

## ESTUDO DA DISPERSÃO DE DEFEITOS NO ZIRCONATO DE BÁRIO ATRAVÉS DE CÁLCULOS *AB INITIO*

TATIANE STRELOW LILGE<sup>1</sup>; RAFAEL UARTH FASSBENDER<sup>2</sup>; MÁRIO LÚCIO MOREIRA<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mlucio3001@gmail.com](mailto:mlucio3001@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

Na literatura, diversas abordagens foram realizadas com materiais cerâmicos do tipo *perovskitas*, compostos conhecidos por apresentar uma estrutura na forma  $ABO_3$ . Esses estudos relatam diversas aplicações tecnológicas, fortemente relacionadas com seu grau de ordenamento estrutural. Além disso, são reportados estudos que indicam esse grau de ordenamento atrelado à polarização da estrutura cristalina (MOREIRA et al., 2009).

O composto *perovskita* analisado no nosso trabalho é o Zirconato de Bário ( $BaZrO_3$  ou BZO) que é um óxido cerâmico, de estrutura cúbica (com grupo espacial  $pm3m$ ) apresentando, portanto, um alto grau de simetria. Entre as aplicações mais interessantes do Zirconato de Bário estão refratários cerâmicos para isolantes térmicos, supercondutores para formação de *pinning*, entre outros.

Recentes estudos experimentais feitos com o Zirconato de Bário evidenciam propriedades luminescentes à temperatura ambiente, como mostra a Figura 1, e modos vibracionais Raman ativos ligados as propriedades estruturais e eletrônicas, incluindo estequiometria e a presença de impurezas e defeitos estruturais. Sabe-se que o Zirconato de Bário, por ter uma estrutura cúbica simétrica, não deveria apresentar seus modos vibracionais Raman ativos.

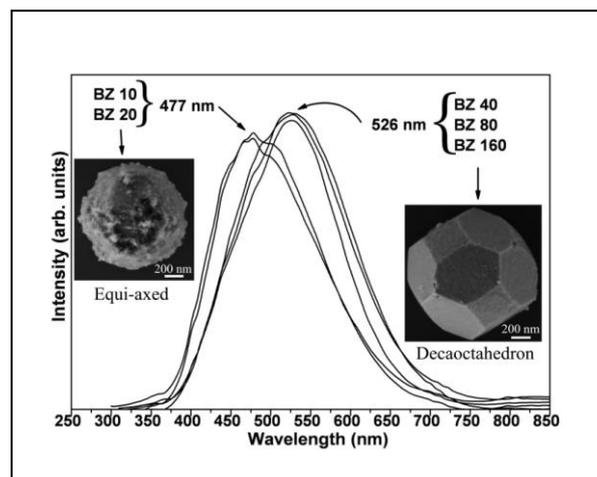


Figura 1: Espectro de emissão luminescente do  $BaZrO_3$ .

Portanto, o objetivo desse estudo consiste em analisar as possíveis origens desses defeitos na estrutura do Zirconato de Bário, utilizando simulações computacionais como metodologia de trabalho. Essas análises basicamente fundamentam-se em comparar os modos vibracionais obtidos experimentalmente com os modos gerados pelas simulações. Em especial, nesse trabalho, após gerar-se os defeitos na célula unitária do Zirconato de Bário e selecionado os

dados mais satisfatórios, estamos interessados em estudar a dispersão desses defeitos. Entende-se, que a partir das simulações, é concebível a interpretação de resultados experimentais ao se verificar a dependência da estrutura com as propriedades apresentadas pelo material.

## 2. METODOLOGIA

Para a obtenção dos modos vibracionais do Zirconato de Bário foi empregado o uso dos cálculos *ab initio*, através do programa computacional CRYSTAL 09. Essa ferramenta computacional, além de realizar os estudos sobre as propriedades vibracionais dos sólidos cristalinos, permite revelar características estruturais e demais propriedades físicas e químicas dos sólidos em questão.

Para a verificação dos cálculos, empregam-se termos como parâmetro de rede, coordenadas internas, ângulos, grupo de simetria espacial e átomos para definição do sistema a ser averiguado. A partir desses dados e dos conjuntos de funções de base para cada átomo, a simulação usa as operações de simetria, aceitas pelo grupo espacial, para o cálculo da estrutura eletrônica do material. Para os parâmetros de convergência dos cálculos foi utilizado o termo de troca-correlação “B3LYP”, que tem indicado eficiência na resolução de problemas estruturais característicos em *perovskitas*.

Em estudos anteriores foi feita a análise dos modos vibracionais ao se deslocar  $0.01$  até  $0.03$  *angstroms* nos átomos de zircônio e bário, separadamente (LILGE et al., 2014). Entre os diversos cálculos realizados, destacamos aquele que deslocamos o átomo de Zircônio em  $0.02$  *angstroms*, por mais se aproximar dos modos vibracionais experimentais e aprofundamos nossa análise com a repetição da célula unitária, ou seja, inserindo uma supercélula nos nossos cálculos. Na Figura 2 estão apresentados os parâmetros de entrada referentes à geometria do composto.

```

File Edit View Window Help
Quick Connect Profiles
BaZrO3 cubic structure B3LYP com supercell deslocamento zirconio 9
CRYSTAL
0 0 0
221
4.16846021
3
56 0.5 0.5 0.5
40 0.0 0.0 0.0
8 0.5 0.0 0.0
SUPERCELL
2.0 0.0 0.0
0.0 2.0 0.0
0.0 0.0 2.0
ORIGIN
ATOMDISP
1
9 0.0 0.0 0.02
FREQCALC
ANALYSIS
END
ENDG

```

Figura 2: Entrada dos cálculos do Zirconato de Bário com inserção da supercélula e deslocamento no átomo 9 do Zircônio.

A geração da supercélula foi feita empregando-se a palavra-chave *SUPERCELL*, criando uma supercélula  $2 \times 2 \times 2$ . Deslocou-se  $0.02$  *angstrom* na coordenada  $z$  do átomo 9 do Zircônio. Para tal, foi usada a palavra-chave *ATOMDISP*. O motivo da escolha do átomo 9, se deve ao fato desse átomo ser um Zircônio “*T*”, ou seja, verdadeiro e não um átomo gerado por simetria. Para determinar os modos vibracionais Raman do Zirconato de Bário foi inserida a palavra-chave *FREQCALC*. Além desse cálculo com deslocamento, também foi

simulado outro cálculo de supercélula, porém, sem inserção de defeito na estrutura.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dos resultados experimentais, sintetizando o zirconato de bário pelo método de hidrotermalização assistida por micro-ondas (MOREIRA, 2013), obtiveram-se modos Raman de primeira ordem ativos, de acordo com a Figura 3.

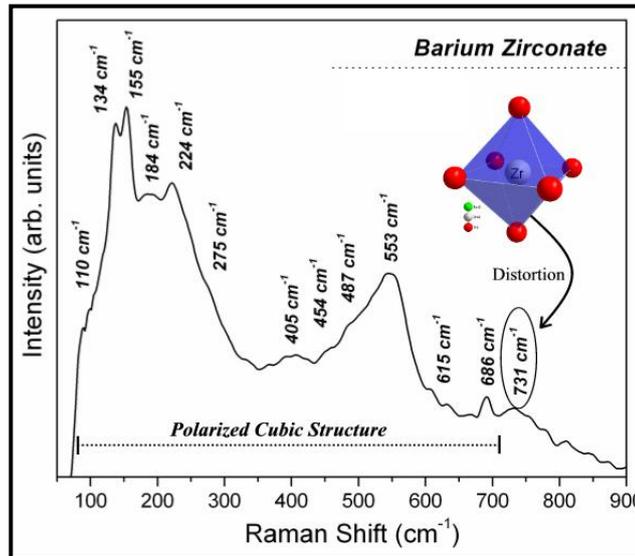


Figura 3: Espectro Raman do Zirconato de Bário.

Os dados coletados até o momento mostram que ao deslocar  $0.02$  *angstroms* a coordenada  $z$  do átomo  $09$ , equivalente ao Zircônio, conseguiu-se uma boa aproximação com os modos experimentais. Na Tabela 1 são apresentados os resultados dos modos vibracionais experimentais e os resultados com os cálculos da supercélula com e sem deslocamento na estrutura do Zirconato de Bário.

Modos experimentais	Modos obtidos com a simulação com deslocamento 0.02	Modos obtidos com a simulação sem deslocamento
110	108 – 112	108
134	130	----
155	160	146
184	161	----
224	234	----
275	275	310
405	410	----
454	468	468
487	468	----
533	532	532
615	617	617
688	----	----
731	----	----

Tabela 1: Comparação entre os modos vibracionais obtidos experimentalmente e os modos vibracionais da simulação computacional.

Nota-se através da Tabela 1, que até o momento, os modos vibracionais 688 e 731 ainda não foram previstos pelas simulações, o que significa prosseguir os cálculos realizando novos defeitos na rede, com o intuito de aperfeiçoar ainda mais esses dados. Além disso, observamos que a supercélula sem nenhum deslocamento apresentou modos ativos. Isso se explica pelo fato da supercélula ao ser expandida gerar polarizações na rede e justamente devido a essas polarizações que ocorre o efeito Raman. Porém, ao se inserir o defeito na célula, a compatibilidade dos modos vibracionais é significativamente otimizada.

#### 4. CONCLUSÕES

Ao promover o defeito na rede cristalina, o deslocamento escolhido gerou uma polarização no sistema e essa metodologia suporta a compreensão das emissões luminescentes de cristais a temperatura ambiente.

Pressupõe-se que as simulações computacionais corroboram com as caracterizações experimentais e fornecem uma base para o entendimento de fenômenos de ordem local do Zirconato de Bário e que pode ser ampliada a outros compostos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MOREIRA, M.L.; ANDRES, J.; LONGO, V.M.; LI, M.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Photoluminescent behavior of SrZrO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multilayer thin films. **Chemical Physics Letters**, v.473, p.283-298, 2009.

LILGE, T.S.; UARTH R.F.; MOREIRA, M.L. **Perovskitas: a ordem associada à desordem-modelação mecânico quântica**. XXII Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 24 jul. 2014. Acessado em 24 jul. 2014. Online. Disponível em: [http://cti.ufpel.edu.br/cic/arquivos/2013/CE\\_02712.pdf](http://cti.ufpel.edu.br/cic/arquivos/2013/CE_02712.pdf).

MOREIRA, M.L.; ANDRES, J.; GRACIA, L.; BELTRÁN, A.; MONTORO, L.A.; et al. Quantum mechanical modeling of excited electronic states and their relationship to cathodoluminescence of BaZrO<sub>3</sub>. **Journal of Applied Physics**, v.114, 043714 (2013).