

## ESTUDO AB INITIO PARA INVESTIGAR AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO $Ba_{1-x}Ce_xZr_{1-y}Hf_yO_3$

JESUS LUCIO PALLI URURI<sup>1</sup>; MARIO LUCIO MOREIRA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [jepaur@gmail.com](mailto:jepaur@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mlucio3001@gmail.com](mailto:mlucio3001@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho realizamos a caracterização experimental e a simulação computacional da supercélula BaZrO<sub>3</sub> dopada com Ce e Hf para comparar e avaliar, do ponto de vista experimental e teórico, as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do bulk.

Desenvolveu-se um estudo teórico para una estructura cúbica sob o grupo espacial Pm3m, com um parâmetro de rede de aproximadamente 4,2 Å (BENE-DIKTSSON, 2013) correspondente à perovskita BaZrO<sub>3</sub>, que será dopada con Hf e Ce.

Baseia-se em trabalhos prévios de FASSBENDER,R. (2015) a dopagem experimental de Hf. A fotoluminescência (PL) de BaZrO<sub>3</sub> é aumentada pela adição de Hafnium. A dopagem de Ce, na estrutura anterior, buscou a extensão da emissão PL. A substituição do Cério gera novas transições eletrônicas possíveis, uma vez que a luminescência é estreita e pobre.

Realizaram-se caracterizações estruturais, vibracionais e ópticas em amostras de BaZrO<sub>3</sub> dopadas com Ce e Hf e observou-se o desaparecimento da emissão de PL com 4/100 de concentração de cério. Este fenômeno é conhecido como Quenching de concentração de terras raras (VIANA; PAES ,2005).

O resultado inesperado requer uma abordagem computacional adicional usando a pacote CRYSTAL09, DOVESI et al. (2009). Primeiramente, a otimização da supercélula foi realizada sem Hf e Ce e seguidamente para cada uma separada e depois em conjunto. Portanto, o conteúdo Hf promove as distorções da rede que emergem nos modos vibracionais a serem avaliadas a partir da simulação teórica. A mesma interpretação também foi avaliada para Ce. Este ponto de vista teórico é capaz de compreender os fenômenos físicos observados para prever resultados experimentais futuros.

### 2. METODOLOGIA

#### 2.1. TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Inicia-se com a análise da equação de Schrodinger para o problema de muitos corpos onde o hamiltoniano expressa a relação entre os núcleos e os elétrons, o que gera um problema Multielectrônico. Com a abordagem de Born e Openheimer ocorre uma dissociação entre a parte eletrônica e os núcleos atômicos, por causa do movimento mais rápido dos elétrons do que do núcleo, isso gera 2 equações: uma função multielectrônica e outra função nuclear.

Há duas maneiras de solucionar a função da onda multielettrônica: usar una aproximação baseada na função de onda multielectrônica e outra aproximação que tem como variável fundamental para a densidade eletrônica ( $\rho$ ), dentro da segunda abordagem está a teoria DFT baseada em 2 teoremas apresentados por Hohenberg e Kohn que permitirá calcular a observação do sistema, esses teoremas tornam-se práticos graças às equações de Kohn-Ham, as quais são resolvidas por um método auto-consistente.

## 2.2. DETALHES COMPUTACIONAIS

O pacote CRYSTAL09 foi utilizado para todos os cálculos reportados neste estudo. Foram utilizados o funcional híbrido B3LYP, o conjunto de bases Gausiano All-electron e pseudopotenciais. Os centros atômicos foram descritos para todos os elétrons, segundo as funções de base de 86-411(d31)G para o Hafnio, 6-31G para o Oxígeno, 976-41(d51)G para o Cério, 9763-311(D631)G para o Bário e 86-511(d21)G para o Zircônio.

Todos os elementos citados estão implementados dentro do CRYSTAL09, programa de *ab initio* de química quântica, projetado principalmente para cálculos sobre cristais (3D), placas (2D) e polímeros (1D) usando simetria de translação, que também podem ser usados para moléculas individuais.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Colocou-se na matriz de Zirconato de Bário dopado com 16% de Hf um elemento compatível no lugar do Bário que tenha uma valência equivalente igual a ele. O elemento foi o Cério colocado em porcentagens de 1,2,4,8 e 16%. Os padrões de difração de raios X mostram que há uma única fase cúbica, apesar que a estrutura seja, ainda,  $\text{pm}3\text{m}$ . Isto quer dizer que todo o Cério entrou na matriz e não a distorceu para mudar suas difrações porque, além disso, os picos no diagrama de difração de raios X são os mesmos que o Cério.

A figura 2B mostra a ampliação do pico principal da difração de Raios-X. Observa-se um pequeno deslocamento em ângulos altos, e este comportamento indica distorções na matriz hospedeira do Zirconato de Bário dopado com 16% de Hafnium. A linha pontilhada marca donde está o pico de Zirconato de Bário dopado com 16% de Hafnio e 0% de Cerio e aquela não pontilhada mostra o deslocamento em relação à dopagem com Cério de 1,2,4,8 e 16%. Quando se acrescenta 2% de Cério, tem-se um deslocamento bem significativo porque se disloca o pico para a direita para maior  $\theta$ . Isto significa que existe uma contração da célula que volta e logo se estabiliza. Parece ser 2% uma concentração que promove muita distorção na estrutura.

### 3.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA

A figura 2A mostra os espectros de emissão fotoluminiscente da matriz de Zirconato de Bário dopado com 16% de Hafnio à qual foi dopada com 1, 2,4,8 e 16% de Cério. Quando se acrescenta 1% de Cerio, observa-se uma redução da emissão luminiscente. Quando se acrescenta 2% da emissão luminiscente de Hf, desce, e surge o centro da luminiscência do Cério. A amostra de 2% de Cério é aquela que na difração de raios-X apresentou maior desordem estrutural e, sendo assim, já estava prevista que apresente maior amplitude na luminescência. Além disso, a difração de Raios-X ja previa que ia ter diminuição da luminiscência de 4,8,16%, visto que a estrutura diminuia no seu deslocamento. Portanto, no gráfico observa-se que com 16% de Cério, a luminiscência do Cério desaparece e o Hafnio diminui cada vez mais até desaparecer.

### 3.3. OPTIMIZAÇÃO E DOS DO $BaZr_{1-y}Hf_yO_3$ , $Ba_{1-x}Ce_xZrO_3$

A figura 1D mostra a estrutura básica de Zirconato de Bário dopado com Hafnio, a qual representa 12,5% aproximadamente da estrutura cristalina. A figura 1B observa a densidade de estados (DOS) do Hafnio, que entra primordialmente com estados 5d também na banda de condução y se prioriza com os estados 4d do Zircônio. Na medida que Hafnio tem luminiscência intrínseca, ele aumenta a luminescência, porque está recebendo elétrons os quais promovem a fotoexcitação

da luminiscência. Dessa maneira, os elétrons dos estados 2p do oxigênio que estão no topo da Banda de valência são promovidos para o 5d e 4d da Banda de condução do Zr e do Hf.

Na figura 1C observa-se a estrutura de Zirconato de Bário dopada só com Cério, que ocupa um dos oito lugares disponíveis com que cuenta o Bário, isto é o 12,5%. A figura 1A apresenta a DOS de Zirconato de Bário dopado com Cério, nela observa-se uma predominância dos estados 5d do Cério na Banda de condução.

### 3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os valores dos modos Raman experimentais obtidos para amostras de BZHO dopadas com 1,2,4,8,16% de Cério, em comparação com o Raman teórico para Zirconato de Bário dopado com Hafnium e Cério separadamente, são aproximados em valor.

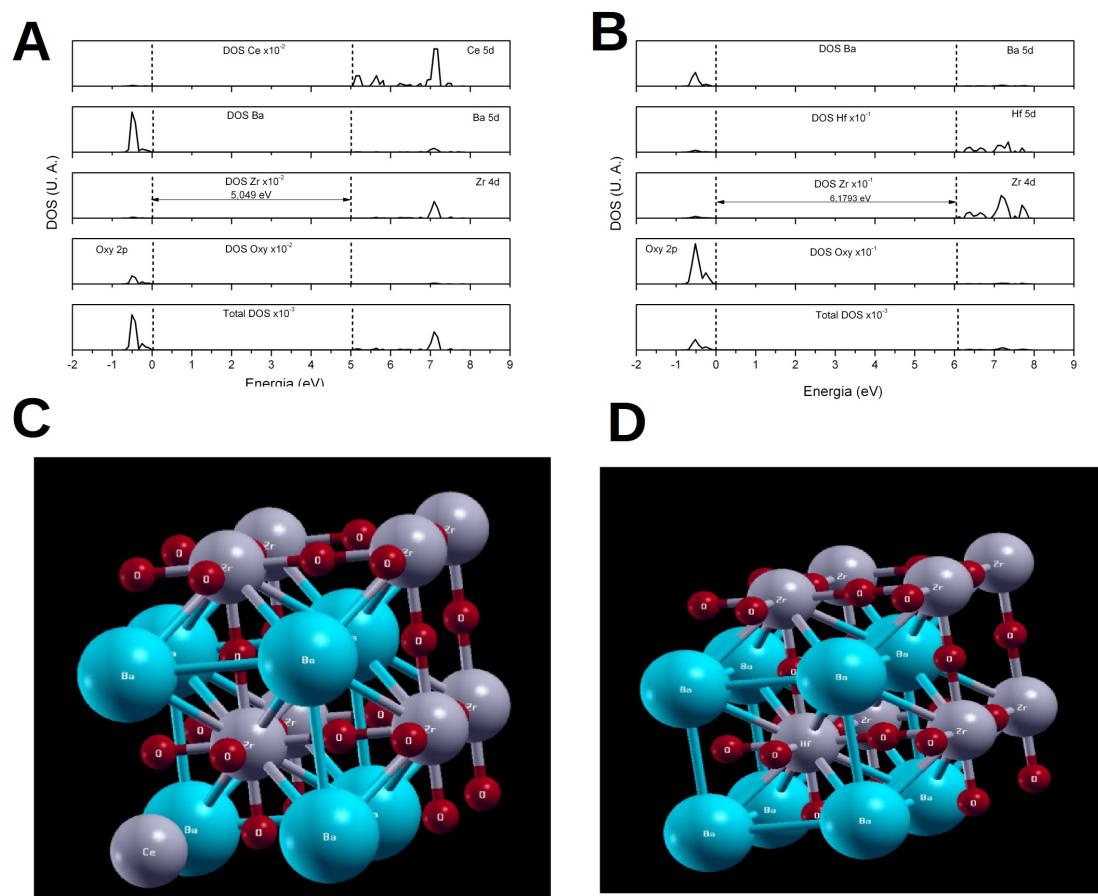


Figura 1. Densidade de estados de A: Cério, B: Hafnio. Optimização geométrica de C:  $Ba_{1-x}Ce_xZrO_3$  D:  $BaZr_{1-y}Hf_yO_3$

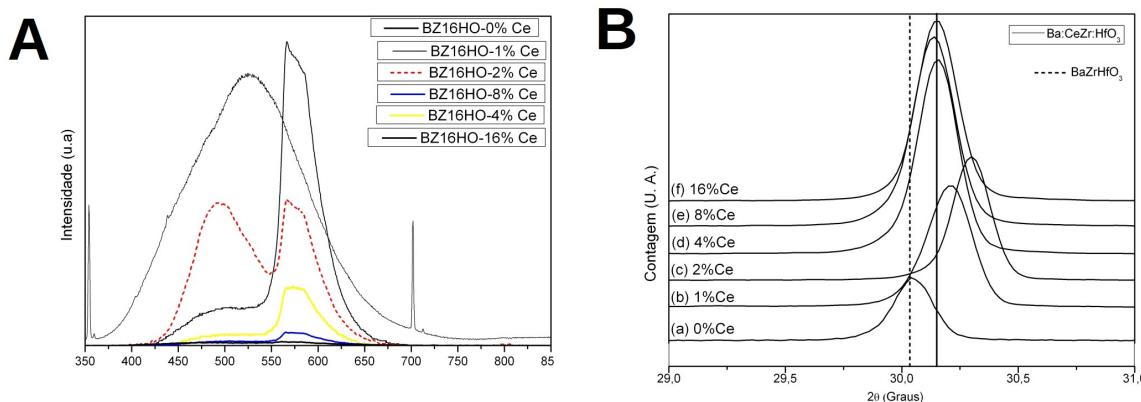


Figura 2. A:Espectroscopia de Fotoluminiscência, B: Ampliação do pico principal da difração de Raios-X .

#### 4. CONCLUSÃO

Observa-se a solubilidade do Cério na matriz do Zirconato de Bário dopado com Hafnio e modificações na polarização da estrutura, o que altera, consequentemente, a emissão luminiscente do composto. A espectroscopia da fotoluminiscência mostra uma possível auto absorção de Cério, porém a contribuição sobre a emissão luminiscente referente à inserção de Hafnio não está clara.

O Cério é quem está, possivelmente, recebendo os elétrons excitados e, devido aos processos de transições internas, está consumindo a luminescência também do Hafnio. A simulação permitirá explicar o desaparecimento da luminiscência quando inserido o Cério. Até o momento ainda não foi possível realizar uma simulação de Cério e Hafnio juntos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VIANA, C. C. B.; PAES JR, H. R. Estudo da degradação da intensidade de fotoluminescência de filmes finos de óxido de alumínio dopados com cério (Time degradation of photoluminescence intensity of cerium doped aluminum oxide thin films). **Cerâmica**, v. 51, p. 24-29, 2005.

FASSBENDER, R. **Desenvolvimento de Compositos Luminiscentes a Partir de Mesocristais de BaZrHfO<sub>3</sub> e Poliamida 6**. 2015. Dissertação (Mestrado em Física )- Curso de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Pelotas.

BENEDIKTSSON, M. P. **A Theoretical Study of Doping and the Hydration Process of Barium Zirconate**. 2013. Tese de Doutorado. Ph. D. Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.

Dovesi, R and Saunders, VR and Roetti, C and Orlando, R and Zicovich-Wilson, CM and Pascale, F and Civalleri, B and Doll, K and Harrison, NM and Bush, IJ and others. **CRYSTAL09**. Acessado em 10 de outubro 2017. Online. Disponível em: <http://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal17.pdf>