fabrication and characterization. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Wiley Online Library, v. 2010, n. 27, p. 4298–4303, 2010. 27

- 28 ZHOU, H.; MAO, Y.; WONG, S. S. Probing structure-parameter correlations in the molten salt synthesis of BaZrO_3 perovskite submicrometer-sized particles. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 19, n. 22, p. 5238–5249, 2007. 28
- 29 KUTTY, T.; VIVEKANANDAN, R.; PHILIP, S. Precipitation of ultrafine powders of zirconia polymorphs and their conversion to mZrO_3 (m= ba, sr, ca) by the hydrothermal method. **Journal of materials science**, Springer, v. 25, n. 8, p. 3649–3658, 1990. 29
- 30 CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 287, n. 2, p. 153–158, 2000. 29
- 31 KIM, P.; ZHANG, X.-H.; DOMERCQ, B.; JONES, S.; HOTCHKISS, P.; MARDER, S.; KIPPELEN, B.; PERRY, J. Solution-processible high-permittivity nanocomposite gate insulators for organic field-effect transistors. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 93, n. 1, p. 013302–013302, 2008. 29
- 32 DIAS, A.; CIMINELLI, V. S. Electroceramic materials of tailored phase and morphology by hydrothermal technology. **Chemistry of materials**, ACS Publications, v. 15, n. 6, p. 1344–1352, 2003. 29
- 33 RAUWEL, E.; WILLINGER, M.-G.; DUCROQUET, F.; RAUWEL, P.; MATKO, I.; KISELEV, D.; PINNA, N. Carboxylic acids as oxygen sources for the atomic layer deposition of high- κ metal oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 112, n. 33, p. 12754–12759, 2008. 29
- 34 LELUYER, C.; VILLANUEVA-IBÁÑEZ, M.; PILLONNET, A.; DUJARDIN, C. HfO_2 : X (x= Eu^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+}) sol gel powders for ultradense scintillating materials. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 112, n. 41, p. 10152–10155, 2008. 29
- 35 GREZER, A.; ZYCH, E.; KePIŃSKI, L. BaHo_3 : Ce sintered ceramic scintillators. **Radiation Measurements**, Elsevier, v. 45, n. 3, p. 386–388, 2010. 30, 39
- 36 LI, C.; SOH, K. C. K.; WU, P. Formability of ABO_3 perovskites. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 372, n. 1, p. 40–48, 2004. 31
- 37 ZHENG, K.; ŚWIERCZEK, K.; BRATEK, J.; KLIMKOWICZ, A. Cation-ordered perovskite-type anode and cathode materials for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 262, p. 354–358, 2014. 31, 39

- 38 STEINSVIK, S.; BUGGE, R.; GJØNNES, J.; TAFTØ, J.; NORBY, T. The defect structure of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($x=0-0.8$) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (eels). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 58, n. 6, p. 969–976, 1997. 31
- 39 SHI, W.; SONG, S.; ZHANG, H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 13, p. 5714–5743, 2013. 32
- 40 BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. [S.l.]: William Andrew, 2012. 32
- 41 BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010. 32, 33, 35
- 42 HOZ, A. de la; DIAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 34, n. 2, p. 164–178, 2005. 33
- 43 KAPPE, C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 37, n. 6, p. 1127–1139, 2008. 33
- 44 SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002. 34, 35
- 45 VOLANTI, D. P.; FELIX, A. A.; ORLANDI, M. O.; WHITFIELD, G.; YANG, D.-J.; LONGO, E.; TULLER, H. L.; VARELA, J. A. The role of hierarchical morphologies in the superior gas sensing performance of CuO -based chemiresistors. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 23, n. 14, p. 1759–1766, 2013. 34
- 46 SILVA, L. F. d. **Síntese e caracterização do composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através do método hidrotermal assistido por microondas**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo. 36
- 47 OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 494, n. 1, p. 175–189, 2010. 35
- 48 LOUPY, A.; PETIT, A.; HAMELIN, J.; TEXIER-BOULLET, F.; JACQUAULT, P.; MATHE, D. New solvent-free organic synthesis using focused microwaves. **Synthesis**, Thieme, n. 9, p. 1213–1234, 1998. 35, 36

- 49 GRANT, E.; HALSTEAD, B. J. et al. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 27, n. 3, p. 213–224, 1998. 36
- 50 LANGA, F.; CRUZ, P. de la; HOZ, A. de la; DÍAZ-ORTIZ, A.; DÍEZ-BARRA, E. Microwave irradiation: more than just a method for accelerating reactions. **Contemporary organic synthesis**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 5, p. 373–386, 1997. 37
- 51 CADDICK, S. Microwave assisted organic reactions. **Tetrahedron**, Elsevier, v. 51, n. 38, p. 10403–10432, 1995. 36
- 52 OLIVEIRA, A. Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico. **João Pessoa**, 2009. 38
- 53 YAMADA, Y.; KANEMITSU, Y. Photoluminescence spectra of perovskite oxide semiconductors. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 133, p. 30–34, 2013. 39
- 54 SKOOG, D.; HOLLER, F.; CROUCH, S. Principles of instrumental analysis; thomson brooks/cole: Belmont, ca, 2007. **There is no corresponding record for this reference.** 40
- 55 QIU, Y.; JIANG, Y.-J.; TONG, G.-P.; ZHANG, J.-F. Dynamic process of self-trapped polaron in photoexcited srtio 3. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 372, n. 16, p. 2920–2924, 2008. 40
- 56 SCHRODER, D. K. **Semiconductor material and device characterization**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. 41
- 57 ANICETE-SANTOS, M.; CAVALCANTE, L.; ORHAN, E.; PARIS, E.; SIMOES, L.; JOYA, M.; ROSA, I.; LUCENA, P. D.; SANTOS, M.; SANTOS-JÚNIOR, L. et al. The role of structural order–disorder for visible intense photoluminescence in the bazzr 0.5 ti 0.5 o 3 thin films. **Chemical physics**, Elsevier, v. 316, n. 1, p. 260–266, 2005. 41
- 58 GRABMAIER, B. **Luminescent materials**. [S.l.]: Springer Verlag, 1994. 41
- 59 MENG, J.; HUANG, Y.; ZHANG, W.; DU, Z.; ZHU, Z.; ZOU, G. Photoluminescence in nanocrystalline batio 3 and srtio 3. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 205, n. 1, p. 72–76, 1995. 41
- 60 FIGUEIREDO, A. T. de; LAZARO, S. de; LONGO, E.; PARIS, E. C.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S. Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous ct: Sm. **Chemistry of materials**, ACS Publications, v. 18, n. 12, p. 2904–2911, 2006. 41

- 61 LEITE, E.; PARIS, E.; PONTES, F.; PASKOCIMAS, C.; LONGO, E.; SENSATO, F.; PINHEIRO, C.; VARELA, J. A.; PIZANI, P.; CAMPOS, C. et al. The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate. **Journal of materials science**, Springer, v. 38, n. 6, p. 1175–1178, 2003. 42
- 62 MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis of fine micro-sized BaTiO_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. 42, 46
- 63 LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. [S.l.]: Editora E-papers, 2001. 42
- 64 MERCIER, J. P.; MARÉCHAL, E. **Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations**. [S.l.]: PPUR presses polytechniques, 1993. 42, 43
- 65 SIMAL, A. L. Estrutura e propriedades dos polímeros. **EdUFSCar, São Carlos**, 2002. 43, 44
- 66 HUANG, X.; LI, B.; SHI, B.; LI, L. Investigation on interfacial interaction of flame retarded and glass fiber reinforced pa66 composites by igc/dsc/sem. **Polymer**, Elsevier, v. 49, n. 4, p. 1049–1055, 2008. 43
- 67 LI, L.; LI, B.; TANG, F. Influence of maleic anhydride-grafted epdm and flame retardant on interfacial interaction of glass fiber reinforced pa-66. **European polymer journal**, Elsevier, v. 43, n. 6, p. 2604–2611, 2007. 43
- 68 DASGUPTA, S.; HAMMOND, W. B.; GODDARD, W. A. Crystal structures and properties of nylon polymers from theory. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 118, n. 49, p. 12291–12301, 1996. 43, 44
- 69 GASPARIN, A. L. Comportamento mecânico de polímero termoplástico para aplicação em engrenagem automotiva. 2004. 43
- 70 YUZYUK, Y. I. Raman scattering spectra of ceramics, films, and superlattices of ferroelectric perovskites: A review. **Physics of the Solid State**, Springer, v. 54, n. 5, p. 1026–1059, 2012. 59
- 71 GUPTA, S.; KATIYAR, R. Temperature-dependent structural characterization of sol–gel deposited strontium titanate (SrTiO_3) thin films using raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 32, n. 10, p. 885–891, 2001. 60

- 72 RUMPF, H.; MODROW, H.; HORMES, J.; GLÄSEL, H.-J.; HARTMANN, E.; ERDEM, E.; BÖTTCHER, R.; HALLMEIER, K.-H. Preparation of nanocrystalline BaTiO_3 characterized by in situ x-ray absorption spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 105, n. 17, p. 3415–3421, 2001. 61
- 73 LI, P.; CHEN, I.-W.; PENNER-HAHN, J. E. X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. ii. effect of Y^{2+} dopant on ZrO_2 structure. **Physical Review B**, APS, v. 48, n. 14, p. 10074, 1993. 62
- 74 KITAI, A. **Luminescent materials and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008. 63