

COMPREENSÃO DA FOTO- RADIOLUMINESCÊNCIA DO BaZrO₃ OBTIDO POR HIDROTHERMAL MICRO-ONDAS

GOUVEA, Rogério Almeida¹; CAVA, Sérgio da Silva²; MOREIRA, Mário Lúcio³

¹Universidade Federal de Pelotas, Grupo CCAF – rogeriog.em@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas, Grupo CCAF – sergiocava@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas, Grupo CCAF – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais que apresentem propriedades de luminescência é uma área de grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos de alta performance. Particularmente, compostos apresentando estrutura cristalina de perovskita tem sido intensamente pesquisados por sua gama de propriedades magnéticas, eletrônicas e óticas.

O papel desempenhado por defeitos cristalinos, impurezas e outros defeitos de ordem-desordem nas perovskitas podem esclarecer os mecanismos que levam aos fenômenos de luminescência e assim permitir uma melhor exploração desses materiais para aplicações tecnológicas.

Dentre as possíveis perovskitas, chama atenção para aplicações óticas e eletrônicas a perovskita de zirconato de bário (BaZrO₃) pela estabilidade química e térmica característica dos compostos de zircônia aliada a uma estrutura eletrônica interessante com alta constante dielétrica de ~40 e band gap largo na faixa de 4,8-5,2 eV dependendo do método de síntese. (GOODENOUGH, 2004)

O BaZrO₃ obtido por metodologias tradicionais como mistura de óxidos, coprecipitação e Pechini, não apresenta propriedades de luminescência. Entretanto, ao sintetizar este óxido através da técnica de hidrotermal micro-ondas o BaZrO₃ não apenas apresenta luminescência como pode apresentar luminescência para frequências na faixa visível (fotoluminescência) como também para frequências mais altas, na região dos raios-X (radioluminescência). O modo de luminescência predominante se mostra como uma função do tempo de síntese por hidrotermal micro-ondas sendo a radioluminescência predominante para maiores tempos de síntese. (MOREIRA, 2011)

Um entendimento preciso do mecanismo que gera a luminescência no BaZrO₃ por hidrotermal micro-ondas não pode ser alcançado baseado apenas na experimentação e caracterização física do material. A inabilidade da experimentação em esclarecer a luminescência reside na dependência de fenômenos mecânico-quânticos como transições eletrônicas os quais são influenciados por uma variedade de fatores que não podem ser isolados experimentalmente. (MOREIRA,)

Portanto, nesse trabalho tentamos elucidar essa questão com o uso de cálculos de primeiros-princípios através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e assim simular as propriedades do BaZrO₃ a partir de seus átomos submetidos a funcionais baseados nas equações que governam o mundo quântico. Dessa maneira, obtemos um conhecimento completo da estrutura eletrônica do material e podemos estudar de maneira sistemática os possíveis mecanismos que causam os efeitos de luminescência.

2. METODOLOGIA

Baseando-se em trabalhos teóricos e experimentais anteriores (), os efeitos de luminescência no BaZrO₃ obtido por hidrotermal micro-ondas devem estar associados a presença de defeitos cristalinos que ficam congelados no material pelo modo de cristalização diferenciado induzido por essa síntese. Em vista disso, nos modelos teóricos foram simulados defeitos do mesmo tipo na tentativa de reproduzir uma estrutura eletrônica que viabilize a luminescência observada experimentalmente.

Para cálculo da estrutura eletrônica e otimização geométrica dos modelos foi utilizado o pacote de software livre para cálculos DFT periódicos Quantum Espresso (REF 3) baseado em ondas-planas e pseudopotenciais para descrever os núcleos iônicos e os elétrons de valência, as interações eletrônicas foram simuladas através de um funcional de troca-correlação PBE-GGA.

Foi introduzido um termo +U de Hubbard de 9 eV nos orbitais Zr4d a fim de corrigir a subestimação do band gap causada pela delocalização dos orbitais d e f que é usual nos cálculos DFT. Os valores de cutoff para a energia cinética foram de 1090 eV e 4360 eV para as funções de onda e para a densidade de carga, respectivamente.

Primeiramente, foi realizada uma otimização do parâmetro de rede para o BaZrO₃ levando a um valor de 4.285Å que está de acordo com outros resultados teóricos e experimentais. Dessa estrutura otimizada, uma supercélula 2x2x2 foi construída para então estudar os diferentes defeitos cristalinos que poderiam ter efeito na luminescência do composto.

Os defeitos cristalinos simulados na supercélula de BaZrO₃ foram: Frenkel de bário, de zircônia e de oxigênio, interstícios de bário, zircônia e oxigênio, Schottky de bário e de zircônia e por último, um defeito misto de zircônia intersticial com Schottky de bário.

Após a relaxação das estruturas com defeitos até forças residuais em cada átomo < 0,050 eV/Å foram realizados os cálculos auto-consistentes integrando em uma rede recíproca de Monkhorst-Pack de 6 x 6 x 6 pontos *k*. Foram geradas curvas de densidade de estados para cada uma das estruturas com smearing gaussiano de 0,013 eV. As curvas de densidade de estados que apresentaram estados intermediários foram decompostas em seus orbitais atômicos e analisadas afim de verificar existência das possíveis transições que se relacionariam a fenômenos de luminescência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um requisito para a ocorrência dos efeitos de luminescência no BaZrO₃ está na presença de estados intermediários (entre as bandas de valência e de condução) o que permite a emissão de fótons na região do visível. Dentre os defeitos estudados nesse trabalho, quatro estruturas apresentaram esses estados, são elas: interstício de zircônia (iZr), Schottky de bário (SchBa), Schottky de zircônia (SchZr) e interstício de zircônia com Schottky de bário (iZr +SchBa). As curvas de densidade de estados para essas estruturas é mostrada na figura 1 (a-d).

Os defeitos do tipo Schottky, 1(a) e 1(b), formados por uma vacância de O associada com uma vacância do cátion (Ba ou Zr), apresentam estados intermediários não-preenchidos que podem permitir a absorção de fótons de

comprimento visível para posterior emissão como ocorre na fotoluminescência e é ilustrado na figura 2(a).

O defeito do tipo iZr, 1(c), apresenta um estado intermediário preenchido afastado aproximadamente 3 eV da banda de condução, esse estado pode funcionar como um receptor para elétrons provenientes da banda superior como é o caso da radioluminescência. Logo, um possível mecanismo para a radioluminescência no BaZrO₃ é ilustrado na figura 2(b).

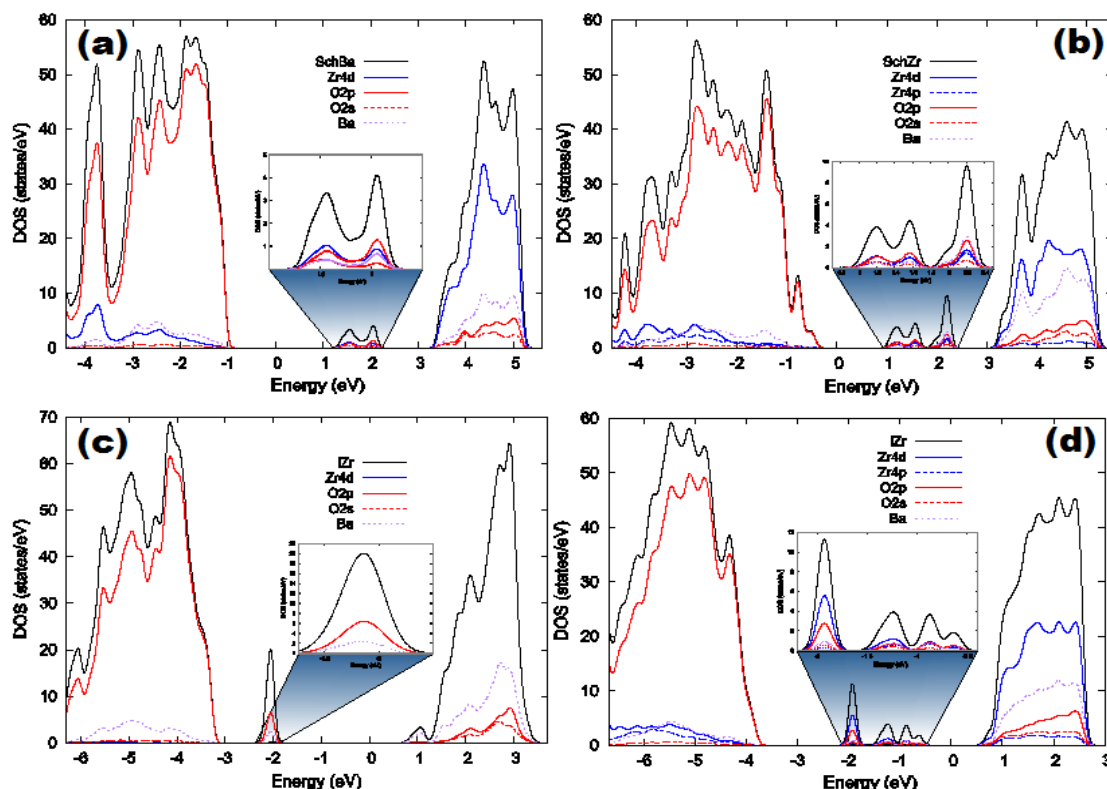


Figura 1 - Densidade de estados ($E_{fermi} = 0$ eV) para as estruturas contendo defeitos relacionados aos fenômenos de luminescência no BaZrO₃: (a) SchBa, (b) SchZr, (c) iZr, (d) iZr+SchBa

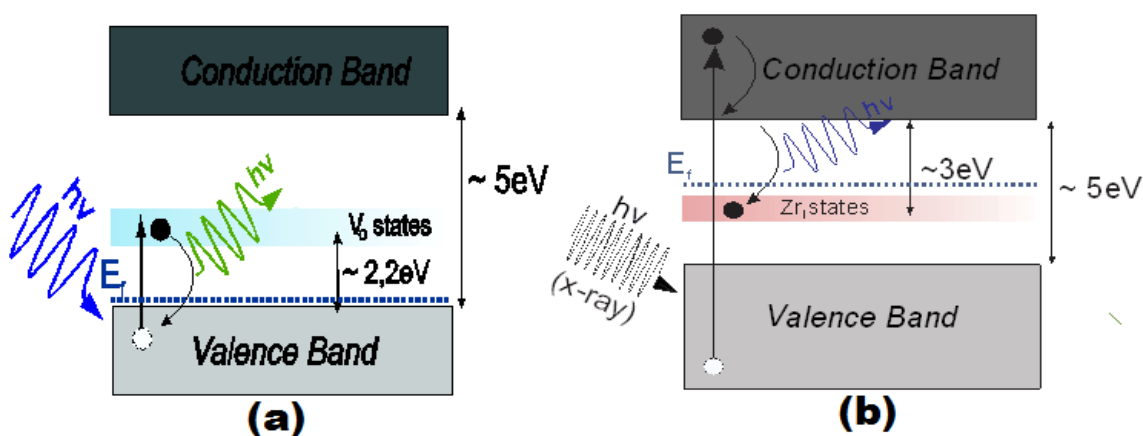


Figura 2 – Ilustração dos possíveis mecanismos de luminescência no BaZrO₃ propostos a partir dos defeitos simulados nesse trabalho: (a) para fotoluminescência, e (b) para radioluminescência.

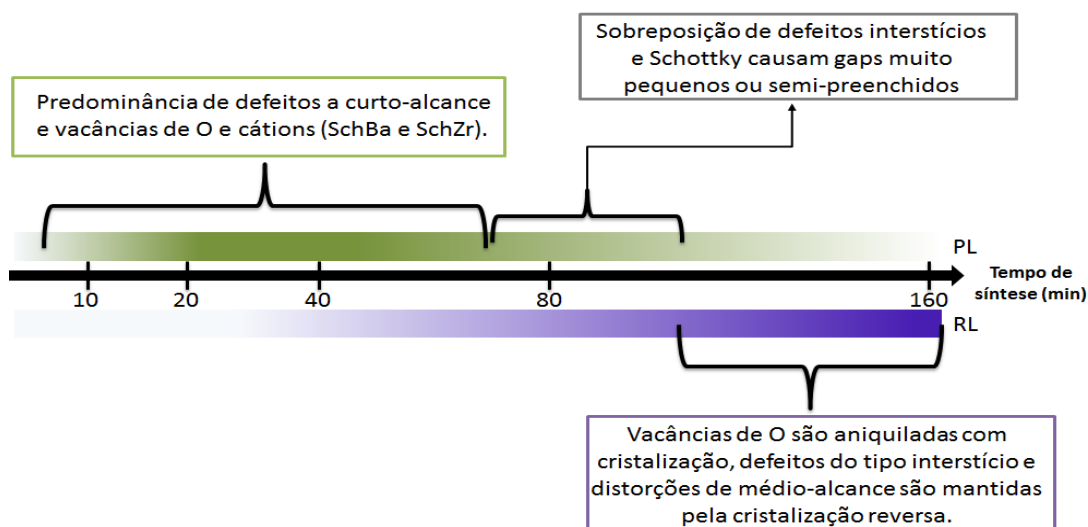


Figura 3 – Ilustração da inversão do modo de luminescência dominante do BaZrO₃ por hidrotermal micro-ondas baseado no estudo de defeitos realizado.

4. CONCLUSÕES

A partir do estudo de primeiros-princípios realizado é possível concluir que os defeitos tipo Schottky e interstício de zircônia desempenham papel importante nos fenômenos de luminescência observados experimentalmente no BaZrO₃. As transições eletrônicas estimadas por DFT também são coerentes com a frequência da luz visível emitida experimentalmente.

A mudança do modo de luminescência predominante com o tempo de síntese hidrotermal pode ser explicada em termos de uma inversão dos defeitos dominantes de Schottky (vacâncias) para interstícios conforme as vacâncias são aniquiladas com a energia fornecida ao cristal em formação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GOODENOUGH, J. B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. **Reports on Progress in Physics**, 67:1915–1993, 2004.

MOREIRA, M. L. et al. CrystEngComm On the reversed crystal growth of BaZrO₃ decaoctahedron : shape evolution. **CrystEngComm**, 13:5818–5824, 2011.

MOREIRA, M. L. et al. Joint experimental and theoretical analysis of order-disorder effects in cubic BaZrO₃ assembled nanoparticles under decaoctahedral shape. **The journal of physical chemistry. A**, 115(17):4482–90, 2011.

GIANOZZI P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics condensed matter: an Institute of Physics journal**, 21(39):395502, 2009.