



Síntese de liga mecânica de fluorita com defeito de Sm_3NbO_7 e caracterização estrutural por difração de raios-X, espectroscopia Raman e cálculo DFT

Camila da Costa Pinto (PG)^{*1}, Puspitapallab Chaudhuri (PQ)^{1,2}, Angsula Ghosh (PQ)^{1,2}, Daniela Menegon Trichês (PQ)^{1,2}, Sérgio Michielon de Souza (PQ)^{1,2}

* camilacpinto@ufam.edu.br

1 – Programa de Pós-graduação em Física – UFAM. Av. General Rodrigo Octavio Jordão Ramos, 1200 - Coroadó I, Manaus - AM, 69067-005

2 – Departamento de Física - UFAM. Av. General Rodrigo Octavio Jordão Ramos, 1200 - Coroadó I, Manaus - AM, 69067-005

Palavras Chave: Difração de raios-X; Método de Rietveld; Elementos Terras Raras.

Introdução

O Niobato de Trisamarium (Sm_3NbO_7) pertence à família dos compostos cerâmicos de niobato de terras raras ternários e possui potencial para importantes aplicações tecnológicas. De acordo com bancos de dados de cristalografia e literatura^{1,2}, Sm_3NbO_7 pode ser encontrado em cinco sistemas cristalinos. A observação do grupo espacial Fm-3m foi relatada² após o tratamento a 1400 °C. A estrutura cristalina do Sm_3NbO_7 é sensível à temperatura de síntese e, portanto, promissora para o projeto de novos materiais sintonizáveis com propriedades diferenciadas. Por exemplo, é bem conhecido que as propriedades das estruturas do tipo fluorita podem ser ajustadas pela manipulação de defeitos, como ocupação de cátions ou deficiência de ânions¹, o que, por sua vez, cria possibilidades para aplicações potenciais em sensores de gás, condutores iônicos, células a combustível, catálise, bombas de oxigênio e eletrólitos de estado sólido.

A Moagem Mecânica de Alta Energia (MA) é uma técnica eficiente para a síntese de novos materiais no estado sólido com diversas formas de defeitos estruturais. É classificado como um potencial "processo verde" em uma série de indústrias. Durante o processo de MA uma grande quantidade de energia mecânica é fornecida a uma mistura de materiais precursores em pó selados em um frasco com várias esferas metálicas^{3,4}. Quando agitadas com alta frequência, as bolas de metal colidem com as partículas precursoras e induzem reações no estado sólido para produzir diferentes fases metaestáveis.

Neste trabalho, apresentamos uma rota fácil, escalonável, não poluente e de baixo custo para a síntese de um composto cerâmico Sm_3NbO_7 nanoestruturado via moagem mecânica. A evolução estrutural da amostra foi investigada por difração de raios-X ex-situ (XRD) seguida pelo Método de refinamento de Rietveld (MR) e análises de largura total na metade do máximo (FWHM). Os efeitos do tratamento térmico na estabilidade térmica da microestrutura foram examinados por Calorimetria

Exploratória Diferencial (DSC). Os espectros Raman experimentalmente observados das amostras moídas e recozidas são comparados com os modos ativos Raman teóricos obtidos por cálculos DFT de primeiros princípios.

Material e Métodos

Duas partes estequiométricas de óxido de samário Sigma Aldrich (Sm_2O_3) e precursor de nióbio (Nb) metálico puro foram submetidas à liga mecânica em um moinho vibracional SPEX 8000 contendo frascos de aço inoxidável duro e bolas (com relação de massa de 10: 1 bola para pó) sob a atmosfera ambiente. Medidas de difração de raios-X (XRD) ex-situ foram realizadas periodicamente em um equipamento Empyrean Panalytical (Holanda) (no modo de reflexão com radiação Cu de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) para acompanhar a evolução estrutural da amostra obtida até que um equilíbrio dinâmico estável fosse alcançado. Um cristal monofásico estável de Sm_3NbO_7 foi obtido após 17h de processamento. Estes difratogramas foram refinados pelo Método de Rietveld para extrair as informações microestruturais das amostras, usando a função de perfil modificada de Thompson-Cox-Hasting pseudo-Voigt no software GSAS.

O comportamento térmico da amostra foi investigado por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) em um TA Instruments Q600 SDT sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento constante de 10 oC / min. Foram escolhidas duas temperaturas diferentes para o tratamento térmico (realizado posteriormente em forno tubular): 800 °C e 1100 °C.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro modelo B&W TEK innoRam, com comprimento de onda de laser verde de $\lambda = 532 \text{ nm}$. O fundo (escuro) foi medido e posteriormente extraído para minimizar a contribuição de fatores externos que podem causar ruído. Os modos vibracionais obtidos foram comparados com os dados teóricos simulados pelos cálculos de Density-Functional Theory (DFT) utilizando o software Quantum Espresso.

Resultados e Discussão

Como podemos ver na Fig. 1, todas as fases iniciais têm seus picos de DRX aumentados por moagem de alta energia. Após 300', todos os picos de Nb XRD desaparecem e apenas os picos de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ são detectáveis. Neste momento, também é observado o surgimento de novos picos estreitos em torno de 33° , 48° e 57° (2θ). O desaparecimento do Nb nesta fase é bastante intrigante e pode estar relacionado a pelo menos um dos três fenômenos a seguir: i) Os cristaltos Nb atingiram um tamanho crítico, onde não há mais periodicidade (cluster) e, portanto, não produzem mais os picos de XRD; ii) A rede de Nb, devido à sua ductilidade, tornou-se desordenada produzindo uma fase amorfa de Nb, ou, iii) os átomos de Nb foram dissolvidos nos cristais hexagonais de $\text{Sm}(\text{OH})_3$.

Ao atingir o tempo de moagem de 1020', os novos picos que começaram a aparecer por volta de 300' e são bem identificados com o Sm_3NbO_7 cúbico tipo Fluorita defeituosa CaF_2 . Esta é a primeira vez que esta estrutura foi sintetizada em baixa temperatura.

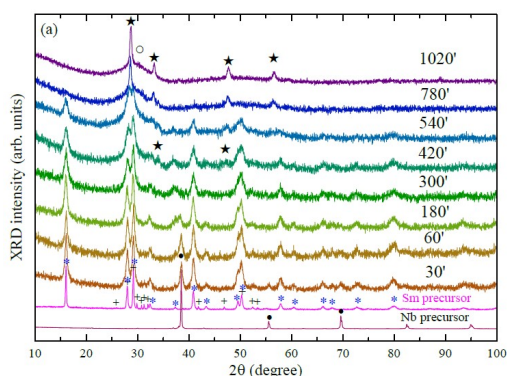


Figura a). Acompanhamento por DRX da evolução estrutural e formação de Sm_3NbO_7

A fim de fornecer uma visão sobre a evolução estrutural e desvendar os mecanismos de formação da fase Sm_3NbO_7 cúbica, aplicamos o método de refinamento de Rietveld nos dados de XRD medidos.

Assim, determinou-se que 64% da amostra 1020' as-milled corresponde à fase desordenada não identificada e aos nanodomínios. Assim, a partir da análise dos padrões de XRD e da análise de Rietveld, concluímos que a liga mecânica de alta energia de Sm_2O_3 e Nb para 1020' produz um nanocompósito, 36% do qual é Sm_3NbO_7 e o resto é uma fase desordenada não identificada.

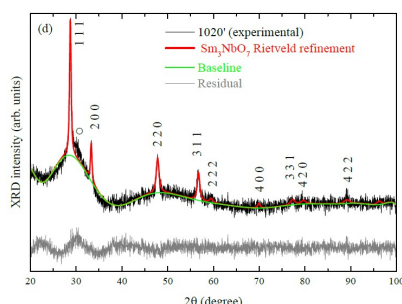


Figura b). O refinamento de Rietveld evidencia a formação da fluorita defeituosa Sm_3NbO_7 .

A moagem mecânica então foi um método eficiente para a síntese de Sm_3NbO_7 . A análise térmica com DSC e tratamento térmico revelam que o Sm_3NbO_7 permanece estável até 1100°C , com crescimento sutil do tamanho médio do cristalito.

Em seguida os modos ativos teóricos Sm_3NbO_7 Raman obtidos por DFT foram comparados e achados coincidentes com os espectros Raman Experimental.

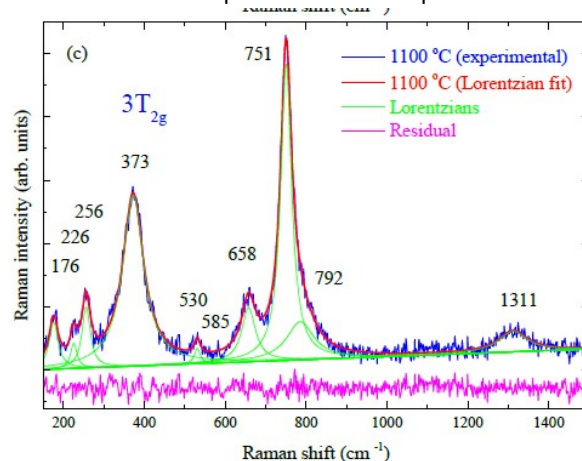


Figura c). A espectroscopia Raman demonstrou a formação desejada da fase, agora livre de defeitos após tratamento térmico a 1100°C .

Conclusões

Neste trabalho mostramos a possibilidade de sintetizar um material nanoestruturado de fluorita defeituosa do tipo Sm_3NbO_7 à temperatura ambiente pelo processo de Moagem Mecânica. A cinética de formação da amostra, examinada por DRX *ex situ* indica que a solubilidade do Níbio metálico (Nb) na rede cristalina de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ levando à formação de Sm_3NbO_7 . As medições de DSC revelam alta densidade de defeito na fluorita e uma estabilidade estrutural até 1200°C . Além disso, o processo exotérmico observado no termograma DSC indica a cristalização de uma fase amorfa. O tratamento térmico da amostra aumenta o tamanho médio dos cristaltos reduzindo os defeitos cristalinos, embora o material permaneça nanométrico. A análise FWHM mostra que os nanocristais de Sm_3NbO_7 moídos possuem defeitos estruturais anisotrópicos, sensíveis a tratamentos térmicos. Os espectros Raman registrados experimentalmente das amostras moídas e recozidas da nanoestrutura de fluorita defeituosa Sm_3NbO_7 foram comparados com os modos ativos Raman calculados por DFT.

Agradecimentos

UFAM, FAPEAM, CAPES, CNPq.

¹ Y. HINATSU, Y. DOI, *Phase transitions of Sm_3NbO_7 , ($\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x$) 3NbO_7 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) and Sm_3TaO_7 with fluorite-related structure*, J. Ceram. Soc. Japan. 126 (2018) 743–749.

² H.P. ROOKSBY, E.A.D. WHITE, *Rare-Earth Niobates and Tantalates of Defect Fluorite- and Weberite-Type Structures*, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 94–96.

³ BRITO NETO, F.M., TAKENO, M.L., PINTO, C.C., TRICHÊS, D.M., MANZATO, L., SOUZA, S.M., *Structural and thermal studies of SmNbO_4 polymorphs produced by mechanical alloying*, Mater. Lett. 252 (2019) 313–316.

⁴ PINTO, C., CHAUDHURI, P., GHOSH, A., TRICHÊS, D., SOUZA, S. *Mechanical alloying synthesis of Sm_3NbO_7 defect fluorite and structural characterization by X-ray diffraction, Raman and DFT calculation*, Ceramics International (2020).