



Universidade de Aveiro Departamento de Física  
Ano 2015

**Adriana da Silva Alves** **Estudo das propriedades óticas do sistema**  
**Ba(Pr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>**



**Adriana da Silva Alves** **Estudo das propriedades óticas do sistema**  
**Ba(Pr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria do Rosário Pimenta Correia, professora auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Doutor Duncan Paul Fagg equiparado a investigador principal do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito dos projetos UID/CTM/50025/2013, RECI/FIS-NAN/0183/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027479)

**FCT** Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA



## **o júri**

presidente

Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro  
Professora associada com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Joaquim Agostinho Gomes Moreira  
Professor Auxiliar da Universidade do Porto

Doutora Maria do Rosário Pimenta Correia  
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

## **Agradecimentos**

A realização desta dissertação contou com a participação de várias pessoas a quem não posso deixar de dirigir os meus agradecimentos.

Começo por agradecer à minha orientadora, Doutora Maria do Rosário Correia, por todo o apoio prestado e conhecimento transmitido. A sua colaboração foi indispensável na realização deste trabalho.

Agradeço também ao meu co-orientador, Duncan Paul Fagg, por me ter dado a oportunidade de estudar o tipo de materiais utilizados nesta dissertação.

Agradeço à Universidade de Aveiro, ao Departamento de Física e ao Laboratório Associado i3N pela disponibilização de todas as condições técnicas necessárias à realização deste trabalho.

Estou grata à Isabel Antunes por me permitir participar na síntese das amostras e ao professor António Ferreira da Cunha pela ajuda prestada nas medidas de SEM e EDS.

Os meus agradecimentos ao José Carreira pela realização das medidas de fotoluminescência e refletância difusa.

Não posso deixar de agradecer aos amigos que me acompanharam durante a minha travessia académica, em especial à Rita Frias, Edgar e Luís Cruz.

Estou inteiramente agradecida aos meus pais, irmão e avós por toda a dedicação e por acreditarem sempre em mim.

Termino agradecendo ao André por estar sempre presente nos bons e maus momentos e nunca me ter permitido desistir frente às adversidades deste trabalho.

## Palavras-chave

Células de combustível, perovskite, praseodímio, espectroscopia Raman em cristais

## Resumo

O objetivo principal deste trabalho de dissertação foi estudar, através da espectroscopia Raman, as propriedades óticas do sistema  $\text{BaPr}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  com vista a determinar modificações na estrutura cristalina provocadas pela incorporação de praseodímio.

Foram realizados estudos onde se combinaram várias técnicas de análise ótica, espectroscopia Raman; fotoluminescência (PL) e refletância difusa (RD) e técnicas de análise morfológica e química; microscopia de varrimento atômico (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

O estudo das propriedades óticas revelou que o aumento da fração molar de Pr provoca alterações na estrutura e grupo espacial de simetria sendo evidente para uma concentração nominal de  $x = 0,4$ . O estudo da dependência térmica na frequência das bandas Raman e respetiva largura a meia altura com a temperatura mostrou que o comportamento observado não pode ser explicado unicamente segundo o modelo do decaimento anarmónico envolvendo processos de três e quatro fonões.

Foi estudada a influência da atmosfera de sinterização em duas amostras com e sem deficiência de bário,  $\text{Ba}_{0,95}\text{Pr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$  e  $\text{BaPr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$ . Os resultados experimentais revelaram a formação de várias fases cristalinas. Contudo, a diferença no comportamento das bandas de Raman intrínsecas ao material em estudo, indicou existir possibilidade do Pr ocupar também a posição A.

A partir do PL e RD provou-se a existência do ião  $\text{Pr}^{3+}$  através da observação de auto-absorções típicas das transições intra-iônicas do ião.

Os resultados da análise SEM e EDS permitiram concluir que as amostras apresentaram carbonatos e que a morfologia e a densidade dependia das concentrações do Pr.

**Keywords**

Solid oxide fuel cells, perovskite, praseodymium, Raman spectroscopy in crystals

**Abstract**

The main objective of this dissertation was to study the optical properties of  $\text{BaPr}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  system through Raman spectroscopy, in order to determine changes to the crystalline structure resulting from Pr doping.

Studies with different optical techniques were carried out, including Raman spectroscopy, photoluminescence (PL) and diffuse reflectance (DR), and morphological and chemical I techniques such as scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

The study of the optical properties lead to the observation of structural and space group changes with increasing Pr content, namely for  $x = 0.4$ . The temperature dependence the Raman shift and FWHM of the main Raman bands cannot be explained purely on the basis of an anharmonic model involving three and four phonons.

The influence of the sintering atmosphere on samples with and without barium were studied for two samples,  $\text{Ba}_{0.95}\text{Pr}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_3$  and  $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_3$ . The experimental results revealed the existence of various phases and also suggest that Pr can be found at the A site, based on the behavior of the intrinsic Raman bands of these materials.

PL and DR showed the presence of  $\text{Pr}^{3+}$ , as the latter's characteristic auto-absorptions were observed.

Through SEM and EDS results it was concluded that all samples contain carbonates and that the morphology and density were influenced by the Pr content.

## Índice

Índice de Figuras .....	I
Índice de Tabelas .....	III
Capítulo 1 .....	1
1.1 Motivação e organização do documento .....	1
1.2 Introdução .....	1
1.2.1 Perovskites Ternárias e perovskites Complexas .....	6
1.3 Aplicações .....	7
1.3.1 Células de combustível (SOFCs – Solid oxide fuel cells) .....	8
Capítulo 2 .....	11
2.1 Estado de Arte .....	11
Capítulo 3 .....	17
Espetroscopia Raman em Cristais .....	17
3.1 Vibrações de rede: os fonões (aproximação harmónica) .....	17
3.1.1 Efeito da temperatura nas vibrações de um cristal: Anarmocidade .....	18
3.2 Teoria Macroscópica da dispersão inelástica da luz por fonões: abordagem semiclássica .....	20
3.3 Teoria Microscópica da Dispersão de Raman .....	22
3.4 Tensores de Raman e Regras de Seleção .....	23
3.5 Detalhes Experimentais .....	25
Capítulo 4 .....	29
Síntese das amostras .....	29
4.1 Mecanossíntese .....	29
Capítulo 5 .....	31
Resultados e discussão .....	31
5.1 Espetroscopia Raman .....	31
5.1.1 Estudo do efeito da potência .....	31
5.1.2 Estudo do efeito da composição no espectro de Raman .....	32
5.1.3 Estudo do efeito da temperatura no espectro de Raman .....	35
5.1.4 $BaPr_{0,2}Zr_{0,8}O_3$ vs $Ba_{0,95}Pr_{0,2}Zr_{0,8}O_3$ .....	39
5.2 Fotoluminescência e Refletância Difusa .....	40
5.3 SEM .....	42
5.4 EDS .....	44
Capítulo 6 .....	45
6.1 Conclusão .....	45
6.2 Perspetivas de trabalho futuro .....	46
Referências .....	47

## Índice de Figuras

Figura 1.1- Estrutura ideal de uma perovskite.....	1
Figura 1.2- Representações da estrutura $ABX_3$ . (a) Catião B na origem da célula, (b) catião A na origem e (c) anião X na origem.....	2
Figura 1.3- Localização na tabela periódica dos elementos químicos e respetivo local que ocupa numa perovskite .....	3
Figura 1.4- Efeito do raio iónico do catião A e B nas distorções das perovskites .....	3
Figura 1.5- Deformações na estrutura das perovskites: (a) alterações na estrutura devido a rotações; (b) devido aos efeitos de Jahn-Teller.....	4
Figura 1.6- Célula cúbica de elevada simetria.....	5
Figura 1.7- Relações do espaço de grupo associadas a sistemas de inclinações. As linhas a tracejado indicam transições de fase de primeira ordem e as linhas preenchidas correspondem a transições de fase de segunda ordem .....	5
Figura 1.8- Representação de uma célula de combustível cuja eletrólito é condutor protónico, a verde estão assinaladas as duas reações químicas envolvidas no processo de conversão .....	8
Figura 1.9- Diferentes tipos de SOFCs. ....	10
Figura 2.1- Estrutura do $BaPrO_3$ .....	12
Figura 3.1- (a) Deslocamento das partículas nos ramos TA e TO numa rede linear diatómica ambos para o mesmo comprimento de onda; (b) Ramo ótico e acústico para a primeira zona de Brillouin de uma molécula diatómica.....	18
Figura 3.2- Diagrama de possíveis geometrias de dispersão .....	22
Figura 3.3- Exemplo esquemático de um processo de interação de Raman .....	23
Figura 3.4- Equipamento utilizado na aquisição dos espectros de Raman.....	26
Figura 3.5- Disposição dos filtros e espelhos constituintes da ótica do sistema.....	26
Figura 3.6- Esquema simplificado do percurso ótico da radiação no espectrómetro de Raman.....	27
Figura 3.7- (a) Espectro experimental do Silício; (b) Espectro da lâmpada de Néon assinalando alguns valores experimentais (preto) e teóricos (azul) .....	28
Figura 4.1- Cuba onde é realizada a mecanossíntese e bolas de Zircónico com dois tipos de diâmetro.....	29
Figura 5.1- a) Relação entre a potência e a percentagem de corrente do laser; (b) Espectros de Raman da amostra $BaPr_{0,4}Zr_{0,6}O_3$ obtidos com diferentes potências .....	31
Figura 5.2- Espectros Raman do sistema $BaPr_xZr_{1-x}O_3$ em função da fração molar de praseodímio ( $0 < x < 1$ ).....	32
Figura 5.3- Desvio de Raman e FWHM das bandas assinalados na figura 5.2 como A, B e C em função da concentração de praseodímio.....	34
Figura 5.4- Estudo com a temperatura das amostras com $x=0,4$ e $x=0,6$ .....	35



Figura 5.5- Valores experimentais e ajuste teórico para a posição e largura a meia altura da banda D.....	37
Figura 5.6- Valores experimentais e ajuste teórico para a posição e largura a meia altura da banda B.....	37
Figura 5.7- Valores experimentais e ajuste teórico para a posição e largura a meia altura da banda C.....	38
Figura 5.8- Espectros Raman das amostras com e sem deficiência de bário e representação dos modos vibracionais das fases identificadas por difração de raios-X.....	39
Figura 5.9- Espectros de PL e RD para a amostra de $\text{BaPr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$ e respectivo diagrama de energia com as auto-absorções assinaladas.....	41
Figura 5.10- Espectros de PL e RD para a amostra de $\text{Ba}_{0,95}\text{Pr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$ e respectivo diagrama de energia com as auto-absorções assinaladas.....	41
Figura 5.11- Imagens SEM da superfície das amostras.....	43

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Exemplos de Perovsquites: propriedades e aplicações.....	7
Tabela 3.1- Características das perovsquites típicas.....	25
Tabela 4.1- Amostras estudadas e respetiva informação de calcinação.....	30
Tabela 5.1- Bandas de Raman identificadas através dos espectros da figura 5.2.....	33
Tabela 5.2- Parâmetros obtidos através dos ajustes aos valores experimentais, usando os modelos das equações 5.1 e 5.2 correspondentes aos gráficos 5.5, 5.6 e 5.7.....	38

# Capítulo 1

## 1.1 Motivação e organização do documento

Com este trabalho pretendeu-se estudar a dinâmica de rede, a estrutura e a simetria espectroscopia Raman, do  $\text{Ba}(\text{Pr}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$  em função da concentração de praseodímio, na tentativa de identificar modificações na estrutura cristalina, difíceis de identificar através da análise por difração de raios-X, mesmo com a aplicação da técnica de refinamento de Rietveld.

Este material é de grande interesse devido à sua possível utilização em células de combustível (SOFCs) de estado sólido por apresentar evidências de condutividade protónica [1]. A confirmar-se tal, significa que se está na presença de um material capaz de produzir energia elétrica e térmica sem libertação de  $\text{CO}_2$ . Compreender os mecanismos de condutividade protónica é um dos maiores desafios neste material [1], pois só assim é possível o desenvolvimento de células de forma controlada. Este trabalho ambiciona dar uma contribuição no conhecimento do fenómeno.

Este documento está organizado em seis capítulos, no capítulo 1 é feita uma introdução às perovskites e referem-se algumas aplicações dos diversos materiais que apresentam este tipo de estrutura cristalina. O capítulo 2 consiste num resumo do estado de arte, focando alguns estudos de maior relevância na área. O capítulo 3 é dedicado aos fundamentos da espectroscopia de Raman em cristais por ser a técnica base nesta dissertação. No capítulo 4 será explicado como se obtêm as amostras estudadas. No capítulo 5 serão expostos os resultados experimentais bem como a respetiva análise. Por fim, no capítulo 6 apresentam-se as principais conclusões e propostas de trabalho futuro.

## 1.2 Introdução

A estrutura ideal de uma perovskite é representada pela fórmula geral  $\text{ABX}_3$ , e adota uma estrutura cúbica com grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  [2]. Na estrutura ideal, figura 1.1, os catiões A estão coordenados por doze aniões X e os catiões B por seis aniões, isto leva a que o catião A seja considerado normalmente um pouco maior que B [3].

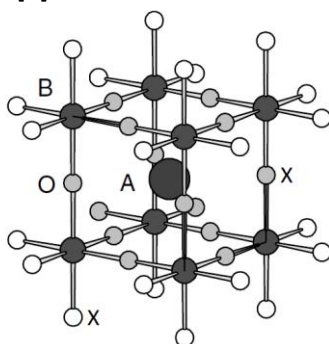


Figura 1.1: Estrutura ideal de uma perovskite. Adaptado de [4].

As representações mais comuns encontradas para a estrutura da perovskite ideal estão associadas à escolha do átomo que ocupa a posição da origem na célula cúbica primitiva, figura 1.2 [2].

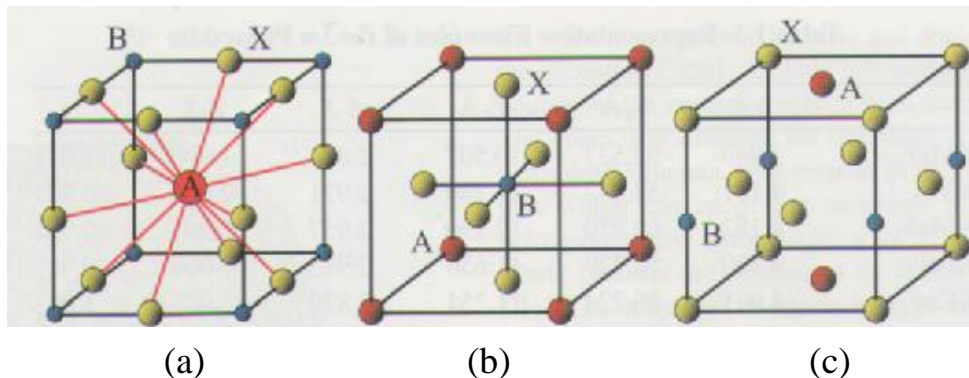


Figura 1.2: Representações da estrutura  $Pm\bar{3}m$  da perovskite  $ABX_3$ . (a) Catião B na origem da célula, (b) catião A na origem e (c) anião X na origem [2].

Neste tipo de estrutura o comprimento da aresta da célula unitária corresponde a  $a$ , o comprimento da ligação B-X corresponde a  $a/2$  e a ligação A-X tem um comprimento de  $a/\sqrt{2}$ .

O arranjo cristalino desta estrutura foi determinado pela primeira vez na perovskite mineral  $CaTiO_3$ , na qual foi observado que os iões de cálcio situavam-se nos vértices do cubo, os iões de titânio no centro do cubo e os iões de oxigénio no centro das faces correspondente à figura 1.2 (b).

Para perceber as alterações da estrutura das perovskites a partir estrutura ideal cúbica, assume-se que os óxidos  $ABO_3$  são inicialmente cristais puramente iónicos em que os átomos são considerados esferas rígidas numa estrutura de empacotamento compacto, assim, no caso da estrutura ideal, é possível relacionar os raios iónicos pela equação 1.2.1 [5].

$$(r_A + r_X) = \sqrt{2}(r_B + r_X), \quad (1.2.1)$$

onde  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_X$  correspondem aos raios iónicos de A, B e X, respetivamente.

Para definir a estabilidade da estrutura de uma perovskite, é determinado um fator de tolerância,  $t$ , dado pela expressão 1.2.2, que varia em geral entre 0,8 e 1 [6]. Para uma estrutura cúbica ideal  $t = 1$ , e satisfaz a equação (1.2.1). Valores inferiores a 0,8 indicam que uma perovskite adota estrutura polimorfa [5].

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.2.2)$$

É importante esclarecer que o fator de tolerância é apenas um guia e não é inequívoco na atribuição do tipo de estrutura e tão pouco no grupo espacial. Outros fatores devem ser tidos em conta tais como, o grau de ionicidade/covalência, as interações metal-metal, efeito de Jahn-Teller e pares de eletrões de valência não envolvidos na ligação [2].

A natureza dos aniões determina quais os cationes que vão integrar a estrutura. Quando as perovskites são baseadas em aniões de oxigénio, a posição A pode ser ocupada por elementos lantanídeos, alcalinos, alcalino-terrosos entre outros; a posição B por metais de transição  $3d$ ,  $4d$  e  $5d$  que ocupam locais octaédricos e X corresponde à posição dos oxigénios [6].

Existem átomos de vários elementos que podem formar uma perovskite, alguns deles acomodam-se preferencialmente na posição A, enquanto que outros ocupam preferencialmente a posição B. Na figura 1.3 estão representados os elementos da tabela periódica que podem estar envolvidos e assinada a posição que estes poderão ocupar na estrutura de uma perovskite [5].

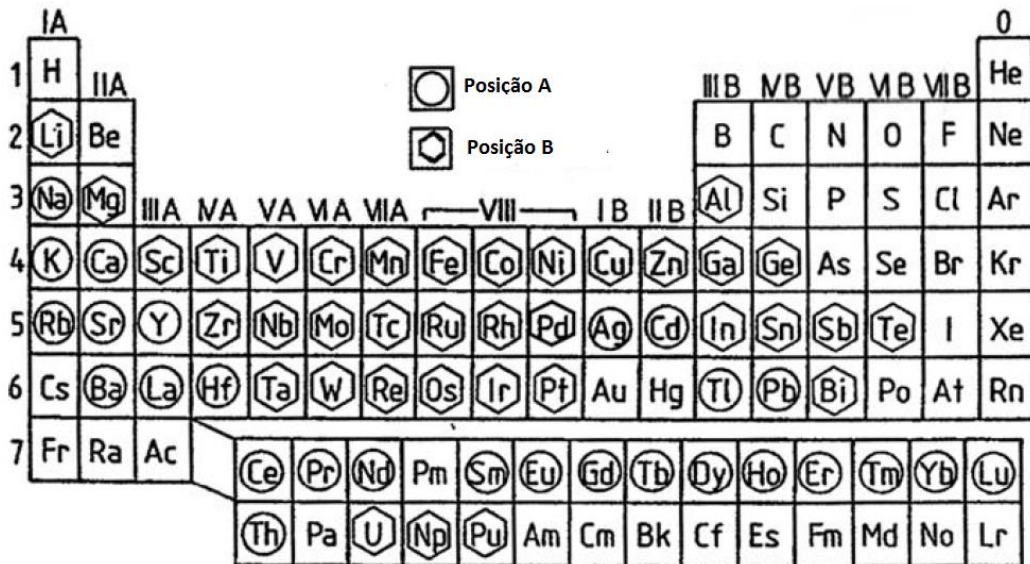


Figura 1.3: Localização na tabela periódica dos elementos químicos e respetivo local que ocupa numa perovskite. Adaptado de [5].

A figura 1.4 mostra sistemas cristalográficos para as combinações  $A^{2+}B^{4+}O_3$  e  $A^{3+}B^{3+}O_3$ , que estão relacionados com o desvio a uma estrutura ideal. Com a diminuição do fator de tolerância, a estrutura da célula unitária vai desviar-se da estrutura cúbica devido às distorções que ocorrem para acomodar os átomos [5].

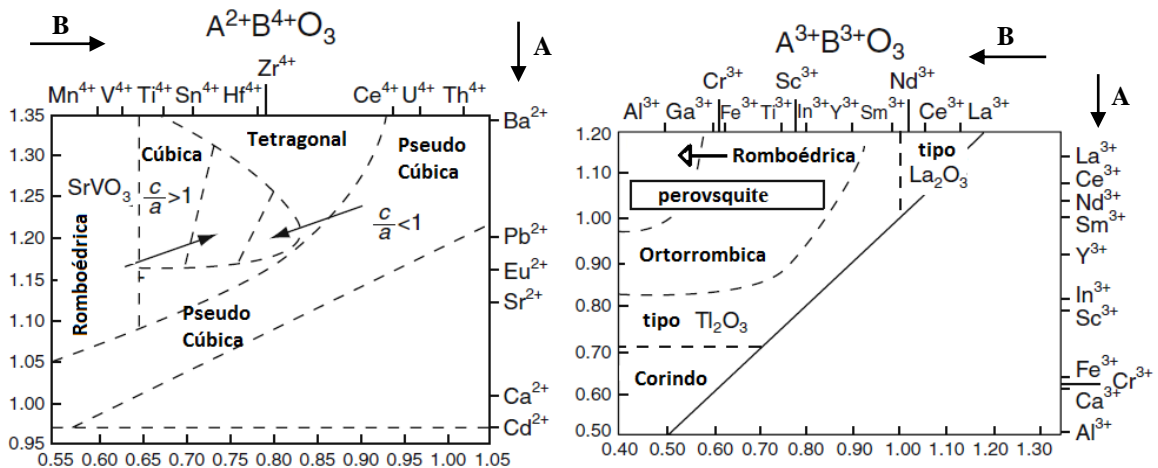


Figura 1.4: Efeito do raio iônico do catião A e B nas distorções das perovskites [5].

Nas perovskites alterações à simetria  $Pm\bar{3}m$  resultam por exemplo devido à desordem de aniões [2] ( $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ ,  $Na_{0,75}La_{0,25}Nb_{0,5}Ti_{0,5}$ ) e perovskites inversas, que apresentam uma disposição do tipo  $BAX_3$  como o  $BaLiF_3$ ,  $BaLiH_3$  e  $EuLiH_3$ .

As antiperovskites são do tipo  $A_3BX$  ou  $XBA_3$  e podem pertencer ao grupo de simetria  $Pm\bar{3}m$  [2]. Estas são caracterizadas pela presença de um catião A de grandes dimensões (K, Rb, Cs, Ca) na posição  $3d$  ou  $3c$  de Whyckoff (posição que indica a localização dos átomos no cristal). O catião B e o anião X ocupam respetivamente a posição  $1a$  e  $1b$ . São exemplos de antiperovskites o  $Na_3OCl$ ,  $K_3OBr$ ,  $Rb_3OAu$ ,  $Ag_3IS$ , e  $Ca_3OGe$  [2].

A estrutura das perovskites depende da temperatura e da pressão. As que pertencem ao grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  a 298 K e à pressão atmosférica denominam-se de fluoretos como é o  $KMgF_3$ ,  $KTaO_3$ ,  $SrLiH_3$ , etc [2]. As alterações na estrutura devem-se à rotação (figura 1.5 (a)) ou inclinação do poliedro octaédrico, estes fenómenos podem acontecer devido a diversos fatores tais como a dissemelhança nas dimensões entre catiões, deslocamento dos catiões B para o centro do octaedro e distorções devido aos efeitos de Jahn-Teller (figura 1.5 (b)).

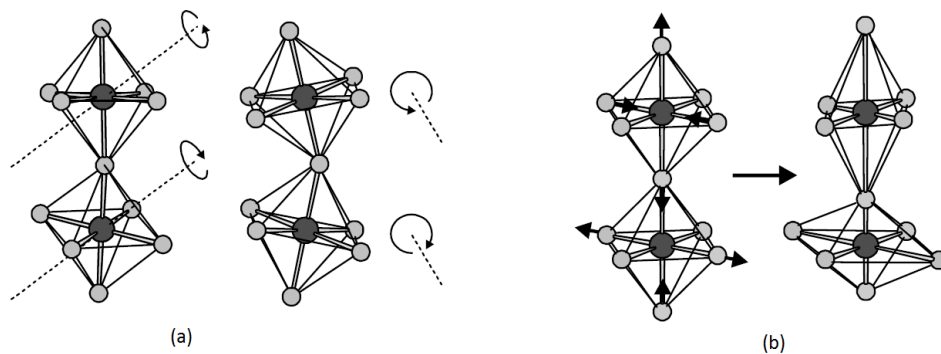


Figura 1.5: Deformações na estrutura das perovskites: (a) alterações na estrutura devido a rotações; (b) devido aos efeitos de Jahn-Teller [4].

Os efeitos de Jahn-Teller ocorrem em moléculas não lineares com estados de energia eletrónicos degenerados a distorção faz baixar a simetria e elimina total ou parcialmente a degenerescência [4]. Todas estas alterações na estrutura induzem mudanças nas respetivas propriedades [2].

A inclinação octaédrica acontece quando as dimensões do catião A são muito inferiores às dos átomos da vizinhança e da qual resultam alterações no comprimento da ligação A-X, na coordenação de A e, em consequência, o abaixamento da simetria do grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  para um grupo espacial afim [2].

As inclinações ocorridas no poliedro  $BX_6$  (coordenação seis), provocam uma distorção no poliedro  $AX_{12}$  (coordenação doze), os aniões afastam-se dos catiões, o que se traduz na diminuição do número de coordenação do catião A [2]. Como mencionado anteriormente, as distorções que ocorrem na célula unitária são de extremo interesse, uma vez que são as responsáveis pelas propriedades físicas das perovskites. As distorções podem ser usadas para determinar uma mudança de fase resultante da variação de parâmetros intensiva ou extensiva, tais como a tensão espontânea, temperatura, pressão e parâmetros da célula unitária [2].

A notação mais utilizada para descrever as inclinações octaédricas foi introduzida por Glazer [7]. Esta notação é descrita em termos das rotações do poliedro  $BX_6$  em torno de três eixos cartesianos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , coincidentes com os três eixos de uma célula cúbica cristalina, figura 1.6 [2][4]. Quando as rotações em torno de  $x$ ,  $y$  e  $z$  não corresponderem a ângulos iguais, a identificação da rotação é dada pelos ângulos  $a$ ,  $b$  e  $c$ , sendo indicado em sobrescrito o sentido da rotação dos octaedros para camadas sucessivas perpendiculares aos eixos de rotação, onde o sinal (+) significa a rotação no mesmo sentido (em fase) e o sinal (-) em sentidos opostos (oposição de fase) [2]. Quando não ocorrerem rotações o expoente é zero [2]. Por exemplo, a simetria cúbica ideal de grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  na notação simbólica é dada por  $a^0a^0a^0$ . No caso de uma rotação  $a^+b^+c^+$ , as rotações em torno de  $x$ ,  $y$  e  $z$  para camadas sucessivas de octaedros  $BX_6$  ocorrem para ângulos diferentes sempre no mesmo sentido [2].

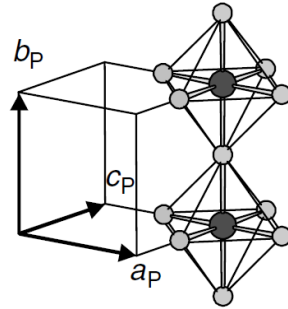


Figura 1.6: Célula cúbica de elevada simetria [4].

As inclinações do sistema em fase ou oposição de fase reduzem a simetria de cúbica ( $Pm\bar{3}m$ ) para as simetrias apresentadas na figura 1.7 [2]. Por exemplo a inclinação  $a^+b^-b^-$  é responsável pela criação da simetria  $Pnma$ , célula ortorrômbica, a inclinação  $a^-a^-a^-$  é responsável pela simetria romboédrica com grupo espacial  $R\bar{3}c$  e a inclinação  $a^-b^-c^-$  origina perovskites triclinicas, figura 1.7 [2].

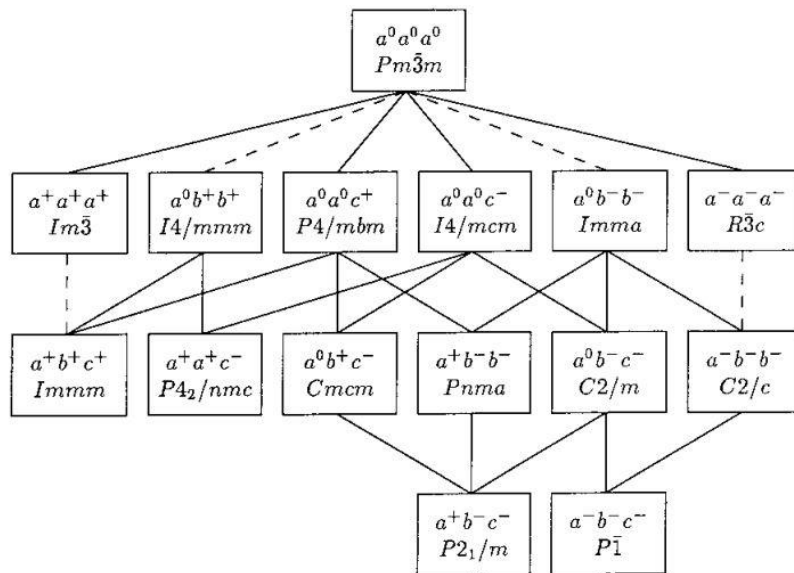


Figura 1.7: Relação do grupo espacial associado a sistemas de inclinações. As linhas a tracejado indicam transições de fase de primeira ordem e as linhas preenchidas correspondem a transições de fase de segunda ordem [8].

Para além das possíveis alterações na estrutura das perovskites mencionadas anteriormente têm-se ainda as que resultam do processo de dopagem. Quando dopadas e posteriormente submetidas a um tratamento térmico, as perovskites sofrem, por exemplo, a mudança na estrutura de ortorrômbica para romboédrica. Isto acontece no caso da dopagem por lantanídeos, aluminatos, ferratos, cromatos e galatos [2].

Para estabelecer os sistemas inclinados, a ocorrência de mudanças de fase e o grupo espacial de uma perovskite pode recorrer-se a métodos como a difração de neutrões e raios-X [2], pode ainda ser necessário recorrer a outras técnicas como a espectroscopia Raman para determinar a fase do material uma vez que com os métodos anteriores nem sempre é possível.

A identificação de transições de fase numa perovskite é fundamental uma vez que ajuda à compreensão das suas propriedades. Não é possível prever a que temperatura ocorrem as transições de fase nem em que intervalos de temperatura a estrutura persiste. [2]. Por exemplo, algumas perovskites apresentam uma estrutura invariável numa gama extensa de temperaturas como é o caso do  $\text{CaTiO}_3$  que é estável na estrutura  $Pnma$  entre a temperatura ambiente e 1373 K e tem estruturas intermédias como a simetria  $I4/mcm$  s entre 1423 e 1523 K [2].

O aumento sucessivo da temperatura nas perovskites faz com que estas adotem simetria cúbica, contudo, em alguns materiais este fenómeno não se verifica uma vez que, quando submetidos a temperaturas elevadas decompõem-se ou fundem [2].

### 1.2.1 Perovskites Ternárias e perovskites Complexas

As perovskites ternárias são do tipo  $A^{1+}B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$  e  $A^{3+}B^{3+}O_3$ , apresentam fases com deficiência de oxigénio e catiões e, além disso, muitas destas fases contêm iões B de um elemento em dois estados de valência [3].

Os óxidos do tipo  $A^{1+}B^{5+}O_3$ , como por exemplo o  $\text{KNbO}_3$  e  $\text{NaNbO}_3$  com estrutura ortorrômbica, apresentam propriedades ferroelétricas. O sistema  $\text{NaNbO}_3$  possui também propriedades antiferromagnéticas à temperatura ambiente e grupo espacial  $Pnma$ , aos 693 K apresenta célula unitária pseudotetragonal, tetragonal aos 833 K e cúbica aos 913 K [3].

Os óxidos do tipo  $A^{2+}B^{4+}O_3$  têm na posição A iões alcalino terrosos, cádmio ou chumbo e na posição B o cério, ferro, praseodímio, plutónio, estanho, tório, háfnio, titânio, urânio, zircónio ou molibdénio [3] Geralmente as perovskites com esta composição apresentam a estrutura ideal.

Por fim, as perovskites do tipo  $A^{3+}B^{3+}O_3$  apresentam maioritariamente uma estrutura ortorrômbica, como é o caso do  $\text{EuAlO}_3$ ,  $\text{LaScO}_3$ ,  $\text{PrGaO}_3$  entre outros [3].

As perovskites complexas, que derivam das perovskites simples, são formadas quando um ou ambos os locais dos catiões A e B são substituídos pela combinação de outros catiões localizados em locais cristalinos específicos [2]. A estrutura das perovskites admite uma tolerância elevada a átomos de elementos que diferem nas dimensões e carga o que origina uma vasta gama de permutações possíveis entre os catiões.



### 1.3 Aplicações

As perovskites têm vindo a ser investigadas devido às inúmeras aplicações que encontram em diferentes áreas, entre as quais a eletrónica, indústria química e nas energias renováveis, dada a diversidade nas propriedades físicas que apresentam, quer seja elétricas (polares e de transporte), magnéticas ou óticas. Na tabela 1.1 estão identificadas diversas perovskites com as respetivas propriedades e algumas aplicações [9].

*Tabela 1.1: Exemplos de perovskites: propriedades e aplicações [9].*

Material	Propriedades	Aplicações
BaCeO <sub>3</sub> SrCeO <sub>3</sub> BaZrO <sub>3</sub>	Condutividade Protónica	Eletrólitos das SOFC Sensores de Hidrogénio Produção/ extração de H <sub>2</sub>
(La,Sr)(Ga,Mg)O <sub>3-δ</sub>	Condutividade iónica	Eletrólitos das SOFC
(La,Sr)(Co,Fe)O <sub>3-δ</sub> La(Sr,Ca)MnO <sub>3-δ</sub> LaCoO <sub>3</sub>	Condutividade mista	Eletrólitos das SOFC
BaTiO <sub>3</sub> Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> Pb(Mg,Nb)O <sub>3</sub>	Ferroelétrico/ Piezoelétrico	Transdutor piezoelétrico Semicondutor sensível à temperatura
LaFeO <sub>3</sub> La(Ce,Co)O <sub>3</sub>	Catalítico	Catalizador
BaTiO <sub>3</sub> BaZrO <sub>3</sub> SrTiO <sub>3</sub>	Elétrico Dielétrico	Condensador de multi-camadas Filmes finos resistivos
GdFeO <sub>3</sub> LaMnO <sub>3</sub>	Magnético	Memórias magnéticas Ferromagnetismo
(Pb,La)(Zr,Ti)O <sub>3</sub>	Transparência Ótica	Modulador eletro-ótico Laser
Ba(Pb,Bi)O <sub>3</sub> BaKBiO <sub>3</sub>	Supercondutividade	Supercondutor

### 1.3.1 Células de combustível (SOFCs – Solid oxide fuel cells)

Uma das maiores aplicações dos sistemas com estrutura de perovskite é em células de combustível (SOFCs) [9]. Estes são dispositivos eletroquímicos de estado sólido cuja função é converter energia química através de um combustível (gás hidrogénio, gás natural, etanol, biodiesel) e um agente oxidante ( $O_2$ ) [9] em energia elétrica e térmica. Estas células são constituídas por camadas de material cerâmico (o eletrólito) cuja atividade iónica é atingida a elevadas temperaturas (1173 – 1273 K), sem que ocorra combustão. As SOFCs apresentam uma maior eficiência que os motores de combustão interna e os geradores [10].

A figura 1.8 mostra uma representação possível para ilustrar o funcionamento de uma célula de combustível simples. Esta é, geralmente, constituída por três camadas: um ânodo poroso e um cátodo, separados por um eletrólito cerâmico denso. Este último deve apresentar elevada condutividade iónica e ser um isolador eletrónico para prevenir curto-circuitos entre o ânodo e o cátodo. Necessita também possuir estabilidade em ambiente redutor e oxidante a elevadas temperaturas durante longos períodos de tempo [11].

As SOFC's possuem um meio oxidante e um meio redutor, que no caso do exemplo apresentado são respetivamente o ânodo e o cátodo. Para explicar o funcionamento destes dispositivos considera-se o hidrogénio como combustível, este está em contacto com o ânodo onde, através de uma reação química de oxidação são libertados  $4e^-$  e  $4H^+$ . Os eletrões são atraídos para o cátodo produzindo energia elétrica. Os  $H^+$  produzidos são transportados através do eletrólito até ao cátodo onde sofrem um processo de redução, os  $4e^-$  em conjunto com os  $4H^+$  transportados e os  $O_2$  existentes no meio originam  $2H_2O$ .

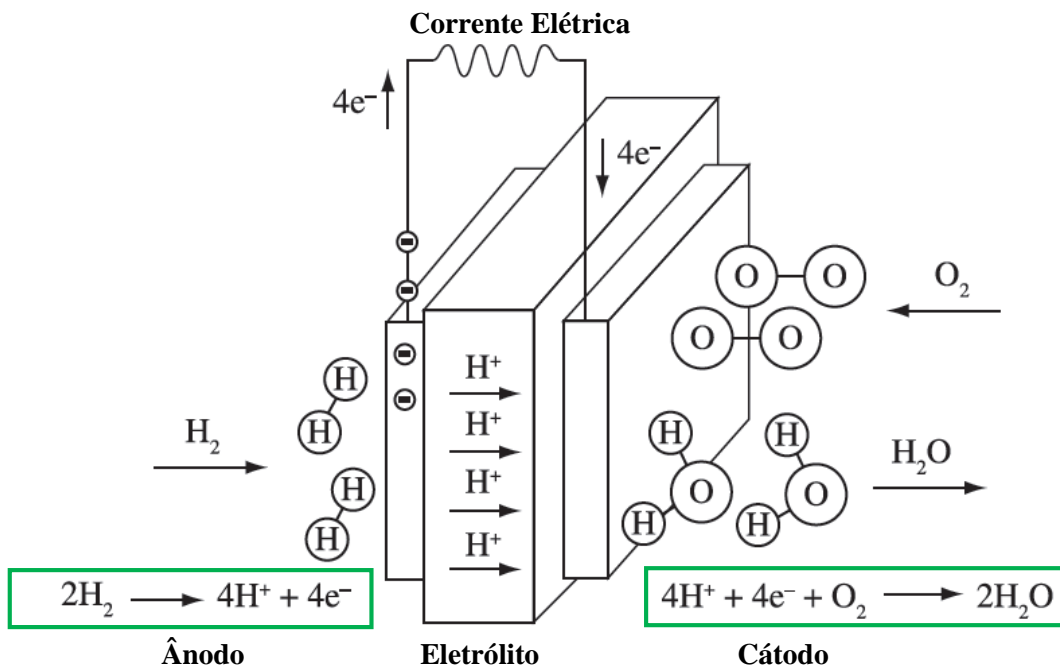


Figura 1.8: Representação de uma célula de combustível cujo eletrólito é condutor protónico: a verde estão assinaladas as duas reações químicas envolvidas no processo de conversão. Adaptado de [9].

Como mencionado anteriormente, estas células operam a temperaturas elevadas (873 - 1272 K) e como tal é necessário ter em consideração o tipo de materiais a utilizar para a sua construção. Os óxidos do tipo perovskites são fortes candidatos devido à sua elevada condução protónica. Este efeito acontece quando o material é dopado com um ião trivalente e este ocupa a posição de um ião tetravalente originando uma lacuna de oxigénio para compensação de carga. A exposição a atmosfera húmida faz com que os grupos OH<sup>-</sup> sejam dissolvidos nas lacunas de oxigénio anteriormente formadas e protões adicionais sejam incorporados na posição dos iões de oxigénio [12]. O transporte de protões ocorre através de “saltos” entre as zonas cristalográfica do material de carga não compensada, devido às dimensões reduzidas dos protões e à forte interação com aniões [9].

Materiais como BaCeO<sub>3</sub>, SrCeO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub> e BaPrO<sub>3</sub> são atualmente estudados para futura aplicação [13] em células de combustível que operam a temperaturas intermédias, IT-SOFCs, (773- 873 K), células de eletrólise, sensores, bombeadores de hidrogénio [14], etc.

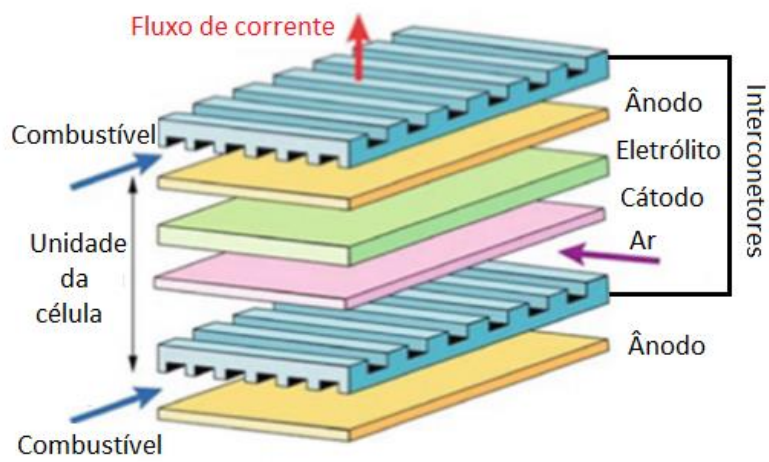
O potencial de aplicação tecnológico das SOFCs é diverso, por exemplo podem ser usadas na geração de energia térmica e elétrica para uso doméstico e industrial, bem como em sistemas de unidades auxiliares de energia elétrica para veículos [15]. A empresa Siemens, desde 1970 desenvolve células de combustível para produção de energia [16]. Verificou-se também que a incorporação de perovskites em células solares permite obter uma maior eficiência de conversão de energia [17]. As células solares baseadas nestes materiais já são comercializadas por exemplo pela empresa Saule Technologies [18]. Atualmente podem ser encontrados no mercado vários sensores construídos à base de perovskites tais como sensores de gases, nomeadamente de oxigénio [19] e sensores de humidade [20].

Durante os últimos anos estes materiais têm sido intensivamente estudados com o objetivo de criar SOFCs capazes de operar a uma temperatura intermédia como mencionado anteriormente [15] [21]. O facto da temperatura de operação ser reduzida faz com que as células sejam mais vantajosas, pois passa a ser possível utilizar materiais mais baratos para os interconectores, assiste-se à diminuição das tensões térmicas durante os ciclos de operação, previne-se as reações nas interfaces entre as os componentes das células, aumentam possibilidades de *design* da estrutura e reforça-se a durabilidade do combustível. Salienta-se ainda que o desempenho das IT-SOFCs depende fortemente da resistência ohmica das camadas dos eletrólitos e da resistência à polarização dos eletrodos [22].

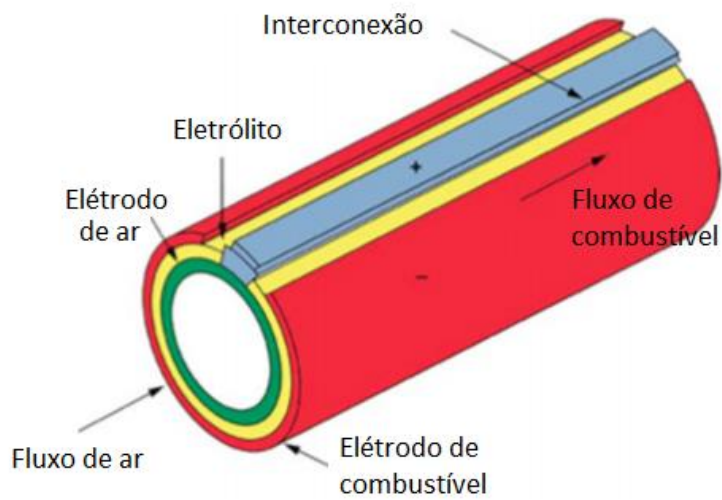
Estes dispositivos podem ser construídos de forma planar (figura 1.9 (a)) ou tubular (figura 1.9 (b)). A fabricação das SOFCs planares é mais barata pois utiliza técnicas de produção mais simples [23] e são capazes de produzir densidades elevadas de energia elétrica pois a dissipação é reduzida devido ao percurso do transporte de carga entre o ânodo e o cátodo ser curto [24].

O *design* das células planares apresenta algumas desvantagens como a baixa estabilidade térmica e a necessidade de utilização de uma temperatura elevada para a vedação do gás dado as células terem áreas elevadas [24].

As SOFCs tubulares estão relativamente bem estabelecidas em termos de *design* e tecnologia de fabricação [25], oferecem um melhor desempenho nos ciclos térmicos e capacidade de impermeabilização do gás em torno da secção do tubo [26]. As desvantagens são a dificuldade de realizar um *design* axial e radial das malhas pois a existência de longos caminhos de corrente frequentemente aumentam a dissipação por efeito Joule diminuindo a densidade de energia em relação às SOFCs planares [24].



(a) SOFC planar



(b) SOFC tubular

Figura 1.9: Diferentes tipos de SOFCs. Adaptado de (a) - [27] e (b) - [28]

# Capítulo 2

---

## 2.1 Estado de Arte

A perovskite  $\text{CaTiO}_3$  foi descoberta em 1839 por Gustav Rose nas montanhas Ural na Rússia e o seu nome foi concedido em honra do mineralogista russo L.A. Perovski [29]. Desde então, materiais deste tipo são muito investigados devido às excelentes propriedades óticas, magnéticas e elétricas que podem apresentar [29]. As características mencionadas anteriormente estão associadas ao tipo de iões presentes e ao tipo de simetria de cada perovskite pelo que se torna importante o seu estudo e compreensão em função de parâmetros como a temperatura [2], a pressão [2] e a dopagem [30].

Neste trabalho pretendeu-se estudar as alterações estruturais provocadas pela substituição do  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$  pelo  $\text{Pr}^{3+}$ , respetivamente, na posição A ou B. Para entender estas alterações tornou-se fundamental analisar os trabalhos de investigação até agora publicados que incidiram sobre materiais semelhantes dos quais se apresenta seguidamente uma síntese.

Nos estudos levados a cabo por P. G. Radaelli *et al.* em 1996 [31] em materiais do tipo  $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$ , ( $A = \text{La, Pr, Y}$  e  $A' = \text{Ca, Sr, Ba}$ ),  $x = 0,3$ , demonstrou-se, através de difração de neutrões, a existência de alterações na simetria em função do raio da posição A,  $\langle r_A \rangle$ , e da temperatura (0-400 K). Para baixos valores de  $\langle r_A \rangle$  ( $\sim 1,12 \text{ \AA}$ ) a estrutura revelou-se ortorrômbica ( $Pnma$ ) e estável, à medida que o raio iónico aumentava a estrutura alterou-se para romboédrica ( $R\bar{3}c$ ) aos 293 K e  $\langle r_A \rangle \sim 1,23 \text{ \AA}$  [31]. Para baixas temperaturas (1,6 K) as composições de maior  $\langle r_A \rangle$  apresentaram estrutura ortorrômbica ( $Imma$ ) [31]. Estas alterações de fase são responsáveis pelo ferromagnetismo (elevados valores de  $\langle r_A \rangle$ ) e antiferromagnetismo (baixos valores de  $\langle r_A \rangle$ ) presentes nestes materiais [31]. Estes resultados mostraram que o raio iónico do elemento dopante é um parâmetro importante aquando da escolha das propriedades que se pretendem obter na perovskite, porque induz distorções ou altera a estrutura eletrónica.

A condução protónica foi identificada pela primeira vez nas perovskites do tipo  $\text{ABO}_3$  por Iwahara *et al.* em 1981 [32]. Ao inserir novos catiões de diferentes dimensões na posição A ou B, altera-se a estrutura e consequentemente modificam-se as propriedades de transporte nomeadamente a condutividade protónica [33]. Tal acontece devido à desordem introduzida pela incompatibilidade das dimensões iónicas, para a mesma posição cristalográfica.

O óxido de Bário é um forte candidato a ser dopado com iões lantanídeos como por exemplo o zircónio (Zr), praseodímio (Pr), térbio (Tb), gadolínio (Gd) e cério (Ce) devido às propriedades de condução iónica [12]. Para esta dissertação têm particular interesse, os materiais resultantes da dopagem com Pr e Zr.

O  $\text{BaPrO}_3$  possui uma matriz que permite acomodar na sua estrutura iões lantanídeos no estado de carga  $3+$  e  $4+$  conferindo-lhe diferentes propriedades [30]. Na estrutura os átomos de praseodímio localizam-se no ponto central de distorção rodeado por seis átomos vizinhos de oxigénio, ou seja, no centro do octaedro  $\text{PrO}_6$ . figura 2.1. Este adota a simetria ortorrômbica com o grupo espacial  $Pbmn$  à temperatura ambiente apresentando inclinações de Glazer  $aac^+$  [7][29][30]. Quando aumentada a temperatura, o  $\text{BaPrO}_3$  ( $\text{Pr}^{4+}$ ) altera o seu grupo pontual de  $Pbmn$  (0 – 473 K)  $\rightarrow$   $Ibmm$  (473 – 623 K)  $\rightarrow$   $R\bar{3}c$  (623 – 1123 K)  $\rightarrow$   $Pm\bar{3}m$  (1123 K – 1173 K) [34].

O BaPrO<sub>3</sub> é um bom modelo para estudar os estados eletrônicos dos íons lantanídeos tetravalentes [35] e exibe propriedades de condução protônica e eletrônica [36]. A elevada condutividade protônica nestes materiais é interpretada como resultado da elevada polarização dos íons de oxigênio, hospedeiros da sub-rede, e ainda a uma possível diminuição da resistência ao transporte protônico nas fronteiras de grão cerâmicas com o aumento da condutividade eletrônica [37].

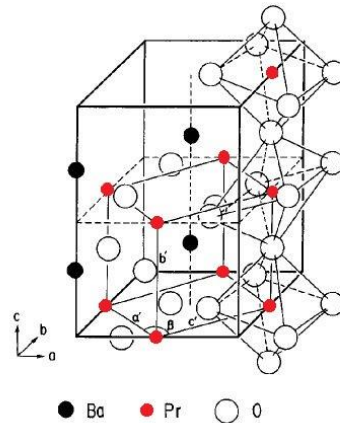


Figura 2.1: Estrutura do BaPrO<sub>3</sub>. Adaptado de [29].

O BaZrO<sub>3</sub> é um outro material cerâmico de interesse pois além da condutividade protônica possui elevada estabilidade química e mecânica em diferentes atmosferas [38]. Apesar das vantagens de estabilidade que o BaZrO<sub>3</sub> exibe, os estudos publicados têm mostrado haver dificuldades na reprodutibilidade das propriedades. Entre estas dificuldades destacam-se a taxa de crescimento reduzida da fronteira de grão e a diminuição da condutividade elétrica devido à fronteira do grão [39]. Vários autores discordam quanto à estrutura e grupo espacial do BaZrO<sub>3</sub> à temperatura ambiente, uma vez que estudos realizados com difração de raios-X indicam uma estrutura cúbica ( $Pm\bar{3}m$ ) enquanto os resultados de espectroscopia Raman sugerem uma simetria mais baixa [40]. Isto mostra que a escala de análise das técnicas anteriores podem levar a diferentes indexações da estrutura.

Tendo em conta as propriedades do BaPrO<sub>3</sub> e BaZrO<sub>3</sub>, o esforço de melhorar a condutividade protônica e estabilidade em diferentes atmosferas e ainda a possibilidade de funcionamento a baixas temperaturas ( $T < 1073$  K) [13] têm guiado a investigação nestes materiais, nomeadamente em sistemas na forma Ba(Pr,R)O<sub>3-δ</sub> com R correspondente por exemplo ao Gd e Zr [41] e Ba(Zr,M)O<sub>3</sub> com M sendo Ga, In, Nd, Y e Dy por exemplo [42].

Em 1993 H. Iwahara *et al.* [42], estudaram a condutividade protônica do BaZr<sub>0,95</sub>M<sub>0,05</sub>O<sub>3-δ</sub>, (M = Ga, In, Y, Nd, Dy) em atmosfera de hidrogênio e determinaram que os novos compostos apresentavam maior condutividade do que o BaZrO<sub>3</sub>. Os dopantes Y e Dy conferiram um valor maior de condutividade (próximo de  $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> para 1273 K e próximo de  $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> para 873 K) [42]. Neste estudo não foi estabelecida a simetria de cada composição de modo a associá-la com a condutividade protônica medida por estes autores.

Em 1995, Robert C. T. Slade *et al.* [43], realizaram medidas em amostras de BaM<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,9</sub>O<sub>3-δ</sub>, (M = Yb, Y) para determinar a condutividade protônica em atmosfera húmida de nitrogénio (10 %). Verificaram que ambas as amostras exibiam condução protônica em atmosfera húmida de nitrogénio para temperaturas entre os 773 e os 1273 K, sendo maior para BaZrO<sub>3</sub>:Yb ( $2 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>) [43]. Estes

resultados foram comparados, para os mesmos materiais, com os obtidos por H. Iwahara *et al.* [42] tendo-se concluído que a condutividade protónica é maior em atmosferas de hidrogénio do que as de nitrogénio.

O estudo de novas perovskites prosseguiu por Takehisa Fukui *et al.* em 1998 [13], estes doparam o BaPrO<sub>3</sub> com Gd, (Ba(Pr<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)O<sub>3- $\alpha$</sub> ), para aumentar a estabilidade em atmosferas húmidas (hidrogénio e ar). Os autores verificaram a existência de condução mista (protões, iões e buracos) em condições redutoras associada ao Pr. Determinaram que a estrutura do material é responsável pela condutividade em condições redutoras e que esta se aproxima da estrutura ideal (ortorrômbica →cúbica) com o aumento da temperatura de sinterização. A estabilidade em atmosfera redutora é conseguida para concentrações de Gd superiores a  $x = 0,3$  (0,06 S cm<sup>-1</sup> aos 773 K) [13]. Estudos realizados por Magrassó *et al.* [44] em 2004 comprovaram a estrutura ortorrômbica do Ba(Pr<sub>0,7</sub>Gd<sub>0,3</sub>)O<sub>3- $\delta$</sub>  estando de acordo com os obtidos por Takehisa Fukui *et al.* [13] e também que este material tem potencial para integrar o eletrólitos para IT-SOFCs [44].

Magrassó *et al.* [45], para completar o estudo anterior, submeteu o Ba(Pr<sub>0,7</sub>Gd<sub>0,3</sub>)O<sub>3- $\delta$</sub>  a uma maior diversidade de atmosferas, determinando que o sistema é altamente reativo em atmosferas húmidas, de oxigénio e dióxido de carbono, apresentando condutividade protónica em atmosfera de oxigénio (1 x 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> aos 573 K) [45].

Os materiais BaZrO<sub>3</sub> dopados com Y são candidatos com maior influência para eletrólitos. A sua incorporação na posição B provoca o aumento da condutividade protónica, mantendo-se o material estável em diferentes atmosferas. É de salientar que o BaZr<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> exige temperaturas de sinterização elevadas, aproximadamente 1973 K [46]. Além disso é difícil densificar as amostras e obter-se baixa resistência na fronteira do grão [47].

Em outro estudo, onde a Y foi usada como dopante [48], foi determinada a simetria das amostras tendo-se simetria cúbica ( $Pm\bar{3}m$ ) para as composições com 2 %, 5 %, 20 % de Y e simetria tetragonal (P4mm) para 10% , 15 % de Y.

Em 2000, Koji Katahira *et al.* [49] propõem a inserção do cério a coexistir com o Y para solucionar os problemas anteriormente mencionados. Realizaram estudos na perovskite BaCe<sub>0,9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  e verificaram que para  $0 \leq x \leq 0,2$  a estrutura é ortorrômbica e para  $0,3 \leq x \leq 0,9$  é cúbica. O aumento da percentagem de zircónio na amostra induz um decréscimo dos parâmetros de rede, devido à substituição do Zr<sup>4+</sup> pelo Ce<sup>4+</sup>. Os óxidos estudados revelaram condução protónica pura em atmosfera de hidrogénio a elevadas temperaturas e condutividade mista em condições de pressão parcial de oxigénio elevada [49]. Os autores concluíram também que uma maior percentagem de Zr conduz a maior estabilidade da amostra em atmosfera de CO<sub>2</sub> no entanto a condução protónica é menor [49].

Posteriormente, Noboru *et al.* [50] ao analisar o BaZr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> constataram que adotava uma estrutura estável e ortorrômbica em atmosfera húmida durante 3000 horas. Por esta razão foi escolhido como material de base para ser dopado com In e Gd substituindo o Y. A difração de raios-X mostrou que ao aumentar a fração molar de Zr (BaZr<sub>0,6</sub>Ce<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> e BaZr<sub>0,6</sub>Ce<sub>0,2</sub>In<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>) a dopagem com Gd ou In (20 %) o material apresentava estrutura tetragonal [50]. Este novo sistema manteve-se estável em água a ferver (200 h) e em vapor de água (4000 h) tendo sido medida uma condutividade protónica de 6,1 x 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> ( BaZr<sub>0,6</sub>Ce<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>) e 5 x 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> (BaZr<sub>0,6</sub>Ce<sub>0,2</sub>In<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>) [50]. Em 2004 T. Shimada *et al.* [51] verificaram que o BaZr<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,4</sub>In<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> apresentava estrutura cúbica e condutividade protónica em atmosfera de hidrogénio e condutividade mista em atmosfera de pressão parcial de oxigénio [51].

Estes resultados mostram como diferentes concentrações de dopante alteram a estrutura cristalina do material ( $\text{BaZr}_{0,6}\text{Ce}_{0,2}\text{In}_{0,2}\text{O}_3$  - tetragonal e  $\text{BaZr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{In}_{0,2}\text{O}_3$  – cúbico).

Para solucionar os problemas da resistência na fronteira de grão do zirconato de bário, Cristian D. Savaniu *et al.* [52] propuseram o revestimento dos grãos da composição  $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  com um filme de  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  equivalente a uma estrutura *core-shell*. Por difração de raios-X determinou-se uma estrutura cúbica para o composto base, no entanto, quando integrado na estrutura *core-shell* surgem outras fases, uma das quais com estrutura cúbica [52]. Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância, em atmosfera húmida de 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , revelaram que nesta nova estrutura tinha sido conseguida uma diminuição da resistência na fronteira de grão tal como era pretendido. Verificaram ainda que a integração destes dois sistemas numa estrutura *core-shell* conduzia a um aumento da condutividade protónica [52].

Uma vez comprovada a existência de elevada condução protónica nos zirconatos dopados com cério, Emiliana Fabbri *et al.* [53] decidiram testar o  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0; 0,3; 0,5$  e  $0,8$ ) como possível candidato a células de combustível que operam a mais baixa temperatura. As concentrações escolhidas seguem o pressuposto de maior condutividade e estabilidade proveniente dos elementos envolvidos. A técnica de difração de raios-X permitiu obter a simetria das amostras, para  $x = 0,8$  cúbica, ortorrômbica para  $x = 0,3$  e  $0,5$  e monoclinica para  $x = 0$ . Uma maior concentração de Zr é responsável pelo aumento da estabilidade em atmosfera de  $\text{CO}_2$  e diminuição do parâmetro de rede [53]. Foram realizados testes dos compostos como possíveis eletrólitos, utilizando elétrodos de platina, atmosfera de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  a 973 K. A célula de  $\text{BaCe}_{0,3}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  tem uma potência de saída duas vezes superior à do zirconato de bário dopado com Y sem contudo ocorrerem alterações na estabilidade. Além disso assistiu-se a um aumento da condutividade protónica e reduziu-se a polarização dos elétrodos.

Em 2007, A. K. Azad *et al.* [54] propuseram um novo zirconato e um novo cerato como condutor protónico substituindo o Y pelo Sc [ $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ]. Neste estudo foram testadas duas composições para o Sc ( $x = 0,1$  e  $0,2$ ). Através do refinamento de Rietveld determinou-se a simetria cúbica com grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ . Verificou-se que o aumento da concentração de Sc provoca uma diminuição do parâmetro de rede devido à diminuição do raio do catião B. Conseguiu-se a estabilidade em atmosfera de  $\text{CO}_2$  e diminuir a resistência na fronteira de grão [54]. Todas as amostras apresentaram condutividade protónica desde  $0,8 \times 10^4$  até  $2,2 \text{ mS cm}^{-1}$  em todas as atmosferas testadas, (ar, atmosfera húmida com 5% de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  e atmosfera seca com 5% de  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ). No caso do  $\text{BaCe}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  a condutividade protónica foi mais elevada em atmosfera de Ar e no  $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Sc}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  conseguiu-se maior condutividade protónica em atmosfera húmida de 5% de  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . A condutividade total aumenta de  $2,58 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  para  $1,06 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  quando varia de  $x = 0,1$  para  $0,2$  (873 K) [54].

Partindo dos sistemas de base  $\text{BaPrO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$  Magrasó *et al.* em 2009 [55] analisaram o aumento da estabilidade química do  $\text{BaPrO}_3$  em atmosfera de  $\text{CO}_2$  pela incorporação de Gd, estudaram ainda a pureza da fase e a microestrutura dos novos materiais. Para este trabalho produziram  $\text{BaZr}_x\text{Pr}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  com diversas concentrações de zircónio, com  $x$  a variar entre 0 – 0,7. Verificaram que para maiores concentrações de Zr a estrutura é cúbica, enquanto que para maiores concentrações de Pr a fase é ortorrômbica. Concluíram ainda que quanto maior a concentração de Zr maior era a estabilidade alcançada. Para temperaturas elevadas de sinterização ocorre segregação de Gd [55]. Mais tarde este grupo de investigação realizou estudos para determinar a influência do Pr na formação de defeitos, nas propriedades de transporte e na resistência da fronteira de grão quando integrado no



zirconato de bário utilizando para tal o  $\text{BaZr}_{0,6}\text{Pr}_{0,3}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  [56]. A incorporação do Pr permitiu obter amostras mais densas em comparação com os zirconatos na ausência deste dopante. Foram realizadas medidas de condutividade em atmosfera parcial de oxigênio elevada e verificou-se existir condução mista (eletrões e prótons), com condução eletrônica do tipo p  $\sim 0,004 \text{ S cm}^{-1}$  (773 K) e  $\sim 0,005 \text{ S cm}^{-1}$  (1173 K) enquanto que a condução protônica foi de  $\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  (773 K) e  $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  (1173 K). Este material comporta-se como um condutor protônico puro a baixas temperaturas e em condições húmidas [56]. Os autores concluíram ainda que a condutividade específica na fronteira de grão não é influenciada pelo dopante mas apresenta no geral uma resistência mais baixa [56].

Em 2010, I. Antunes *et al.* [1] efetuaram um estudo com o objetivo de explorar a estabilidade de materiais do tipo  $\text{Ba}(\text{Pr,R})\text{O}_{3-\delta}$  e verificar a sua potencial aplicação em dispositivos eletroquímicos. Foram analisados o  $\text{Ba}(\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  e o  $\text{Ba}(\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  para  $x$  entre 0 e 1. A aplicação do refinamento de Rietveld aos dados experimentais obtidos por difração de raios-X, mostrou que o  $\text{Ba}(\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , apresenta alterações de simetria começando por ser ortorrômbica ( $Pbnm$ ) em  $x = 0$  passando a tetragonal ( $I4/mcm$ ) em  $x = 0,2$  e romboédrica ( $R\bar{3}c$ ) em  $x = 0,04$  e  $x = 0,06$  e finalmente cúbica em  $x = 0,8$  e  $x = 1$ . O mesmo se observa para a família do  $\text{Ba}(\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Este estudo revelou que nos materiais  $\text{Ba}(\text{Pr}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0,9}\text{Y}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  o volume da célula unitária e a distorção da rede dependem fortemente da composição [1]. Foi ainda estudada a estabilidade das amostras em diferentes atmosferas; em atmosfera de  $\text{CO}_2$  ocorria degradação, em atmosfera de  $\text{H}_2$  seca e húmida surgiam fases secundárias e alteração da simetria [1]. Os dados de raios-X não apresentam resolução suficiente para determinar a simetria e grupo espacial das composições intermédias.

Seguidamente, Emiliana Fabbri *et al.* [57] realizaram medidas de estabilidade no  $\text{BaZr}_{0,7}\text{Pr}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  cujas amostras densas foram sinterizadas durante 8 horas a 1773 K. Pela difração de raios-X determinou-se uma estrutura cúbica para esta composição. Em relação ao zirconato de bário dopado apenas com Y,  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , esta composição apresenta maior densidade e é conseguido um maior tamanho de grão, o que levou à redução da resistência da fronteira de grão. Foi alcançada uma condutividade protônica elevada ( $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) relativamente a outros sistemas e a uma temperatura baixa (873 K).

Ainda em 2010, Yoshihiro Yamazaki *et al.* [39] analisaram de que forma os cátions numa estrutura não estequiométrica influenciavam o comportamento da fase e a condutividade protônica. O material em estudo foi o zirconato de bário não estequiométrico (deficiente em bário) dopado com Y ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) com a possibilidade de aplicação em eletrólitos de células de combustível e outras aplicações eletroquímicas [39]. A difração de raios-X mostrou que a fase da perovskite permanece constante até uma concentração de  $x = 0,06$  deficitária em bário e acomoda o Ítrio na posição A. Composições entre 0,08 e 0,2 surge uma nova fase com grupo espacial  $Ia\bar{3}$  e para a composições entre 0,3 e 0,4 surge a fase  $Fm\bar{3}m$ . À medida que a concentração de dopante aumenta verifica-se diminuição da constante de rede, diminuição da condutividade protônica (medida em condições de atmosfera húmida) e diminuição do tamanho de grão nas amostras sinterizadas [39].

Em 2013, Donglin Han *et al.*, analisaram a estrutura e ocupação do Ítrio na rede cristalina do  $\text{BaZrO}_3$  para futura aplicação como eletrólito em células cerâmicas de combustível. O  $\text{Y}^{3+}$  tem preferência pela posição B substituindo o  $\text{Zr}^{4+}$  [58] mas é possível que este ocupe também a posição A devido ao raio catiónico intermédio entre o  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  [59][60]. Dependendo do local de ocupação vão ocorrer diferentes reações em defeitos químicos e as lacunas são capturadas ou geradas [58]. Através do método de Rietveld os autores determinaram que na amostra  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , o Y ocupa a posição B

enquanto na amostra  $\text{Ba}_{0,9}\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  são observadas duas fases: uma pobre em Y (ocupação B) e rica em Y (ocupação A e B). Os autores concluíram que promovendo a deficiência de bário a ocupação do Y é preferencialmente na posição A [58].

Em resumo, na maioria dos trabalhos publicados não é discutida em profundidade a relação entre a estrutura e o valor da condutividade protónica registada nos sistemas analisados, ainda que se reconheça que a simetria dos sistemas influencia a condutividade protónica. Tem-se ainda que a estrutura cristalina é estabelecida utilizando a difração de raios-X e refinamento de Ritveld. Estas técnicas, no entanto, não apresentam sensibilidade suficiente para pequenas concentrações de dopante. A espectroscopia Raman apresenta-se com muito maior sensibilidade para identificar eventuais alterações locais à simetria destas amostras cerâmicas. Tal identificação pode vir a explicar uma correlação entre a simetria média, obtida por raio-X e refinamento de Ritveld, e a condutividade protónica. Os estudos sistemáticos por espectroscopia Raman nos sistemas  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{3-\delta}$ , para diferentes composições, são ainda escassos pelo que o trabalho de análise e discussão dos resultados experimentais apresentados nesta dissertação tiveram por base os estudos em sistemas de materiais com estruturas cristalinas próximas.

Um dos aspetos explorados para promover a condutividade protónica é induzir a ocupação preferencial do dopante em posição A da rede. A ocupação do dopante na rede cristalina é estudada por alguns autores recorrendo à sinterização de materiais com deficiência de bário. Dependendo do dopante tais alterações fazem com que a ocupação do dopante seja em posição A e/ou em posição B, o que se deve à dimensão dos átomos dos elementos dopantes em relação à dos da rede cristalina. Se o raio iónico do ião introduzido for de grandes dimensões este preferencialmente ocupará a posição que apresente maior raio iónico, que neste caso diz respeito ao bário, em geral forma-se várias fases na mesma amostra e o tipo de condutividade altera-se.

Dos compostos mencionados no estado de arte, considerando a condução protónica registada em diferentes temperaturas e a sua estabilidade em diferentes atmosferas, constata-se que o melhor sistema para as IT-SOFCs é o  $\text{BaZr}_{0,7}\text{Pr}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  [61]. Este foi o que apresentou, em relação às outras perovskites, uma condução protónica de  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  para a temperatura mais baixa (873 K). Os valores de condutividade foram obtidos para atmosfera seca de ar e atmosfera húmida de hidrogénio. Salienta-se também que o material apresenta estabilidade química quando exposto às atmosferas mencionadas e ainda a atmosfera de dióxido de carbono e atmosfera de vapor de água.

# Capítulo 3

## Espetroscopia Raman em Cristais

Em 1928, Sir Chandrasekhra Raman realizou uma experiência recorrendo à luz visível e a um telescópio como coletor, tendo obtido um espectro de dispersão resultante da interação dos fótons com as moléculas constituintes da amostra utilizada [64] [65]. Esta descoberta fez com que em 1930 Raman ganhasse o prémio nobel da Física [61]. Desde então a espectroscopia Raman tem-se mostrado uma das técnicas mais versáteis para a caracterização ótica e estrutural de materiais, dado não exigir uma preparação especial da amostra e manter em geral a sua integridade. Encontra diversas aplicações na área da física, química, biologia, medicina, entre outras. [63].

### 3.1 Vibrações de rede: os fonões (aproximação harmónica)

Um fonão corresponde a um quanta de vibração da rede cristalina. Quando um quanta de vibração é excitado, ele propaga-se no potencial infinito da rede cristalina, sendo  $\vec{q}$  o momento associado ao fonão. Numa rede cristalina tridimensional, vamos ter por cada vetor de onda,  $\vec{q}$ , três estados de polarização possíveis, um modo longitudinal e dois modos transversais [64].

A dispersão de fonões em cristais depende da simetria dos cristais e do número de átomos por célula primitiva.

Considere-se um cristal com simetria cúbica, cuja célula unitária contém dois átomos com diferentes massas,  $M_1$  e  $M_2$ , separados por uma distância  $a$  e dispostos em planos intercalados entre si. A propagação de ondas vai ocorrer numa dada direção cristalina contendo iões do mesmo tipo. Recorrendo às equações do movimento para uma propagação longitudinal e tendo em conta que os átomos interagem apenas com os primeiros vizinhos e resultam as expressões 3.1.1 e 3.1.2, considerando-se a primeira zona de Brillouin ( $\vec{q}a \ll 1$ ) [64].

$$\omega^2 \cong 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad \text{Ramo Ótico} \quad (3.1.1)$$

$$\omega^2 \cong \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} \|\vec{q}\|^2 a^2 \quad \text{Ramo Acústico} \quad (3.1.2)$$

Onde C corresponde a uma força constante entre planos adjacentes.

No caso de  $\|\vec{q}_{max}\| = \pm \frac{\pi}{a}$  vem a expressão 3.1.3 e 3.1.4.

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_1} \quad (3.1.3)$$

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_2} \quad (3.1.4)$$

Ainda para o caso de uma célula unitária com dois átomos diferentes, os deslocamentos das partículas nos ramos óticos e acústicos estão representados na figura 3.1 (a). Para o caso dos modos óticos, os átomos vibram em oposição de fase mas o centro de massa é fixo. Existem modos acústicos transversais (TA) e longitudinais (LA) e ainda modos óticos transversais (TO) e longitudinais (LO) [64]. O ramo acústico origina vibrações menos energéticas enquanto o ramo ótico apresenta vibrações de elevada energia pelo que a ativação dos fonões óticos requer energias elevadas.

Observando com pormenor a figura 3.1 (b) pode concluir-se que no centro de zona de Brillouin ( $\vec{q} \sim 0$ ) espera-se apenas a ativação dos ramos óticos, caso isto não aconteça então estamos na presença de desordens no cristal.

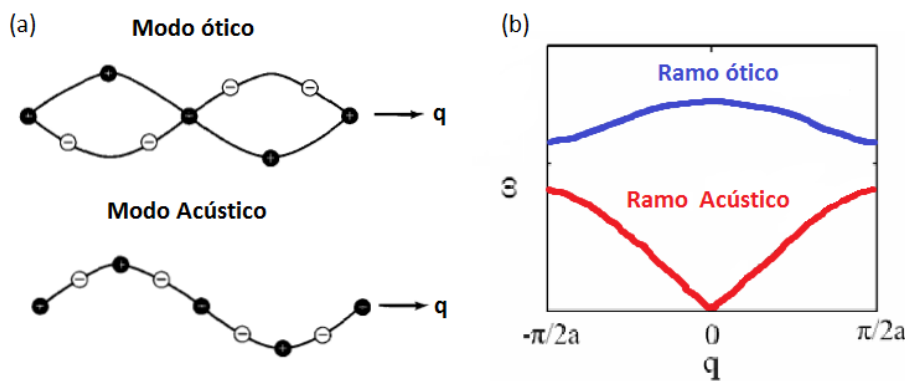


Figura 3.1 (a) Deslocamento das partículas nos ramos TA e TO numa rede linear diatómica ambos para o mesmo comprimento de onda; (b) Ramo ótico e acústico para a primeira zona de Brillouin de uma molécula diatómica. Adaptado de [64].

Generalizando, para uma célula primitiva que contem  $p$  átomos então, existem  $3p$  ramos de dispersão, três acústicos e  $3p - 3$  óticos. O número de ramos é determinado pelo número de graus de liberdade dos átomos. Cada átomo possui três graus de liberdade, um por cada direção  $x, y, z$  o que faz um total de  $3Np$  graus de liberdade do cristal. Se no cristal existirem  $N$  células primitivas, existem  $Np$  átomos. O número de valores de  $\vec{q}$  permitido num único ramo é  $N$  para uma zona de Brillouin. [64].

### 3.1.1 Efeito da temperatura nas vibrações de um cristal: Anarmocidade

Em cristais, é importante estudar as interações de anarmocidade uma vez que esta é responsável por vários efeitos no cristal seguidamente explicados.

#### *Expansão térmica linear*

Para explicar este efeito considera-se um oscilador clássico que sofre os efeitos da anarmocidade. A energia potencial dos átomos com um deslocamento  $x$  da sua posição de equilíbrio, a uma dada temperatura  $T$ , pode ser representada como em (3.1.5) [64].

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4 \quad (3.1.5)$$

Com constantes  $c$ ,  $g$  e  $f$  positivas. O termo cúbico representa a simetria da repulsão mútua dos átomos, e o termo de quarta potência o amortecimento das vibrações de amplitude elevada. Apesar de o mínimo absoluto não ser 0, para pequenas oscilações a expressão adequa-se à representação de um potencial interatômico. O deslocamento médio é calculado através da função de distribuição de Boltzmann e obtém-se a expressão (3.1.6) tendo em conta a probabilidade termodinâmica [64].

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x dx e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}} \quad (3.1.6)$$

Se os deslocamentos forem tais que os termos anarmônicos na energia possam ser considerados pequenos em comparação com  $k_B T$ , expande-se o integral do numerador da expressão (3.1.6) e obtém-se a expansão térmica (3.1.7) para a região clássica. [64]

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T \quad (3.1.7)$$

### ***Dependência do livre percurso médio dos fonões com a temperatura***

O livre percurso médio dos fonões ( $\ell$ ) é determinado essencialmente pela dispersão devido a defeitos na fronteira do cristal ou ainda à dispersão resultante de colisões com outros fonões [64].

Nas interações de rede anarmônicas existe um acoplamento entre diferentes fonões o que limita o valor do livre percurso médio. Para este caso, os estados exatos do sistema anarmônico deixam de ter o comportamento de fonões puros [64].

O efeito do acoplamento anarmônico para a resistência térmica é complexo. Para temperaturas elevadas,  $\ell$  pode ser proporcional ao inverso da temperatura [64]. O número de fonões excitados é proporcional à  $T$  e a frequência com que ocorrem colisões de um determinado fonão deve ser proporcional ao número de fonões com que este pode colidir ou seja,  $\ell$  é proporcional a  $1/T$ .

As colisões de fonões com defeitos estáticos da rede ou com a fronteira do cristal não são por si só capazes de estabelecer o equilíbrio térmico uma vez que estas colisões não alteram a energia individual dos fonões. Para interações de fonões com outros fonões podem ser considerados dois processos de dispersão envolvendo colisões de fonões designados de Normal e *Umklapp*.

O processo Normal pode ser explicado recorrendo a um processo de colisão envolvendo três fonões com vetores de onda  $\vec{q}_1$ ,  $\vec{q}_2$  e  $\vec{q}_3$ . Neste processo vamos ter  $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3$  onde não é estabelecido o equilíbrio uma vez que o momento de cada fonão não é alterado com a colisão [64].

No processo de *Umklapp*, também conhecido como processo U, para o caso de um processo envolvendo colisões de três fonões, a relação de vetores de onda é  $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G}$ , onde  $\vec{G}$  corresponde ao vetor de onda da rede recíproca, conservado em todo o cristal [64]. Uma colisão entre dois fonões com vetor de onda negativo, podem criar fonões com  $\vec{q}$  positivo [64]. Neste caso há resistência térmica podendo contribuir para o equilíbrio térmico.

Para as colisões serem possíveis no processo U,  $\vec{q}_1$  e  $\vec{q}_2$  devem possuir valor  $\frac{1}{2} \vec{G}$ . Os fonões apresentam valores de vetores de onda pequenos, ou seja, baixa energia, pelo que  $\vec{q}_3$  pertence à primeira zona de Brillouin [64].

### 3.2 Teoria Macroscópica da dispersão inelástica da luz por fonões: abordagem semiclássica

Para interpretar resultados experimentais obtidos por espectroscopia Raman é necessário perceber os princípios físicos que estão na base da técnica. Inicia-se a explicação teórica com uma abordagem clássica da teoria macroscópica da dispersão inelástica da luz por fonões.

Considere-se que a radiação monocromática (emitida pelo laser) com frequência angular  $\omega_i$ , incide num meio infinito cristalino caracterizado por uma suscetibilidade elétrica  $\chi$ . Se a radiação do laser for descrita por um campo eletromagnético sinusoidal (expressão 3.2.1), este vai induzir uma polarização com a mesma frequência  $\omega_i$  e o mesmo vetor de onda  $\vec{k}$ , que se relaciona com a suscetibilidade elétrica pela expressão 3.2.2 [63].

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (3.2.1)$$

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \chi(\vec{k}, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \quad (3.2.2)$$

A perturbação do meio devido à radiação incidente de energia  $\hbar\omega_i$  vai modular o valor de  $\chi$  e consequentemente produzir flutuações dependentes do tempo resultantes da ativação térmica dos modos vibracionais da rede cristalina [63] [65]. Seja um fonão com vetor de onda  $\vec{q}$  e frequência  $\Omega_0$ , os deslocamentos atômicos  $\vec{Q}(\vec{r}, t)$  podem ser expressos por ondas planas, equação 3.2.3.

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \Omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega_0 t) \quad (3.2.3)$$

Quando a radiação incidente possui frequência  $\omega_i$  superior à frequência dos fonões é possível admitir que a interação é quasi-estática ou adiabática [65]. Nesta situação apenas os eletrões interagem com o campo eletromagnético incidente, pelo que fonão pode ser interpretado como uma deformação quasi-estática da célula unitária do cristal com um valor de suscetibilidade em cada instante que é função de  $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ . Como as amplitudes destas vibrações são muito pequenas à temperatura ambiente em comparação com a constante de rede, a suscetibilidade elétrica  $\chi$  pode ser expandida em uma série de Taylor, equação 3.2.4.

$$\chi(\vec{k}_i, \omega_i, Q) = \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_0}\right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots \quad (3.2.4)$$

Da expressão anterior vem que a suscetibilidade elétrica do meio em equilíbrio é dada pelo primeiro termo e o segundo termo representa a suscetibilidade oscilante na rede cristalina devido aos

fonões induzida pela expressão 3.2.3. Substituindo (3.2.4) em (3.2.2) obtemos uma relação entre a polarização do meio e as vibrações da rede, equação 3.2.5.

$$\begin{aligned} \vec{P}_i(\vec{k}_i, \omega_i) = & \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \\ & + \left( \frac{\partial \chi}{\partial Q_0} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

onde o primeiro termo corresponde a um vetor de polarização que vibra em fase com a radiação incidente e o segundo termo representa o vetor de polarização induzido pelos fonões. Relacionando o vetor de polarização induzido pelos fonões com os deslocamentos atômicos que lhe estão associados (3.2.3), vem a equação 3.2.6.

$$\vec{P}_{ind} = \left( \frac{\partial \chi}{\partial Q_0} \right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, \Omega_0) \cos(\vec{r} \cdot \vec{q} - \Omega_0 t) \times \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (3.2.6)$$

Rescrevendo (3.2.6) evidenciando as frequências e os vetores de onda vem:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = & \frac{1}{2} (\vec{q}, \Omega_0) \vec{E}_i \\ & \times \left\{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \Omega_0)t] \right. \\ & \left. + \cos[\cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \Omega_0)t]] \right\} \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Verificam-se diferentes contribuições nas componentes do vetor de polarização induzida no que diz respeito à frequência e aos vetores de onda que correspondem, respetivamente, à dispersão de Stokes ( $\omega_S$  e  $\vec{k}_S$ ) e dispersão de Anti-Sotokes ( $\omega_{AS}$  e  $\vec{k}_{AS}$ ). O valor de  $\omega_S$  e  $\omega_{AS}$  correspondem ao desvio de Raman.

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_S = (\omega_i - \Omega_0) \\ \vec{k}_S = (\vec{k}_i - \vec{q}) \\ \omega_{AS} = (\omega_i + \Omega_0) \\ \vec{k}_{AS} = (\vec{k}_i + \vec{q}) \end{array} \right.$$

Os vetores de onda ( $\vec{k}_S$  e  $\vec{k}_{AS}$ ) indicam a existência de um processo de dispersão inelástica (o fóton difundido tem energia diferente da do fóton incidente) cujo valor  $\vec{q}$  depende da geometria da dispersão. A dispersão inelástica deve satisfazer as leis da conservação da energia e do momento [66]. A magnitude e orientação do vetor de onda da dispersão são determinados pela geometria da radiação dispersa. Na figura 3.2 estão representados dois possíveis arranjos para o processo de dispersão. O vetor de onda  $\vec{q}$  é mínimo para  $\theta \approx 0^\circ$  e o valor máximo para  $\theta \approx 180^\circ$  [66]. O vetor de onda  $\vec{q}$  pode ainda adotar qualquer valor dentro da zona e Brillouin com máximo de  $\pi/d$ , sendo  $d$  a constante de rede [67].

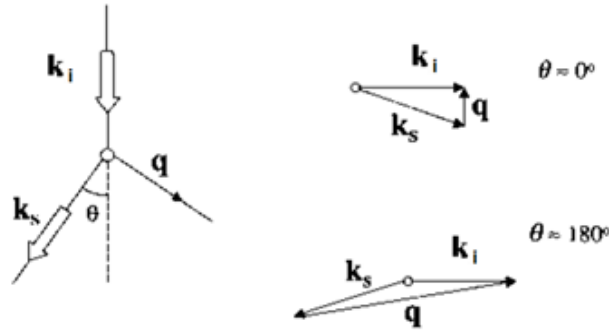


Figura 3.2: Diagrama de possíveis geometrias de dispersão. Adaptado de [66].

A magnitude do vetor de onda pode ser determinada recorrendo às expressões 3.2.8 (para  $\theta = 0^\circ$ ) e 3.2.9 (para  $\theta = 180^\circ$ ) [66].

$$\|\vec{q}_{min}\| = \frac{[n(\omega_i)\omega_i - n(\omega_s)\omega_s]}{c} \quad (3.2.8)$$

$$\|\vec{q}_{max}\| = \frac{[n(\omega_i)\omega_i + n(\omega_s)\omega_s]}{c} \quad (3.2.9)$$

Onde  $n(\omega_i)$  e  $n(\omega_s)$  correspondem aos índices de refração do cristal respetivamente para a radiação incidente e dispersa.

Em experiências de dispersão inelástica da luz, normalmente são utilizadas energias de excitação na região do visível ou no infravermelho próximo, assim  $\vec{q}$  pode adotar valores até  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor é muito pequeno, aproximadamente duas ordens de magnitude inferior ao valor do limite da zona de Brillouin de um cristal típico. Assim na dispersão de Raman de primeira ordem, apenas são possíveis excitações elementares do centro de zona de Brillouin ou perto desta ( $\vec{q} \approx 0$ ) [66].

Os espectros de Raman dependem da ordem dos processos envolvidos. Para processos de primeira ordem, o espectro mostra um conjunto discreto de maximos associados a excitações elementares no centro de zona. Para processos de ordem igual ou superior a dois, as características espectrais estão relacionadas com a estrutura no que diz respeito à densidade de estados dos respetivos modos [66]. Existem dois tipos diferentes de dispersão de segunda ordem, um origina um espectro descontínuo e o outro um espectro contínuo. O primeiro caso ocorre quando a luz sofre duas dispersões sucessivas de primeira ordem que devem ser permitidas individualmente em primeira ordem. O segundo caso deve-se à dispersão da luz por interação de dois fótons num único evento [67].

### 3.3 Teoria Microscópica da Dispersão de Raman

Nesta perspetiva, a dispersão elementar de Raman consiste na aniquilação de um fóton incidente com frequência  $\omega_i$  e na criação de um fóton disperso com frequência  $\omega_s$  através da criação/



aniquilação de um fonão com frequência  $\omega$ ,  $\omega_i = \omega_s \pm \omega$ , figura 3.3 [67]. Na dispersão inelástica da luz quando incide num sólido cristalino, admite-se que a radiação incidente interage com as vibrações da rede através dos eletrões do cristal [67]. Para descrever o processo de Raman têm-se os hamiltonianos  $H_{EL}$ ,  $H_{RL}$  e  $H_{ER}$  que representam interações elementares de primeira ordem entre os três sistemas, a radiação (R), os eletrões (E) e a rede (L) [67].

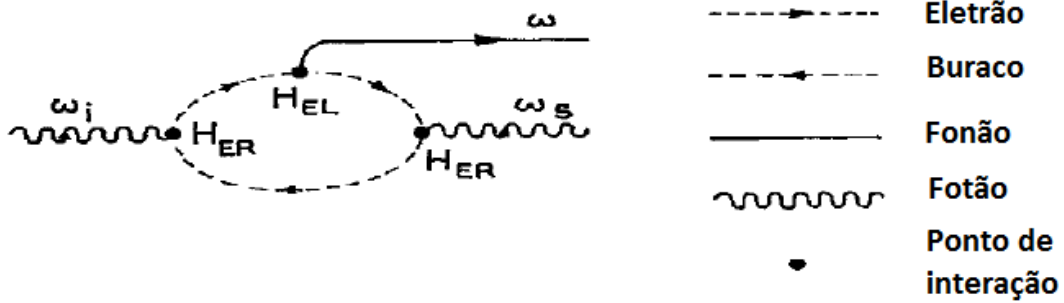


Figura 3.3 Exemplo esquemático de um processo de interação de Raman. Adaptado de [67].

Da aproximação adiabática vem que apenas os eletrões são suficientemente leves para responder ao campo elétrico do fóton incidente, pelo que, o estado inicial  $|i\rangle$  e final  $|f\rangle$  do sistema correspondem a funções de onda que diferem entre si pelo fator de ocupação de densidade de estados de fonões. Os estados de energia dos eletrões que contribuem para a dispersão de Raman podem ser virtuais pelo que não é exigida a conservação da energia nos processos intermédios mas unicamente conservação do vetor de onda total.

Para determinar a probabilidade com que ocorre dispersão de Raman ( $P_R(\omega_s)$ ) recorre-se a um processo de terceira ordem descrito pela expressão 3.3.1 [67]. São considerados dois estados virtuais  $|a\rangle$  (absorção de um fóton e conseqüente criação de um par eletrão-buraco) e  $|b\rangle$  (o par eletrão-buraco no estado  $|a\rangle$  sofre dispersão pelo fonão) [68].

$$P_R(\omega_s) = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{ER} | b \rangle \langle b | H_{EL} | a \rangle \langle a | H_{ER} | i \rangle}{(\hbar\omega_a - \hbar\omega_i)(\hbar\omega_b - \hbar\omega_i)} \right|^2 \times \delta(\omega \pm \Omega_0 - \omega_s) \quad (3.3.1)$$

Onde  $\hbar\omega_a$  e  $\hbar\omega_b$  representa a energia dos estados que medeiam a interação  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  e  $(\pm)$  diz respeito à dispersão de Stokes (-) ou Anti-Sokes (+).

### 3.4 Tensores de Raman e Regras de Seleção

O tensor de Raman,  $\vec{\mathcal{R}}$ , é geralmente um tensor simétrico, no entanto, só é estritamente simétrico se a frequência do fonão for desprezável em relação à frequência da radiação incidente e dispersa [67]. Podem existir fatores que dizem respeito ao meio e os modos vibracionais que induzem

no tensor de Raman uma parte antissimétrica da qual resultam linhas adicionais ainda que de baixa intensidade [67].

O tensor de Raman pode ser relacionado com a intensidade de dispersão de Raman, equação 3.3.2. Esta depende geralmente da direção de observação e de incidência em relação aos eixos principais do cristal e pode ser calculada a partir da potência média irradiada pelas polarizações induzidas,  $\vec{P}_{ind}$ , por unidade de ângulo sólido. A variação angular da intensidade de Raman fornece informações sobre a simetria dos modos vibracionais da rede. É necessário ter em conta que estas expressões são válidas com  $\vec{q} \sim \vec{0}$  para um fonão disperso e permitem um valor de  $\chi$  complexo [68].

$$I_s \propto \left| \vec{e}_i \cdot \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\omega_0) \cdot \vec{e}_s \right|^2 \quad (3.3.2)$$

$$\vec{\mathcal{R}} = \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \hat{Q}(\omega_0) \quad (3.3.3)$$

A equação 3.3.3 define o tensor de Raman onde  $\vec{Q}$  é o vetor de deslocamento de um determinado átomo induzido por um fonão,  $\left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)$  é um tensor de terceira ordem com componentes complexas e o vetor unitário  $\hat{Q} = \vec{Q} / \|\vec{Q}\|$  é paralelo à polarização do fonão. O tensor  $\vec{\mathcal{R}}$  relaciona-se com a intensidade de Raman pela expressão 3.3.4 .[68].

$$I_s \propto \left| \vec{e}_i \cdot \vec{\mathcal{R}} \cdot \vec{e}_s \right|^2 \quad (3.3.4)$$

Medindo a dependência da intensidade da radiação dispersa com a polarização da radiação incidente e dispersão é possível deduzir a simetria do tensor de Raman e conseqüentemente a simetria dos fonões ativos em Raman. Desta forma, a espectroscopia de Raman em conjunto com a teoria de grupos podem ser usadas para determinar a frequência e simetria dos modos vibracionais do centro de zona [67][68].

O tensor  $\vec{\mathcal{R}}$  pode ser expresso numa matriz 3 x 3, que relaciona as componentes do momento dipolar induzido ( $p_x, p_y, p_z$ ) e o vetor das componentes da radiação incidente ( $E_x, E_y, E_z$ ). A seguinte matriz exemplifica o tensor de Raman com as respetivas componentes [69]. Para a dispersão de Raman o tensor é simétrico [69].

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Considerando uma perovskite com simetria romboédrica ( $R\bar{3}c$ ), célula unitária hexagonal, com base ortogonal  $O_x, O_y$  e  $O_z$ , esta estrutura descreve o grupo espacial  $R\bar{3}c$  tendo em conta  $O_z \parallel \vec{c}_h$ ,  $O_x \parallel \vec{a}_h$ , com  $\vec{c}_h, \vec{a}_h$  e  $\vec{b}_h$  vetores da célula unitária hexagonal. O cristal está orientado segundo a direção  $[1\ 0\ 0]_c$ . Os tensores de Raman associados a esta estrutura são os apresentados em 3.3.5 correspondentes à simetria dos modos ativos em Raman ( $A_{1g} + 2E_g$ ) [70].

$$\mathcal{R}(A_{1g}) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}; \quad \mathcal{R}(E_{g,1}) = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathcal{R}(E_{g,2}) = \begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.3.5)$$

Aplicando as regras de seleção para a dispersão Raman é possível prever quais os fonões ativos para uma dada geometria de dispersão. Para descrever a geometria de dispersão é necessário introduzir uma notação, conhecida como a notação de Porto,  $\vec{k}_i(\vec{e}_i \vec{e}_s) \vec{k}_s$ , onde temos  $\vec{k}_i \vec{e}_i$  (polarização de incidência) e  $\vec{k}_s \vec{e}_s$  (polarização de dispersão) [68]. Apenas serão observados os modos de simetria cujo tensor tem componentes não nulas  $\alpha_{ij} \equiv (\vec{e}_i \vec{e}_s)$ .

Dependendo da simetria das perovskites, estas vão apresentar um determinado grupo espacial e conseqüentemente um número de modos vibracionais associados. Na tabela 3.1 resume-se para uma dada perovskite, um possível grupo de simetria e os respetivos modos ativos em Raman.

Tabela 3.1: Características das perovskites típicas.

Refs.	Estrutura	Grupo de Simetria	Modos ativos em Raman	Sistema de deformação
[2][71]	Pseudo-Monoclinica	$P_{2_1}/m$	$31A_g + 23B_g$	$a^+ b^- c^-$
[2][72]	Pseudo-ortorrômbica	$Pbnm$	$7A_g + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g}$	$a^- a^- c^+$
[2][73]	Ortorrômbica	$Pnma$	$7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$	$a^+ b^- b^-$
[2][73]	Ortorrômbica	$Imma$	$2A_g + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 4B_{3g}$	$a^0 b^- b^-$
[2][74]	Tetragonal	$I_4/mcm$	$A_{1g} + B_{1g} + 2B_{2g} + 3B_{3g}$	$a^0 a^0 c^-$
[2][75]	Ortorrômbica	$Cmcm^*$	$2A_g + 2B_{1g} + 2B_{3g}$	$a^+ b^- c^-$
[2][73]	Romboédrica	$R\bar{3}c$	$A_{1g} + 4E_g$	$a^0 b^+ c^-$
[2][75]	Tetragonal	$P_4/mbm$	$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$	$a^0 a^0 c^-$
[2][76]	Cúbica	$Pm\bar{3}m$	-----	$a^0 a^0 a^0$

\*Distorção nos átomos da posição A numa perovskite ideal ao longo do eixo  $x$  na base  $Pnma$ .

A estrutura de uma perovskite ideal cúbica,  $Pm\bar{3}m$ , com catião A na origem da célula, é centro simétrica, com todos os fonões de centro de zona têm paridade ímpar, não permitindo nenhum modo ativo em Raman para o espectro vibracional de primeira ordem [77]. O que significa que, qualquer distorção nesta estrutura induz o aparecimento de modos ativos em Raman, daí a técnica ser interessante na caracterização destes materiais.

### 3.5 Detalhes Experimentais

A caracterização ótica, por espectroscopia Raman, das amostras estudadas nesta dissertação foi levada a cabo num espectrómetro HORIBA Jobin Yvon LabRam HR800 (figura 3.5). O equipamento

possui um microscópio acoplado confocalmente a um espectrómetro com uma distância focal de 800 mm e equipado com duas redes de difração intermutáveis (1800 linhas/mm e 2400 linhas/mm).

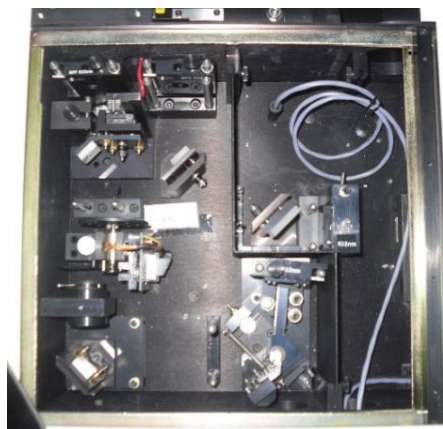
O microscópio utilizado exibe estabilidade elevada e graduação de foco de 1  $\mu\text{m}$ . Incorpora ainda um microcontrolador e uma câmara vídeo para visualização e focagem do laser na superfície das amostras.



*Figura 3.5: Equipamento utilizado na aquisição dos espectros de Raman.*

Estão disponíveis diferentes lasers ( $\lambda_0$ ): um laser de HeCd (442 nm e 325 nm), um laser de estado sólido (532 nm) e um laser de HeNe (632 nm). Cada um exige componentes óticos próprios que são substituídos na configuração de base como a ilustrada na figura 3.6. O comprimento de onda de excitação a ser utilizado é selecionado recorrendo a diferentes fatores como a profundidade de penetração na amostra, fenómenos ressonantes, a não ocorrência de excitação de luminescência passível de ser observável na região espectral em análise, resolução espectral e intensidade uma vez que se espera, para amostras transparentes a um dado comprimento de onda de excitação, que esta seja proporcional a  $\lambda_0^{-4}$ .

Encontramos neste sistema vários filtros que se classificam em filtro de linha, filtro de densidade neutra, filtro *edge* de alta rejeição e por fim um filtro passa-alto junto à entrada das fendas internas para o monocromador. O detetor utilizado é um CCD refrigerado por efeito *peltier* (1024X2256 pixéis por 26  $\mu\text{m}$ ).



*Figura 3.6: disposição dos filtros e espelhos constituintes da ótica do sistema*

Na figura 3.7 está representado um esquema do percurso ótico do laser incidente. O laser é direcionado através um espelho para o filtro de linha para reduzir ainda mais a sua largura de banda, de seguida é dirigido para os filtros de densidade neutra, que podem ou não ser ativados, para controlar a potência da radiação incidente. O feixe é então guiado por espelhos até ao filtro *edge* de rejeição elevada. Este funciona como espelho para um dado ângulo de incidência e dirige o feixe para amostra através do microscópio.

O feixe laser sofre então dispersão elástica (dispersão de Raleigh que ocorre para comprimentos de onda iguais a  $\lambda_0$ ) e não elástica (dispersão de Raman) na superfície da amostra. Como a montagem é feita coletando a luz numa geometria de retrodispersão ( $180^\circ$ ) a luz é direcionada novamente através do microscópico para o filtro *edge* de rejeição elevada, o qual rejeita significativamente a dispersão de Raleigh e é transparente para os outros comprimentos de onda. Como a aquisição é feita na região espectral de Stokes, o filtro *edge* é transparente apenas para comprimentos de onda superiores a  $\lambda_0$ .

A partir do filtro *edge*, a radiação dispersa continua o seu percurso até chegar ao filtro passa-alto que permite ajustar a zona de transmissão para deteção acima de  $70\text{ cm}^{-1}$ , relativamente à linha de Raleigh. Finalmente a radiação é focada através da fenda para a rede de difração, onde é difratada cobrindo uma dada região espectral livre (sem sobreposição de diferentes ordens de difração) que por sua vez ilumina o detetor CCD.

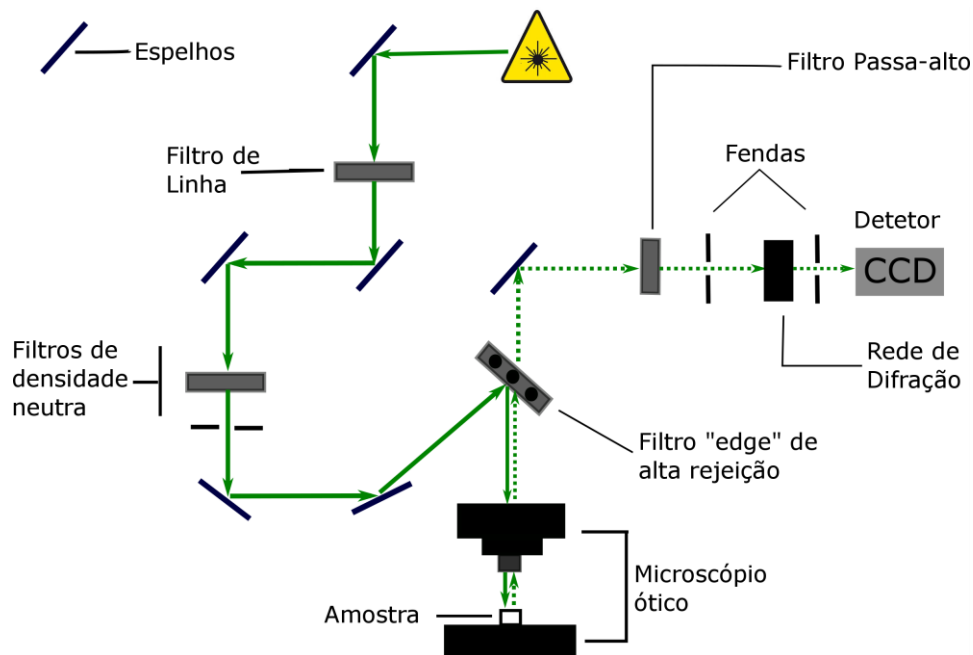


Figura 3.7: Esquema simplificado do percurso ótico da radiação no espectrómetro de Raman.

Para calibrar o sistema é utilizada uma amostra de silício uma vez que o espectro de Raman caracterizado por um fonão ótico que é esperado a  $520\text{-}521\text{ cm}^{-1}$  à temperatura ambiente [78] (figura 3.8 (a)). Esta calibração realiza-se numa única janela espectral com a rede de difração centrada no valor de desvio de Raman corresponde ao padrão de calibração.

As amostras estudadas apresentam bandas de Raman entre os  $70 \text{ cm}^{-1}$  e os  $1700 \text{ cm}^{-1}$  pelo que foi necessário realizar a aquisição dos espectros em janelas múltiplas. Tal implicaria, caso as bandas de Raman das amostras tivessem largura a meia altura muito reduzidas ( $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ ), a calibração de cada janela seguindo o procedimento anterior, cada uma com um padrão adequado à região espectral em causa. No caso do conjunto de amostras estudadas neste trabalho, tal procedimento não se justificava, no entanto é necessário avaliar a calibração do equipamento em toda a gama espectral analisada. Para isso, realizou-se um espectro de Raman de uma lâmpada de Néon (figura 3.8 (b)).

A exatidão do valor experimental é avaliada através da comparação entre os valores obtidos experimentalmente com os valores teóricos reportados na literatura [79]. A diferença entre o valor esperado para as riscas de emissão do Néon e o valor experimental foi inferior a  $2,5 \text{ cm}^{-1}$ , valor este que se encontra dentro das especificações do equipamento (entre  $1,6$  a  $4 \text{ cm}^{-1}$ ), considerando na dispersão da linearidade do equipamento entre  $400 \text{ nm}$  e  $600 \text{ nm}$ .

Neste trabalho foi utilizado o comprimento de onda de excitação de  $532 \text{ nm}$  e em cada amostra estuda foram registrados espectros em diferentes regiões da amostra. Para a análise foi a região cujos espectros apresentavam melhor relação de sinal ruído e cuja presença de carbonatos era menor.

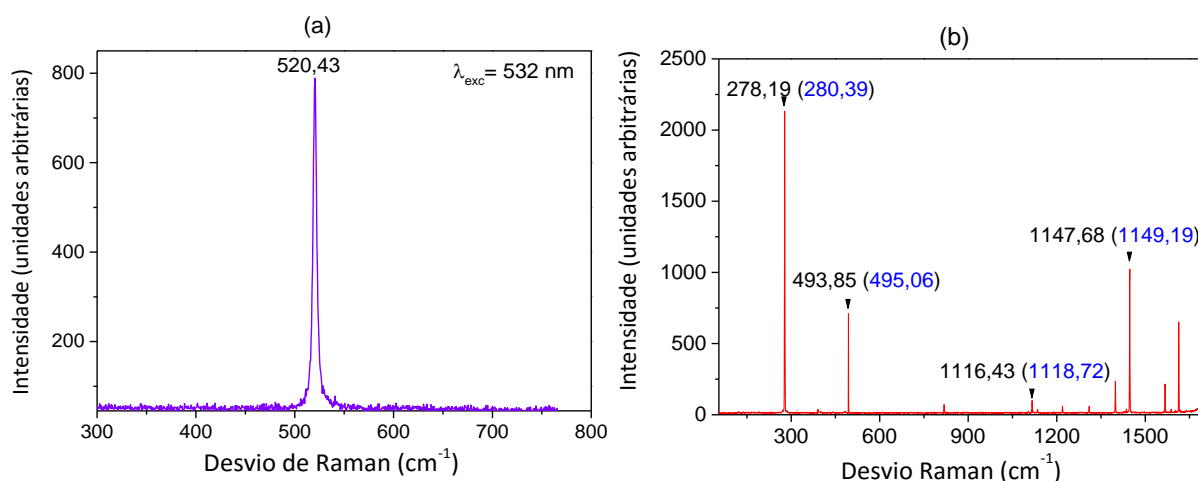


Figura 3.8: (a) espectro experimental do Silício; (b) espectro da lâmpada de Néon assinalando alguns valores experimentais (preto) e teóricos (azul) [79]

# Capítulo 4

## Síntese das amostras

### 4.1 Mecanossíntese

As amostras estudadas, tabela 4.1, foram produzidas recorrendo à técnica de mecanossíntese, moagem mecânica de alta energia à temperatura ambiente. Através das relações estequiométricas determinou-se a quantidade de massa necessária de cada reagente ( $\text{BaO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) de forma a obter um total de 5,5 g de produto final. Para realizar a moagem recorreu-se a 6 bolas de zircónio com diâmetros de 10 mm e 3 bolas de zircónio de 15 mm obtendo-se assim uma relação massa das bolas/massa de reagentes de 10:1.

A cuba, local onde são incorporados os reagentes e as bolas (figura 4.1), é revestida de zircónio de forma a evitar contaminações e é colocada num moinho planetário (Retsch PM100) sendo este calibrado com o valor da massa da cuba, para evitar danificar o equipamento quando este está em funcionamento.



*Figura 4.1: Cuba onde é realizada a mecanossíntese e bolas de Zircónio com dois tipos de diâmetros.*

Depois do recipiente devidamente selado é colocado em rotação com uma frequência de 650 rotações por minuto, durante 300 minutos. O movimento de rotação é responsável pelas colisões entre as bolas que consequentemente conduzem à libertação de energia, utilizada para a moagem dos reagentes e produção de pós ativos. Quanto maior o intervalo de tempo de moagem maior será o número de impactos e por conseguinte maior a energia libertada para o sistema.

É realizada uma medida de raios-X ao fim de 10 minutos (tempo necessário para que ocorra mistura dos reagentes) e outra ao fim dos 300 minutos efetivos. É de salientar que durante a moagem o equipamento realiza paragens periódicas de 5 em 5 minutos de forma a evitar o sobre-aquecimento.

O pó é depois retirado da cuba e comprimido numa pastilha por aplicação de uma pressão uniaxial. As pastilhas são posteriormente colocadas dentro de uma luva onde é efetuado vácuo, com o objetivo de as proteger do óleo utilizado quando estas são colocadas sob condições de pressão isostática a 200 MPa.

Finalmente as amostras são calcinadas de forma a eliminar as eventuais fases amorfas que possam persistir e obter assim uma amostra cristalina. Depois de retirada do forno realiza-se um polimento das superfícies para eliminar possíveis carbonatos formados durante o processo de produção.

*Tabela 4.1: Amostras estudadas e respetiva informação de calcinação.*

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura (K) (5 horas de calcinação)</b>	<b>Atmosfera (5 horas de calcinação)</b>
<b>BaZrO<sub>3</sub></b>	1573	Ar
<b>BaPr<sub>0,05</sub>Zr<sub>0,95</sub>O<sub>3</sub></b>		
<b>BaPr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,9</sub>O<sub>3</sub></b>		
<b>BaPr<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>3</sub></b>		
<b>BaPr<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub></b>		
<b>BaPr<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub></b>	1723	Hidrogénio
<b>Ba<sub>0,95</sub>Pr<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub></b>		
<b>BaPr<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,6</sub>O<sub>3</sub></b>	1573	Ar
<b>BaPr<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub></b>		
<b>BaPr<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub></b>		
<b>BaPrO<sub>3</sub></b>		



# Capítulo 5

## Resultados e discussão

### 5.1 Espetroscopia Raman

#### 5.1.1 Estudo do efeito da potência

Considerando que o efeito da potência do laser nas propriedades das amostras era desconhecido, realizou-se um teste preliminar para determinar qual o valor de potência apropriado para o estudo das amostras, sem que se verificasse efeito de recozimento que se pudesse traduzir em alterações de fase no material. A potência medida depende da percentagem de corrente selecionada na fonte do laser de acordo com o gráfico da figura 5.1 (a) e esta é medida focando o detetor do medidor de potência com objetiva. Escolheu-se uma das amostras para teste e registaram-se os espectros apresentados na figura 5.1 (b).

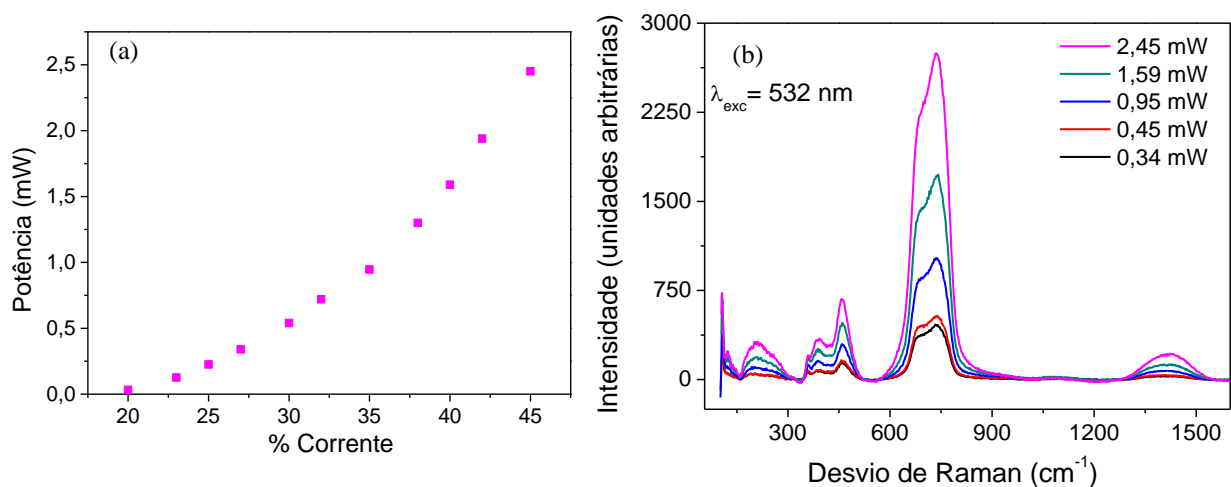


Figura 5.1: (a) Relação entre a potência e a percentagem de corrente do laser; (b) Espectros de Raman da amostra  $BaPr_{0,4}Zr_{0,6}O_3$  obtidos com diferentes potências.

Nos espectros obtidos para a gama de potências de 0,03 a 2,45 mW não se verificou o aparecimento de novas bandas de Raman revelando que, dentro do limite de detecção, a estrutura cristalina permanece inalterada. Com base nesta informação optou-se por utilizar uma potência de 0,34 mW uma vez que o espectro obtido permitia análise posterior, e no caso de ser necessário aumentar o tempo de exposição diminuiria o perigo de alteração na estrutura da amostra.

## 5.1.2 Estudo do efeito da composição no espectro de Raman

Com o objetivo de avaliar as alterações estruturais da substituição do Zr pelo Pr na estrutura do  $\text{BaPr}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  foi feito um estudo sistemático de Raman na gama de frações molares ( $0 \leq x \leq 1$ ). A figura 5.2 mostra os espectros de Raman medidos à temperatura ambiente para um comprimento de onda de excitação de 532 nm.

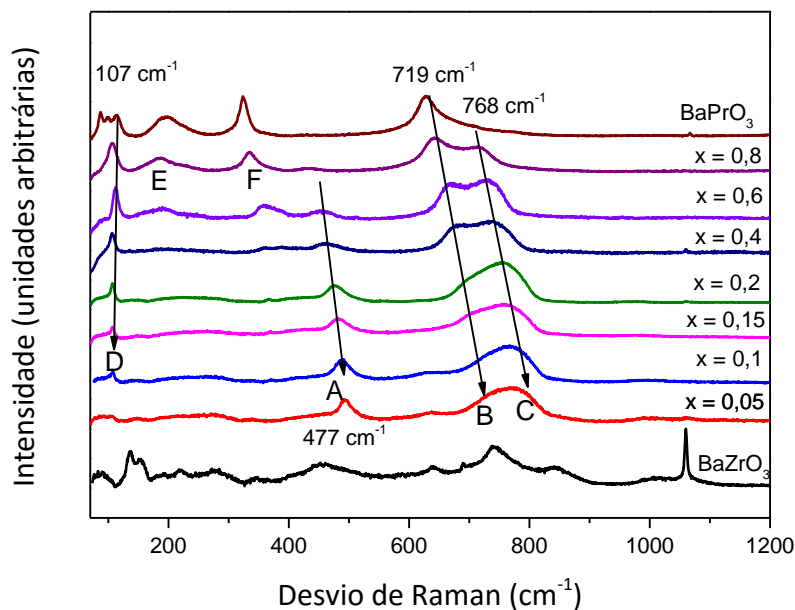


Figura 5.2: Espectros Raman do sistema  $\text{BaPr}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  em função da fração molar de praseodímio ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Os resultados experimentais mostram que à medida que o Zr vai sendo substituído pelo Pr, o espectro de Raman sofre essencialmente alterações entre os  $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ,  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  e  $650\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . É notório o desvio para menores valores de desvio de Raman na posição do máximo de algumas bandas bem como aparecimento de outras.

É importante referir que há vestígios da presença de carbonatos ( $\text{BaCO}_3$ ) identificáveis pela banda acima dos  $1000\text{ cm}^{-1}$  (bem visível para o  $\text{BaZrO}_3$ ) [80] cuja formação resulta da interação com a atmosfera.

Iniciando a análise dos resultados experimentais pelo  $\text{BaZrO}_3$ , desde logo se observa um espectro de Raman rico quando para este material, numa simetria cúbica, não era esperado qualquer banda de Raman. A fase  $Pm\bar{3}m$  não apresenta modos ativos em Raman [76] como mencionado no capítulo 3. Com efeito, a difração de raios-X revelou para esta amostra a simetria cúbica ( $Pm\bar{3}m$ ), contudo à escala de análise da espectroscopia Raman são observadas bandas que podem ser atribuídas quer à distorção dos octaedros  $\text{ZrO}_6$  [40] quer à presença de carbonatos.

Na tentativa de avaliar a evolução da simetria do grupo espacial com a composição realizou-se a desconvolução do espectro fazendo um ajuste a uma função *voigt* (gaussiana + lorentziana). O processo de ajuste é delicado e foi feito usando como pressupostos a utilização do menor número possível de bandas e minimizando o erro. Sempre que é necessário utilizar mais que uma função de ajuste a uma banda de Raman o processo torna-se complexo, dado que a sobreposição (em muitas

situações) conduz a um aumento significativo do erro. O número de bandas resultantes do ajuste condiciona a indexação à simetria, pelo que os resultados devem ser analisados como indicadores da simetria mais provável. Note-se que devido à escala utilizada na figura 5.2 não são facilmente identificáveis todas as bandas de Raman. Na tabela 5.1 sintetiza-se as frequências dos modos observados.

Tabela 5.1: Frequência das Bandas de Raman observadas e identificadas através dos espectros da figura 5.2.

Frequência de Raman ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ )								
BaZrO <sub>3</sub>			BaPr <sub>0,05</sub> Zr <sub>0,95</sub> O <sub>3</sub>			BaPr <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub>		
90	251	588	91	279	735	90	338	742
105	276	639	107	338	776	108	371	777
137	348	738	148	415		147	419	
150	408	843	190	451		188	444	
191	452		216	492		240	489	
218	511		252	637		275	630	
BaPr <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,85</sub> O <sub>3</sub>			BaPr <sub>0,2</sub> Zr <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>			BaPr <sub>0,4</sub> Zr <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>		
90	251	441	87	258	431	107	284	740
107	301	483	107	286	477	136	362	
147	335	708	146	324	697	157	388	
177	367	760	182	367	757	192	462	
201	404		212	403		237	678	
BaPr <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub>			BaPr <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>			BaPrO <sub>3</sub>		
90	247	432	107	645		87	229	
112	310	672	186	718		98	324	
162	358	736	367			114	629	
190	391		434			195		

Da comparação direta entre a tabela 5.1 com a tabela 3.1 dir-se-ia que com o aumento da concentração molar do Pr, a tendência é de a simetria ir de ortorrômbica para ortorrômbica distorcida com a possibilidade da existência de uma fase tetragonal intermédia. No entanto a análise de raios-X indicou uma tendência oposta. Acresce ainda dizer que para a amostra contendo 20 % de praseodímio o método do refinamento de Ritveld é compatível com a simetria romboédrica com grupo espacial  $R\bar{3}c$  e não cúbica como inicialmente tinha sido obtido por difração de raios-X. Note-se que a distorção J-T não é compatível com a simetria  $R\bar{3}c$  e podem aparecer novas bandas de Raman associadas a modos localizados. Sendo as amostras policristalinas a utilização do Raman polarizado não ajuda a uma melhor distinção das simetrias daí não ter sido utilizada.

Como foi dito anteriormente, é bastante provável que através da espectroscopia Raman seja possível a identificação de modos associados a fases formadas posteriormente à difração de raios-X (por exemplo a formação de carbonatos).

É de salientar o facto de o número de modos reduzidos identificados para o BaPrO<sub>3</sub> é compatível com uma simetria ortorrômbica distorcida em posição A e não com uma ortorrômbica  $Pbnm$  conforme dado por raios-X.

Até ao momento, do que foi analisado, constata-se que a presença de outras fases impede a identificação da simetria do grupo espacial em função da composição. Deste modo, para tentar identificar a que composição se verifica uma mudança drástica na estrutura, foram usadas as três bandas mais intensas para a composição mais baixa de Pr (A, B e C) e que evoluem em função da composição. Na figura 5.3 apresenta-se o comportamento do desvio de Raman e da largura a meia altura (FWHM) para estas bandas.

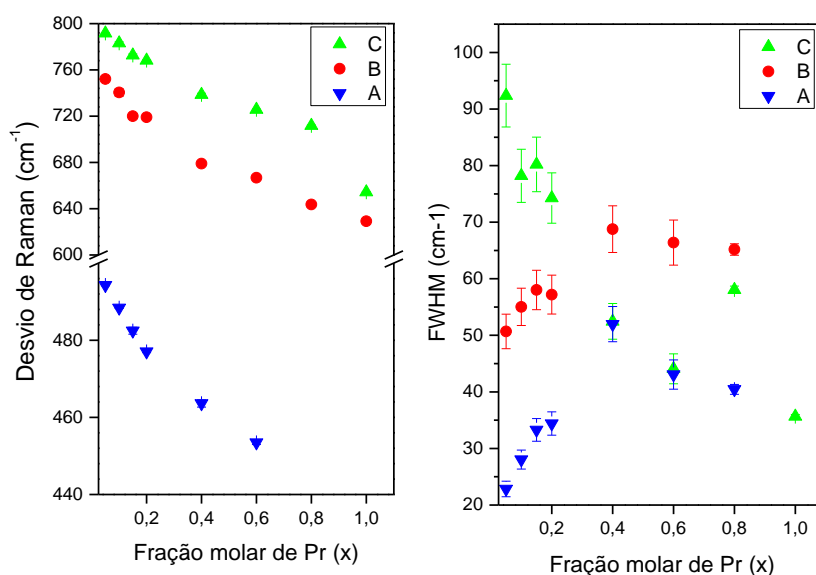


Figura 5.3: Desvio de Raman e FWHM das bandas assinalados na figura 5.2 como A, B e C em função da fração molar de praseodímio.

Nos resultados experimentais observa-se que até 0,2 o desvio de Raman na posição dos máximos das bandas diminui linearmente. Este desvio é compatível com a substituição do Zr por um átomo de massa superior, assumindo o modelo simples do oscilador harmónico que é a substituição aleatória do Zr pelo Pr. Na largura a meia altura, verifica-se um aumento desta para as bandas A e B, e uma diminuição para a banda C. O aumento da FWHM pode ser explicado pelo efeito da desordem na estrutura devido à introdução do Pr, no entanto, a banda C é menos sensível ao dopante, o que pode estar relacionado com a vibração dos átomos no octaedro que sofre a substituição do Zr pelo Pr [75].

Com o aumento da concentração, a frequência dos modos da banda A, B e C continuam a diminuir mas com um comportamento diferente do anterior, ao mesmo tempo que se assiste a um decréscimo na respetiva largura a meia altura. Através do espetro da figura 5.2 observa-se que este comportamento é acompanhado pelo aparecimento de novas bandas (E e F) e a clara distinção entre a banda B e C. Estes resultados mostram que a partir de 0,4 a estrutura alterou-se adotando um novo grupo espacial. Note-se que a banda B passa a ser a mais intensa no espetro do BaPrO<sub>3</sub>, a banda A não é detetada e há uma redução significativa na banda C.

### 5.1.3 Estudo do efeito da temperatura no espectro de Raman

Pretende-se estudar neste subcapítulo a estabilidade da estrutura das amostras dentro da gama de temperaturas disponíveis no laboratório (temperatura ambiente até aos 773 K) e ainda verificar se os efeitos de anarmocidade no comportamento das bandas de Raman são os esperados ou resultam de eventuais alterações de fase. Foi escolhida a fração molar de 0,4 de Pr ( $\text{BaPr}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_3$ ) por ter sido aquela que marcou uma diferença no espectro Raman com a inserção do Pr. Para comparação foi estudada a amostra onde a fração molar de Zr é de 0,4 ( $\text{BaPr}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_3$ ).

Para aumentar a temperatura da amostra utilizou-se um forno comercial *Linkam heating stage*, que permite realizar medidas até aos 823 K. Na aquisição dos espectros a diferentes temperaturas teve-se em conta a espessura considerável das amostras. Para garantir que a medição do espectro é efetuada em equilíbrio térmico, registaram-se vários espectros até obter uma série semelhante. O intervalo de tempo que mediou este processo foi cerca de dez minutos.

Na figura 5.4 mostram-se os espectros de Raman medidos na gama de temperaturas (293 K a 773 K). As bandas de Raman assinaladas com A, B, C e D foram aquelas em que se realizou um estudo do desvio de Raman e da largura a meia altura (FWHM) em função da temperatura, uma vez que são aquelas cujo ajuste permitiu extrair a posição do máximo e a respetiva largura a meia altura com menor erro e ainda, por serem aquelas onde são notoriamente visíveis os efeitos da temperatura. Salienta-se que para a banda A, o ajuste tornou-se muito difícil de realizar com confiança por isso optou-se por não apresentar estes resultados.

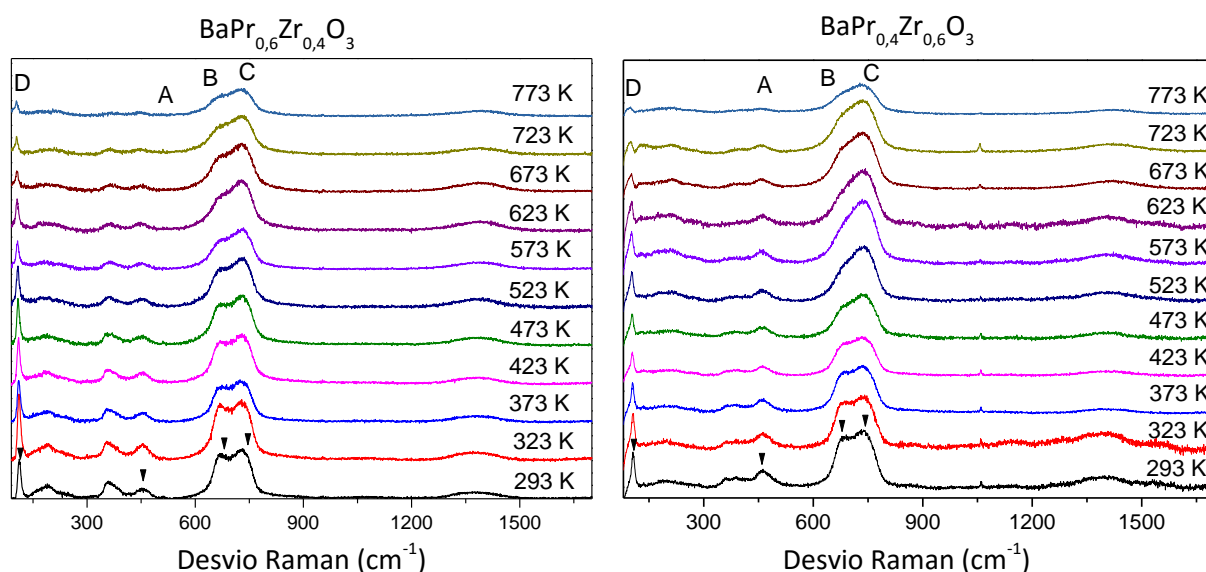


Figura 5.4: Estudo com a temperatura das amostras com  $x = 0,4$  e  $x = 0,6$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ).

Existem vários modelos propostos pra explicar a dependência do comportamento os fonões com a temperatura. A anarmocidade é um dos fenómenos a ter e conta e usados em diversos materiais, cujo modelo de base foi desenvolvido por Cowley e Klemens [78]. Com o aumento da temperatura a posição e a largura a meia altura vão sofrer alterações devido aos efeitos de anarmocidade. Quando a temperatura é elevada, as interações entre fonões óticos aumenta, pois o livre percurso médio diminui com a temperatura como mencionado no capítulo 3. Verifica-se que a

dispersão dos fonões provoca diminuição do tempo de vida dos mesmos ( $\tau = \hbar/\Gamma$ ), por isso é esperado o aumento da largura a meia altura com o aumento da temperatura. Este fenómeno é um dos que contribui pra um alargamento das bandas como é observado experimentalmente. Para a diminuição da frequência do fonão com o aumento da temperatura contribui ainda a expansão térmica da célula e ainda o facto da diferença de energia entre os níveis dos estados vibracionais diminuir para níveis excitados, que passam a ser os que vão sendo ocupados termicamente (modelo do oscilador anarmónico). Observando a figura 5.4 é evidente alterações no comportamento das bandas assinaladas como B e C a partir dos 473 K.

Em particular Klemens considera o decaimento de um fonão ótico em dois fonões acústicos idênticos, de igual frequência (processo a três fonões) [81]. Em certas situações torna-se importante incluir um novo termo referente a um processo que envolve quatro fonões, em que um fonão ótico decai para três fonões acústicos idênticos [81]. As expressões 5.1 e 5.2. dizem respeito, respetivamente, à dependência com a temperatura da frequência ( $\omega(T)$ ) e da largura a meia altura ( $\Gamma(T)$ ) quando considerado um processo a três e quatro fonões [81].

$$\omega(T) = \omega_0 + M \left[ 1 + \frac{2}{e^{\frac{\omega_0}{2k_B T}} - 1} \right] + N \left[ 1 + \frac{3}{e^{\frac{\omega_0}{3k_B T}} - 1} + \frac{3}{\left( e^{\frac{\omega_0}{2k_B T}} - 1 \right)^2} \right] \quad (5.1)$$

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + K \left[ 1 + \frac{2}{e^{\frac{\omega_0}{2k_B T}} - 1} \right] + L \left[ 1 + \frac{3}{e^{\frac{\omega_0}{3k_B T}} - 1} + \frac{3}{\left( e^{\frac{\omega_0}{2k_B T}} - 1 \right)^2} \right], \quad (5.2)$$

onde  $\omega_0$  corresponde ao valor da frequência a 0 K,  $\Gamma_0$  ao valor de FWHM intrínseca a 0 K, o segundo termo corresponde à dispersão envolvendo um processo de três fonões e o último termo corresponde ao um processo de quatro fonões. As constantes M e N representam a contribuição no desvio de Raman pelo processo de três e quatro fonões respetivamente, e K e L a contribuição dos mesmos processos na largura a meia altura,  $k_B$  representa a constante de Boltzman cujo valor é 0,695  $\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Nesta aproximação é ignorado o termo da expansão térmica.

Processos envolvendo três fonões, processos cúbicos de anarmocidade, são responsáveis pelo deslocamento do desvio de Raman para valores inferiores com o aumento da temperatura, assim, para garantir que o termo é negativo é necessário que  $M < 0$ . O termo associado a processos de quarta ordem pode ser positivo ou negativo pelo que N pode adotar qualquer valor independentemente do sinal [82]. No caso da largura a meia altura, a temperatura provoca um alargamento das bandas, como tal, o termo associado ao processo cúbico deve ser positivo,  $K > 0$  e L pode ser positivo ou negativo.

Nas figuras 5.5, 5.6 e 5.7 apresenta-se o resultado da aplicação do modelo de um decaimento a quatro fonões de frequência idêntica (equação 5.1 e 5.2), desprezando também o efeito da expansão térmica da rede. Para a banda D, apenas foram utilizados para o ajuste os resultados até 673 K uma vez que os restantes, devido ao erro associado, não são fiáveis.

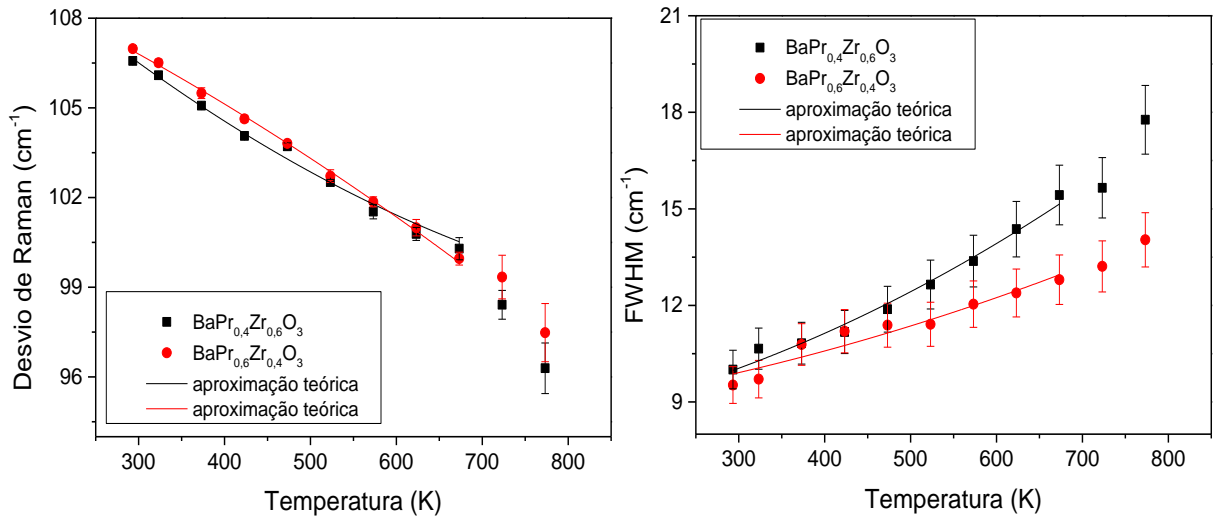


Figura 5.5: Valores experimentais e ajuste teórico para a posição e largura a meia altura da banda D

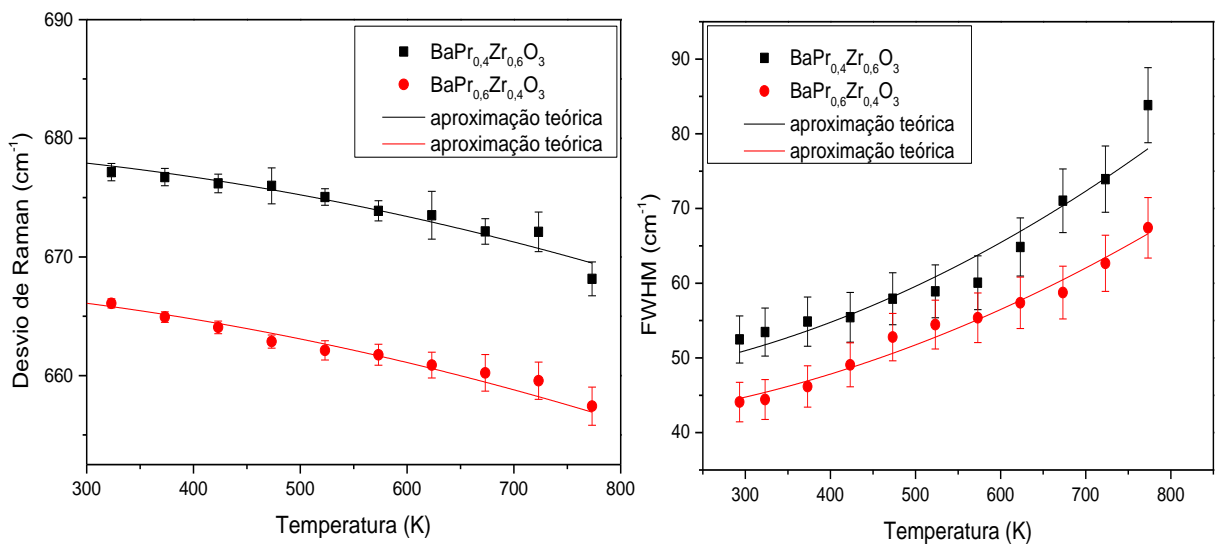


Figura 5.6: Valores experimentais e ajuste teórico para a posição e largura a meia altura da banda B.

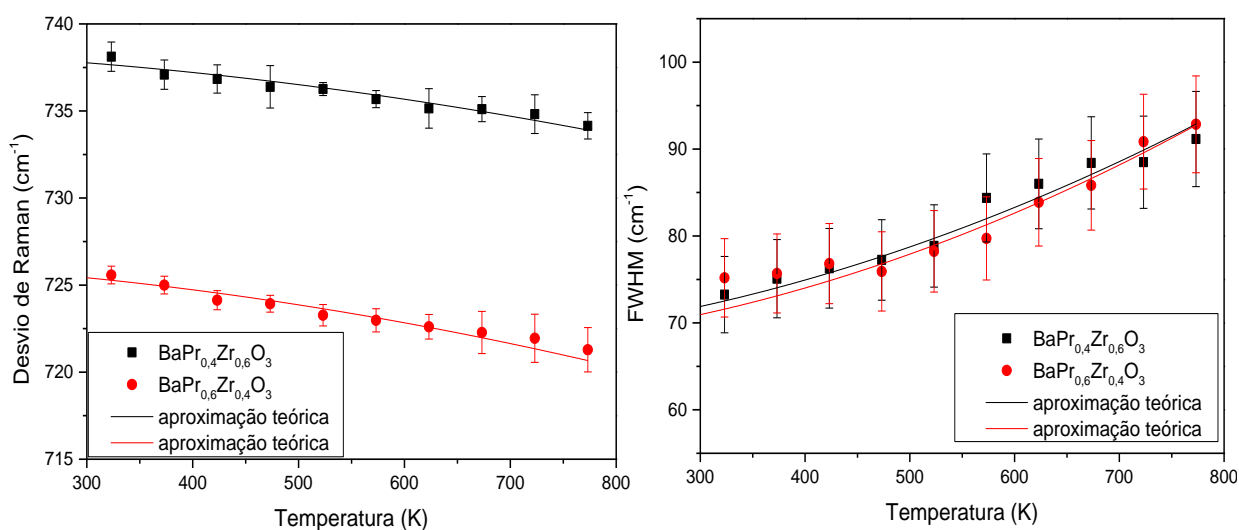


Figura 5.7: Valores experimentais e ajuste teórico para a posição e largura a meia altura da banda C.

Na tabela 5.2. constam os valores das constantes  $\omega_0$ ,  $\Gamma_0$ , M, N, K e L, determinados a partir do ajuste aos pontos experimentais para cada uma das amostras e para cada uma das bandas estudadas.

Tabela 5.2: Parâmetros obtidos através dos ajustes aos valores experimentais, usando os modelos das equações 5.1 e 5.2 correspondentes aos gráficos 5.5, 5.6 e 5.7.

	x	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	M (cm <sup>-1</sup> )	N (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_0$ (cm <sup>-1</sup> )	K (cm <sup>-1</sup> )	L (cm <sup>-1</sup> )
Banda D	0,4	114	-0,39 ± 0,02	0,010 ± 0,001	8	0,15 ± 0,03	0,010 ± 0,001
	0,6	111	-0,50 ± 0,01	-0,0070 ± 0,0006	8,5	0,12 ± 0,04	0,005 ± 0,002
Banda B	0,4	680	-0,1 ± 0,3	-0,60 ± 0,08	44	0,68 ± 1,3	1,8 ± 0,3
	0,6	669	-0,7 ± 0,3	-0,05 ± 0,08	39	0,7 ± 0,7	1,4 ± 0,2
Banda C	0,4	739	-0,3 ± 0,2	-0,30 ± 0,06	65	1,8 ± 1,0	1,50 ± 0,27
	0,6	727	-0,4 ± 0,2	-0,30 ± 0,06	65	0,7 ± 1,5	1,60 ± 0,38

Analisando a tabela 5.2 vemos que o comportamento com a temperatura da banda D, para as duas frações molares, pode ser explicado usando os processos de decaimento de um fonão ótico a três e quatro fonões. Por outro lado, o comportamento com a temperatura das bandas B e C independentemente da composição, não seguem o modelo de decaimento térmico anarmônico proposto pelas equações 5.1 e 5.2. Esta conclusão retira-se quando se constata que os valores de N e K não têm sentido físico uma vez que o erro experimental é superior ao valor médio do parâmetro determinado. Os resultados parecem indicar que existem vários fatores que afetam o comportamento das bandas B e C com a temperatura, que não são puramente anarmônicos.



Estes resultados indicam que para o desvio de Raman e FWHM contribuem vários efeitos, que não podem ser interpretados pelos modelos descritos pelas equações 5.1 e 5.2.

#### 5.1.4 $\text{BaPr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$ vs $\text{Ba}_{0,95}\text{Pr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$

Para estudar a ocupação da espécie de Pr na estrutura, foram preparadas novas amostras,  $\text{Ba}_{0,95}\text{Pr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$  e  $\text{BaPr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$ , em condições de atmosfera redutora ( $\text{H}_2$ ), promovendo o aumento da concentração do dopante em estado de carga de oxidação 3+ e assim aumentar a probabilidade deste ocupar o local de coordenação A. Foram obtidos os seus espectros de Raman e comparados com os espectros de amostras com a mesma composição mas preparados em condições diferentes (tabela 4.1). Os espectros da figura 5.8 mostram os resultados obtidos.

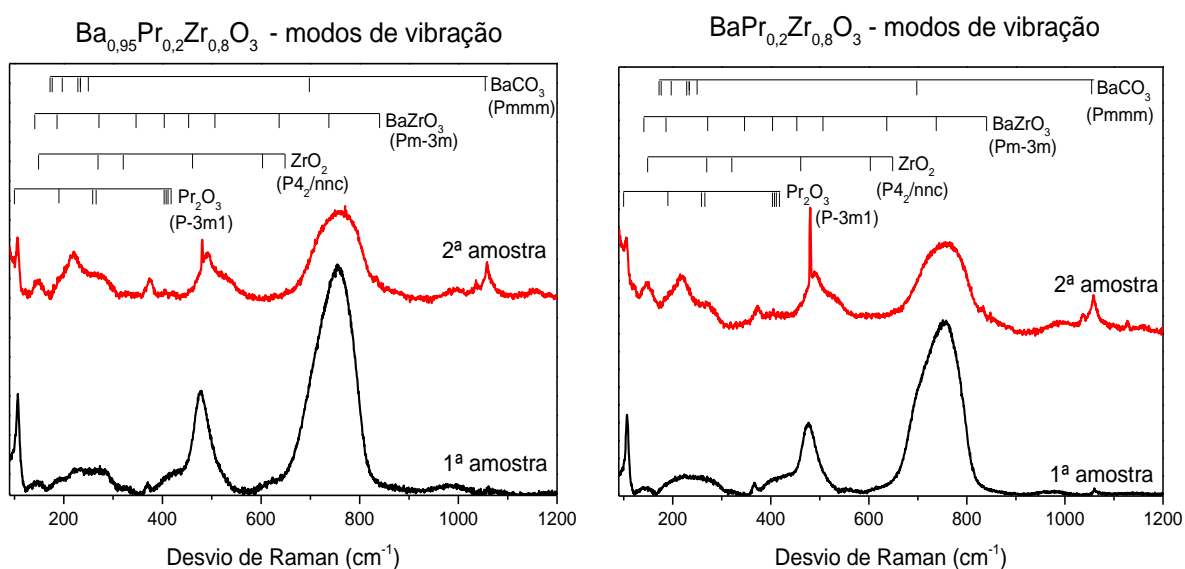


Figura 5.8: Espectros Raman das amostras com e sem deficiência de bário e representação dos modos vibracionais das fases identificadas por difração de raios-X.

A 1ª amostra diz respeito ao material preparado em condições normais e a 2ª amostra corresponde à preparada em ambiente redutor. Em ambas as amostras estão presentes carbonatos.

Quando é comparado o espectro de Raman da amostra com e sem deficiência de bário (em atmosfera não redutora), a diferença fundamental está na forma da banda observada entre os 600 e 900  $\text{cm}^{-1}$ . No caso em que a amostra tem deficiência de Ba, esta banda é praticamente simétrica assemelhando-se ao espectro obtido para uma amostra estequiométrica e com menor fração molar de Pr (ver figura 5.2). Na amostra sem deficiência de bário é evidente a assimetria desta banda onde é já visível o aparecimento de uma banda próxima dos 700  $\text{cm}^{-1}$ , anteriormente identificada como banda B e associada à substituição do Zr pelo Pr em posição B. Tendo em conta o comportamento observado com a composição e analisado o subcapítulo 5.1.2, em que a inserção do Pr conduzia ao desdobramento em duas bandas, B e C, na amostra com deficiência de bário, o Pr parece ter preferência pela posição A uma vez que existem locais livres disponíveis.

Quando a calcinação das amostras é feita em atmosfera redutora, promove-se a formação do  $\text{Pr}^{3+}$ , no entanto, ambas as amostras independentemente da concentração de bário apresentam espectros semelhantes. Comparando os espectros da 1ª amostra com os da 2ª amostra, para cada composição, é evidente o aparecimento de novas bandas de Raman assinaladas na figura 5.8.

A indexação das novas bandas observadas foi feita assumindo a elevada probabilidade de ocorrência de diferentes fases cristalinas formadas a partir dos materiais de base. Na figura 5.8 estão identificadas as bandas de Raman para diversas espécies. Os modos vibracionais associados às mesmas foram obtidos recorrendo à informação disponível na literatura ([83]–[86]). Os resultados de raios-X obtidos para estas amostras comprovaram a existência de algumas das fases cristalinas identificadas no espectro Raman.

Em resumo, conseguiu-se por espectroscopia Raman estudar a influência da atmosfera de calcinação na segregação de fases e relacionar o comportamento das bandas Raman intrínsecas da fase  $\text{Ba}_y\text{Pr}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  do espectro de Raman para inferir sobre a eventual ocupação do Pr em posição A.

## 5.2 Fotoluminescência e Refletância Difusa

As amostras preparadas em ambiente redutor, foram estudadas através da fotoluminescência (PL) para determinar se existindo o  $\text{Pr}^{3+}$  este estava opticamente ativo e obter informações sobre o campo cristalino das amostras, quando se compara a amostra com e sem deficiência de bário.

As medidas de fotoluminescência realizaram-se a 14 K, utilizando um laser de He-Cd, (comprimento de onda de excitação de 325 nm) um monocromador Spex 1704 (1m, 1200 linhas/mm) e o detetor utilizado foi um fotomultiplicador Hamamatsu R928. Foram registados espectros para duas zonas diferentes das amostras uma vez que a superfície não é homogénea.

Para completar os resultados obtidos realizou-se ainda refletância difusa (RD), numa esfera integradora de  $\phi$  F3029, à temperatura ambiente, recorrendo ao equipamento Fluorolog-3 Horiba Scientific, com monocromador de rede de difração Gemini dupla ( $2 \times 180$  mm, 1200 linhas/mm) para a excitação e rede de difração iHR550 tripla (550 mm, 1200 linhas/mm) para a emissão. A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de Xenon. A aquisição realizou-se na região de 350-600 nm com tempo de integração de 0,5 s e incremento de 0,5 nm.

Os espectros resultantes do PL e da RD para cada uma das amostras estão apresentados nas figuras 5.11 e 5.12.

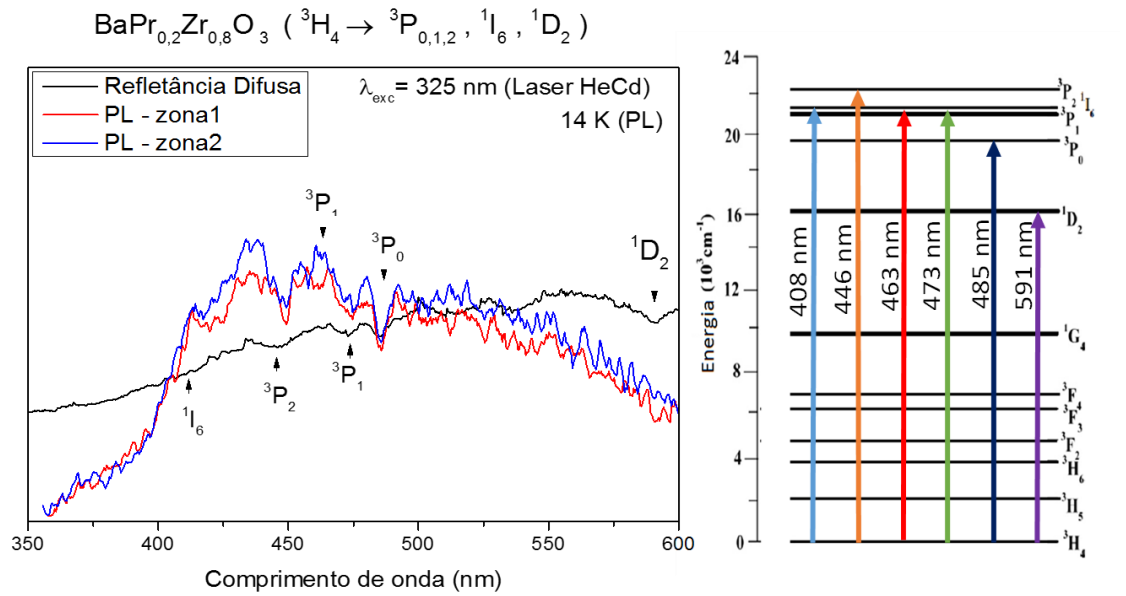


Figura 5.11: Espectros de PL e RD para a amostra de  $\text{BaPr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$  e respectivo diagrama de energia com as auto-absorções assinaladas.

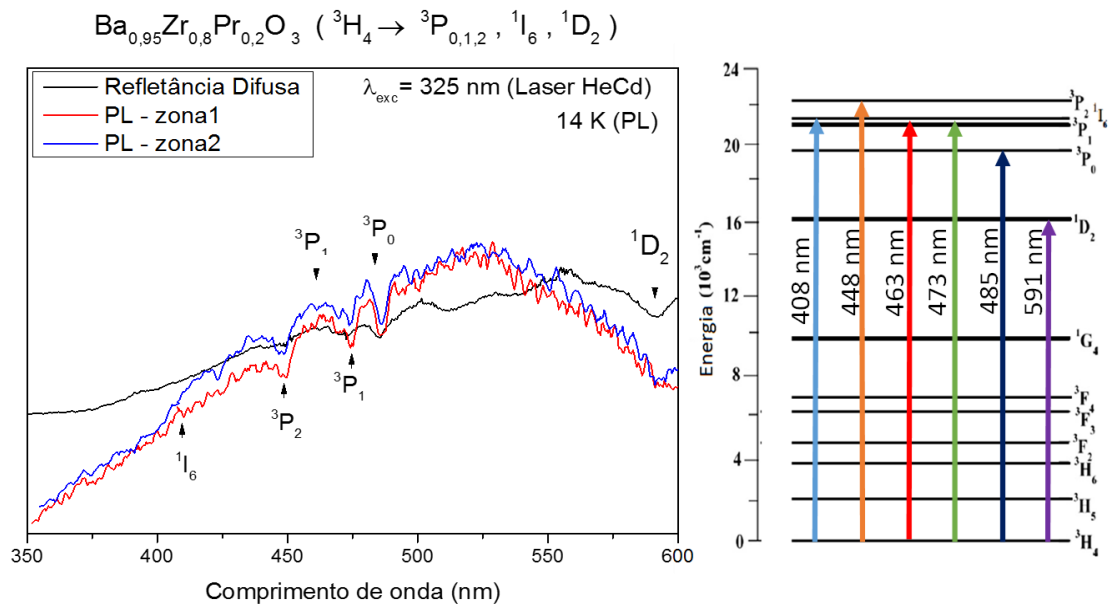


Figura 5.12: Espectros de PL e RD para a amostra de  $\text{Ba}_{0,95}\text{Pr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$  e respectivo diagrama de energia com as auto-absorções assinaladas.

Em ambas as amostras, os espectros de PL representam uma banda larga de emissão na região do visível não sendo detetada a transição  $4f^15d \rightarrow ^3\text{H}_j$ . A largura a meia altura da banda de emissão é compatível com uma banda de emissão associada a defeitos opticamente ativos.

Tem-se então que o comprimento de onda de excitação utilizado não é o adequado para promover as transições  $4f^15d \rightarrow {}^3H_J$  do ião  $Pr^{3+}$ , nestas amostras. De acordo com a literatura [87] é provável que o nível  $4f^15d$  esteja localizado acima do nível do ião livre  ${}^1S_0$ , sendo o campo cristalino considerado fraco, pois este vai depender da matriz onde o dopante está inserido. Quanto maior o campo cristalino da matriz, menor será a diferença energética entre o nível  $4f^15d$  em relação aos níveis  ${}^3P_J$ .

Sobrepondo-se à banda de emissão no visível surgem bandas estreitas compatíveis com auto-absorções. Para identificar a origem destas linhas estreitas, foi feita refletância difusa (RD).

Comparando os espectros de PL com os de RD conclui-se que as auto-absorções observadas no PL são características dos estados energéticos do ião  $Pr^{3+}$  que estão de acordo com os valores registados na literatura [88]–[91].

Os resultados mostram que o  $Pr^{3+}$  está presente e opticamente ativo, no entanto a comparação das duas amostras não permite avaliar o efeito da deficiência de bário.

### 5.3 SEM

A microscopia eletrônica de varrimento é uma técnica de relevante importância uma vez que permite a observação e caracterização de materiais através da radiação resultante da interação do feixe de elétrons com o material em estudo. Antes de realizar medidas nas amostras é necessário garantir que estas apresentam estabilidade em alto vácuo, composição estável à incidência do feixe e condutividade elétrica superficial.

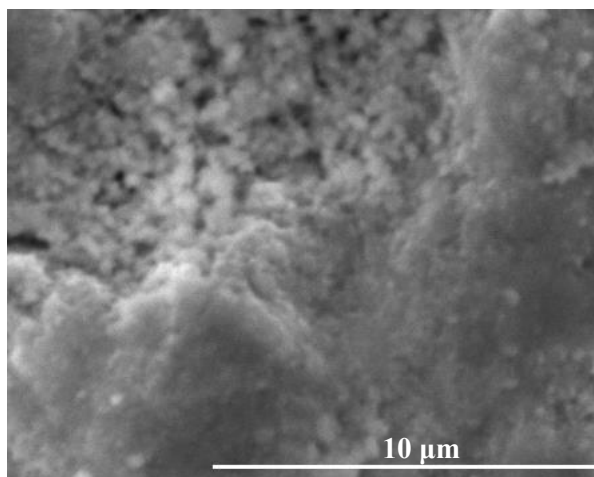
Recorreu-se a esta técnica para estudar a morfologia das amostras. As imagens da figura 5.13 foram obtidas com 20 kV usando elétrons secundários. Pode observar-se pelas imagens de SEM que as amostras possuem aglomerados densos sendo mais evidente naquelas com maior concentração de praseodímio.

Todas as amostras apresentavam fraturas como a representada em (d) resultantes da degradação temporal. As imagens (c) e (d), correspondem a amostras com igual composição nominal de Zr e Pr, mas diferindo na composição de Ba. Estas são semelhantes, no que diz respeito à densidade e tamanho de grão. Verifica-se que a morfologia está próxima da amostra (b).

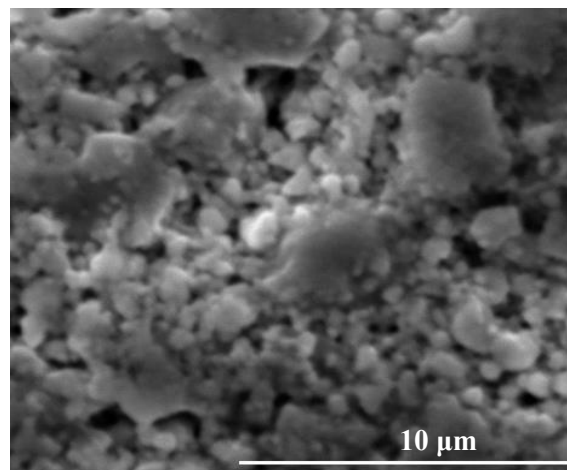
As amostras de base, (e) e (f), apresentaram uma morfologia diferente, sendo que em (f) identifica-se claramente aglomerados compactos de diferentes dimensões.

Através da análise morfológica das amostras observa-se que os aglomerados estão espalhados de forma aleatória e a sua dimensão não é homogênea.

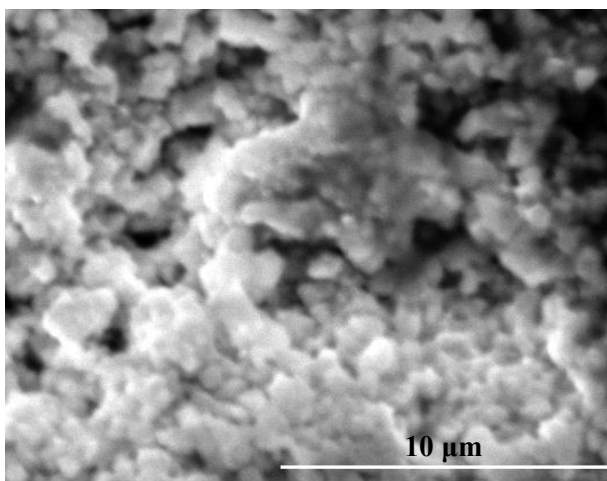
(a)  $\text{BaPr}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_3$



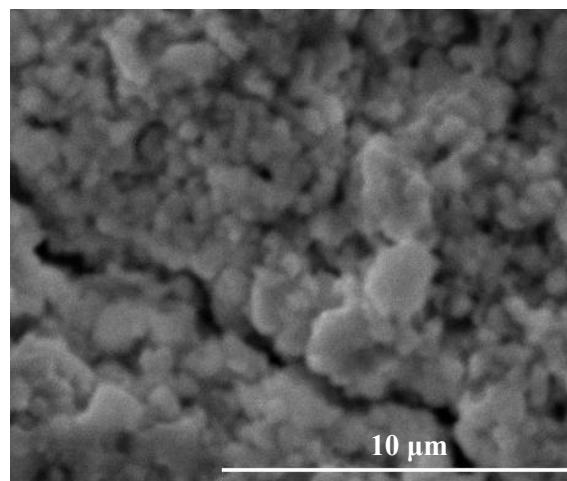
(b)  $\text{BaPr}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_3$



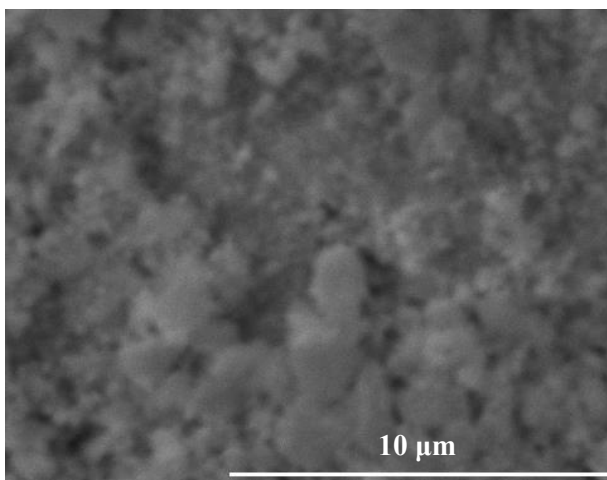
(c)  $\text{BaPr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$



(d)  $\text{Ba}_{0,95}\text{Pr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$



(e)  $\text{BaZrO}_3$



(f)  $\text{BaPrO}_3$

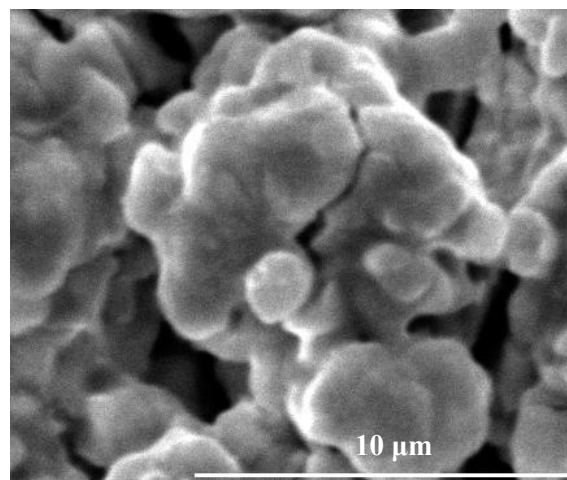


Figura 5.13 – Imagens SEM da superfície das amostras.

## 5.4 EDS

Depois de verificada a morfologia das amostras recorreu-se à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X com a intenção de verificar de que modo os átomos dos diferentes elementos se distribuem à superfície. Foram tidas em conta duas zonas diferentes, uma relativa à região mais compacta e outra à região menos densa.

Nas amostras com  $x = 0,4$  e  $x = 0,6$  verificou-se que na região mais densa existe maior concentração de Pr e Zr. Tem-se quantidades elevadas de oxigénio em relação aos restantes constituintes das amostras e existe carbono em ambas as regiões (superior na amostra com maior concentração de Pr) o que corrobora a presença de carbonatos registados nos espetros de Raman.

Nas amostras com  $x = 0,2$  verificou-se maior percentagem de oxigénio nas regiões mais densas e com aproximadamente 20 % de carbono. Na zona menos compacta verificou-se existir respetivamente 5 % e 38 % de Carbono para a amostra sem e com deficiência de bário.

Nas amostras de base, os aglomerados apresentam maior percentagem de oxigénio, menor percentagem de bário e menor percentagem de Pr ou Zr consoante o óxido em estudo. Verificou-se ainda a existência de carbono em ambas as amostras com exceção da região menos compacta. Na amostra de  $\text{BaPrO}_3$  foi encontrado 0,2 % de zircónio, que diz respeito à contaminação resultante das esferas utilizadas durante a mecanossíntese.

Comparando estes resultados com os obtidos na espectroscopia Raman vemos que a presença de carbono está de acordo com os carbonatos registados nos espetros, as diferenças encontradas entre os espetros obtidos em diferentes regiões da amostra devem-se ao facto de a superfície não ser homogénea.

# Capítulo 6

## 6.1 Conclusão

O trabalho desenvolvido nesta dissertação tinha como objetivo principal identificar as alterações estruturais no sistema  $\text{BaPr}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  para diferentes composições usando a espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman mostrou ser uma técnica eficiente na análise composicional devido à sensibilidade para pequenas concentrações de dopante. Nos espectros obtidos foram visíveis modificações principalmente no que diz respeito à região espectral entre  $600 - 900 \text{ cm}^{-1}$  referente aos modos vibracionais do octaedro B-O. O desvio para menores frequências observados para as bandas de Raman acompanha o que era esperado quando o Zr é substituído aleatoriamente por um átomo de maior massa até  $x = 0,2$  sem que se verifique o aparecimento de bandas de Raman adicionais. Para  $x > 0,2$  a dependência com a fração molar de Pr muda de regime, o que concorda com a extinção de algumas bandas de Raman e como surgimento de novas cuja intensidade relativa aumenta à medida que  $x$  aumenta. Estes resultados permitiram identificar que para  $x > 0,2$  a estrutura tem dificuldade em acomodar o Pr, mantendo a mesma simetria. Foi possível verificar através do desvio de Raman do máximo da banda e da largura a meia altura que ocorreu uma mudança de estrutura e grupo espacial de simetria quando atingida uma concentração de 0,4 de Pr.

A indexação inequívoca a um determinado grupo espacial de simetria, para cada composição foi difícil uma vez que as bandas de Raman sendo largas dificultam este processo, ainda que se tivesse procedido a um trabalho exaustivo de ajuste ao espectro experimental, além disso, a presença de fases secundárias, resultantes da reatividade das amostras com a atmosfera influencia o número de modos indexados. Apesar desta dificuldade, observou-se que o número de modos vibracionais diminuía à medida que a fração molar de Pr aumentava.

O estudo com a temperatura das amostras com 40% e 60% de Pr permitiu concluir que os modelos de *Klemens* e *Cowley*, correspondentes a efeitos de anarmocidade, não são suficientes para explicar os efeitos provocados pela temperatura. Verificou-se uma alteração do comportamento dos resultados aos 473 K que pode ser associado a uma alteração na estrutura.

Uma outra questão que surgiu no decurso deste trabalho, esteve relacionada com a possibilidade de analisar se, as alterações no espectro de Raman permitia identificar se o Pr poderia substituir o Ba, e a que composição. Da análise de amostras  $\text{BaPr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$  e  $\text{Ba}_{0,95}\text{Pr}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_3$  preparadas em condições redutoras, os resultados indicaram a possibilidade de o Pr ser promovido para posição A quando a amostra tem deficiência de Ba, dado o espectro assemelhar-se ao obtido para pequenas concentrações do dopante. Em ambas as amostras foi identificável, quer por espectroscopia Raman quer por difração de raios-X a existência de outras fases cristalinas. Os resultados de PL mostraram que nestas amostras o praseodímio está opticamente ativo e observaram-se auto-absorções do ião na região do visível, confirmadas pela técnica de RD. Não foi possível através destes resultados avaliar o efeito da deficiência de bário.

Para concluir interessa referir que com a elaboração desta dissertação foi possível não só adquirir conhecimentos técnicos, no que diz respeito ao manuseamento dos equipamentos utilizados e técnicas de análise mas também conhecimentos teóricos correspondentes aos processos físicos envolvidos.

## **6.2 Perspetivas de trabalho futuro**

A realização desta dissertação permitiu responder a algumas questões relacionadas com o sistema  $\text{BaPr}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  e mostrar a importância da espectroscopia Raman no estudo destes materiais. Seria importante no futuro utilizar as potencialidades desta técnica como por exemplo a realização de medidas de condutividade térmica uma vez que as perovskites têm possibilidade de se incorporar em células que operam a temperaturas altas.

Existe também a hipótese de melhorar a indexação da simetria das amostras, que nesta dissertação foi dificultada pela existência de fases adicionais, monitorizando por espectroscopia Raman as diferentes etapas do processo de síntese, tal como acontece com a utilização de raios-X. Estes resultados poderiam fornecer informações sobre a evolução de formação da fase pretendida e identificar e controlar fatores que possam influenciar o aparecimento de fases indesejáveis.



# Referências

- [1] I. Antunes, G. C. Mather, J. R. Frade, J. Gracio, and D. P. Fagg, *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 12, pp. 2826–2834, 2010.
- [2] M. H. Roger, *Perovskites: modern and ancient*. Almaz Press Inc., 2002, pp. 1–46.
- [3] S. F. Galasso, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*. Pergamon Press, 1969, pp. 3–10.
- [4] M. N. Iliev and M. V. Abrashev, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 32, no. 10, pp. 805–811, 2001.
- [5] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Japan: Springer, 2009, pp. 1–16.
- [6] L. G. Tejuca and Fierro, J.L.G., *Properties and Applications of Perovskite-type oxides*. Spain: Marcel Dekker, 1993, pp. 1–3.
- [7] A. M. Glazer, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 28. pp. 3384–3392, 1972.
- [8] C. J. Howard and H. T. Stokes, *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 54, pp. 782–789, 1998.
- [9] E. C. C. De Souza and R. Muccillo, *Mater. Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 385–394, 2010.
- [10] A. Mat, B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, and Y. Kaplan, *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8575–8583, 2014.
- [11] J. Yarwood, R. Dowthwaite, and S. B. Duckett, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*. The Royal Society of Chemistry, 2012, pp. 84–87.
- [12] L. Li, J. Wu, and S. M. Haile, vol. 231, 1995.
- [13] T. Fukui, S. Ohara, and S. Kawatsu, *J. Power Sources*, vol. 71, pp. 164–168, 1998.
- [14] I. Antunes, A. Brandão, F. M. Figueiredo, J. R. Frade, J. Gracio, and D. P. Fagg, *J. Solid State Chem.*, vol. 182, pp. 2149–2156, 2009.
- [15] S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, Y.-C. Huang, and W.-C. Wei, *Ceram. Int.*, vol. 37, pp. 2095–2100, 2011.
- [16] S. Smart, S. Liu, J. M. Serra, A. Basile, and J. C. D. Da Costa, *Perovskite membrane reactors: fundamentals and applications for oxygen production, syngas production and hydrogen processing*. woodhead publishing limited, 2014, pp. 182–234.
- [17] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science*, vol. 338, pp. 643–647, 2012.
- [18] “Saule Technologies.” [Online]. Available: <http://sauletech.com/perovskite/product-description.html>. [Accessed: 10-Aug-2015].
- [19] R. Ramamoorthy, P. K. Dutta, and S. A. Akbar, *J. Materials Sci.*, vol. 38, no. 21, pp. 4271–4282, 2003.
- [20] N. Yamazoe and Y. Shimizu, *Sensors and Actuators*, vol. 10, no. 3–4, pp. 379–398, 1986.
- [21] J. H. Joo and G. M. Choi, *J. Power Sources*, vol. 180, pp. 195–198, 2008.
- [22] J. W. Fergus, *J. Power Sources*, vol. 162, pp. 30–40, 2006.
- [23] S. Singhal and K. Kendall, *High Temperature, Solid Oxide Fuel Cells*. UK: Elsevier Advanced Technology, 2003, p. 208.

- [24] S. M. Jamil, M. H. D. Othman, M. a. Rahman, J. Jaafar, a. F. Ismail, and K. Li, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, pp. 1–22, 2015.
- [25] N. M. Sammes, Y. Du, and R. Bove, *J. Power Sources*, vol. 145, pp. 428–434, 2005.
- [26] A. V. Akkaya, *Int. J. Energy Res.*, vol. 31, pp. 79–98, 2007.
- [27] “University of Cambridge,” *Solid oxide fuel cells (SOFCs)*. [Online]. Available: [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high\\_temp\\_sofc.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php). [Accessed: 16-Feb-2015].
- [28] M. C. Williams, J. P. Strakey, and S. C. Singhal, *J. Power Sources*, vol. 131, pp. 79–85, 2004.
- [29] A. D. Lozano-gorrín, “Chapter 5 Structural Characterization of New Perovskites,” 2002.
- [30] R. A. Davies, M. S. Islam, and J. D. Gale, *Solid State Ionics*, vol. 126, pp. 323–335, 1999.
- [31] P. G. Radaelli, M. Marezio, H. Y. Hwang, and S.-W. Cheong, *J. Solid State Chem.*, vol. 122, pp. 444–447, 1996.
- [32] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, and N. Maeda, “*Solid State Ionics*, no. 3–4, pp. 359–363, 1981.
- [33] A. Sundaresan, a. Maignan, and B. Raveau, *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 9, pp. 5092–5095, 1997.
- [34] P. J. Saines, B. J. Kennedy, and R. I. Smith, *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 4, pp. 874–879, Apr. 2009.
- [35] M. N. Popova, S. A. Klimin, B. Z. Malkin, L. A. Kasatkinab, G. Caoc, and J. Crowc, vol. 9601, pp. 0–4, 1996.
- [36] T. Fukui, *Solid State Ionics*, vol. 116, pp. 331–337, 1999.
- [37] K. Alice, R. Haugsrud, M. Hänsel, A. Magrasó, and T. Norby, *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 461–467, 2007.
- [38] P. Babilo and S. M. Haile, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, pp. 2362–2368, 2005.
- [39] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, and S. M. Haile, *J. Mater. Chem.*, vol. 20, p. 8158, 2010.
- [40] P. Colomban and A. Slodczyk, vol. 116, no. 1, 2009.
- [41] I. Antunes, G. C. Mather, J. R. Frade, J. Gracio, and D. P. Fagg, *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 12, pp. 2826–2834, 2010.
- [42] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, and H. Suzuki, *Solid State Ionics*, vol. 61, pp. 65–69, 1993.
- [43] R. Slade, *Solid State Ionics*, vol. 82, pp. 135–141, 1995.
- [44] A. Magrasó, *Solid State Ionics*, vol. 166, no. 3–4, pp. 359–364, 2004.
- [45] A. Magrasó, F. Espiell, M. Segarra, and J. T. S. Irvine, *J. Power Sources*, vol. 169, pp. 53–58, 2007.
- [46] S. Tao and J. T. S. Irvine, *Adv. Mater.*, vol. 18, pp. 1581–1584, 2006.
- [47] S. Imashuku, T. Uda, and Y. Awakura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, p. B175, 2007.
- [48] K. D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, a. Fuchs, U. Klock, and J. Maier, “*Solid State Ionics*, vol. 145, pp. 295–306, 2001.
- [49] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, vol. 138, pp. 91–98, 2000.
- [50] N. Taniguchi, C. Nishimura, and J. Kato, *Solid State Ionics*, vol. 145, pp. 349–355, 2001.

- [51] T. Shimada, C. Wen, N. Taniguchi, J. Otomo, and H. Takahashi, *J. Power Sources*, vol. 131, pp. 289–292, 2004.
- [52] C. D. Savaniu, J. Canales-Vazquez, and J. T. S. Irvine, *J. Mater. Chem.*, vol. 15, p. 598, 2005.
- [53] E. Fabbri, A. D’Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licocchia, and E. Traversa, *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 558–564, 2008.
- [54] A. K. Azad and J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 635–640, 2007.
- [55] A. Magrasó, X. Solans, J. T. S. Irvine, and M. Segarra, *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 5, pp. 1819–1827, 2009.
- [56] A. Magraso, C. Kjøseth, R. Haugrud, and T. Norby, vol. 7, pp. 1–8, 2011.
- [57] E. Fabbri, L. Bi, H. Tanaka, D. Pergolesi, and E. Traversa, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, pp. 158–166, 2011.
- [58] D. Han, K. Kishida, K. Shinoda, H. Inui, and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 3027, 2013.
- [59] K. J. Park, C. H. Kim, Y. J. Yoon, S. M. Song, Y. T. Kim, and K. H. Hur, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, pp. 1735–1741, 2009.
- [60] R. Shannon, *Acta. Cryst.*, vol. A32, pp. 751–767, 1976.
- [61] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*. VCH, 1995, pp. 1–5.
- [62] K. Nakamoto and J. Ferrano, *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press, INC., 1994, pp. 1–17.
- [63] M. Cardona and G. Guntherodt, *Light Scattering in Solids VII, 75 - Topic*. Springer, 2000, pp. 4–173.
- [64] Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8<sup>a</sup> ed. 2007, pp. 91–119.
- [65] M. Cardona, Resonance Phenomena, *Light Scatt. Solids II, Top. Appl. Phys. vol 50*, pp. 19–178, 1973.
- [66] W. H. Weber and R. Merlin, *Raman Scattering in Materials Science*. Springer, pp. 3–64, 2000.
- [67] R. Loudon, *The Raman effect in crystals*, no. February 2013. *Advances in Physics*, 2011, pp. 423–482.
- [68] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 4<sup>a</sup> ed. Springer, 2010, pp. 378–400.
- [69] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>a</sup> ed. pp. 21–25.
- [70] M. Abrashev, A. Litvinchuk, M. Iliev, R. Meng, V. Popov, V. Ivanov, R. Chakalov, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 6, pp. 4146–4153, 1999.
- [71] M. Abrashev, J. Bäckström, L. Börjesson, M. Pissas, N. Kolev, and M. Iliev, *Phys. Rev. B*, vol. 64, pp. 1–8, 2001.
- [72] P. McMillan and N. Ross, *Phys. Chem. Miner.*, vol. 16, pp. 21–28, 1988.
- [73] H. C. Gupta, P. Simon, T. Pagnier, and G. Lucazeau, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 32, pp. 331–337, 2001.
- [74] S. Qin, X. Wu, F. Seifert, and A. I. Becerro, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 19, pp. 3751–3755, 2002.

- [75] M. Abrashev, J. Bäckström, L. Börjesson, V. Popov, R. Chakalov, N. Kolev, R.-L. Meng, and M. Iliev, *Phys. Rev. B*, vol. 65, pp. 1–9, 2002.
- [76] A. Dias, M. M. Lage, L. A. Khalam, M. T. Sebastian, and R. L. Moreira, *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 12, pp. 14–20, 2011.
- [77] S. Banerjee, D.-I. Kim, R. D. Robinson, I. P. Herman, Y. Mao, and S. S. Wong, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 223130, 2006.
- [78] J. Menéndez and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 4, pp. 2051–2059, 1984.
- [79] NIST, “Basic Atomic Spectroscopic Data.” [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/neontable2.htm>. [Accessed: 22-Jul-2015].
- [80] W. Kaabar, S. Bott, and R. Devonshire, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 78, no. 1, pp. 136–141, 2011.
- [81] H. Burke and I. Herman, *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 20, pp. 16–24, 1993.
- [82] A. A. Maradudin and A. E. Fein, *Phys. Rev.*, vol. 128, no. 6, pp. 2589–2608, 1962.
- [83] P. Bouvier and G. Lucazeau, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, pp. 569–578, 2000.
- [84] J. R. Rustad, *Am. Mineral.*, vol. 97, pp. 791–799, 2012.
- [85] H. Hesske, A. Urakawa, and A. Baiker, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 3, pp. 12286–12292, 2009.
- [86] P. Colomban and A. Slodczyk, *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 31, no. 12, pp. 1759–1763, 2009.
- [87] T. Juestel, W. Mayr, and P. J. Schmidt, Philips Research Laboratories.
- [88] F. Ramos-Brito, C. Alejo-Armenta, M. García-Hipólito, E. Camarillo, J. Hernández A, H. Murrieta S, and C. Falcony, *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 30, pp. 1840–1847, 2008.
- [89] K. Annapurna, R. Chakrabarti, and S. Buddhudu, *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 6755–6761, 2007.
- [90] D. Balaji, a Durairajan, D. Thangaraju, K. K. Rasu, and S. M. Babu, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 178, no. 10, pp. 762–767, 2013.
- [91] G. Lakshminarayana, J. Qiu, M. G. Brik, and I. V Kityk, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, p. 175106, 2008.