

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



Dissertação

Título: Conversão de energia utilizando nano e meso estruturas de $BaHfO_3$.

Vanessa Delfino Kegler

Pelotas, 2015

Vanessa Delfino Kegler

Conversão de energia utilizando nano e meso estruturas de
BaHfO₃.

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

Coorientador: Sérgio da Silva Cava

Pelotas, 2015

Vanessa Delfino Kegler

Título: Conversão de energia utilizando nano e meso estruturas de $BaHfO_3$.

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: 22 de dezembro de 2015

Banca examinadora:


Mário Lúcio Moreira (Orientador)



Doutor em Ciências

Universidade Federal de Pelotas-UFPEL

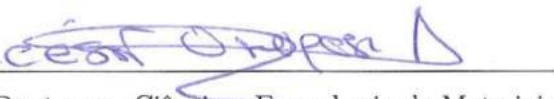
Pedro Lovato Gomes Jardim



Doutor em Física

Universidade Federal de Pelotas-UFPEL

César Antonio Oropesa Avellaneda



Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Universidade Federal de Pelotas-UFPEL

AGRADECIMENTOS

No início da jornada, os dois anos de curso de pós-graduação pareciam extremamente longos e hoje mal percebo que se passaram. Dois anos dedicados à pesquisa e desenvolvimento deste trabalho, que teve a contribuição de pessoas tão especiais que tive o privilégio de conhecer no decorrer destes curtos dois anos. Quero registrar os meus sinceros agradecimentos aos professores e pesquisadores Dr Mário Lúcio Moreira e Dr Sérgio Cava pela orientação e co-orientação, as colegas de trabalho Tatiane Lilge e Cristiane Raubch Ratmann pela parceria em todas as horas e ao grupo de pesquisa CCAF (Crescimento de Cristais Avançados e Fotônicas) pelo amplo conhecimento adquirido.

Agradeço à Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul-FAPERGS e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES pela bolsa de estudo. Agradeço também ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pelo apoio financeiro e ao Curso de Pós-Graduação em Física pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Agradeço as instituições UEPG (Universidade Estadual de Ponta Grossa), UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) e ao CEME-SUL (Centro de Microscopia Eletrônica do Sul) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) pelas medidas realizadas.

RESUMO

KEGLER, Vanessa Delfino, **Conversão de energia utilizando nano e meso estruturas de $BaHfO_3$** . 2015, 85p. 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 óxido perovskita $BaHfO_3$ (BHO) foi sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MAH-Microwave Assisted Hydrothermal) e foram estudadas suas características estruturais, morfológicas e óptica, no intuito de analisar qual a influência dos elementos de superfícies ou elementos intersticiais no processo de conversão de energia. Na síntese foi utilizado o modelo cinético de tempo 10×2^n , $n = 0, 1, 2, 3$ e 4 , a temperatura e a taxa de aquecimento foram mantidas, 140°C e $10^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente. As análises estruturais foram estudadas através das técnicas de difração de raio-X e espectroscopia Raman, a morfologia foi analisada pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), o comportamento óptico foi estudado pela espectroscopia de fotoluminescência (FL) e para análise da presença de elementos de superfície foi utilizada a análise termogravimétrica (TG). O sistema BHO estudado apresenta caráter esférico e superfície rugosa, também apresenta características específicas dos processos de cristalização por crescimento orientado e Ostwald Ripening, onde juntos dão origem a cristalização reversa identificada pelas imagens de MEV. Os difratogramas e os espectros Raman mostram que este sistema BHO possui mudança estrutural de longo e curto alcance e através das curvas de TG observa-se a presença de moléculas de água adsorvidas a sua superfície e átomos de cloro intercalados a estrutura do BHO, além de possuir um relaxamento estrutural em altas temperaturas. O processo de conversão de energia foi identificado por meio da FL, onde observou-se a forte influência dos elementos de superfície e intersticiais sobre o processo de conversão de energia. Assim as emissões luminescentes mostram-se menos intensa a medida que a estrutura relaxa ou elementos são retirados por tratamento térmico. Deste modo este trabalho foi capaz de estabelecer correlações entre o processo de conversão de energia e sua origem para perovskitas em temperatura ambiente.

Palavras Chave: Fotoluminescência, MAH, $BaHfO_3$.

ABSTRACT

KEGLER, Vanessa Delfino, **Energy conversion using nano and meso $BaHfO_3$ structures** 2015, 85p. 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 perovskite oxide, $BaHfO_3$ (BHO), was synthesized by the Microwave assisted hydrothermal Method and was investigated its structural, morphologic and its optical property, in order to analyze the influence of surface elements or interstitial elements in the energy conversion process. The kinetic model time 10×2^n , with $n = 0, 1, 2, 3$ e 4 , was used in the synthesis, on the other hand rate were maintained, 140°C e $10^\circ\text{C}/\text{minutes}$, respectively. Structural analyzes were studied using of X-ray diffraction and Raman spectroscopy, the morphology was analyzed by scanning electron microscopy images (SEM), the optical property was available by photoluminescence spectroscopy (PL) and for analysis of the surface and interstitial elements it was used thermogravimetric analysis (TG). The studied BHO system has spherical character and rough surface, also presents specific characteristics of crystallization process by Oriented Growth and Ostwald Ripening, which together give rise to reverse crystallization identified by SEM images. The XRD patterns and Raman spectra show that the system BHO has structural change of long and short range and through the TG curves observed the presence of water molecules adsorbed at surface and chlorine atoms intercalated in BHO structure, and also exhibit a structural relaxation at high temperatures. The energy conversion process has been identified by PL, where there was a strong influence of surface elements and interstitial about the energy conversion process. Thus the luminescent emissions has become less intense as to relax the structure or elements are removed by heat treatment. Thus this work was able to establish a correlation between the energy conversion process and its origin for perovskites at room temperature.

Key-words: Photoluminescence , MAH, $BaHfO_3$.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Motivação	19
1.2	Estrutura Perovskita	21
1.2.1	Estrutura $BaHfO_3$	22
1.3	Fotoluminescência	26
1.4	Nucleação e Crescimento	30
1.4.1	Modelo Clássico de Nucleação e Crescimento	31
1.4.2	Crescimento de Ostwald Ripening	32
1.4.3	Crescimento Orientado (Oriented Attachment)	34
1.4.4	Crescimento Reverso	34
1.5	Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (MAH)	36
2	OBJETIVOS	39
2.1	Objetivo Geral	39
2.2	Objetivos Específicos	39
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E CARACTERIZAÇÕES	41
3.1	Síntese das Amostras	41
3.2	Difração de Raio-X	44
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	45
3.4	Espectroscopia Raman	46
3.5	Espectroscopia de Fotoluminescência	48
3.6	Análise Termogravimétrica	48
3.7	Tratamento Térmico	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Antes do Tratamento Térmico	51
4.1.1	Difração de Raio-X	51
4.1.2	Análise Termogravimétrica	52

4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	55
4.1.4	Espectroscopia Raman	58
4.1.5	Espectroscopia de Fotoluminescência	60
4.2	Após Tratamento Térmico	62
4.2.1	Difração de Raio-X	62
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	68
4.2.3	Espectroscopia Raman	68
4.2.4	Espectroscopia de Fotoluminescência	72
5	CONCLUSÕES	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Estrutura ideal do $BaHfO_3$, (a) célula unitária e (b) visualização sob outra perspectiva dos octaedros BO_6	23
1.2 Ilustração dos processos de decaimento.	27
1.3 Ilustração do modelo de Blasse.	28
1.4 Ilustração do modelo de Korzhik.	28
1.5 Ilustração do modelo de Leonelli.	29
1.6 Ilustração do modelo de banda larga.	30
1.7 Variação da energia livre de Gibbs e seu raio crítico.	32
1.8 Ilustração do crescimento de partículas por Ostwald Ripening.	33
1.9 Ilustração do crescimento de partículas por crescimento orientado.	34
1.10 Ilustração do crescimento de partículas pelo processo de cristalização reversa.	35
1.11 Ilustração do aparato experimental do MAH.	37
3.1 Fluxograma das etapas de síntese do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.	43
3.2 Ilustração dos espalhamentos: (1) espalhamento Rayleigh, (2) espalhamento Raman Stokes e (3) espalhamento Raman anti- Stokes	47
3.3 Imagem equipamento de TG.	49
4.1 Difratoograma do BHO sintetizados pelo MAH com tempos de sínteses variados.	52
4.2 Curvas de TG do BHO com tempos de síntese variados.	53
4.3 Imagens de MEV do BHO, (a) BHO-20 (b) BHO-40 e (c) BHO-160.	55
4.4 Esferas com rachadura, (a) BHO-20 com interior preenchido, (b) BHO-160 com interior preenchido, (c) e (d) BHO-20 com interior oco e espessura fina e (e) e (f) BHO-40 com interior oco e espessura grossa.	57
4.5 Espectros Raman do $BHO - 20$, $BHO - 40$ e $BHO - 160$ sintetizados pelo MAH.	59
4.6 Espectros de FL dos sistemas $BHO - 20$, $BHO - 40$ e $BHO - 160$ sintetizados pelo MAH, estimulados por fonte de 405 nm.	61
4.7 Espectros FL dos sistemas $BHO - 20$, $BHO - 40$ e $BHO - 160$ sintetizados pelo MAH, estimulados por fonte de 355 nm.	62
4.8 Difratoograma dos sistemas BHO com e sem tratamento térmico, (a) BHO-20, (b) BHO-40 e (c) BHO-160	63
4.9 DRX do sistema BHO-20 com e sem tratamento, (a) deslocamento do pico (2 2 0), (b) deslocamento do pico (4 0 0), (c) deslocamento do pico (4 2 2), (d) deslocamento do pico (4 4 0) e (e) deslocamento do pico (6 2 0).	65

4.10	DRX do sistema BHO-40 com e sem tratamento, (a) deslocamento do pico (2 2 0), (b) deslocamento do pico (4 0 0), (c) deslocamento do pico (4 2 2), (d) deslocamento do pico (4 4 0) e (e) deslocamento do pico (6 2 0).	66
4.11	DRX do sistema BHO-160 com e sem tratamento, (a) deslocamento do pico (2 2 0), (b) deslocamento do pico (4 0 0), (c) deslocamento do pico (4 2 2), (d) deslocamento do pico (4 4 0) e (e) deslocamento do pico (6 2 0).	67
4.12	Mev do BHO-20-900, (a) morfologia esférica e (b) crescimento reverso.	68
4.13	Espectro Raman do sistema BHO-20 com e sem tratamento.	69
4.14	Espectro Raman BHO-40 com e sem tratamento.	70
4.15	Espectro Raman BHO-160 com e sem tratamento.	71
4.16	Espectro de FL do sistema BHO-20 com e sem tratamento, (a) BHO-20 com excitação de 405 nm e (b) BHO-20 com excitação de 355 nm.	73
4.17	Espectro de FL do sistema BHO-40 com e sem tratamento, (a) BHO-40 com excitação de 405 nm e (b) BHO-40 com excitação de 355 nm.	74
4.18	Espectro de FL do sistema BHO-160 com e sem tratamento, (a) BHO-160 com excitação de 405 nm e (b) BHO-160 com excitação de 355 nm.	75

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Estrutura perovskita.	21
1.2 Valores de <i>band gap</i> encontrados na literatura.	24
1.3 Tipos de Luminescência e a correspondente fonte de excitação.	26
3.1 Tabela de reagentes utilizados na síntese. * Fornecido pelo fabricante.	41
4.1 Tabela de perda de massa dos sistemas BHO.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABO_3	– Óxido Perovskita
ABX_3	– Estrutura Perovskita
$BaCO_3$	– Carbonato de Bário
$BaHfO_3$	– Hafnato de Bário
$BaTiO_3$	– Titanato de Bário
BHO	– $BaHfO_3$
BHO:Ce	– $BaHfO_3$ dopado com Cério
$BHO - 10$	– $BaHfO_3$ sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas durante 10 minutos
$BHO - 20$	– $BaHfO_3$ sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas durante 20 minutos
$BHO - 40$	– $BaHfO_3$ sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas durante 40 minutos
$BHO - 80$	– $BaHfO_3$ sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas durante 80 minutos
$BHO - 160$	– $BaHfO_3$ sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas durante 160 minutos
$BHO - 20 - 100$	– $BaHfO_3$ sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas durante 20 minutos com tratamento térmico de 100 °C
$BHO - 20 - 500$	– $BaHfO_3$ sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas por 20 minutos com tratamento térmico de 500 °C
$BHO - 20 - 900$	– $BaHfO_3$ sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas por 20 minutos com tratamento térmico de 900 °C
$BHO - 40 - 500$	– $BaHfO_3$ sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas por 20 minutos com tratamento térmico de 500 °C
$BHO - 160 - 500$	– $BaHfO_3$ sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas por 20 minutos com tratamento térmico de 500 °C
BZO	– Zirconato de Bário
$BZO10$	– Zirconato de Bário sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas durante 10 minutos
$BZO20$	– Zirconato de Bário sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas durante 20 minutos
CAPES	– Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal e Nível Superior
$CaTiO_3$	– Titanato de Cálcio
$CaTiO_3:Eu$	– Titanato de Cálcio dopado com Európio
CCAF	– Crescimento de Cristais Avançados e Fotônicas
Ce	– Cério
CEME-SUL	– Centro de Microscopia Eletrônica do Sul
CeO_2	– Óxido de Cério
CNPq	– Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

DRX	–	Difração de Raio-X
EDTA	–	Ácido Etilenodiamino tetra-acético
FAPERGS	–	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul
FL	–	Espectroscopia de Fotoluminescência
FURG	–	Universidade Federal do Rio Grande
ICP	–	Inductively-coupled plasma
KOH	–	Hidróxido de Potássio
MAH	–	Microwave Assisted Hydrothermal
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
ppm	–	parte por milhão
SnO_2	–	Óxido de Estanho
$SrTiO_3$	–	Titanato de Estrôncio
TG	–	Análise Termogravimétrica
TiO_2	–	Óxido de Titânio
UEPG	–	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UFRGS	–	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFPel	–	Universidade Federal de Pelotas

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A busca pelo conhecimento instiga as mentes científicas desde a antiguidade, onde filósofos nos forneceram as bases do pensamento científico moderno. É agradável vislumbrar que nos dias atuais ainda hajam desafios a serem vencidos e a ciência ainda não nos tenha extinguido o prazer de ver além do óbvio. Assim a contínua busca pelo conhecimento já seria motivação suficiente para este trabalho, porém os tempos modernos nos cobram um preço maior frente ao amplo campo de pesquisa nas diversas áreas do conhecimento.

Situamo-nos dentro das ciências exatas, mais precisamente um tema relativo a física da matéria condensada aplicada a sistemas sintetizados via reações físico-químicas utilizando-se de radiações eletromagnéticas na faixa das micro-ondas em meio líquido. Este método de síntese está classificado do nosso ponto de vista como sendo um método de preparação de amostras híbrido, ou seja, parte físico e parte químico. A cota química fica por conta das reações necessárias para a formação do nosso composto, enquanto a parte física é referente à interação da radiação eletromagnética (micro-ondas) com a matéria, conforme descrito por Bilecka e colaboradores [1]. Tal radiação é a responsável pelo aquecimento e, assim, pela transformação de energia eletromagnética na região das micro-ondas em calor, conforme Schmink e colaboradores [2]. O método solvo/hidrotérmico assistido por micro-ondas recebe então seu nome devido ao meio reacional, quando em meio aquoso, hidrotérmico, e quando em outro solvente, solvotérmico [1,2]. Komarneni e colaboradores [3] foram os primeiros a utilizar este método de preparação de amostras a fim de obter óxidos simples e compostos. Este trabalho originou diversas investigações acerca deste tema, devido às características únicas que estão envolvidas na preparação das amostras. Óxidos cerâmicos da família ABO_3 como o $BaTiO_3$ (Titanato de Bário) passaram a ser obtidos em temperaturas baixas e tempos extremamente curtos. Além deste, outros óxidos cerâmicos também passaram a ser obtidos por este método como TiO_2 [4], CeO_2 [5], $SrTiO_3$ [6], SnO_2 [7], $CaTiO_3$ [8], $CaTiO_3:Eu$ [9] dentre outros, demonstrando a eficiência deste método.

Porém, a curiosidade científica não nos deixa acomodar com o sucesso, e instiga a perguntar, porquê? Como se não bastasse, alguns destes compostos têm apresentado propriedades outrora não existentes para o mesmo composto obtido por outras metodologias de síntese, conforme reportado por Moreira e colaboradores [10]. Vários autores têm proposto modelos de nucleação e crescimentos de cristais, os quais podem ser perfeitamente adequados à síntese utilizando micro-ondas como fonte de aquecimento. Moseley e colaboradores [11] descreve a nucleação e crescimento de compostos orgânicos em diferentes meios. Godinho e

colaboradores [12] propuseram um modelo de crescimento de cristais baseado em choques efetivos das partículas em solução auxiliado por micro-ondas. Moreira e colaboradores [13] demonstraram, utilizando resultados experimentais e simulações teóricas que aspectos relativos ao meio reacional são determinantes na nucleação, crescimento e propriedades de cristais sintetizados via método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Recentemente, Kamat [14] em uma investigação a respeito de transferência de cargas em sistemas aplicados a células fotovoltaicas, descreveu como impossível ignorar a influência dos elementos adsorvidos química e/ou fisicamente na superfície de óxidos como TiO_2 sobre as propriedades ópticas de tais sistemas. Desta forma, baseado nas descrições dos trabalhos de Moreira e colaboradores, Godinho e colaboradores, Bilecka e colaboradores e Moseley e colaboradores é possível prever a existência destes elementos adsorvidos nas superfícies de óxidos obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Além disso, por meio dos trabalhos de Zheng e colaboradores [15], Moreira e colaboradores [16] e Park e colaboradores [17], defeitos estruturais são responsáveis pelo surgimento de estados localizados no interior da banda proibida, *band gap*. Tais estados teriam a capacidade de controlar a absorção de fótons de alta energia e, conseqüente, a reemissão de fótons de mais baixa energia promovendo a conversão de energia radiante sob diferentes regiões espectrais [16].

A fim de investigar este tipo de comportamento tomamos como base o trabalho recém publicado por Fassbender e colaboradores [18] onde está descrito a síntese e caracterização de um sistema ABO_3 , A corresponde ao átomo de bário, B corresponde ao átomo de zircônio substituído parcialmente por háfnio, perfazendo o composto zirconato de bário dopado com háfnio. No trabalho de Fassbender nota-se a identificação de defeitos estruturais provenientes do método de síntese utilizado. Portanto, acreditamos que tais defeitos estruturais associados a adsorção de elementos de superfície podem perfazer um caso instigante a ser estudado. Onde sintetizar um composto mais simples como o háfnato de bário ($BaHfO_3$) eliminando o zircônio da composição nos permitirá investigar tais defeitos eliminando outros aspectos como dopagens, as quais podem ser responsáveis por defeitos estruturais e, conseqüentemente, por gerar estados localizados no interior da banda proibida.

Desta forma, acredita-se ser possível, por meio de uma metodologia adequada, descrever o papel dos elementos de superfície e defeitos estruturais separadamente, sobre o processo de conversão de energia fotoexcitada utilizando o composto $BaHfO_3$ obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas como modelo. Assim, de um ponto de vista experimental, será factível controlar o processo de síntese e acessar o controle sobre as transições eletrônicas de forma indireta. Este procedimento permitirá setar processos de conversão de

energia de acordo com o interesse, como cintiladores e pseudo-semicondutores em células solares.

1.2 Estrutura Perovskita

O $CaTiO_3$ (Titanato de cálcio) é considerado o primeiro mineral encontrado a possuir estrutura perovskita, conforme Azevedo [19]. Vários trabalhos já foram desenvolvidos a respeito desse composto, devido à grande aplicabilidade que possui [20, 21]. Compostos do tipo perovskita apresentam estrutura ABX_3 , onde o sítio A é denominado cátion modificador de rede, geralmente ocupado por metais alcalinos e alcalinos terrosos. O sítio B é denominado de cátion formador de rede geralmente é ocupado por metais de transição, tendo assim inúmeras combinações possíveis para a formação de estruturas perovskitas. O sítio X, por sua vez, pode ser ocupado por halogênios sendo considerada uma perovskita artificial ou pelo oxigênio onde é considerada uma perovskita natural e denominada óxido perovskita, as nomenclaturas estão representadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Estrutura perovskita.

Estrutura geral da perovskita	Estrutura óxido perovskita
ABX_3	ABO_3

Também é de conhecimento da literatura que para formar uma estrutura perovskita o fator de tolerância, t , deve estar no intervalo entre 0,8 e 1,0. Para que as estruturas cúbicas sejam estáveis o fator de tolerância deve estar no intervalo entre $0,95 < t < 1,0$ [20]. O fator de tolerância foi desenvolvido por Goldschmidt, [22], é utilizado para medir a distorção de uma estrutura, ele estima o quanto os raios iônicos envolvidos na estrutura podem diferenciar do ideal sem que destrua a estrutura perovskita. O fator de tolerância é dado por:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \quad (1.1)$$

onde R_A é o raio iônico do elemento que ocupa o sítio A, R_B o raio iônico do elemento que ocupa o sítio B e R_X o raio iônico do elemento que ocupa o sítio X, quando se trata de óxido perovskita é o raio iônico do oxigênio. As distorções que são medidas através do fator de tolerância avaliam as tensões existentes nas ligações A-X e B-X (A-O e B-O quando se trata de óxido perovskita), as quais são calculadas a partir de valores empíricos de raios iônicos para condições específicas de temperatura e pressão. Se o fator de tolerância for

menor que 1, temos que a distância entre os sítios B-X, multiplicado por $\sqrt{2}$ é maior que a distância entre os sítios A-X e, nos casos em que o fator de tolerância é maior que 1, temos o oposto, ou seja, a distância entre os sítios A-X é maior do que a distância entre os sítios B-X. Logo, o fator de tolerância serve para nos indicar a adaptação cristalográfica dos íons, em condições de pressão e temperatura específicas [23,24].

1.2.1 Estrutura $BaHfO_3$

Normalmente os óxidos perovskitas são classificados em grupos de acordo com o elemento que ocupa o sítio B da estrutura. No caso da ocupação pelo titânio, por exemplo, as estruturas $BaTiO_3$ (titanato de Bário) e $CaTiO_3$ (titanato de cálcio) pertencem ao grupo dos titanatos. Por sua vez, as que são ocupadas pelo háfnio são denominadas hafnatos como é o caso da estrutura $BaHfO_3$, hafnato de bário. O Hafnato de bário é conhecido como material de elevado ponto de fusão. Quando dopado com Ítrio, $BaHfO_3$ pode ser aplicado a células combustíveis [25]. Ao passo que a dopagem com íons de terras raras leva a propriedades ópticas interessantes [26], sendo relatados como bons materiais luminescentes e bons materiais cintilantes.

Os trabalhos empregando a perovskita $BaHfO_3$, tanto teóricos [27–30], quanto experimentais [31–34] relatam que o mesmo possui estrutura cúbica. Na Figura 1.1 é mostrada a estrutura ideal do óxido perovskita $BaHfO_3$, de duas visões diferentes, uma da célula unitária cúbica, onde o ponto de referência é o átomo de háfnio, e outra em que a referência é o a átomo de bário cercado pelos octaedros de oxigênio.

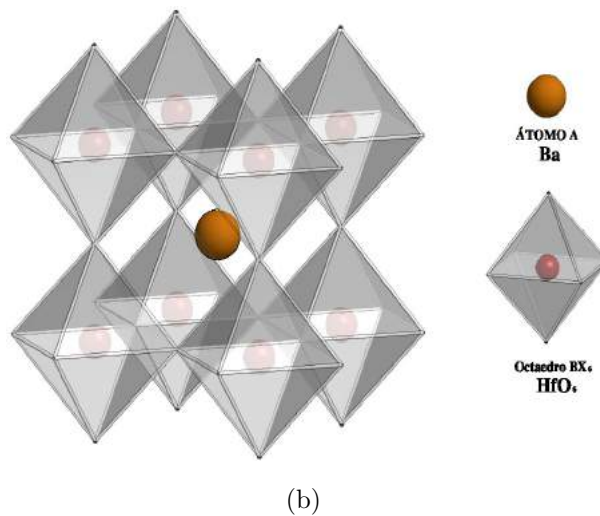
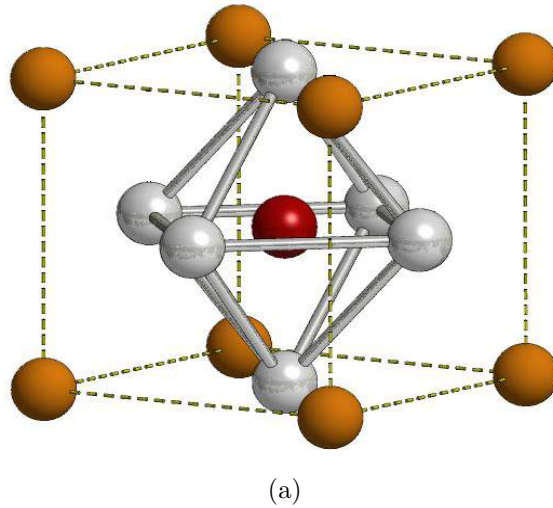


Figura 1.1 - Estrutura ideal do $BaHfO_3$, (a) célula unitária e (b) visualização sob outra perspectiva dos octaedros BO_6 .

A Figura 1.1 mostra o comportamento ideal do hafnato de bário. Entretanto o óxido real possui defeitos estruturais tais como vacância de oxigênio, átomos intersticiais e deslocamento de octaedros. Estes defeitos são causados na estrutura devido ao agrupamento dos átomos durante a síntese, influenciando nas propriedades do composto. No BHO tais defeitos proporcionam a formação de estados eletrônicos intermediários que podem produzir uma resposta luminescente no composto quando o mesmo é excitado por fótons.

O foco dos trabalhos teóricos é a compreensão do comportamento estrutural do composto, geralmente realizados por meio de cálculos de primeiros princípios. Nesses trabalhos, observa-se através dos cálculos computacionais que o sistema BHO possui valores de *band gap*, diretos e indiretos, altos conforme descrito na Tabela 1.2. Os valores encontrados

por [28] divergem dos encontrados por [29, 30]. Este fato se deve a metodologia utilizada em sua determinação, como funções de base com todos os elétrons ou pseudopotenciais e/ou utilizar diferentes funcionais em ondas planas.

Tabela 1.2 - Valores de *band gap* encontrados na literatura.

Band gap diretos	[28]	[29]	[30]
$\Gamma - \Gamma$	4,44	2,99	2,99
M - M	6,65	5,62	5,61
R - R	6,64	5,87	5,87
X - X	4,73	3,80	3,80
Band gap indiretos	[28]	[29]	[30]
$\Gamma - M$	6,85	5,51	5,50
$\Gamma - R$	7,14	5,83	5,83
$\Gamma - X$	4,87	3,43	3,42
M- Γ	4,24	-	-
R - Γ	3,94	-	-
X - Γ	4,30	-	-

Do ponto de vista experimental, verifica-se a diversidade de metodologias de síntese que permitem obter propriedades únicas, as quais estão fortemente correlacionadas ao método de obtenção. Thomas e colaboradores [25] obtiveram o BHO por meio de combustão. Em alguns casos os métodos de combustão exigem a calcinação dos compostos obtidos depois da combustão para a formação das fases, entretanto no método utilizado por Thomas e colaboradores a calcinação não é necessária. Eles estudaram o comportamento dielétrico, onde verificou que a constante dielétrica, ϵ_r , e tangente de perda dielétrica, $\tan\delta$, para 1MHz são 30,8 e $2,3 \times 10^3$, respectivamente. Os resultados encontrados por Thomas são semelhantes aos que foram encontradas para amostras sintetizadas por reação de estado sólido [35].

Em relação a resposta luminescente, a literatura tem abordado o BHO dopado com Ce, [31–33]. Em 2005, Ji e colaboradores [31], sintetizaram o BHO pelo método de combustão envolvendo EDTA(Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético), o composto foi dopado com 1% de Ce, observou-se que a banda de emissão do BHO: Ce apresenta máximo em 387 nm, e pode ser deconvoluída em duas bandas gaussianas centradas em 381 e 408 nm. Em outro trabalho, Ji e colaboradores [32], obtiveram o BHO pelo método sol-gel, o qual foi

então submetido a combustão e posteriormente sinterizado em temperaturas diferentes de 600 °C a 1000 °C. Ao analisar o espectro luminescente do BHO: Ce à temperatura ambiente, observou-se um resultado condizente com o obtido pelo método de combustão.

Grezer e colaboradores [33], 2010, observaram que à temperatura ambiente a emissão luminescente consiste em uma banda larga com o máximo em 400 nm. Quando a temperatura é de 10 K, (−263 °C) o comprimento de onda aparece deslocado para o vermelho em aproximadamente 10 nm, com uma nova banda atingindo um máximo em 270 nm. A luminescência em 270 nm é originada pela energia de elétrons excitados da banda de valência para a banda de condução, esta emissão pode resultar de uma combinação direta de um elétron da banda de condução e um buraco da banda de valência. No entanto, a luminescência com pico em torno de 400 nm aparece após a estimulação com radiação da ordem de 225 – 280 nm, abaixo do *gap* de energia. Portanto, os autores acreditam que essa emissão está relacionada com um defeito presente na rede.

Dos trabalhos encontrados na literatura, o que mais se aproxima da proposta deste foi o desenvolvido por Ye [34]. Ele obteve o BHO pelo método hidrotermal sendo posteriormente mantido 24 horas no forno elétrico a temperatura de 200 °C. Como resultado Ye obteve pós brancos que ao serem comparados com um padrão de difração, indexou este composto como um óxido perovskita de estrutura cúbica com parâmetro de rede $a = 8,378 \text{ \AA}$. Foi observado com este trabalho que as dimensões das partículas de BHO foram reduzidas com o aumento da concentração de KOH (Hidróxido de Potássio).

O espectro luminescente no trabalho de Ye, foi analisado comparando uma amostra sintetizada hidrotermicamente por 24 horas e uma amostra posteriormente calcinada a 1000 °C. Cálculos baseados na extrapolação linear com base no método de Wood e Tauc, [36], indicam a formação de *band gap* de 5,54 eV para amostra sintetizada e 5,39 eV para amostra calcinada. Experimentalmente, ambas as amostras possuem emissões em um amplo espectro 410 – 650 nm sendo a emissão mais intensa em 467 nm, na região azul para as duas amostras. Porém, a amostra calcinada apresentou intensidade menor do que a não calcinada.

Ainda não foram observados na literatura trabalhos a respeito do aspecto luminescente do composto BHO sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Pelos trabalhos da literatura, vemos que o BHO possui boa resposta luminescente, que está relacionada com a criação de estados intermediários que são originados durante a síntese. Também observamos por [34] que esses efeitos são minimizados quando expostos a temperaturas altas.

1.3 Fotoluminescência

A luminescência pode ser definida como a radiação eletromagnética emitida por um material usualmente na região do espectro visível, resultante da excitação dos átomos, moléculas ou cristais distorcidos estruturalmente [21]. Existem diferentes tipos de luminescência, sendo diferenciados pela energia empregada para promover a excitação, os quais estão descritos na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Tipos de Luminescência e a correspondente fonte de excitação.

Tipo de luminescência	Forma de excitação
Eletroluminescência	tensões elétricas
Termoluminescência	energia estimulada por aquecimento
Quimiluminescência	reações químicas
Bioluminescência	mecanismos biológicos
Catodoluminescência	elétrons de elevada energia ou de raios catódicos
Radioluminescência	raio-X
Fotoluminescência	fótons

Dentre os tipos de luminescência existentes, a fotoluminescência (FL) desperta interesse por apresentar dois fenômenos importantes: a fluorescência e fosforescência. Na fluorescência a energia responsável pela transição eletrônica não envolve uma mudança de multiplicidade do spin eletrônico, enquanto que na fosforescência as mudanças de multiplicidade de spin estão presentes. Os tempos de decaimentos (emissão) são diferentes, sendo a fluorescência da ordem de 10^{-5} s a 10^{-8} s e para a fosforescência da ordem de 10^{-4} segundos. No processo de fotoluminescência, temos a excitação de muitos elétrons do seu estado de menor energia, para um estado virtual deixando um buraco no estado original. Como o elétron está em uma configuração de energia que não é a mínima, o mesmo deve retornar ao estado de menor energia, recombinando com o buraco deixado originalmente. Caso a energia de separação entre os dois estados seja menor que aproximadamente 1,5 eV, as emissões serão fora da região do espectro visível ou vibrações térmicas configurando uma transição como uma radiação preferencialmente não radiativa. No decaimento radiativo ocorre uma perda de energia excedente do elétron por meio da emissão de fóton com energia quantizada que corresponde a diferença de energia entre os estados. Como a energia do fóton é relativamente grande a transição geralmente ocorre entre estados eletrônicos distantes. A representação esquemática dos dois tipos de decaimento estão demonstrados na Figura 1.2.

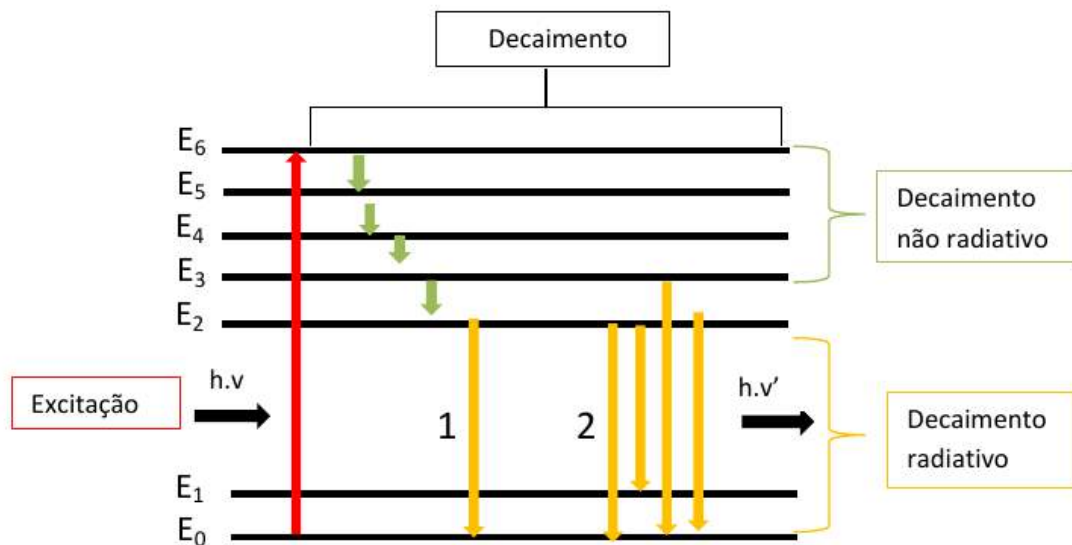


Figura 1.2 - Ilustração dos processos de decaimento.

Na Figura 1.2 o processo de excitação está representado pela incidência de um fóton com energia $h.v$. Após a excitação o elétron assume configurações energéticas de acordo com a disponibilidade de estados dentro da banda de condução. Para o processo de decaimento, podem ocorrer dois estágios como descrito na Figura 1.2, um relativo a decaimentos não radiativo e outro radiativo. O processo de decaimento radiativo pode apresentar duas maneiras de emissão fotônicas diferentes. Uma representada na Figura 1.2 pelo número 1 onde a transição ocorre entre dois estados específicos. Esse processo foi observado na transição 5d para 4f para o composto BHO: Ce no trabalho de Ji [31]. Por outro lado o processo de emissão representado por 2 ilustra as transições decorrentes de muitos estados eletrônicos. Os mecanismos responsáveis pelo processo de emissão fotoluminescente tem sido descritos na literatura através de modelos teóricos, os mais utilizados são os modelos de Blasse [37], Korzhik [38] e Leonelli [39]. A Figura 1.3 ilustra o mecanismo do modelo de Blasse.

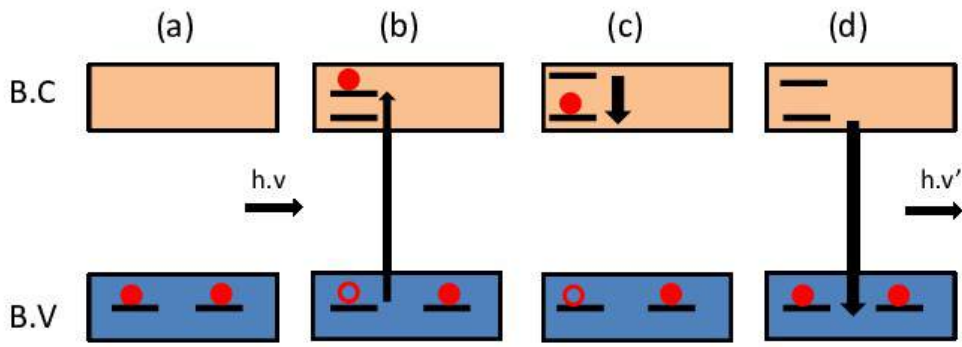


Figura 1.3 - Ilustração do modelo de Blasse.

O modelo de Blasse é bem restrito, pois somente existe a possibilidade de transição direta de elétrons da banda de valência para a banda de condução durante o processo de excitação representado em (b). Posteriormente o elétron decai de duas maneiras, não radiativa (c) e radiativa (d). Neste modelo a emissão radiativa é da ordem do *band gap* de energia da estrutura. Dessa forma, o modelo de Blasse não é capaz de explicar emissões fotônicas com energias menores que a separação entre banda de valência e condução (*gap*). Com este objetivo, o modelo de Korzhik, ilustrado na Figura 1.4, sugere a existência de estados localizados entre as bandas de valência e condução (estados intermediários), a existência desses estados é atribuída a defeitos localizados como, por exemplo, vacâncias de oxigênio.

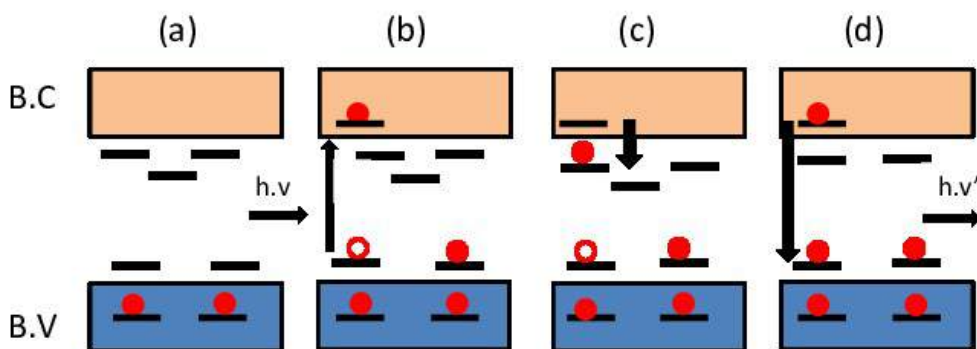


Figura 1.4 - Ilustração do modelo de Korzhik.

No modelo de Korzhik a excitação ocorre a partir de elétrons situados em estados loca-

lizados acima da banda de valência (b), os elétrons após serem excitados podem decair e serem auto armadilhados em estados logo abaixo da banda de condução (c). Logo, a recombinação fotônica em (d) pode ocorrer pela aniquilação do par elétron-buraco auto armadilhado ou diretamente a partir da banda de condução, apresentando emissão fotônica de energia menor que o *band gap*. O modelo de Leonelli, Figura 1.5, sugere a formação de polarons devido à forte interação entre o elétron que foi excitado e o fônon da rede originado por distorções locais no cristal. Estes polarons surgem do auto armadilhamento do elétron como descrito por Korzhik. Como o elétron excitado deixa um buraco no seu estado de energia original Leonelli indica que a estabilização do par elétron(polaron)-buraco [40] dá origem ao exciton, como descrito na Figura 1.5 (d). A aniquilação do exciton pode novamente dar origem a uma emissão luminescente menor que o *band gap*.

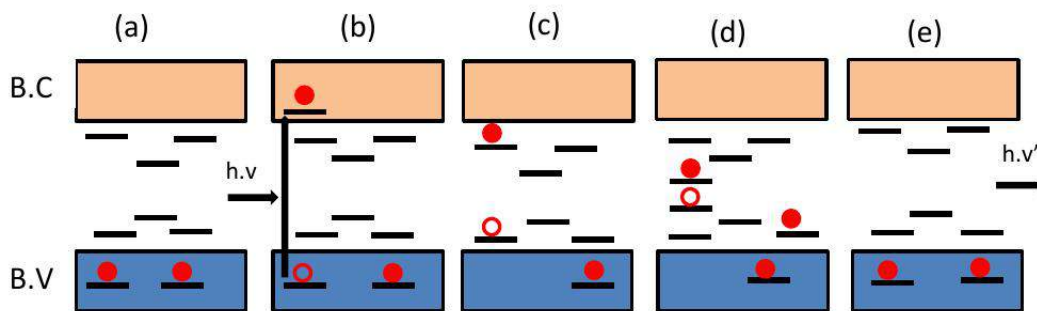


Figura 1.5 - Ilustração do modelo de Leonelli.

Os modelos de Korzhik e Leonelli sugerem a existência de estados intermediários entre as bandas de valência e de condução, porém, nos dois modelos não há elétrons ocupando estes estados antes da excitação, conforme Figura 1.4 (a) e 1.5 (a). Portanto, o processo de excitação continua dependendo do valor do *band gap* da estrutura. Para as estruturas que possuem *band gap* maiores do que a energia fornecida pelo fóton, não seria esperado qualquer emissão luminescente em virtude dos modelos descritos anteriormente não explicarem como pode ocorrer a absorção do fóton. A fim de compreender este fenômeno a literatura [41–43] tem utilizado o modelo de banda larga, Figura 1.6.

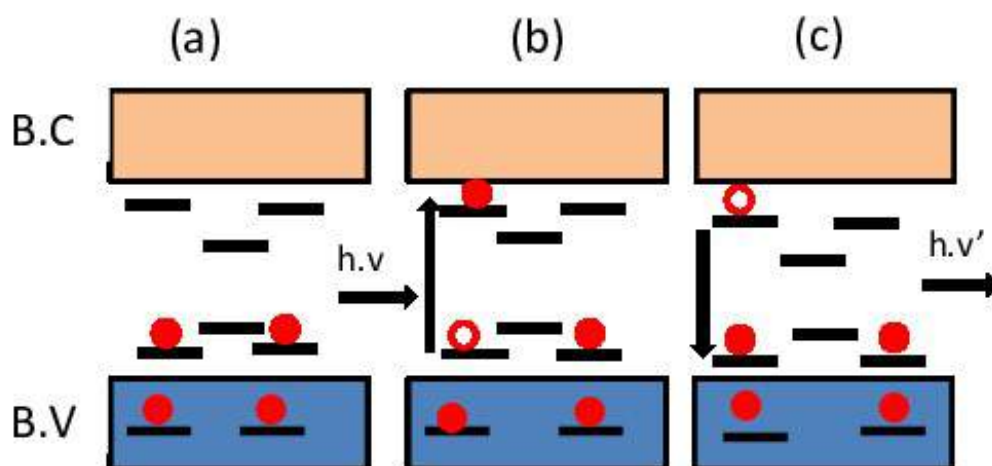


Figura 1.6 - Ilustração do modelo de banda larga.

No modelo de banda larga os estados intermediários estão ocupados por elétrons antes do processo de excitação, descrito na Figura 1.6(a), durante o processo de excitação, Figura 1.6(b) os elétrons transitam entre os estados intermediários. Estados estes gerados devido à formação de defeitos na estrutura do material. Tais defeitos podem ser descritos como deslocamento atômico e vacância de oxigênio. A formação de estados intermediários podem levar a redução do *band gap* favorecendo a formação de polarons, os quais vão interagir com buracos dando origem a excitons levando a emissão luminescente.

Os defeitos estruturais que são responsáveis pela formação de estados intermediários entre a banda de valência e a banda de condução influenciam diretamente na resposta luminescente do composto. Tais defeitos tem sua origem no processo de nucleação e crescimento dos cristais, assim, o controle sobre a síntese é determinante para tais propriedades.

1.4 Nucleação e Crescimento

O processo de nucleação corresponde a reação química de precursores a fim de dar origem aos primeiros núcleos estáveis os quais após o crescimento resultam em produtos. Esse mecanismo é bem complexo, pois envolve muitos parâmetros, tais como: temperatura, concentração de reagentes, pressão, meio reacional, solvente, dentre outros, os quais dificultam a descrição completa dos processos de nucleação e crescimento no processo de síntese. Encontramos na literatura alguns modelos de nucleação e crescimento que buscam representar microscopicamente o mecanismo de formação dos compostos. Evidenciamos alguns desses modelos: modelo clássico de nucleação e crescimento, Ostwald Ripening, crescimento orientado e o modelo de cristalização reversa.

1.4.1 Modelo Clássico de Nucleação e Crescimento

Este modelo é caracterizado por duas etapas distintas: nucleação e crescimento. A nucleação é a associação instável das espécies para formação do núcleo, e o crescimento consiste no aumento do núcleo de forma estável. O processo de nucleação ocorre até a partícula atingir um determinado tamanho e posteriormente ocorre o crescimento. As partículas que não atingirem esse tamanho mínimo tendem a se dissolver. Neste modelo considera-se que o processo é regido pela energia livre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.2)$$

onde ΔH indica a variação de entalpia, T a temperatura e ΔS a variação de entropia entre os estados da transformação (líquido e sólido). A variação de entalpia ΔH pode ser entendida como a diferença entre a entalpia de reagentes e a entalpia do produto, a qual, para que o processo seja espontâneo, deve ser negativa. Visto que pela relação 1.2 a entropia do sólido é menor que a entropia do líquido fazendo com que $T\Delta S$ seja negativo. Ao ponto que a entropia S pode ser entendida como energia interna que não pode ser convertida em trabalho. Assim, só se garante que a reação é espontânea se a variação negativa de entalpia for maior que a de entropia negativa. Como o sistema sob temperatura e pressão constante tende a minimizar a energia livre de Gibbs, temos que ΔG é um parâmetro que indica o sentido espontâneo da reação, onde:

$\Delta G < 0$: não ocorre espontaneamente;

$\Delta G = 0$: equilíbrio;

$\Delta G > 0$: ocorre espontaneamente.

Na nucleação de forma esférica ocorre o equilíbrio entre a energia livre de superfície da partícula e energia livre de volume, como indicado:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_v, \quad (1.3)$$

Onde $4\pi r^2 \gamma$ corresponde a contribuição de energia livre de superfície, é positivo e proporcional à superfície da esfera, sendo γ a tensão de superfície. Enquanto que $\frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_v$ descreve a energia livre de volume, onde $\Delta G_v = \frac{G_{ac} - G_{ad}}{v}$, sendo G_{ac} energia livre por átomo do cristal, G_{ad} energia livre por átomos dispersos e v o volume. Para que ocorra a nucleação espontânea, a solução deve estar supersaturada o que implica em G_{ad} maior que G_{ac} promovendo um caráter negativo a ΔG_v . A contribuição dos dois termos de 1.3

pode ser representada graficamente como demonstrado na Figura 1.7, o ponto máximo ocorre quando $\frac{dG}{dr} = 0$ que define o raio crítico para uma partícula esférica.

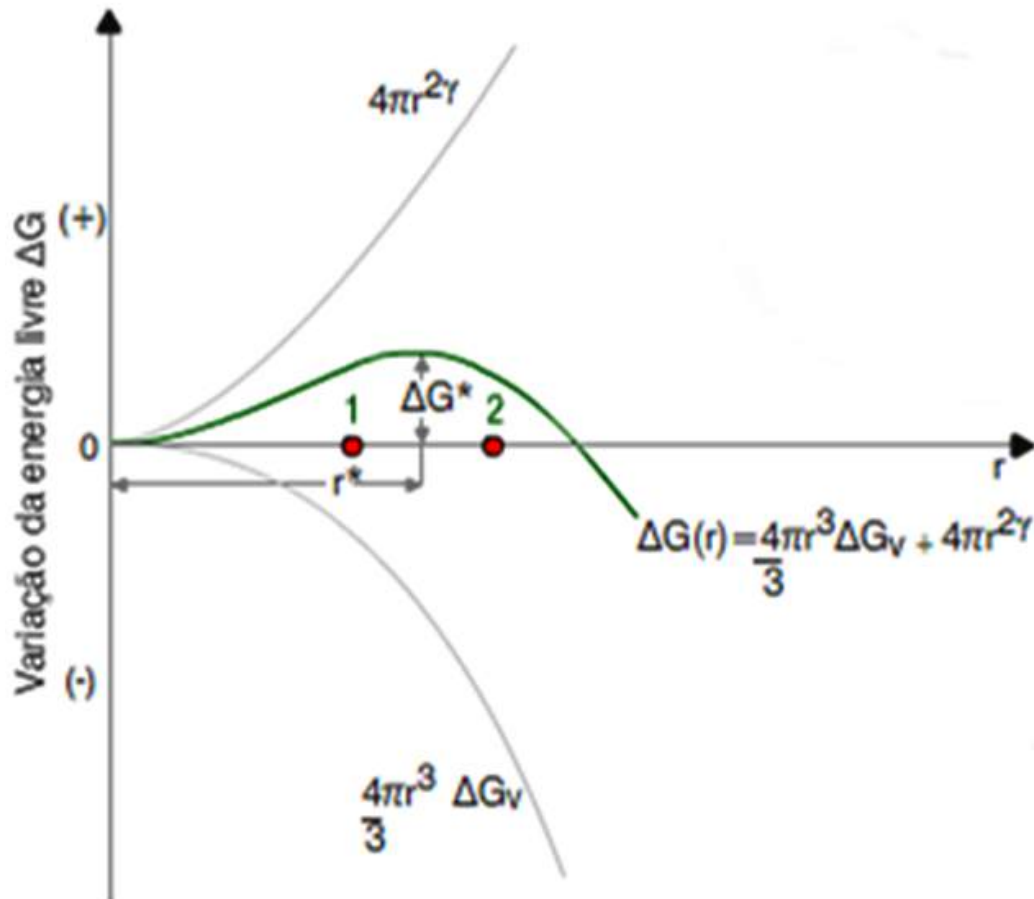


Figura 1.7 - Variação da energia livre de Gibbs e seu raio crítico, [44].

O raio crítico é importante pois serve como um parâmetro, onde a partir de r_c , as partículas tendem a crescer e abaixo de r_c elas tendem a se dissolver. Este modelo clássico descreve o processo para partículas exclusivamente esféricas, porém, permite que a partir deles possam surgir novos modelos para descrever os processos de nucleação e crescimento.

1.4.2 Crescimento de Ostwald Ripening

Uma revisão geral sobre a cinética do crescimento de cristais, não poderia ignorar a influência do modelo clássico de Ostwald Ripening sobre este processo. Ainda hoje, grande parte dos processos de crescimentos são bem descritos por este modelo. O modelo de crescimento de cristais de Ostwald baseia-se no mecanismo que envolve o crescimento

de partículas maiores à custa de menores [45–47] como demonstrado na Figura 1.8. A premissa deste processo é a diminuição da energia livre total da superfície, de acordo com a relação de Gibbs-Thomson [48], onde a concentração de equilíbrio de soluto na superfície de partículas maiores é mais baixa do que em partículas menores. Assim, os gradientes de concentração devidos ao transporte de íons do soluto fluem a partir de partículas pequenas para partículas maiores. Os íons do soluto estão presentes pois, em baixas temperaturas, as partículas menores estão em equilíbrio com o solvente. Isto quer dizer que as partículas menores, devido a inexistência de ativação por temperatura, podem ainda não ter vencido a energia de ativação necessária para promover a formação do produto a partir dos reagentes em solução. Estabelecendo, assim, um equilíbrio entre o solvente e o soluto em baixas temperaturas, as quais podem ser consideradas até cerca de 200 °C (473 K) dependendo da temperatura de ebulição do solvente.

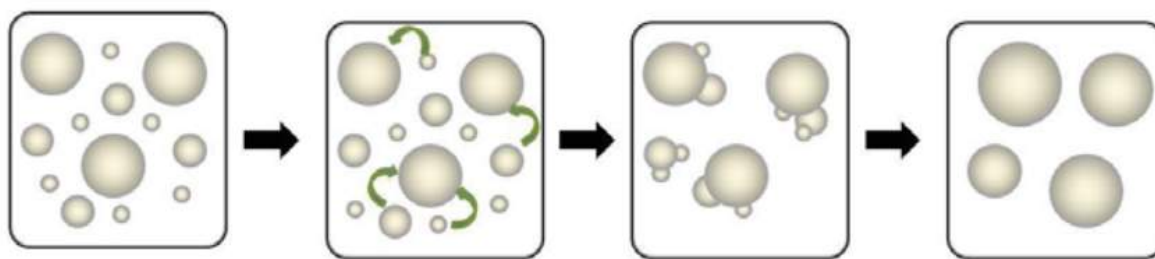


Figura 1.8 - Ilustração do crescimento de partículas por Ostwald Ripening, [49].

Desta maneira, o processo de crescimento ocorre devido à super saturação da solução que leva a deposição destes íons sobre as partículas maiores [50]. Podemos resumir um modelo cinético para o crescimento de partículas em solução, ao descrever a Figura 1.8, associado ao discutido por Zhang e colaboradores [51], da seguinte maneira:

$$D^n - D_0^n = K(t - t_0), \quad (1.4)$$

onde D e D_0 representam os diâmetros e t e t_0 os tempos de síntese. Como k é uma constante que envolve a velocidade da reação e a temperatura, há uma proporcionalidade entre o tempo e os diâmetros das partículas formadas. O expoente se refere ao tipo de transporte de íons no meio. Desta forma, nota-se na Figura 1.8 que com o passar do tempo, os diâmetros crescem como proposto por Ostwald, às custas da dissolução de partículas menores sobre a superfície das maiores. Neste sentido, podemos verificar que a minimização de energia de superfície é obedecida, pois partículas menores possuem

maior área superficial que as maiores (razão área/volume) tornando-se menos estáveis nas condições descritas acima.

1.4.3 Crescimento Orientado (Oriented Attachment)

Outro modelo de crescimento que pode ocorrer simultaneamente ao Ostwald Ripening é o modelo de crescimento orientado, ele é demonstrado na Figura 1.9.

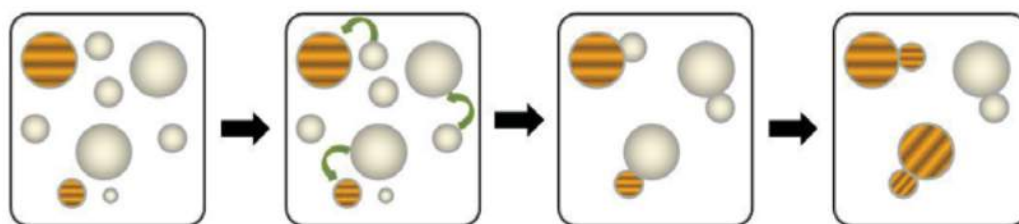


Figura 1.9 - Ilustração do crescimento de partículas por crescimento orientado, [49].

O crescimento orientado baseia-se na coalescência de cristais com a mesma orientação cristalográfica. Isso significa que duas partículas ao entrarem em contato devem rotacionar até o ponto em que os seus planos cristalográficos estejam sobre a mesma orientação (direção). Esta orientação é obtida por colisões orientadas ou por realinhamento das partículas em contato [52]. Lee e colaboradores [53] demonstraram que o crescimento orientado é um mecanismo eficaz para a formação de nanocristais anisotrópicos.

1.4.4 Crescimento Reverso

Pelo modelo clássico de nucleação e crescimento as partículas se unem e formam uma esfera. Ao atingir um raio crítico inicia-se o processo de crescimento. A partir desse modelo espera-se que, em processos de sínteses tradicionais sejam encontradas partículas densas. Porém, Zhou [54] relatou um novo modelo de crescimento de partículas denominado de cristalização reversa, onde as partículas têm frequentemente seu interior oco. Este processo é constituído por três etapas, sendo a primeira a agregação dos primeiros núcleos estáveis, cristalização da superfície e extensão da superfície para o núcleo. Alguns trabalhos experimentais recentes têm encontrado fortes indícios de cristalização reversa em seu resultado [16, 18] o que corrobora a esse novo modelo de nucleação e crescimento de partículas. A Figura 1.10, que fora utilizada no trabalho de Moreira e colaboradores [16], ilustra o modelo de cristalização reversa.

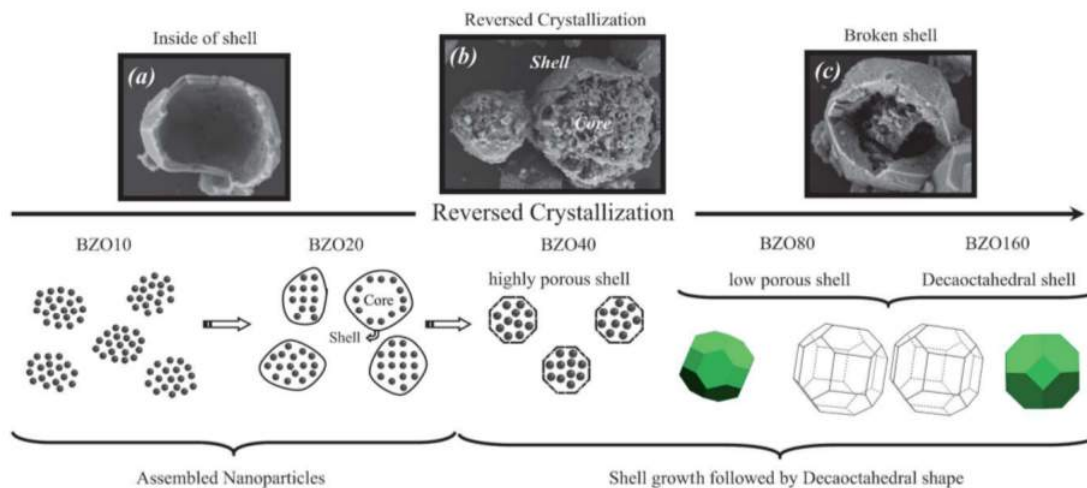


Figura 1.10 - Ilustração do crescimento de partículas pelo processo de cristalização reversa, [16].

As Figuras 1.10 (a), (b) e (c) são imagens de microscopia eletrônica de varredura do sistema BZO, as quais indicam o processo de cristalização reversa. Abaixo de cada imagem há um diagrama do processo, iniciando-se da esquerda para a direita descrevendo cada um dos três passos citados anteriormente. Na Figura (a) vemos a imagem de um sistema BZO oco e nas imagens (b) e (c) partículas que se assemelham ao sistema *core-shell*, onde é possível observar pequenas esferas dando origem a um interior poroso para as partículas (b). No diagrama vemos a evolução deste mecanismo temporalmente, onde aos 10 minutos representado por BZO10 temos o agrupamento das partículas, em 20 minutos (BZO20) começa a formação dos sistemas semelhantes a um *core-shell*. A partir de 40 minutos de síntese a superfície se mantém relativamente porosa com o interior não denso, a partir de 80 minutos ocorre a densificação da superfície e em 160 a densificação completa. Sistemas *core-shell* porosos começam a ser formados a partir dos 40 minutos e a formação do composto de 80 a 160 minutos.

Os compostos obtidos por Moreira e Fassbender descritos nos trabalhos [16,18] foram sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, sabe-se que o tipo da síntese pode influenciar nas características do composto. Desta forma, o método hidrotérmico assistido por micro-onda parece favorecer o crescimento de partículas através do modelo de cristalização reversa. O qual também influência diretamente na formação microestrutural das partículas em virtude da cristalização que podem estar fora do equilíbrio termodinâmico, contribuindo para formação de defeitos nas estruturas dos compostos que foram sintetizados por este método e, conseqüentemente, favorecendo as características ao composto.

1.5 Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (MAH)

O método MAH está em crescente uso na literatura, devido à fatores como redução de tempo, temperatura e etapas de síntese. Além de, em muitos casos, permitir crescimento mais homogêneo e uniforme da amostra. Embora seja notório os benefícios do método ao crescimento de compostos cerâmicos, não se tem uma explicação da interação das micro-ondas com a amostra bem estabelecido, devido ao fato do método envolver simultaneamente muitas variáveis [1]. O que a literatura aborda é um modelo de como a interação supostamente ocorre e consegue fornecer um melhor crescimento dos compostos cerâmicos. Neste modelo conhecido como aquecimento dielétrico ocorrem dois mecanismos: rotação dipolar e condução iônica [55]. As micro-ondas são radiações eletromagnéticas, logo possuem campo elétrico e magnético propagando-se perpendicularmente com velocidade, v . Ao interagir com a amostra o campo elétrico aplica uma força sobre as partículas carregadas, o que provoca o movimento relativo entre íons presentes na solução. As moléculas que interagem diretamente com a radiação perturbam as que não interagem promovendo o aquecimento através de colisões, este mecanismo descreve a condução iônica. Na rotação dipolar o calor é gerado através de perdas por fricção, estas perdas são originadas pela rotação dos dipolos elétricos imersos no campo elétrico, os quais tendem a se alinhar com o campo devido à um torque sobre o momento de dipolo. Os dois mecanismos do aquecimento dielétrico são os responsáveis pela conversão da radiação eletromagnética em calor, a eficiência de um material em converter a radiação em calor é chamada de dissipação:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (1.5)$$

onde, ε'' é o fator de perda dielétrica e mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor e ε' é a constante dielétrica, a qual quantifica a capacidade do material em armazenar energia [20]. Da equação 1.5, temos que quanto maior o valor do fator de dissipação, mais a amostra é aquecida pela radiação de micro-ondas. Atribui-se uma classificação para a dissipação, sendo considerada alta se possuir $\tan\delta > 0,5$, médio se $\tan\delta = 0,1 - 0,5$ e baixa quando $\tan\delta < 0,1$ [21]. A explicação física e química do funcionamento do método de síntese ainda apresenta uma certa complexidade, porém o aparato experimental e o manuseio do mesmo é bem simples. A complexidade do método MAH está no fato de que vários parâmetros termodinâmicos como temperatura, pressão, energia de ativação, entalpia e entropia estão envolvidos, sendo que todos devem ser considerados variáveis termodinâmicas ao longo do processo de síntese. Assim os modelos clássicos da termodinâmica fornecem apenas aproximações ainda controversas sobre o real papel de cada uma destas variáveis em cada momento da síntese. Além disso, o uso da radiação eletromagnética na faixa das micro-ondas traz uma nova contribuição

ao processo de desidratação dos hidróxidos, onde o acoplamento entre o campo elétrico e o momento de dipolo das moléculas de água formadas instantaneamente por meio de pontes de hidrogênio podem acelerar a desidratação. E, assim, alterar a cinética da reação do meio hidrotermal. A Figura 1.11 representa o aparato experimental, sendo constituído por um forno micro-ondas convencional, uma célula reacional, um programador de temperatura/tempo (termostato), um termopar e um manômetro.

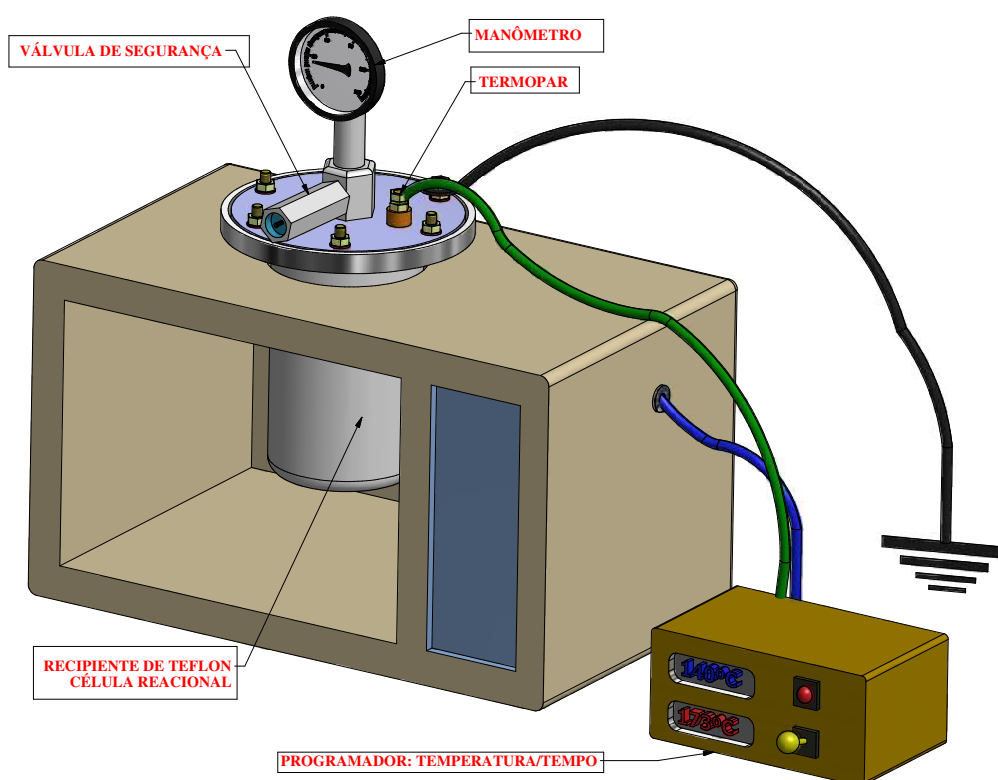


Figura 1.11 - Ilustração do aparato experimental do MAH.

A célula reacional é o recipiente onde é depositada a solução, o manômetro é utilizado para medir a pressão auto gerada dentro da célula reacional, o termopar para medir a temperatura e programador de temperatura/tempo para definirmos as condições de operação do sistema como taxa de aquecimento e patamar de temperatura. O forno micro-ondas convencional é utilizado para o crescimento do composto, onde o magnetron transforma a corrente elétrica em radiações de micro-ondas que irão interagir com a amostra.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a influência dos elementos de superfície/intersticiais no processo de conversão de energia do óxido perovskita, $BaHfO_3$.

2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar o composto via método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MAH);

Caracterizar o composto estrutural e morfológicamente;

Analisar perdas de massa em função da temperatura;

Analisar o espectro luminescente decorrente do processo de conversão de energia;

Correlacionar o espectro luminescente com as características estruturais;

Analisar e comparar o espectro luminescente do sistema sintetizado com o tratado termicamente e estabelecer correlações com os elementos adsorvidos. Assim, ser capaz de descrever quais circunstâncias são relevantes para a conversão de energia.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E CARACTERIZAÇÕES

3.1 Síntese das Amostras

O sistema BHO foi sintetizado através do MAH. Sua síntese é composta por duas rotas, uma química e outra física. Na rota química foi preparada uma solução com os reagentes mostrados na Tabela 3.1.

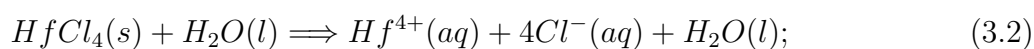
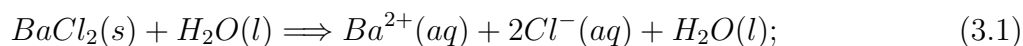
Tabela 3.1 - Tabela de reagentes utilizados na síntese. * Fornecido pelo fabricante.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante	Pureza(%)*
Cloreto de Bário	BaCl ₂	Sigma Aldrich	99,9
Cloreto de Háfênio	HfCl ₄	Sigma Aldrich	98,0
Hidróxido de Potássio	KOH	Synth	85,0

Os cloretos foram utilizados para servir de base da estrutura do composto perovskita, o cloreto de bário para fornecer o cátion modificador de rede e o cloreto de háfênio para fornecer o cátion formador de rede. O hidróxido de potássio foi utilizado como agente mineralizador. Agentes mineralizadores são aditivos orgânicos ou inorgânicos utilizados para promover a solubilidade dos reagentes. O agente mineralizador foi escolhido para que o cátion de potássio não intercalasse na rede cristalina do produto final.

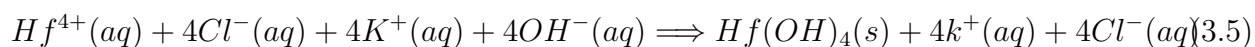
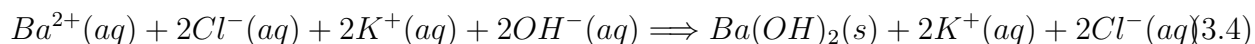
Primeiramente, foi realizada a dissolução dos reagentes, onde foi dissolvido 1,5 mol de KOH em 250 ml de água destilada e deionizada, depois foi dissolvido 0,05 mol de *BaCl*₂ em 125 ml de água destilada e deionizada e, por último, a dissolução de 0,05 mol de *HfCl*₄ em 125 ml de água destilada e deionizada. Os processos de dissolução são descritos abaixo.

Dissolução:



As três soluções foram misturadas de modo a promover a co-precipitação, conforme descrito por 3.4 e 3.5. Posteriormente, a mistura foi separada em 5 porções de 100 ml contendo os precursores e o agente mineralizador.

Precipitação:



O copo reacional é acoplado a célula reacional sendo esta selada hermeticamente e acoplada ao micro-ondas. Após conectar a célula reacional ao forno micro-ondas inicia-se a rota física através da interação entre a radiação eletromagnética e a amostra. Nessa interação ocorre o processo de desidratação promovendo a formação do óxido perovskita, 3.6.

Desidratação:



Após a síntese, retira-se a célula reacional do forno micro-ondas e inicia-se o processo de redução de pH. O processo consiste em colocar a amostra em um tubo tipo *falcon* com capacidade de 50 ml e coloca-lo na centrífuga a 3.500 rpm por 5 minutos. Após este tempo, a amostra decanta e, então, o sobrenadante é retirado juntamente com o solvente (água). O solvente livre de íons (água deionizada) é adicionado e misturado com o precipitado a fim de lavar o precipitado e retirar os íons da superfície adsorvidos fisicamente. Esse processo é repetido até que o pH da amostra seja reduzido para 7. Depois da redução de pH, coloca-se a amostra na estufa a 80 °C por 15 horas para a secagem do composto. O fluxograma da Figura 3.1 indica todas as etapas utilizadas na síntese das amostras.

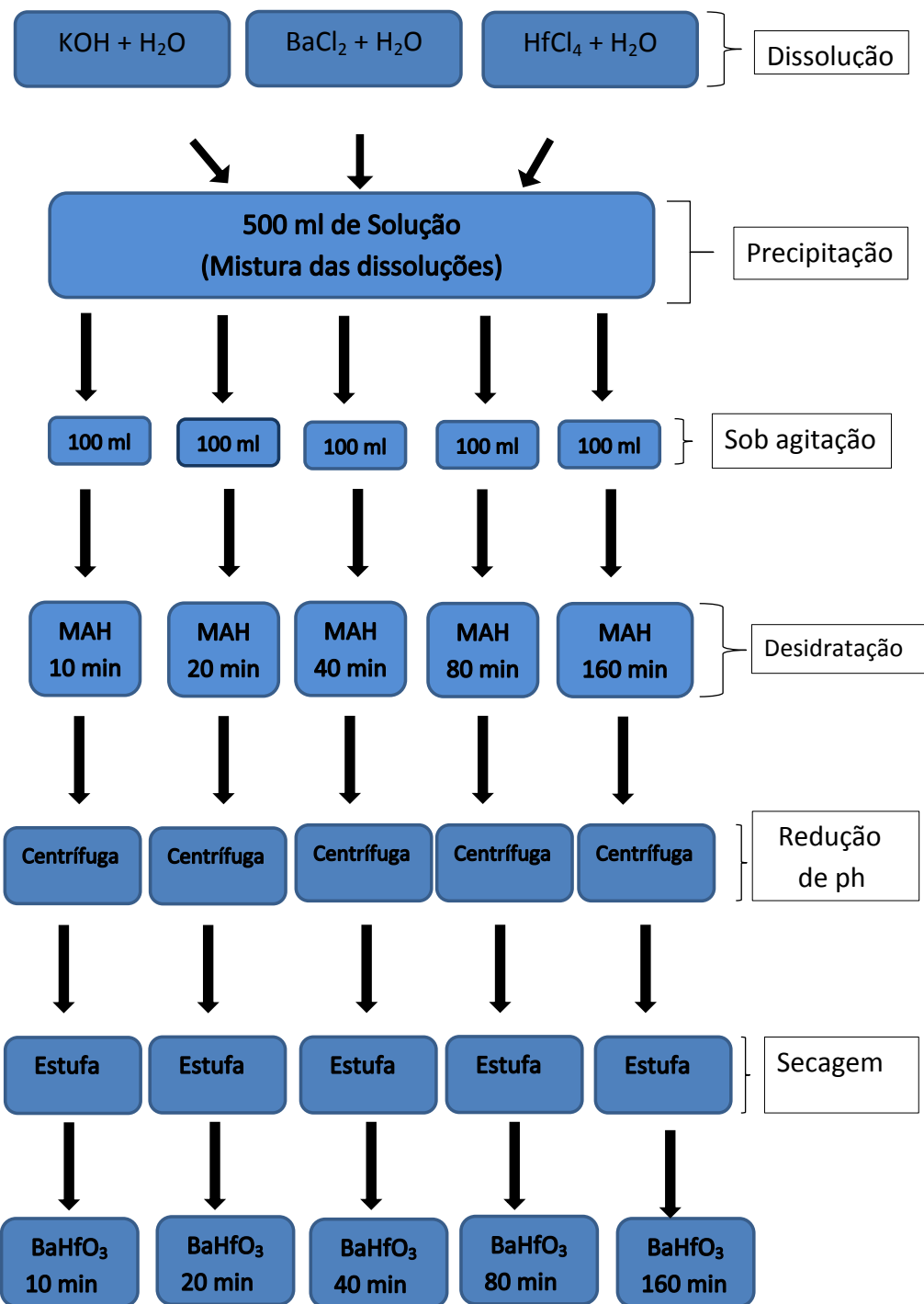


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas de síntese do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

As cinco amostras foram sintetizadas a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sendo variado o tempo de exposição a radiação eletromagnética. Foi utilizado para variar

o tempo o modelo cinético 10×2^n onde $n = 0, 1, 2, 3, \text{ e } 4$, a fim de abranger maior variação de tempo sem a necessidade de realizar muitas sínteses.

3.2 Difração de Raio-X

A Difração de Raio-X (DRX) é uma técnica de análise estrutural que permite identificar o composto através dos seus picos de difração, além de obter informações sobre o grupo espacial, parâmetro de rede, entre outras, conforme descrito por [56]. A técnica consiste na incidência de feixes com comprimentos de onda de raio-X na amostra e a detecção dos feixes que foram difratados pelos átomos presentes nos planos cristalográficos.

É característico dos materiais cristalinos possuir átomos arranjados periodicamente nos planos cristalográficos. Estes sistemas são denominados policristais, os quais são muito comuns para óxidos da família das perovskitas. Estes planos são separados por uma distância denominada de distância interplanar, d_{hkl} , os índices hkl são conhecidos como índices de Miller e utilizados para identificar as direções e os planos cristalográficos. Para ocorrer a difração é necessário satisfazer a condição geométrica desenvolvida por Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (3.7)$$

onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda incidido na amostra, d_{hkl} a distância interplanar e θ o ângulo no qual ocorre a difração. Vemos que os picos ocorrerão somente para os valores de θ_{hkl} que satisfazem a lei de Bragg. Isso no caso ideal, quando trabalhamos com cristais perfeitos, nos cristais reais temos interferência construtiva para θ bem próximo de θ_{hkl} o que gera um alargamento nos picos de difração, conforme descrito por [56].

Os picos de difração de raio-X são plotados a partir da lei de Bragg, como o λ é fixo, a variável de interesse é θ . A varredura na amostra é feita em 2θ sendo que um θ corresponde a rotação do eixo onde fica posicionada a amostra e o outro a rotação do detector dos feixes difratados. A técnica de difração de raio-X, foi realizada em parceria com a UFG (Universidade Federal de Ponta Grossa) e o CEME-SUL (Centro de Microscopia Eletrônica da zona Sul). Utilizou-se o aparelho D8 ADVANCE BRUKER, com radiação de cobre (Cu) de comprimento de onda $\lambda = 1,5418\text{\AA}$.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura ocorre através da interação de um feixe de elétrons com a amostra, desta interação uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retro espalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, entre outros. Cada tipo de radiação fornece informações específicas sobre a amostra, como por exemplo, pela dispersão de raios-X característico podemos identificar e quantificar os elementos químicos. A formação da imagem morfológica da amostra é proveniente, na sua maior parte, da radiação de elétrons secundários, pois de todas as radiações, a radiação de elétrons secundários possui melhor resolução devido ao seu sinal ser produzido próximo a superfície. Os sinais mais próximos da superfície possuem maior resolução pois vêm de uma área cuja seção transversal se aproxima do diâmetro do feixe [57].

São denominados de elétrons secundários os elétrons que são ejetados do átomo da amostra, devido às interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe com elétrons pouco energéticos da amostra. Eles possuem energia inferior a 50 eV, e são desviados por campos elétricos e magnéticos, é esse desvio que faz com eles sejam coletados para a geração de imagem. As interações elétron-amostra produzem elétrons secundários em todo o volume de interação, mas somente aqueles que são gerados bem próximos à superfície escaparão da amostra e irão contribuir para o sinal, gerando imagens topográficas.

No processo de geração de imagem, o detector (o mais comum compreende uma gaiola de faraday) atrai os elétrons para um cintilador, este sinal é guiado até uma célula fotomultiplicadora onde é convertido em diferença de potencial. Dentro do detector os elétrons são acelerados até 10 Kv para um guia de luz de quartzo coberto com material cintilador. Desta interação temos a emissão de fótons que vão do guia de luz até o fotomultiplicador, dentro do fotomultiplicador gera-se a corrente de elétrons. Dessa corrente de elétrons tem-se um pulso amplificado que gera pontos na tela de tubos de raios catódicos originando a imagem do composto.

A geração das imagens de MEV deste trabalho foram realizadas em parceria com a Universidade Federal de Ponta Grossa (UFPG) e com o Centro de Microscopia Eletrônica da zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande. Utilizou-se o microscópio da marca Jeol, modelo JSM-6610. Antes de iniciarmos as caracterizações de MEV temos que cobrir a nossa amostra com ouro, pois o composto peroviskta BHO não é condutor e como foi explicado é necessário que elétrons sejam arrancados da superfície do material para geração de imagens da topografia do material.

3.4 Espectroscopia Raman

Uma das técnicas de caracterização mais utilizadas para identificar amostras é a técnica de difração de raio-X. Outra técnica que de certa forma vem a corroborar com os dados da difração de raio-X, é a técnica vibracional de espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman de agora em diante denominada apenas como Raman, se baseia no princípio de espalhamento inelástico da luz visível pela matéria. Esse fenômeno tem como característica a mudança da frequência da luz espalhada em relação a incidente, diferença essa que corresponde à vibração da rede do material [58]. Como cada material possui vibrações características, o Raman nos permite identificar a amostra. Esta técnica pode ser descrita sob dois pontos de vista: o ponto de vista clássico e o ponto de vista quântico.

Do ponto de vista clássico, o Raman é baseado na polarizabilidade, α , a qual descreve uma propriedade dos materiais de rearranjar suas cargas quando estão sob a ação de um campo elétrico, \vec{E} . A luz é uma onda eletromagnética, logo, possui um campo elétrico associado, portanto, quando a incidimos sobre os materiais que possuem polarizabilidade, produziremos um momento de dipolo. O momento de dipolo é devido ao deslocamento da nuvem eletrônica, pela ação do campo elétrico, em relação ao núcleo [58]. A interação da luz com o material que possui polarizabilidade produzirá um momento de dipolo descrito pela expressão matemática:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \text{sen} \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \text{cos}(\omega_0 - \omega)t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \text{cos}(\omega_0 + \omega)t, \quad (3.8)$$

onde ω e ω_0 corresponde a frequência de vibração da molécula e frequência do campo elétrico e q corresponde a coordenada interna. O primeiro termo de 3.8, não se refere ao espalhamento Raman e sim ao espalhamento Rayleigh, que é o espalhamento elástico da luz, ou seja, a frequência de saída é a mesma que a frequência de entrada. Agora, o segundo e terceiro termos são referentes ao espalhamento Raman. O segundo termo $\text{cos}(\omega_0 - \omega)$ origina os picos de Stokes ao passo que o terceiro termo, $\text{cos}(\omega_0 + \omega)$, origina os picos anti-Stokes. Para que se tenha os picos Stokes e anti-Stokes é necessário que seja satisfeita a condição $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$, ou seja, que haja variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio. Além dessa condição também tem que ser levado em conta a simetria do material, pois um material que tenha e estrutura cúbica não apresenta modos vibracionais ativos pois tridimensionalmente os modos vibracionais se anulam. Isto ocorre pois cada par de átomos apresenta uma vibração específica as quais em sistemas de alta simetria devem ser simétricas e, assim, se anularem. Portanto, o espectro Raman é constituído por picos, picos estes que correspondem aos modos vibracionais de uma molécula, onde cada molécula possui seu modo vibracional.

Embora existam dois tipos de modos vibracionais, o Stokes é o mais frequente, pois ele é o mais intenso. A explicação clássica do Raman não é capaz de explicar por que o pico Stoke é mais intenso. Essa explicação fica por conta da interpretação quântica do fenômeno. Da teoria quântica, temos que o movimento vibracional dos núcleos em torno da sua posição de equilíbrio é quantizado e seus autovalores de energia são representados pela expressão matemática :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad (3.9)$$

onde n é o número quântico vibracional ($n=0, 1, 2, 3, \dots$). A equação matemática 3.9 é a solução de um oscilador harmônico, para moléculas diatômicas considera-se o potencial de Morse, [59], onde os níveis vibracionais permitidos são representados através da equação 3.10.

$$E_n = E_e + h\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) - h\omega_0x\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (3.10)$$

Ao absorver um fóton incidente a molécula atingirá um nível eletrônico virtual, E_v , e logo após emitir um fóton espalhado retornará a um nível eletrônico que pode ser igual, acima ou abaixo do nível inicial, Figura 3.2. No primeiro caso, não é de interesse para o estudo Raman pois se trata do espalhamento Rayleigh, o segundo caso é o Raman Stokes e o último se trata do Raman anti-Stokes.

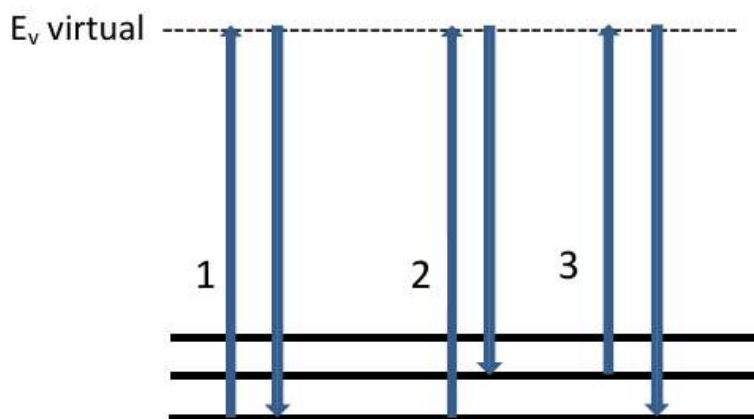


Figura 3.2 - Ilustração dos espalhamentos (1) espalhamento Rayleigh, (2) espalhamento Raman Stokes e (3) espalhamento Raman anti- Stokes.

Ao sair de um estado vibracional e retornar a um estado vibracional diferente o fóton terá uma diferença de energia, onde essa variação na energia dos fótons correspondem as variações nos níveis de energia quantizada das moléculas do material como descrito em:

$$\Delta E(\text{fóton}) = \Delta E(\text{níveis de energia}). \quad (3.11)$$

Quando a molécula sai de um estado vibracional inicial e retorna para um estado vibracional superior, o fóton espalhado terá energia menor que a do fóton incidente e se a molécula retornar ao estado vibracional inferior ao inicial, o fóton espalhado terá energia maior que a do fóton incidente, essa condição ocorre quando o sistema está fora do estado fundamental, o que é mais difícil de acontecer, por isso, os picos anti-Stokes são menos intensos do que os picos Stokes. Isso é esperado pela distribuição de Maxwell-Boltzmann que fornece a razão entre as populações do primeiro estado excitado e a população no estado fundamental, descrito pela relação matemática:

$$\frac{P_{n=1}}{P_{n=0}} = e^{\frac{-\Delta E}{K_B T}}, \quad (3.12)$$

onde T é a temperatura absoluta e K_B a constante de Boltzmann. As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas na UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) sendo utilizada para as medidas um comprimento de onda de 632 nm.

3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

A técnica de espectroscopia de fotoluminescência será utilizada para a análise do processo de conversão de energia nos sistemas BHO (BHO-20, BHO-20-100, BHO-20-500, BHO-20-900, BHO-40, BHO-40-500, BHO-160, BHO-160-500). Para a realização da medida foram utilizados dois feixes de luz coerente, laser, com comprimentos de ondas diferentes, um de 355nm e o outro de 405 nm. As medidas de espectroscopia de Fotoluminescência foram medidas realizadas em temperatura ambiente, sendo realizadas em parceria com a UFRGS (Universidade Federal do Rio Grade do Sul).

3.6 Análise Termogravimétrica

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica. Entende-se como análise térmica um conjunto de técnicas que medem as propriedades físicas dos materiais em função da temperatura, quando a amostra é submetida a um ciclo térmico. Na termogravimetria o parâmetro que se mede em função da temperatura é a variação de massa [60].

A técnica de termogravimetria foi realizada no laboratório do grupo de pesquisa CCAF

(Crescimento de Cristais Avançados e Fotônicas) da UFPEL (Universidade Federal de Pelotas), o equipamento utilizado foi o Netzsch-Tg 209 F1, Figura 3.3. O equipamento é constituído por uma microbalança analítica localizada internamente a um forno, banho térmico, cilindros de gás e computador. A peça principal do equipamento é a microbalança analítica. Nela estão o sensor de temperatura e a balança registradora. O computador monitora as informações de perda de massa e temperatura, os cilindros fornecem gás de purga ao forno e o banho térmico mantém a temperatura do sistema eletrônico constante para não danificar o equipamento.



Figura 3.3 - Imagem do equipamento de TG.

As medidas de TG são constituídas de duas etapas: primeiramente uma curva de calibração é realizada com o cadinho (porta amostra) vazio e com sua massa aferida e informada ao programa. Logo em seguida, acrescenta-se a amostra com massa aferida e também informada ao programa. Assim, a perda de massa será avaliada segundo a massa inicial da amostra colocada no cadinho. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/minuto

sendo a amostra aquecida da temperatura ambiente até 1000 °C.

3.7 Tratamento Térmico

O tratamento térmico foi realizado no laboratório do departamento de engenharia de materiais da UFPEL (Universidade Federal de Pelotas) no forno modelo FL 1300 da marca Fornos inti. As amostras foram tratadas nas respectivas temperaturas que foram detectadas perdas de massa pela análise termogravimétrica. A amostra foi levada da temperatura ambiente a temperatura desejada com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e mantida na temperatura desejada por uma hora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Antes do Tratamento Térmico

Esta seção se destina a apresentação dos resultados e análise das propriedades dos sistemas BHO sintetizado pelo MAH. As características estruturais foram estudadas através dos difratogramas e espectros de Raman, as características morfológicas foram analisadas através das imagens de microscopia eletrônica de varredura e a propriedade óptica através dos espectros de Fotoluminescência. De modo a estabelecer uma correlação entre as propriedades ópticas e estruturais, utilizou-se a análise termogravimétrica, onde obteve-se a perda de massa em função da temperatura.

4.1.1 Difração de Raio-X

Na Figura 4.1 são apresentados os DRX dos sistemas BHO obtidos pelo método MAH em diferentes tempos de síntese, sendo desde 10 minutos até 160 minutos, obedecendo o modelo cinético. Todos os sistemas apresentaram picos de difração que podem ser indexados a fase cúbica do BHO, sendo consistente com a ficha cristalográfica PDF 24 – 102, com parâmetro de rede $a = b = c = 8,333 \text{ \AA}$ e grupo espacial (Pm-3m). O BHO20 apresentou uma fase secundária de carbonato de bário ($BaCO_3$) identificado pela ficha JCPDS n° 05 – 0628 como *Witherite* ortorrômbica. A ausência dessa fase nas demais amostras pode ser justificada pelo limite de detecção do equipamento, o qual pode estar presente porém em quantidades menores que 3% nas demais amostras. Uma outra possibilidade que favorece a presença da fase secundária já foi reportada [21] como suscetível a umidade.

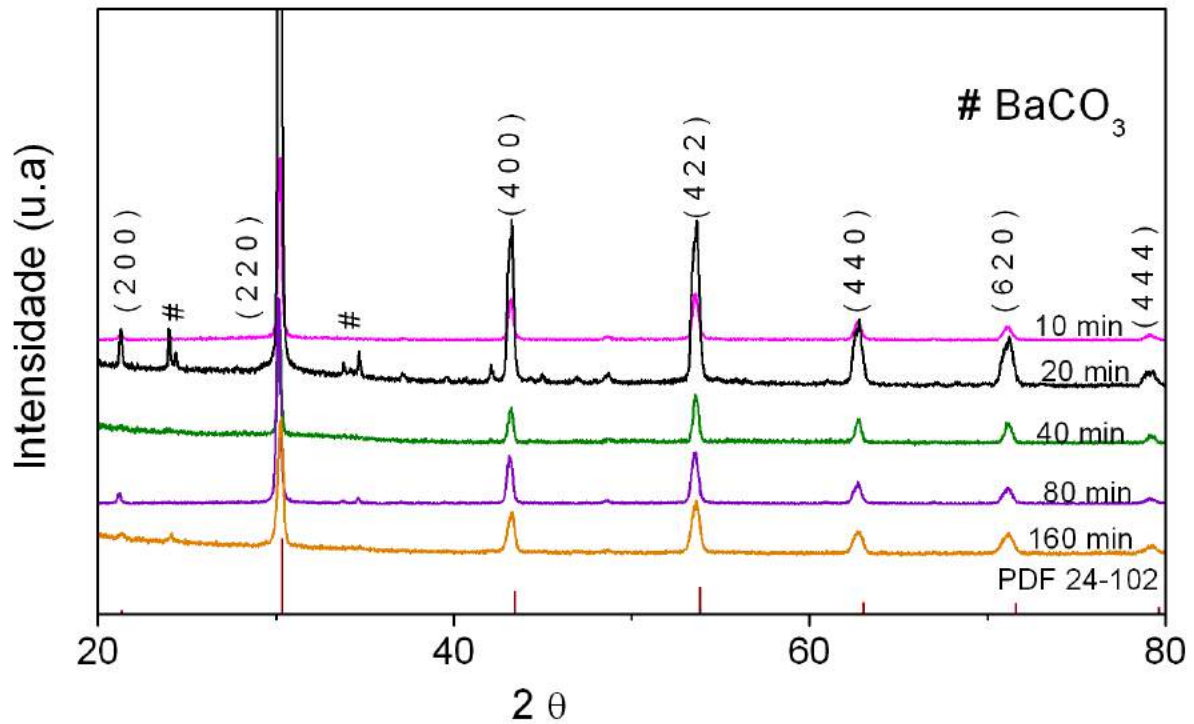


Figura 4.1 - Difratoograma do BHO sintetizados pelo MAH com tempos de sínteses variados.

4.1.2 Análise Termogravimétrica

As curvas de termogravimetria foram utilizadas com a finalidade de definirmos em qual temperatura teríamos perda de massa, a qual, corresponde a eliminação de algum elemento que esteja preso superficialmente ou intercalado na rede cristalina do sistema BHO. Pois, acredita-se que estes elementos podem atuar como centros absorvedores e emissores de luz influenciando diretamente sobre o processo de conversão de energia dos cristais de BHO. Na figura 4.2, temos as curvas de TG do sistema BHO, nela observa-se perdas de massa antes das temperaturas 100 °C , 500 °C e 900 °C, sendo que nem todas as perdas de massa estão presentes na mesma proporção em todas as amostras.

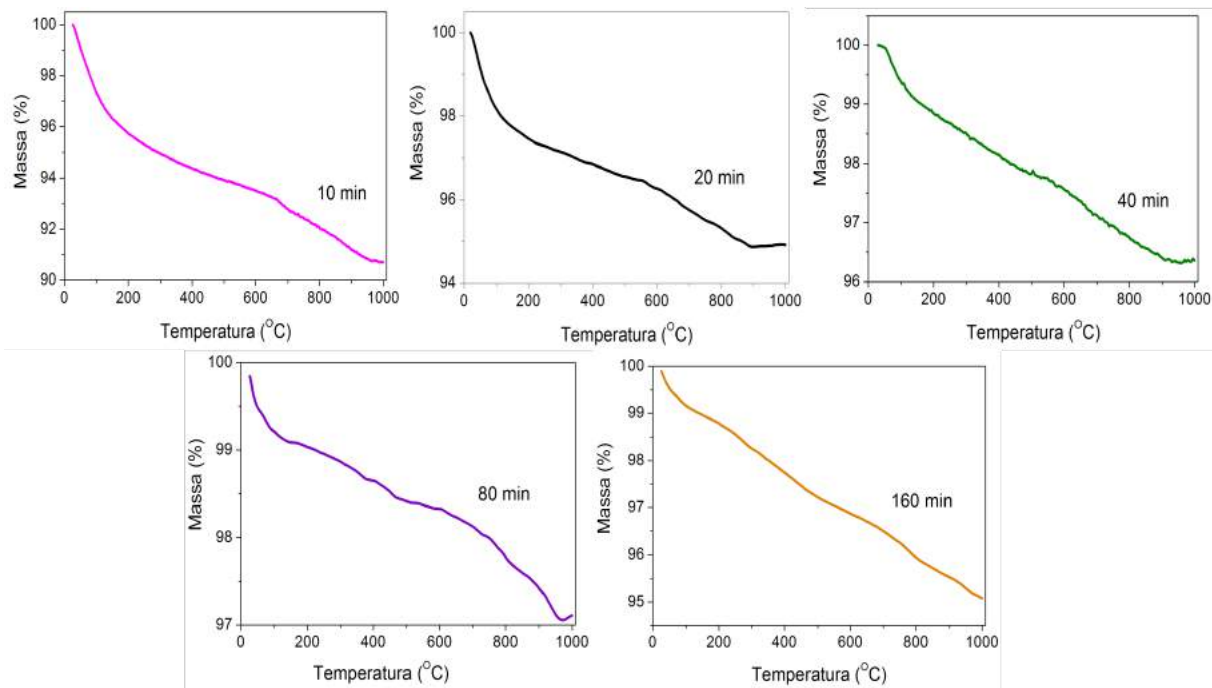


Figura 4.2 - Curvas de TG do BHO com tempos de síntese variados.

A Tabela 4.1 apresenta em resumo a perda de massa para cada sistema. Observa-se que as maiores perdas de massa estão presentes para os sistemas BHO-10, BHO-20. Os percentuais são relativos as massas iniciais e fornecem uma perda de massa relativa.

Tabela 4.1 - Tabela de perda de massa dos sistemas BHO.

BHO	Massa Inicial (mg)	Temperatura °C	Massa perdida (mg)	Massa perdida (%)
BHO-10	17,7	100	0,49	2,77
	17,21	500	0,60	3,37
	16,61	900	0,48	2,70
BHO-20	6,63	100	0,13	1,91
	6,50	500	0,24	3,55
	6,26	900	0,34	5,11
BHO-40	13,6	100	0,11	0,83
	13,49	500	0,22	1,58
	13,27	900	0,19	1,42
BHO-80	9,50	100	0,07	0,78
	9,43	500	0,08	0,82
	9,35	900	0,09	0,93
BHO-160	22,4	100	0,18	0,81
	22,22	500	0,44	1,94
	21,78	900	0,37	1,66

A perda de massa a 100 °C pode ser atribuída a retirada de hidroxilas ou a retirada de água da superfície do BHO conforme relatado por Thomas e colaboradores [25]. Eles utilizaram $Ba(NO_3)_2$ e $HfCl_4$ como precursores e detectaram perda de massa no composto nas temperaturas de 100 °C e 400 °C. Sendo que a perda de massa a 100 °C se refere a perda de água e a perda de massa referente a temperatura de 400 °C foi atribuída a nitratos ou amônia decorrentes dos precursores que foram utilizadas para a síntese.

Deste modo, as perdas de massa que ocorreram nas temperaturas de 500 °C provavelmente se deve a íons de cloro presentes nos precursores utilizados na síntese. Como descrito por Costa e colaboradores [61], os cloretos que estejam adsorvidos na superfície do sistema seriam eliminados a temperatura $-34,06$ °C. No entanto, como a perda de massa ocorre a uma temperatura superior sugere-se que os cloros estejam intercalados na rede cristalina do BHO. A perda de massa em torno de 900 °C não pode ser atribuída aos íons de potássio ou aos carbonatos identificados no DRX pois eles seriam decompostos em temperaturas na ordem de 1032 °C e 1360 °C, respectivamente. Sendo assim é provável que a rede cristalina do BHO esteja sofrendo um relaxamento estrutural nesta temperatura de 900 °C.

Com os dados obtidos pelo DRX, Figura 4.1, observa-se a formação da fase cúbica a partir

do BHO-10 e com o auxílio das curvas de TG, Figura 4.2, e da Tabela, 4.1, observa-se perdas nas mesmas temperaturas. Sendo assim, por serem representativas escolhemos analisar os sistemas BHO-20, BHO-40 e BHO-160. Portanto, as caracterizações discutidas após os tratamentos térmicos serão referentes a esses três sistemas.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das imagens de MEV, observou-se que os três sistemas do BHO (BHO-20, BHO-40 e BHO-160) possuem morfologia esférica com superfície rugosa, Figura 4.3, o que é consistente com o resultado obtido por Fassbender e colaboradores [18]. No trabalho de Fassbender, o composto estudado ($BaZrO_3$) apresentou caráter ligeiramente esférico com a adição do elemento háfnio ao sistema. Esse caráter se deve ao háfnio, que ao ser adicionado foi inserido na rede cristalina do sistema $BaZrO_3$ em substituição ao zircônio, alterando sua morfologia.

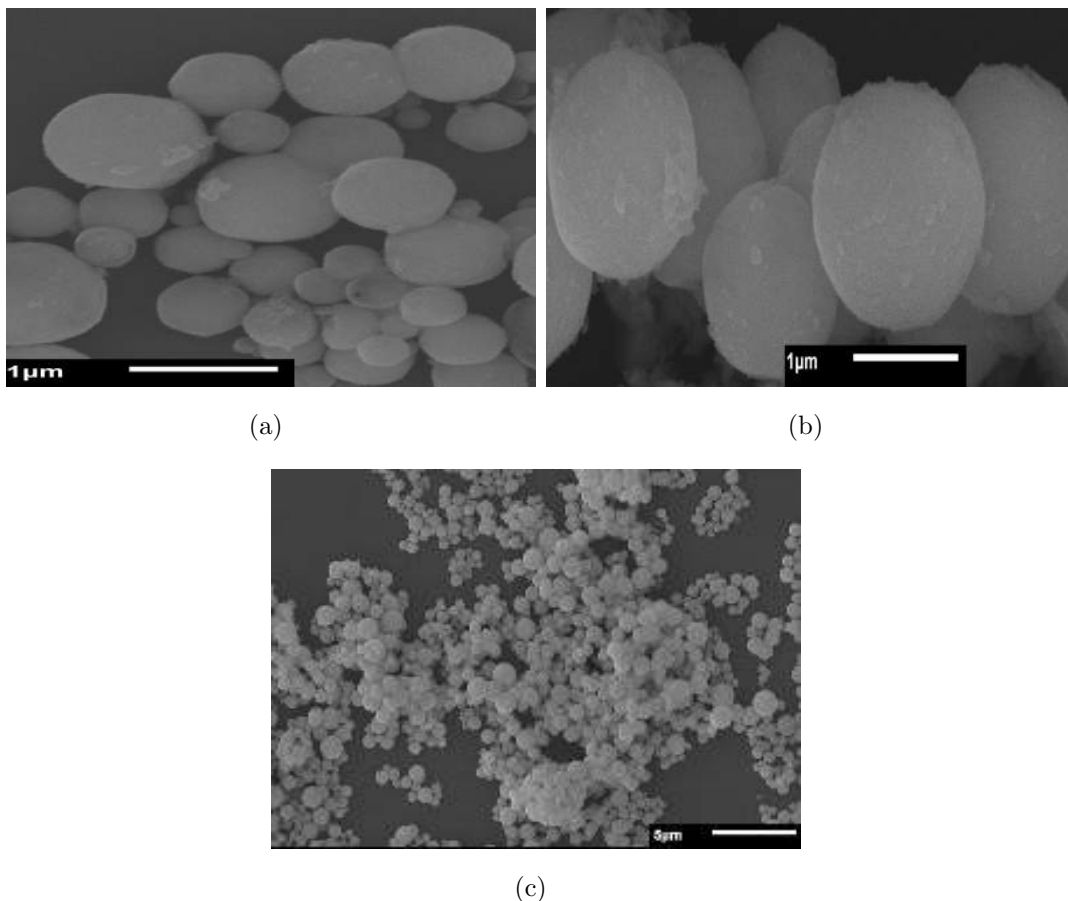


Figura 4.3 - Imagens de MEV do BHO, (a) BHO-20 (b) BHO-40 e (c) BHO-160.

Através dos MEV também observou-se que as esferas possuem rachaduras em sua superfície, Figura 4.4, e seus interiores estão ora preenchidos 4.4(a), 4.4(b) ora ocos, sendo que as esferas ocas apresentaram superfície com espesura fina para as amostras BHO-20 das imagens 4.4(c), 4.4(d) e espesura grossa para a amostra BHO-40 das imagens 4.4(e), 4.4(f). Para essas esferas ocas/preenchidas nota-se a agregação de núcleos estáveis indicando inicialmente a nucleação clássica, subsequentemente, os núcleos se orientam para formar uma superfície descrita pela cristalização da superfície, sendo o tipo de crescimento atribuído ao crescimento orientado ou o crescimento de Ostwald Ripening. Logo, podem estar presentes nas etapas de cristalização reversa diferentes modelos de crescimento.

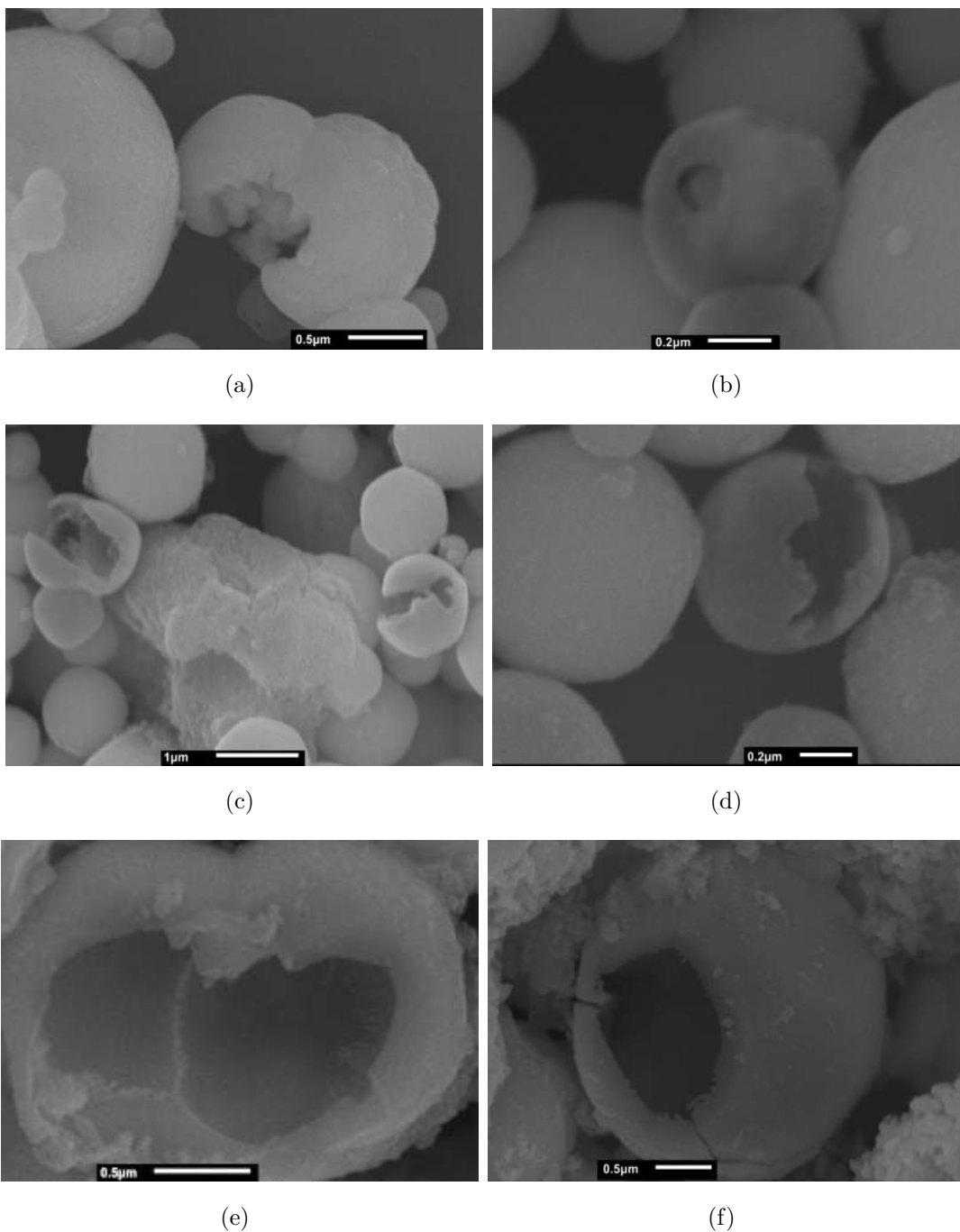


Figura 4.4 - Esferas com rachadura, (a) BHO-20 com interior preenchido, (b) BHO-160 com interior preenchido, (c) e (d) BHO-20 com interior oco e espessura fina e (e) e (f) BHO-40 com interior oco e espessura grossa.

No caso das esferas preenchidas temos a evidência tanto no sistema BHO-20 quanto BHO-160, indicando que o processo de cristalização reversa ocorre desde o menor ao maior tempo de exposição a radiação eletromagnética, sendo assim, pode afirmar-se que

o processo de cristalização reversa é inerente ao MAH, independentemente do tempo de síntese. Para as esferas ocas, o comportamento tende a ser linear pois as esferas ocas com superfície fina foram encontradas para o sistema BHO-20 enquanto as com superfície grossa foram encontradas no sistema BHO-40.

No caso das esferas com superfície fina, o fenômeno pode ser devido a dois fatores : primeiro, o crescimento reverso não foi completo. Houve a agregação dos núcleos e cristalização da superfície sem ocorrer a extensão da superfície para o núcleo, sendo a rachadura de sua superfície originada por tensões superficiais decorrentes do processo de cristalização reversa. O segundo fator baseia-se no fato das esferas ocas estarem originalmente preenchidas, porém devido a própria cristalização reversa criou-se tensões superficiais que promoveram as rachaduras, levando a lixiviação de seu interior. E assim possibilitando que a massa em seu interior fosse até mesmo resolubilizada no meio reacional e por Ostwald Ripening dessem origem a novas esferas.

Para as esferas ocas com superfície grossa, o fenômeno pode ser justificado considerado primeiramente a formação de um sistema semi core-shell onde posteriormente através de Ostwald Ripening a camada externa tenha consumido parcialmente a interna, o que caracteriza o aumento da espessura das paredes das esferas. Essa justificativa já foi reportada na literatura por Ye [34], ele preparou as amostras pelo método hidrotérmico convencional na temperatura de 200 °C variando o tempo. No estudo de Ye e colaboradores, demonstrase através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão que no BHO-40 surgem estruturas de um sistema semi core-shell e quando o tempo foi prolongado para 24 horas os núcleos dos sistemas core-shell desapareceram originando as esferas ocas.

4.1.4 Espectroscopia Raman

Como já discutido anteriormente o DRX do sistema BHO sintetizado via MAH foi indexado a ficha cristalográfica PDF 24 – 102, correspondente a uma estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial Pm-3m. É característico da estrutura cúbica possuir os parâmetros de rede iguais, $a = b = c$, bem como, os seus ângulos entre os eixos, $\alpha = \beta = \gamma$, o que promove à estrutura um alto grau de simetria [62]. O grupo espacial Pm-3m é caracterizado por seus fônons, $3F_{1u} + F_{2u}$, não apresentarem modos vibracionais ativos.

Portanto, o BHO ao ser caracterizado pela espectroscopia Raman não apresenta bandas ativas de primeira ordem conforme descrito por Park e colaboradores [63]. Porém o BHO sintetizado pelo MAH apresentou bandas ativas conforme Figura 4.5, onde observa-se claramente os modos vibracionais. Todos os sistemas apresentaram espectros Raman para a fase secundária (carbonato de bário). Para o sistema BHO-20 identificou-se dois modos

ativos, em 700 cm^{-1} [18] e 1060 cm^{-1} [64] e para os sistemas BHO-40 e BHO-160 apenas o modo em 1060 cm^{-1} , todos relativos ao carbonato de bário, assim, uma fase secundária e portanto não são modos ativos do BHO. Porém, a vibração molecular em aproximadamente 550 cm^{-1} é um modo vibracional do BHO. O espectro Raman identifica o modo vibracional óptico que pode ser longitudinal (LO) ou transversal (TO), relativo as ligações entre os elementos, que no caso, do sistema BHO pode ser atribuída as ligações Ba-O e Hf-O. Park e colaboradores já comprovaram experimentalmente a inexistência dos modos ativos para o sistema BHO [63]. Simulações computacionais utilizando a teoria do funcional de densidade seriam bem vindas para melhor caracterizar este modo. Porém, cálculos teóricos para este sistema ainda não foram realizados.

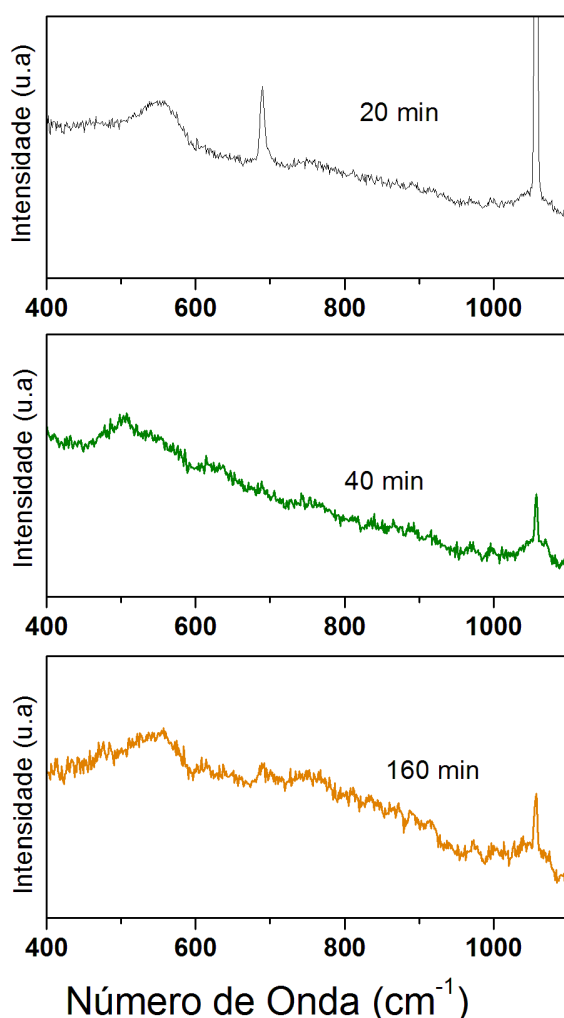


Figura 4.5 - Espectros Raman do *BHO* – 20, *BHO* – 40 e *BHO* – 160 sintetizados pelo MAH.

No intuito de justificar a presença deste modo no espectro Raman do sistema BHO sintetizado via MAH, buscou-se os espectros que continham o elemento Hf. Onde a estrutura que apresentou espectro semelhante foi o da estrutura perovskita $PbHfO_3$, com modo ativo em 556 cm^{-1} , conforme demonstrado por Sharma e colaboradores [65]. Esse modo vibracional foi classificado como um estiramento entre a ligação Hf-O. Outra estrutura que apresentou modo vibracional próximo foi o zirconato de bário dopado com hafnio (BZHO) que apresenta modo vibracional em 554 cm^{-1} , através de simulações teóricas identificou-se como vibração molecular da ligação entre Hf-O [18]. Portanto, com base em Sharma e Fassbender o sistema BHO apresenta modo vibracional referente a um estiramento entre Hf-O. Este estiramento pode estar sendo causado pelos elementos superficiais/intersticiais que ao estarem indevidamente presos a estrutura BHO promove um pequeno deslocamento na posição dos elementos Hf e O.

4.1.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

O processo de conversão de energia ocorre devido a transição dos elétrons entre seus estados eletrônicos, sendo essa transição estimulada por uma fonte de excitação. Quando a excitação ocorre utilizando fótons, o máximo de energia fornecida é em torno de 3,5 eV. Para sistemas que possuem um *gap* superior a 3,5 eV não ocorre a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução. Sendo assim, para que ocorra a transição eletrônica é necessário que o sistema possua estados intermediários, como já mencionado no modelo de banda larga [41–43]. Estes estados intermediários são originados por defeitos estruturais do sistema, sendo assim, a técnica de espectroscopia de FL torna-se uma excelente ferramenta para análise de defeitos estruturais.

O sistema BHO possui *gap* superior a energia fornecida pela excitação dos fótons, então ao caracterizar o sistema pela espectroscopia de FL, só será observado picos ou bandas se o mesmo apresentar defeitos na sua estrutura. Medidas de FL do sistema BHO já foram realizados por Ji e colaboradores [31, 32] observaram uma banda no espectro de emissão entre 350 e 450 nm utilizando uma fonte de excitação de 288 nm. Os resultados encontrados por Ji e colaboradores para o sistema BHO dopado com Ce, mostram o que já é reportado pela literatura, onde materiais dopados possuem defeitos estruturais provenientes do dopante. O espectro de FL para o sistema BHO puro foi estudado por Grezer [33] e Ye [34], no qual o resultado obtido pelos autores é atribuído a defeitos estruturais.

A Figura 4.6 mostra o espectro de FL do sistema BHO usando fonte de excitação de 405 nm e a Figura 4.7 o espectro para a excitação de 355 nm. Em ambas, observa-se que, os três sistemas, BHO-20, BHO-40 e BHO-160, apresentam espectros com bandas

largas, que indicam o processo multifotônico, ou seja, ocorre a transição de elétrons entre diversos estados intermediários que se localizam entre a banda de valência e a banda de condução indicando a presença dos defeitos estruturais nos sistemas. O máximo da emissão ocorre em 575 nm correspondendo a cor amarela do espectro visível, Figura 4.6, sendo assim deslocados cerca de 188 nm dos espectros observados por Ji e colaboradores. Este fato mostra que o sistema BHO sintetizado via MAH possui estados intermediários mais profundos no *band gap* do que fora observado anteriormente. Assim o tipo de defeito estrutural não é o mesmo encontrado por Ji e colaboradores, onde não deve haver íons intersticiais que levam ao deslocamento do Hf como observado pela espectroscopia Raman. Não se observa deslocamentos no máximo de emissão dos três sistemas, apenas se verifica uma diminuição na intensidade de emissão com o aumento do tempo de síntese decorrente da exposição a radiação eletromagnética.

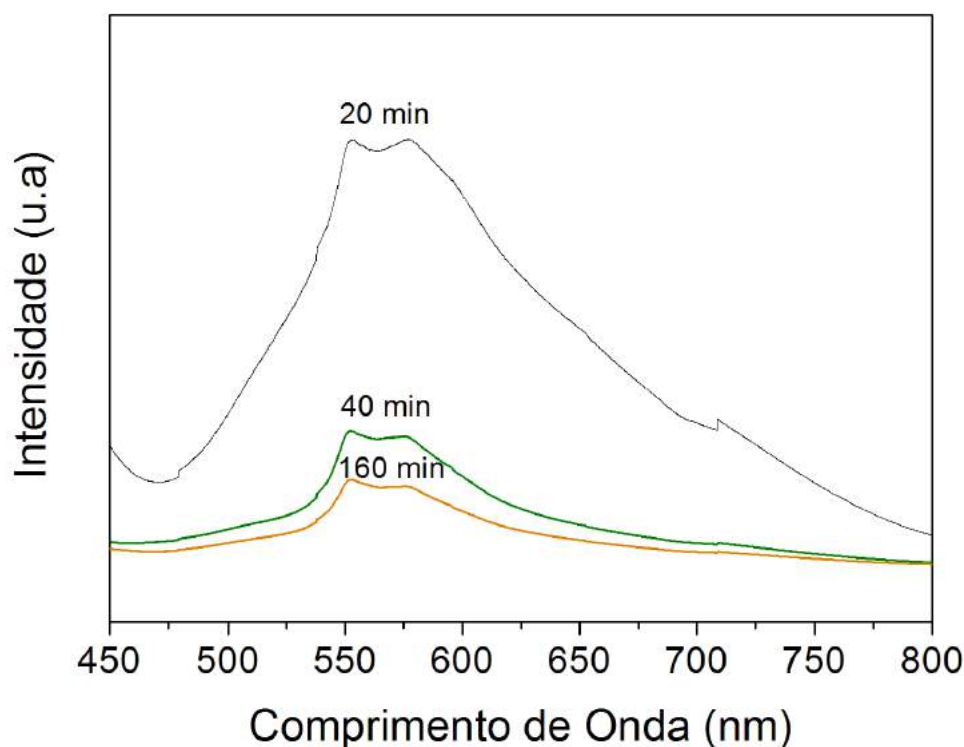


Figura 4.6 - Espectros de FL dos sistemas *BHO* – 20, *BHO* – 40 e *BHO* – 160 sintetizados pelo MAH, estimulados por fonte de 405 nm.

Nota-se que os espectros de emissão fotoluminescente não alteram-se pela energia de excitação utilizada. Este resultado é esperado visto que uma variação da energia de excitação desta ordem não pode mudar o tipo de transição eletrônica no processo de decaimento para emissão do fóton. Apenas nota-se que o segundo pico para as emissões provenientes

da excitação em 355 nm apresenta menor eficiência e assim menor intensidade de emissão relativa.

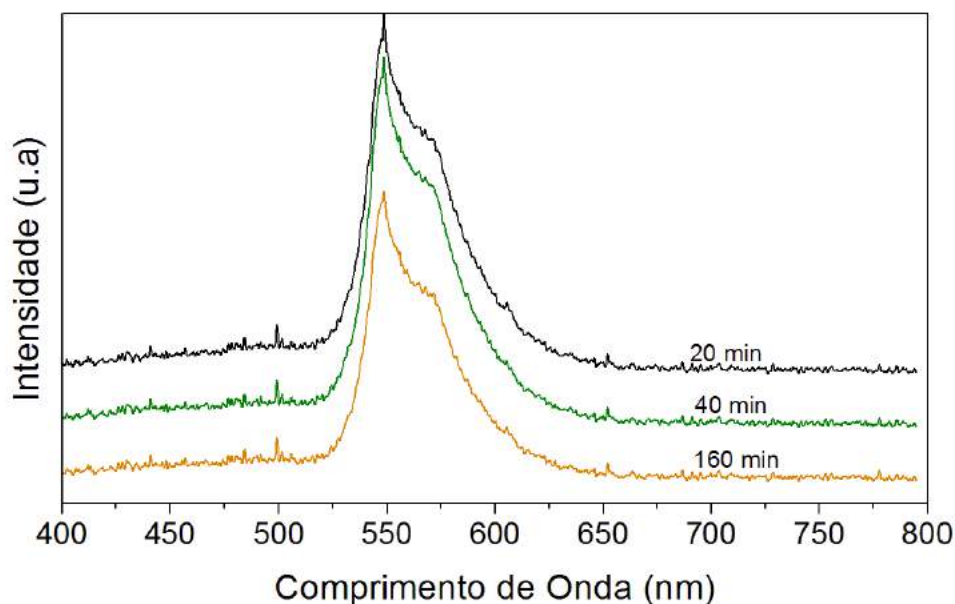


Figura 4.7 - Espectros FL dos sistemas *BHO* – 20, *BHO* – 40 e *BHO* – 160 sintetizados pelo MAH, estimulados por fonte de 355 nm.

4.2 Após Tratamento Térmico

Nesta seção analisou-se as mudanças estruturais, morfológicas e eletrônicas ocorridas nos sistemas BHO-20, BHO-40 e BHO-160 decorrentes do tratamento térmico a qual foram submetidos. A análise consiste em comparar os DRX, MEV, espectros Raman e os espectros de FL dos sistemas com e sem tratamento térmico em cada temperatura em relação aos não tratados termicamente, ou seja, apenas sintetizados via MAH.

4.2.1 Difração de Raio-X

A Figura 4.8 compara os DRX dos sistemas BHO com e sem tratamento térmico, onde observa-se que a fase cúbica permanece inalterada em todos os sistemas. A mudança observada nos sistemas que sofreram o tratamento térmico é decorrente da energia fornecida no processo, o qual promoveu um reordenamento estrutural resultando em deslocamentos nos picos de difração quando comparados com o sistema sintetizado. Um deslocamento no pico de difração resulta em uma variação na distância interplanar.

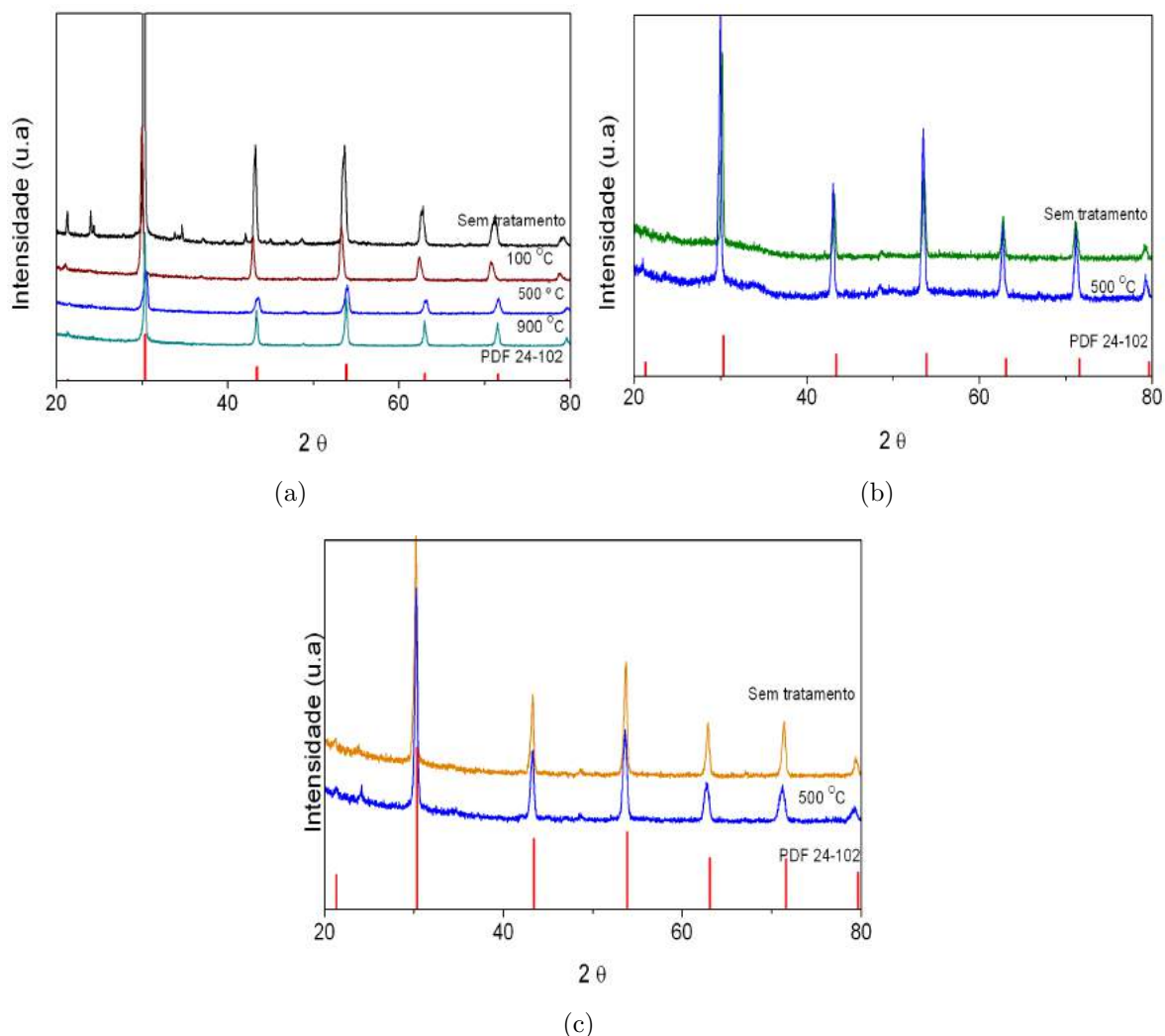


Figura 4.8 - Difratoograma dos sistemas BHO com e sem tratamento térmico, (a) BHO-20, (b) BHO-40 e (c) BHO-160

Esses deslocamentos são mais nítidos quando analisa-se cada pico isoladamente. O sistema BHO-20 antes e após o tratamento térmico a 100 °C apresentou deslocamento para baixo ângulo, isso é justificável pela umidade presente no sistema sem tratamento térmico bem como no sistema que foi tratado. Pela lei de Bragg, o deslocamento para baixo ângulo implica em aumento da distância interplanar, ou seja, o deslocamento da posição dos picos para um θ menor do que o θ da ficha cristalográfica aumentando assim, a distância entre os planos cristalográficos e, conseqüentemente, a distância de ligação dos átomos é modificada. Conforme a Figura 4.9 as ligações que estão sendo alongadas são as ligações entre os oxigênios que circundam o háfnio, portanto, o sistema BHO-20 sintetizado via MAH sofre um deslocamento do octaedro BO_6 . Para os sistemas BHO-20-500 e o BHO-20-900 observa-se que os picos coincidem com os picos da ficha PDF 24 – 102 indicando

que a estrutura ao ser tratada termicamente se aproxima da estrutura perovskita ideal.

O sistema BHO-40 não apresentou o mesmo comportamento que o sistema BHO-20. Observa-se na Figura 4.11 que a difração do sistema BHO-40-500 apresenta um maior deslocamento para baixo ângulo quando comparado ao sistema antes do tratamento. O tratamento térmico em qualquer sistema, gera um relaxamento na estrutura que consiste no alongamento da ligação e posteriormente retorno ao seu tamanho original. Na presença de elementos intersticiais quando for fornecido energia mínima necessária para promover a remoção do mesmo, além do relaxamento terá a eliminação do elemento da estrutura. No caso do sistema BHO-160 o relaxamento não foi completo, ou seja, a ligação não retornou ao seu tamanho original ao ser retirado o elemento intersticial promovendo a estrutura um aumento na distância interplanar, observado pelo deslocamento de baixo ângulo no DRX. O relaxamento estrutural se deve ao fato do método de síntese empregado promover o congelamento da estrutura. Este congelamento é descrito como a cristalização extremamente rápida, não permitindo ao sistema se acomodar em uma estrutura de mínima energia.

O sistema BHO-160-500 não apresentou uma mudança estrutural de longo alcance, comparado com o sistema sem tratamento térmico, conforme demonstrado pelos deslocamentos dos picos no DRX da Figura 4.11. O comportamento observado do sistema BHO-20 e BHO-40 também pode estar presente no sistema BHO-160, porém o mesmo não foi identificado por DRX podendo ser identificado na técnica de caracterização de curto alcance, como a espectroscopia Raman.

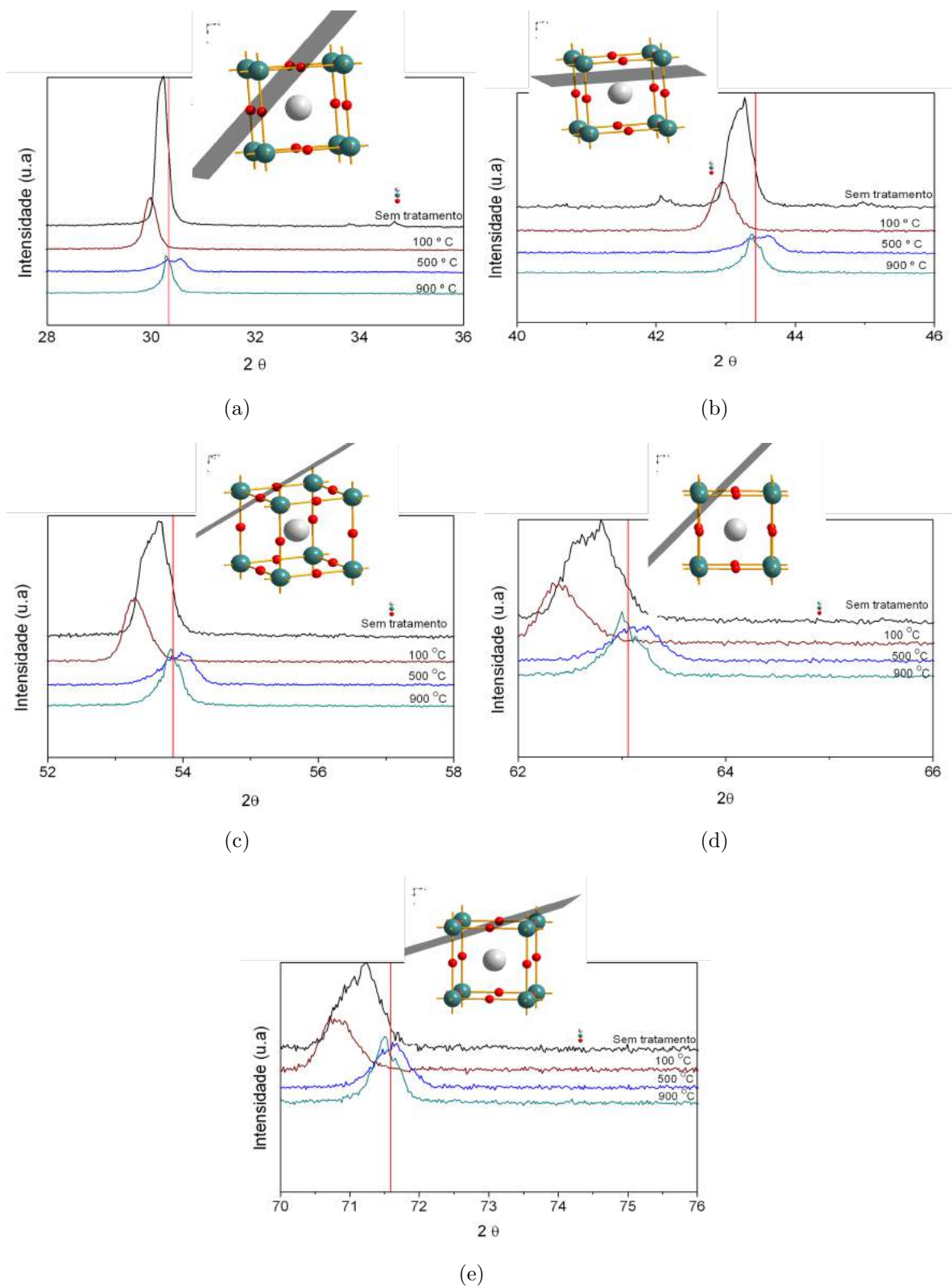


Figura 4.9 - DRX do sistema BHO-20 com e sem tratamento, (a) deslocamento do pico (2 2 0), (b) deslocamento do pico (4 0 0), (c) deslocamento do pico (4 2 2), (d) deslocamento do pico (4 4 0) e (e) deslocamento do pico (6 2 0).

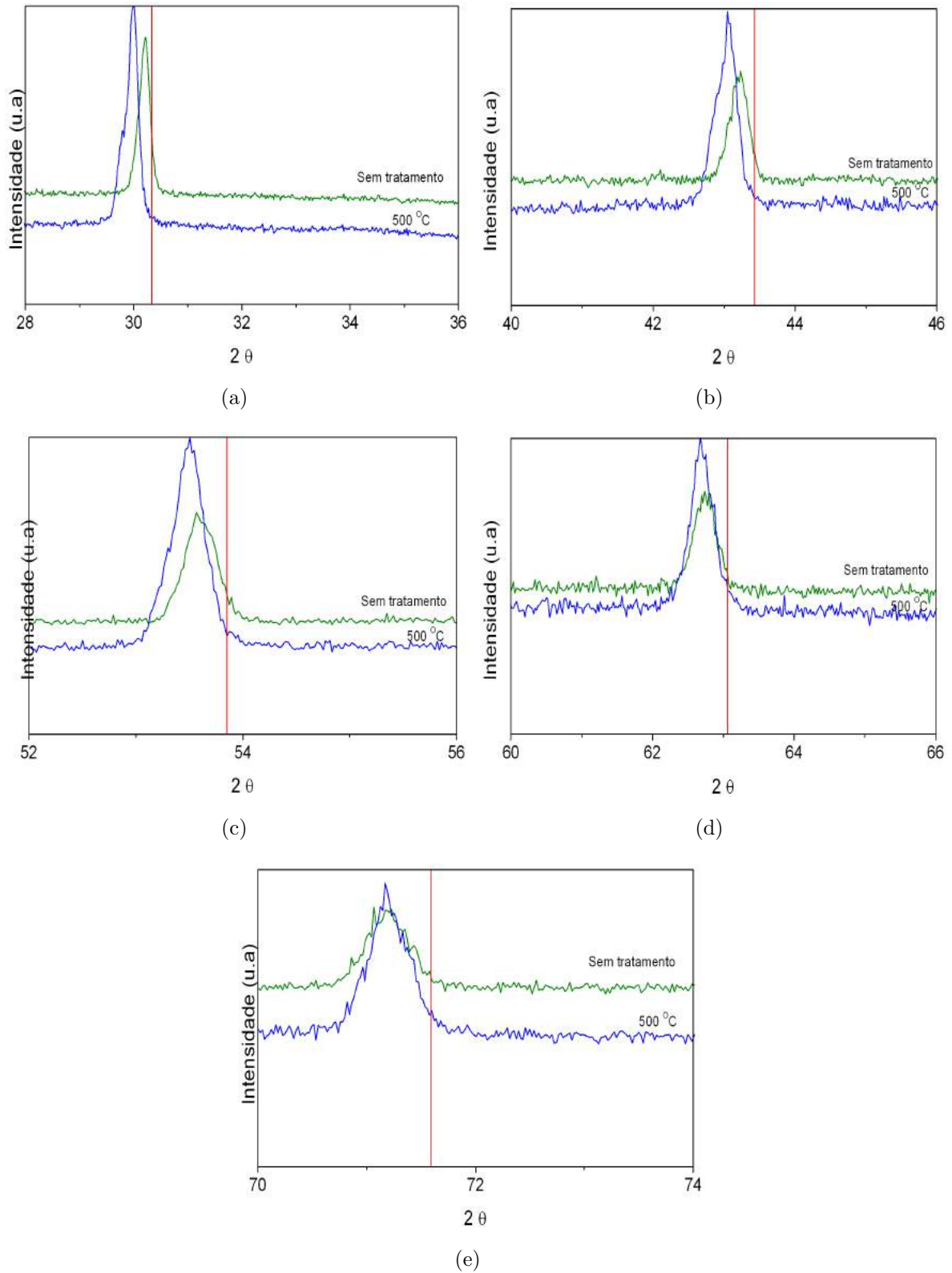


Figura 4.10 - DRX do sistema BHO-40 com e sem tratamento, (a) deslocamento do pico (2 2 0), (b) deslocamento do pico (4 0 0), (c) deslocamento do pico (4 2 2), (d) deslocamento do pico (4 4 0) e (e) deslocamento do pico (6 2 0).

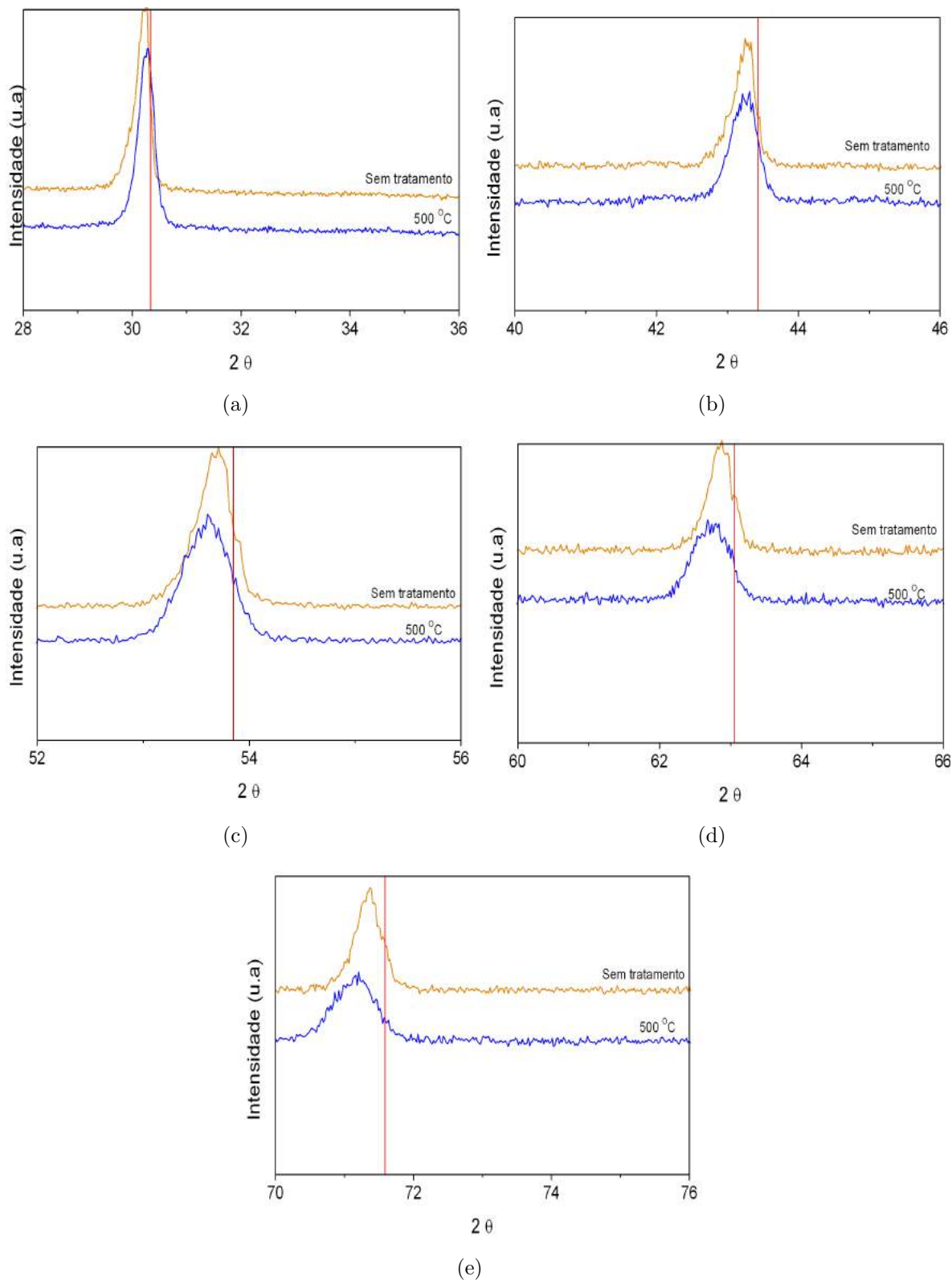


Figura 4.11 - DRX do sistema BHO-160 com e sem tratamento, (a) deslocamento do pico (2 2 0), (b) deslocamento do pico (4 0 0), (c) deslocamento do pico (4 2 2), (d) deslocamento do pico (4 4 0) e (e) deslocamento do pico (6 2 0).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV da Figura 4.12 apresentam a morfologia do sistema BHO-20 com tratamento térmico de 900 °C. Observa-se que o sistema continua apresentando um caráter esférico e superfície rugosa. O processo de crescimento observado nos sistema sem tratamento térmico foi mantido no sistema que sofreu tratamento térmico a 900 °C. Evidenciando que as esferas são termicamente estáveis e que o crescimento reverso continua presente conforme ilustra a Figura 4.12.

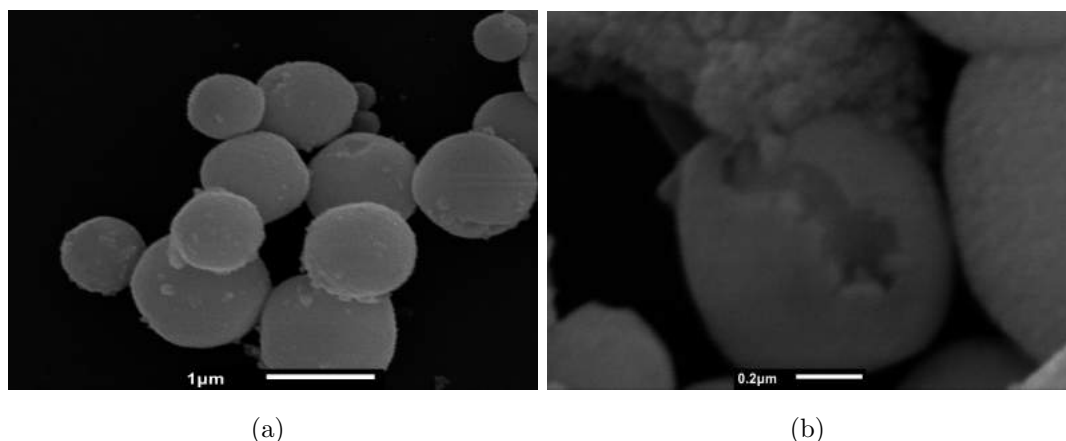


Figura 4.12 - Mev do BHO-20-900, (a) morfologia esférica e (b) crescimento reverso.

4.2.3 Espectroscopia Raman

A Figura 4.13 mostra o espectro Raman do sistema BHO-20, este sistema mostrou um comportamento linear, onde o sistema não tratado, Figura 4.13(a), e tratado a 100 °C, Figura 4.13(b) apresentaram o pico correspondente ao modo vibracional do BHO. Sendo este modo vibracional reduzido quando tratado a 500 °C, Figura 4.13(c) e a 900 °C, Figura 4.13(d) é praticamente inexistente. A presença do modo vibracional referente ao carbonato (1060 cm^{-1}) permanece evidente após o tratamento uma vez que o carbonato de bário somente será eliminado em temperaturas da ordem de 1360 °C.

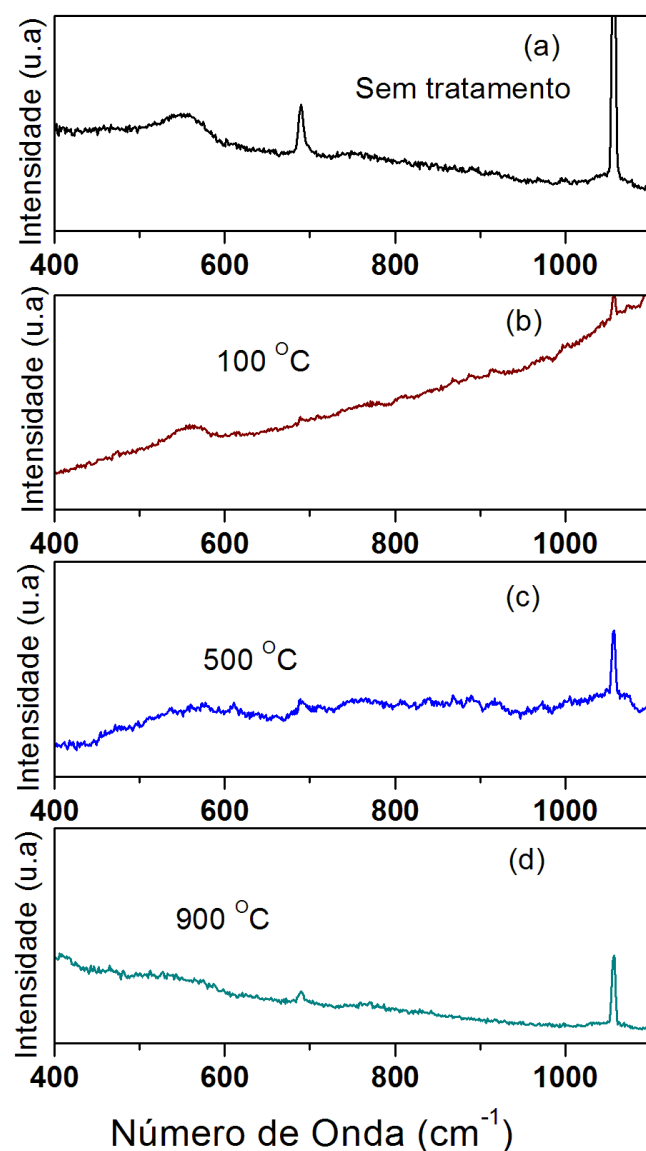


Figura 4.13 - Espectro Raman do sistema BHO-20 com e sem tratamento.

Os modos vibracionais encontrados para o sistema BHO-20 são coerentes com os resultados apresentados pelo DRX. Os sistemas BHO-20 e BHO-20-100 estão deslocados para baixo ângulo evidenciando os defeitos estruturais e estes promovem o modo vibracional encontrado no espectro Raman. Os sistemas BHO-20-500 e BHO-20-900 mostraram através do DRX que sua configuração está mais próxima a um sistema cúbico perfeito o que justifica o desaparecimento do modo vibracional característico do sistema BHO.

O sistema BHO-40-500, Figura 4.13(b) não apresentou modo ativo característico conforme demonstrado no espectro da Figura 4.14. O DRX do sistema BHO-40 demonstrou um

deslocamento para baixo ângulo, proveniente do relaxamento incompleto que a estrutura sofreu. Sendo assim houve a retirada dos contra-íons, e como os defeitos são provenientes dos elementos intersticiais o resultado apresentado no espectro Raman é coerente.

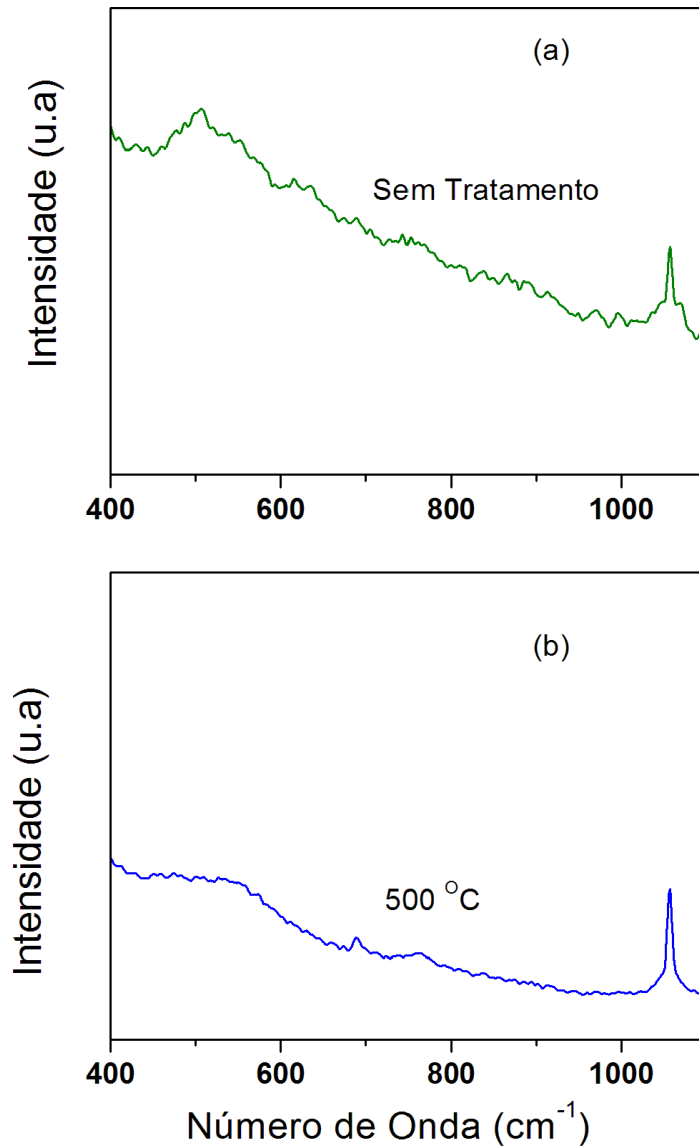


Figura 4.14 - Espectro Raman BHO-40 com e sem tratamento.

O DRX do sistema BHO-160 demonstrou que os picos difratados do sistema BHO-160 possuem a mesma posição do sistema BHO-160-500, sendo assim, o DRX indica que não ocorre uma mudança estrutural de longo alcance decorrente do tratamento. Este resultado é muito importante pois indica que sínteses mais prolongadas levam a sistemas

mais ordenados que sínteses mais curtas. Assim este fato corrobora com o processo de congelamento de defeitos, onde em tempos curtos o congelamento de defeitos devido ao método de síntese é mais proeminente. A mudança estrutural ocorre a curto alcance, pois conforme Figura 4.15, o modo vibracional do sistema BHO não está presente para o sistema BHO-160-500, Figura 4.15(b). Assim como os outros sistemas BHO tratados, o BHO-160 também apresenta o modo vibracional característico do carbonato de bário.

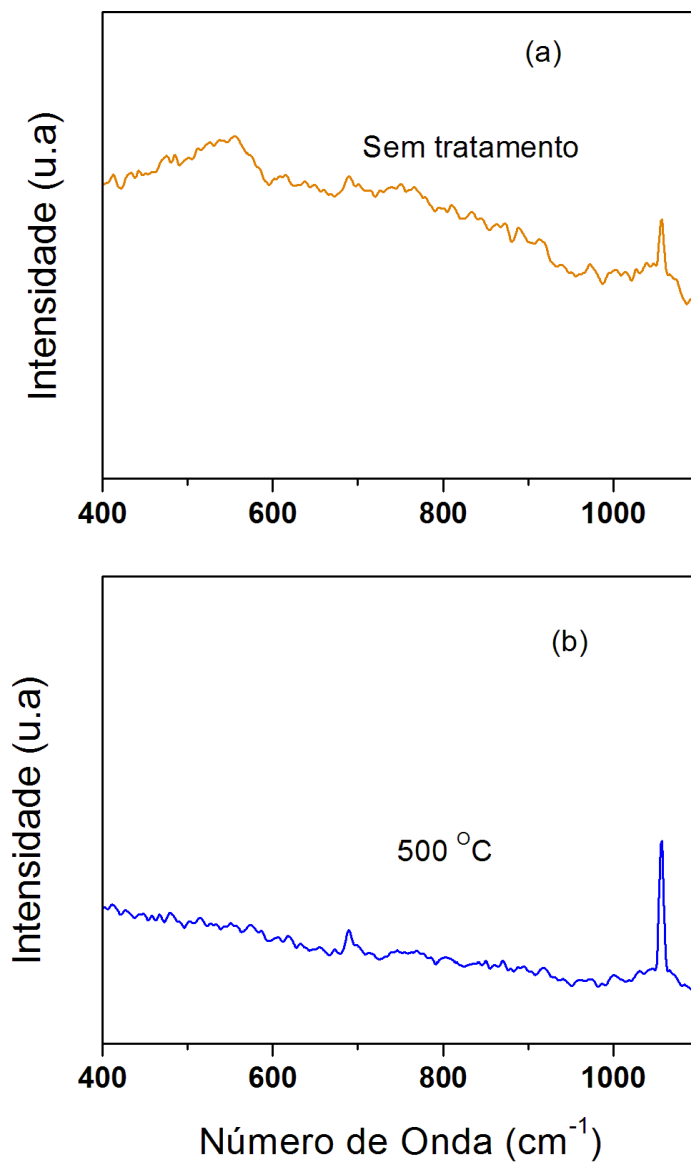
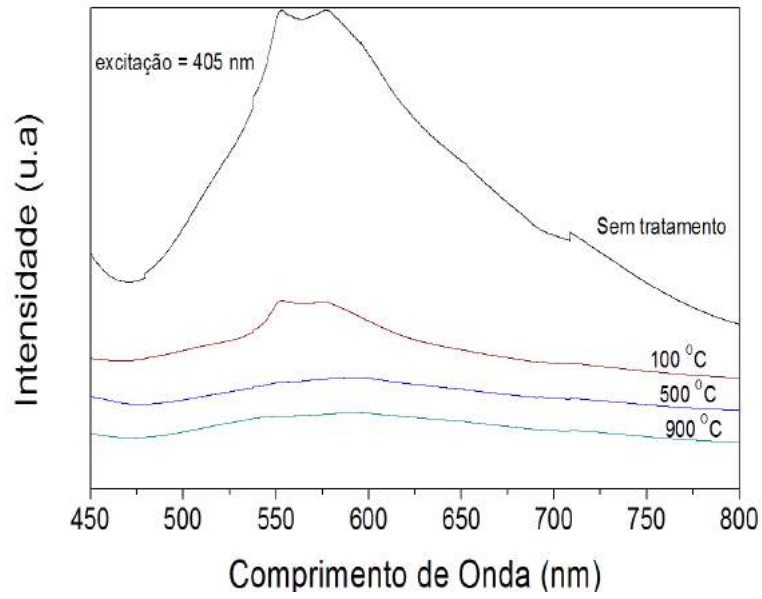


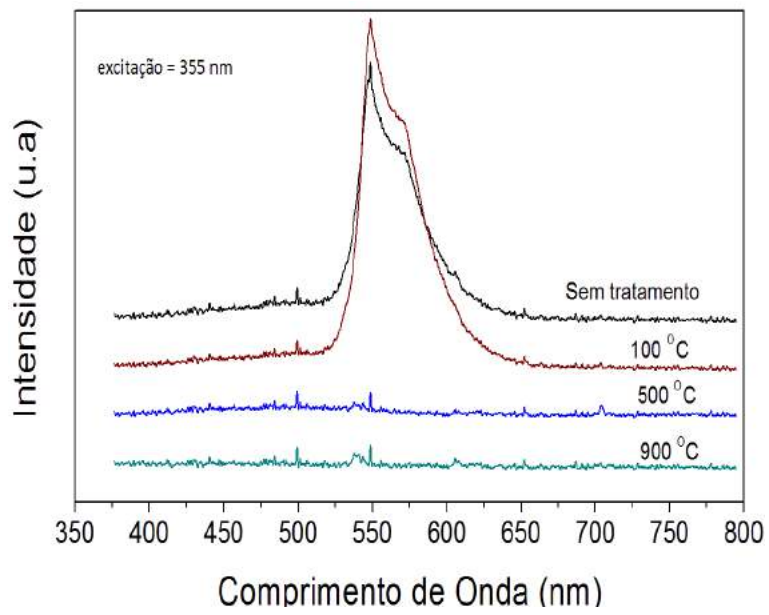
Figura 4.15 - Espectro Raman BHO-160 com e sem tratamento.

4.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os sistemas BHO sintetizados via MAH mostraram banda de emissão no espectro de FL, indicando que a estrutura possui defeitos estruturais provenientes do método de síntese. Ao receber o tratamento térmico os sistemas BHO (BHO-20, BHO-40 e BHO-160) reduziram significativamente a emissão FL. A Figura 4.16 mostra o espectro de FL com duas fontes de excitação, uma de 405nm e a outra de 355 nm. Para o BHO-20 ocorre a diminuição na intensidade de emissão FL conforme aumentamos a temperatura do tratamento térmico. Para os dois comprimentos de onda de excitação, observa-se que os sistemas BHO-20 e BHO-20-100 apresentam uma banda de emissão, enquanto que para os sistemas BHO-20-500 e BHO-20-900 não é possível considerar como emissão devido a extremamente baixa intensidade. Os espectros de FL foram normalizados, sendo assim, pode-se analisar a intensidade relativa entre eles. Nos sistemas BHO-40-500 e BHO-160-500 também ocorre a diminuição na intensidade de emissão FL, como mostram os espectros das Figuras 4.17 e 4.18 respectivamente. A redução porém é mais significativa para o sistema BHO-160-500, Figura 4.18, onde os picos de emissão desaparecem dando lugar a uma banda muito pouco intensa. Este resultado ajuda a corroborar que há menos defeitos congelados nesta estrutura sintetizada por 160 min, logo a redução da conversão de energia é mais rápida do que em sistemas com mais defeitos congelados como o BHO-40 da Figura 4.17. Essa redução maior para o sistema BHO-160-500 é justificável, uma vez que, o sistema BHO-40-500 apresentou um relaxamento estrutural incompleto, como discutido anteriormente.

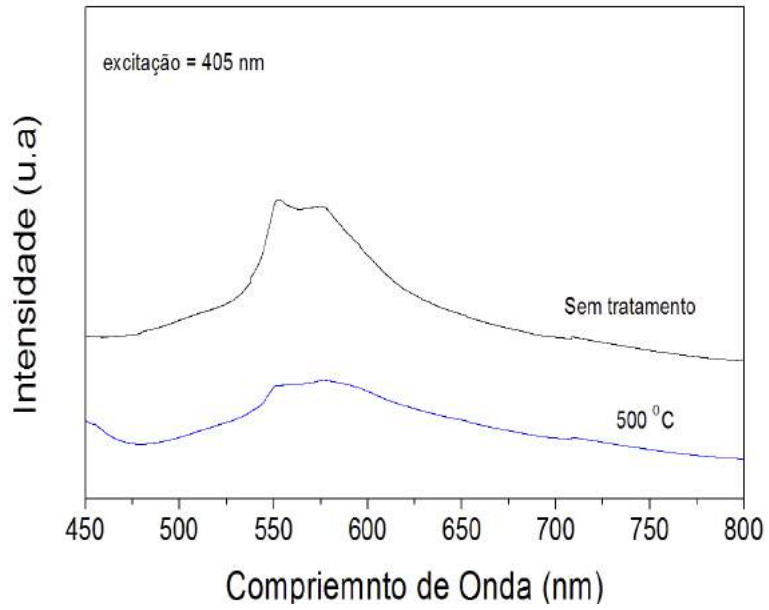


(a)

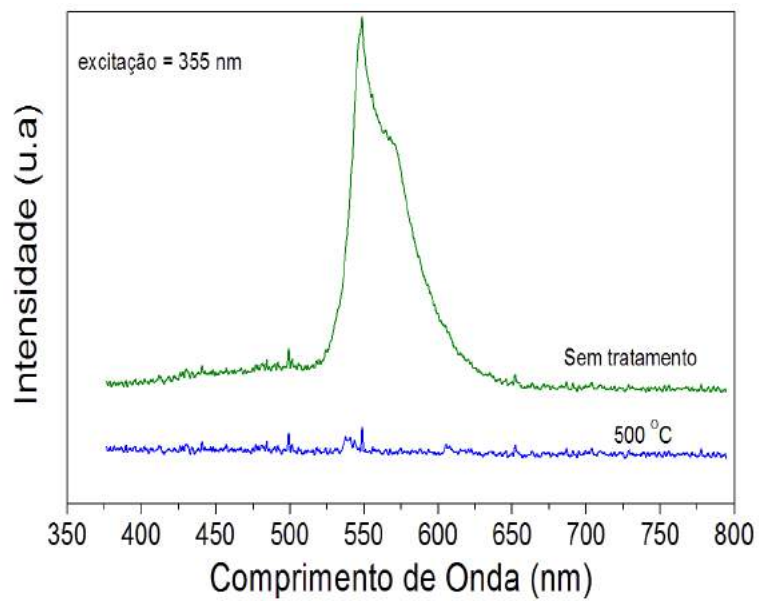


(b)

Figura 4.16 - Espectro de FL do sistema BHO-20 com e sem tratamento, (a) BHO-20 com excitação de 405 nm e (b) BHO-20 com excitação de 355 nm.

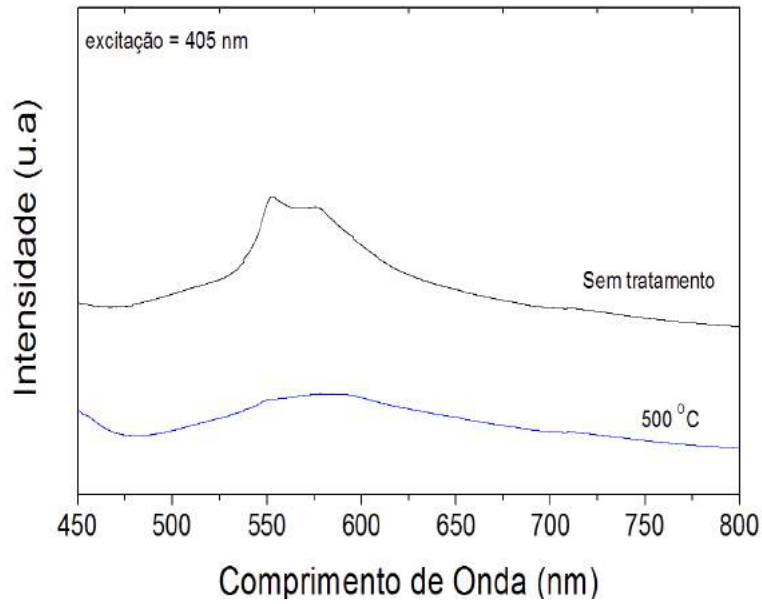


(a)

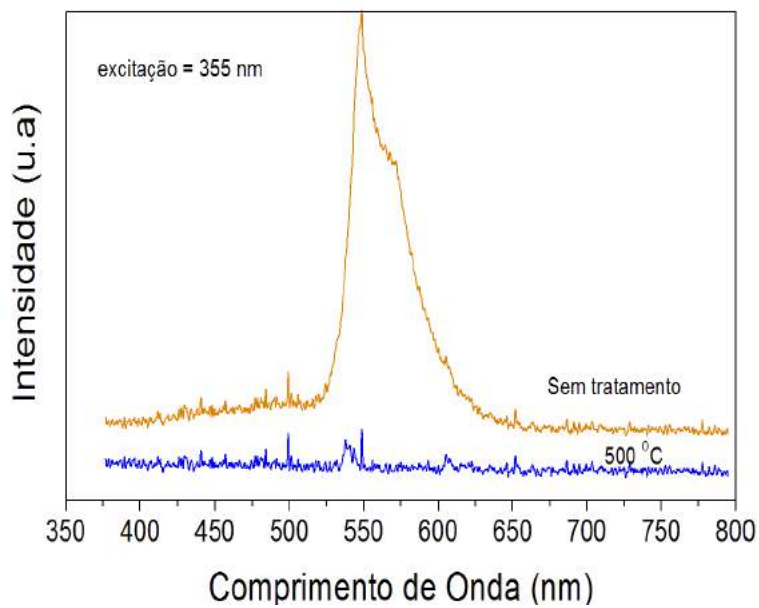


(b)

Figura 4.17 - Espectro de FL do sistema BHO-40 com e sem tratamento, (a) BHO-40 com excitação de 405 nm e (b) BHO-40 com excitação de 355 nm.



(a)



(b)

Figura 4.18 - Espectro de FL do sistema BHO-160 com e sem tratamento, (a) BHO-160 com excitação de 405 nm e (b) BHO-160 com excitação de 355 nm.

A diminuição da intensidade da banda de emissão observada em todos os sistemas BHO (BHO-20, BHO-40 e BHO-160) tratados termicamente, evidenciam a influência que os elementos intercalados a estrutura do sistema possuem na propriedade óptica. Sendo assim, observa-se que o MAH promove defeitos estruturais de longo e curto alcance na estrutura,

defeitos estes responsáveis pelas características ímpares que os compostos sintetizados apresentam. Os elementos de superfície para o sistema BHO não interferem no processo de conversão de energia, pois o sistema BHO-20-100 continua apresentando banda de emissão no espectro luminescente. Os elementos que inteferem no processo de conversão são os íons de cloro intercalados na estrutura do composto, pois os sistemas BHO com tratamento térmico de 500 °C diminuíram a banda de emissão. Sendo eles os responsáveis pela criação de defeitos estruturais e conseqüentemente criação de estados intermediários entre a banda de valência e a banda de condução. Este resultado é de suma importância pois Moreira e colaboradores descreveram completa ausência de íons cloro na estrutura por meio de análise química por plasma induzido (ICP). Os autores reportaram a presença de contaminantes como magnésio, cálcio e estrôncio, onde somados eram inferiores a 1ppm (parte por milhão). Porém tais elementos se presentes na estrutura não seriam eliminados e a FL não desapareceria. Logo mesmo que estes elementos estejam na estrutura como contaminantes eles não são capazes de promover defeitos estruturais que gerem estados intermediários e assim conversão de energia como demonstrado. Desta forma a eliminação de cloro intersticial em concentrações menores que 1 ppm é responsável pela criação de estados intermediários e assim promove a conversão de energia identificada pelos espectros de FL.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos experimentalmente, conclui-se que o MAH é um método de síntese eficaz para obtenção do óxido perovskita $BaHfO_3$, reduzindo significativamente o tempo de síntese e a temperatura. Durante o processo de síntese, intercala-se a estrutura do BHO íons de cloro provenientes dos precursores utilizados, conforme demonstrado pelas curvas de TG. Também observa-se através delas que o sistema BHO possui preso a sua superfície moléculas de água, já a 900°C o composto embora não perca nenhum elemento de superfície/intersticial apresenta relaxamento estrutural.

O caráter morfológico das estruturas não são alterados com os tratamentos térmicos, ou seja, o sistema BHO continua esférico, rugoso e apresentando indícios contundentes do processo de crescimento reverso. O caráter estrutural, entretanto, demonstrado através dos DRX e dos espectros Raman, foi alterado, sendo que a mudança estrutural de curto alcance está presente em todos os sistemas estudados BHO-20, BHO-40 e BHO-160, porém somente o BHO-160 não apresenta mudanças estruturais perceptíveis de longo alcance e reduz seus defeitos de curto alcance mais rapidamente que os demais. Isso se deve ao "congelamento" de menos defeitos em sua estrutura pois o tempo de síntese mais prolongado reduz este efeito. O deslocamento dos picos no sistema $BHO - 20$ está relacionada aos elementos intersticiais, pois os sistemas com tratamento apresentaram diminuição nos deslocamentos aproximando-se da estrutura cúbica. E o deslocamento dos picos do sistema $BHO - 40$ está relacionada com o relaxamento incompleto da estrutura.

Os íons de cloro intercalados a estrutura dos sistemas BHO ($BHO - 20$, $BHO - 40$ e $BHO - 160$) deram origem a um modo vibracional ativo a estrutura que até então fora reportado pela literatura como inexistente devido o sistema possuir simetria cúbica. Esse modo vibracional permanece no sistema BHO-20-100, diminui para os tratamentos a 500°C ($BHO - 20 - 500$, $BHO - 40 - 500$ e $BHO - 160 - 500$) e 900°C (BHO-20-900).

Devido aos defeitos estruturais, o sistema apresentou estados intermediários entre a banda de valência e a banda de condução, promovendo o processo de conversão de energia provenientes da excitação por fótons, conforme demonstrado pelas espectroscopia de fotoluminescência. As emissões de FL observadas nos sistemas BHO (BHO-20, BHO-40 e BHO-160) drasticamente reduzidas e mesmo eliminadas do sistema com os tratamentos de 500°C e 900°C comprovando que os estados intermediários são originados de defeitos estruturais provenientes de elementos intersticiais obtidos durante o método de síntese, sendo esses dados corroborados com os DRX e os espectros Raman. Desta forma encontra-se uma explicação consistente para a ocorrência do processo de conversão de energia em temperatura ambiente para perovskitas do tipo BHO.

Este trabalho permite estabelecer um ponto de partida para o controle dos processos de preparação de amostras que necessitem absorver energia em um dado comprimento de onda e reemitir fótons em outro comprimento de onda convertendo a energia de um fóton não visível em um visível. Este processo pode ser muito útil no desenvolvimento de cintiladores a temperatura ambiente detectando radiação ionizante em tempo real.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo teórico do modo vibracional encontrado para os sistemas BHO (BHO-20, BHO-40 e BHO-160) sintetizados via MAH;

Estudo teórico/experimental da influência de elementos superficiais/intersticiais no processo de conversão de energia entre estados intermediários para outras estruturas sintetizadas via MAH;

Estudo estrutural por meio de absorção de raios X para resolver a desordem estrutural local com maior precisão;

Desenvolver um cintilador à temperatura ambiente com detecção de radiação ionizante em tempo real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010. 19, 36
- [2] SCHMINK, J. R.; KORMOS, C. M.; DEVINE, W. G.; LEADBEATER, N. E. Exploring the scope for scale-up of organic chemistry using a large batch microwave reactor. **Organic Process Research & Development**, ACS Publications, v. 14, n. 1, p. 205–214, 2010. 19
- [3] KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal synthesis of barium titanate under stirring condition. **Ceramics International**, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 1165–1169, 2010. 19
- [4] MOURA, K.; MAUL, J.; ALBUQUERQUE, A.; CASALI, G.; LONGO, E.; KEYSON, D.; SOUZA, A.; SAMBRANO, J.; SANTOS, I. TiO_2 synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 210, n. 1, p. 171–177, 2014. 19
- [5] ARAUJO, V.; AVANSI, W.; CARVALHO, H. D.; MOREIRA, M.; LONGO, E.; RIBEIRO, C.; BERNARDI, M. I. B. CeO_2 nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 3, p. 1150–1154, 2012. 19
- [6] SILVA, L. F. D.; AVANSI, W.; MOREIRA, M. L.; MESQUITA, A.; MAIA, L. J.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R. Relationship between crystal shape, photoluminescence, and local structure in $SrTiO_3$ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Nanomaterials**, Hindawi Publishing Corp., v. 2012, p. 5, 2012. 19
- [7] MENDES, P. G.; MOREIRA, M. L.; TEBCHERANI, S. M.; ORLANDI, M. O.; ANDRÉS, J.; LI, M. S.; DIAZ-MORA, N.; VARELA, J. A.; LONGO, E. SnO_2 nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties. **Journal of Nanoparticle Research**, Springer, v. 14, n. 3, p. 1–13, 2012. 19
- [8] MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; NASCIMENTO, G. S. do; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; MASTELARO, V. R.; BERNARDI, M. I.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structural and optical properties of $CaTiO_2$ perovskite-based

- materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: an experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, Elsevier, v. 57, n. 17, p. 5174–5185, 2009. 19
- [9] MAZZO, T. M.; MOREIRA, M. L.; PINATTI, I. M.; PICON, F. C.; LEITE, E. R.; ROSA, I. L.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A.; LONGO, E. *CaTiO₃ : Eu³⁺* obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach. **Optical Materials**, Elsevier, v. 32, n. 9, p. 990–997, 2010. 19
- [10] MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; ANDRÉS, J.; MONTES, P. J.; VALERIO, M. E.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Radioluminescence properties of decaoctahedral *BaZrO₃*. **Scripta Materialia**, Elsevier, v. 64, n. 2, p. 118–121, 2011. 19
- [11] MOSELEY, J. D.; KAPPE, C. O. A critical assessment of the greenness and energy efficiency of microwave-assisted organic synthesis. **Green Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 4, p. 794–806, 2011. 19
- [12] 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. 20
- [13] 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. 20
- [14] KAMAT, P. V. Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. a criterion that cannot be ignored in photocatalyst design. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 3, n. 5, p. 663–672, 2012. 20
- [15] ZHENG, J.; HUANG, F.; YIN, S.; WANG, Y.; LIN, Z.; WU, X.; ZHAO, Y. Correlation between the photoluminescence and oriented attachment growth mechanism of CdS quantum dots. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 132, n. 28, p. 9528–9530, 2010. 20
- [16] 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. 20, 34, 35
- [17] PARK, J. W.; LEE, D. J.; KIM, D. H.; LEE, Y. S. Low-temperature photoluminescence for polycrystalline *SrZrO₃* and *SrHfO₃*. 2011. 20
- [18] FASSBENDER, R. U.; LILGE, T. S.; CAVA, S.; ANDRÉS, J.; SILVA, L. F. da; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; MOREIRA, M. L. Fingerprints of short-range and

- long-range structure in $BaZr_{1-x}Hf_xO_3$ solid solutions: an experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 17, p. 11341–11349, 2015. 20, 34, 35, 55, 59, 60
- [19] AZEVEDO, L. M. S. **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico**. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro, 2010. 21
- [20] OLIVEIRA, L. H. **Influência dos íons Cu^{2+} nas propriedades ópticas dos pós de $(Ca_{1-x}Cu_x)TiO_3$ preparados por métodos químicos**. Tese (Doutorado) — UFScar, Universidade Federal de São Carlos, 2012. 21, 36
- [21] MOREIRA, M. L. **Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem**. Tese (Doutorado) — UFScar, Universidade Federal de São Carlos, 2010. 21, 26, 36, 51
- [22] GOLDSCHMIDT, V.; ELEMENTE, G. V. der. **Norske Videnskap**. [S.l.]: Oslo, 1927. 21
- [23] BARBOSA, D. A. B. **Síntese e Caracterização Vibracional de Perovskitas Complexas com Estequiometria $A(Ni_{1/3}B''_{2/3})O_3$ com $A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ e $B'' = Nb^{5+}, Ta^{5+}$** . Dissertação (Mestrado) — UFMA, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2011. 22
- [24] GRAVINA, E. G. **Caracterização Cristalográfica de Minerais Ricos em Titânio: Perovskita e Ti-granada da Região de Tapira, MG**. Tese (Doutorado) — UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009. 22
- [25] THOMAS, J.; KUMAR, H. P.; PRASAD, V.; SOLOMON, S. Structure and properties of nanocrystalline $BaHfO_3$ synthesized by an auto-igniting single step combustion technique. **Ceramics international**, Elsevier, v. 37, n. 2, p. 567–571, 2011. 22, 24, 54
- [26] VILLANUEVA-IBÁÑEZ, M.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; ARZOLA, P. R.; FLORES-GONZÁLEZ, M. Polyalcoholic medium synthesis and $BaHfO_3$, $BaZrO_3$ Perovskite characterization. **Matéria (Rio de Janeiro)**, SciELO Brasil, v. 18, n. 4, p. 1501–1509, 2013. 22
- [27] YANGTHAISONG, A. Electronic and lattice vibrational properties of cubic $BaHfO_3$ from first principles calculations. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 377, n. 12, p. 927–931, 2013. 22

- [28] ZHAO, H.; CHANG, A.; WANG, Y. Structural, elastic, and electronic properties of cubic perovskite $BaHfO_3$ obtained from first principles. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 404, n. 16, p. 2192–2196, 2009. 22, 24
- [29] LIU, Q.-J.; LIU, Z.-T.; FENG, L.-P.; TIAN, H. Mechanical, electronic, chemical bonding and optical properties of cubic $BaHfO_3$: First-principles calculations. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 405, n. 18, p. 4032–4039, 2010. 22, 24
- [30] BOUHEMADOU, A.; DJABI, F.; KHENATA, R. First principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskite $BaHfO_3$. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 372, n. 24, p. 4527–4531, 2008. 22, 24
- [31] JI, Y.; JIANG, D.; WU, Z.; FENG, T.; SHI, J. Combustion synthesis and photoluminescence of Ce^{3+} activated $MHfO_3$ ($M = Ba, Sr, \text{ or } Ca$). **Materials research bulletin**, Elsevier, v. 40, n. 9, p. 1521–1526, 2005. 22, 24, 27, 60
- [32] JI, Y.; JIANG, D.; CHEN, J.; QIN, L.; XU, Y.; FENG, T.; SHI, J. Preparation, luminescence and sintering properties of Ce doped $BaHfO_3$ phosphors. **Optical Materials**, Elsevier, v. 28, n. 4, p. 436–440, 2006. 22, 24, 60
- [33] GREZER, A.; ZYCH, E.; KEPÍŃSKI, L. $BaHfO_3$: *Ce* sintered ceramic scintillators. **Radiation Measurements**, Elsevier, v. 45, n. 3, p. 386–388, 2010. 22, 24, 25, 60
- [34] YE, T.; DONG, Z.; ZHAO, Y.; YU, J.; WANG, F.; GUO, S.; ZOU, Y. Controllable synthesis and photoluminescence of single-crystalline $BaHfO_3$ hollow micro- and nanospheres. **Langmuir**, ACS Publications, v. 27, n. 14, p. 8878–8884, 2011. 22, 25, 58, 60
- [35] TIAN, H.; WANG, D.; QI, J.; WANG, Y.; CHAN, H.; CHOY, C. Synthesis of $BaZr_{0.75}Hf_{0.25}O_3$ by a solid-state reaction technique and characterizations of dielectric properties. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 402, n. 1, p. 251–255, 2005. 24
- [36] WOOD, D.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, APS, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972. 25
- [37] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin, 1994. 27
- [38] KORZHIK, M.; PAVLENKO, V.; TIMOSCHENKO, T.; KATCHANOV, V.; SINGOVSKII, A.; ANNENKOV, A.; LIGUN, V.; SOLSKII, I.; PEIGNEUX, J.-P.

- Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in pbwo4 single crystals. **physica status solidi (a)**, Wiley Online Library, v. 154, n. 2, p. 779–788, 1996. 27
- [39] LEONELLI, R.; BREBNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. **Physical Review B**, APS, v. 33, n. 12, p. 8649, 1986. 27
- [40] MENG, J.; RAI, B. K.; KATIYAR, R. S.; ZOU, G. Study of visible emission and phase transition in nanocrystalline $A_{1-x}A_xTiO_3$ systems. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 229, n. 4, p. 254–258, 1997. 29
- [41] CASALI, G.; MAZZO, T.; LONGO, E.; MUCCILLO, R. Synthesis and photoluminescent properties of cerium oxide doped with magnesium. **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 60, n. 355, p. 371–378, 2014. 29, 60
- [42] LONGO, V.; CAVALCANTE, L. d.; FIGUEIREDO, A. D.; SANTOS, L.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J.; PASKOCIMAS, C.; VICENTE, F. D.; HERNANDES, A. Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered $SrZrO_3$ powders. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics (AIP), p. 3, 2007. 29, 60
- [43] MOREIRA, M.; GURGEL, M.; MAMBRINI, G.; LEITE, E.; PIZANI, P.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescence of barium titanate and barium zirconate in multilayer disordered thin films at room temperature. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 112, n. 38, p. 8938–8942, 2008. 29, 60
- [44] MOURÃO, H. A. J. L. **Novas rotas para a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de óxidos de titânio**. Tese (Doutorado) — UFScar, Universidade Federal de São Carlos, 2012. 32
- [45] WAGNER, C. Theory of precipitate change by redissolution. **Z. Elektrochem**, v. 65, p. 581–591, 1961. 33
- [46] SPEIGHT, M. Growth kinetics of grain-boundary precipitates. **Acta Metallurgica**, Elsevier, v. 16, n. 1, p. 133–135, 1968. 33
- [47] KIRCHNER, H. Coarsening of grain-boundary precipitates. **Metallurgical Transactions**, Springer, v. 2, n. 10, p. 2861–2864, 1971. 33
- [48] STRANGE, J. H.; RAHMAN, M.; SMITH, E. Characterization of porous solids by nmr. **Physical review letters**, APS, v. 71, n. 21, p. 3589, 1993. 33

- [49] TRANQUILIN, R. L. **Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocáticas do $PbMoO_4$ por intermédio do método hidrotermal**. Tese (Doutorado) — UNESP, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2013. 33, 34
- [50] RATKE, L.; VOORHEES, P. W. **Growth and coarsening: Ostwald ripening in material processing**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. 33
- [51] ZHANG, J.; HUANG, F.; LIN, Z. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 1, p. 18–34, 2010. 33
- [52] LEE, E. J.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions. **Chemical physics**, Elsevier, v. 328, n. 1, p. 229–235, 2006. 34
- [53] _____. Oriented attachment: An effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 109, n. 44, p. 20842–20846, 2005. 34
- [54] ZHOU, W. Reversed crystal growth: implications for crystal engineering. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 28, p. 3086–3092, 2010. 34
- [55] PEREIRA, S. C. **Propriedade fotoluminescente do $Ca_{1-(x+y)}Yb_xTm_yTiO_3$ obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas**. Dissertação (Mestrado) — UFG, Universidade Federal de Goiás, campus Catalão, 2014. 36
- [56] ERSCHING, K. **Produção de nanomateriais semicondutores e caracterização de suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas**. Dissertação (Mestrado) — UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009. 44
- [57] MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. **Universidade Federal de Santa Catarina–UFSC. Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens [cited 2010 Jun]. Available from: URL: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-mev/mev_apostila.pdf. [Links]**, 2005. 45
- [58] SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013. 46
- [59] MORSE, P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. **Physical Review**, APS, v. 34, n. 1, p. 57, 1929. 47

- [60] IONASHIRO, M. Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. **Araraquara:Giz**, 2004. 48
- [61] COSTA, H.; TRELLES, M.; GOMES, A. A. Riscos tecnológicos: modelação e avaliação das consequências de um acidente no transporte rodoviário de cloro. **Multidimensão e territórios de risco**, 2014. 54
- [62] OTHERS and. **Materials science and engineering: an introduction**. [S.l.: s.n.], 2007. 58
- [63] PARK, C. I.; CONDRATE, R.; SNYDER, R. The raman spectra of perovskite-structured alkaline earth hafnates. **Applied Spectroscopy**, Society for Applied Spectroscopy, v. 30, n. 3, p. 352–353, 1976. 58, 59
- [64] CHEN, M.; SHEN, Z.; LIU, X.; WANG, J. Raman and magnetization studies of barium ferrite powder prepared by water-in-oil microemulsion. **Journal of Materials Research**, Cambridge Univ Press, v. 15, n. 02, p. 483–487, 2000. 59
- [65] SHARMA, S. K.; JAYARAMAN, A.; CHOWDHURY, C. P.; WANG, S. Raman study of temperature-induced phase transitions in lead hafnate (pbhfo₃). **Journal of Raman spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 25, n. 5, p. 331–334, 1994. 60