UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

CAMPUS CATALÃO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

# ESTUDO EXPERIMENTAL E MECÂNICO QUÂNTICO "*AB INITIO*" PARA INVESTIGAR AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO ZIRCONATO DE CÁLCIO.

MARISA CARVALHO DE OLIVEIRA

Catalão - GO
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS CATALÃO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

# ESTUDO EXPERIMENTAL E MECÂNICO QUÂNTICO "*AB INITIO*" PARA INVESTIGAR AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO ZIRCONATO DE CÁLCIO.

MARISA CARVALHO DE OLIVEIRA*

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás Regional Catalão em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profª. Drª. Maria Fernanda do Carmo Gurgel

*Bolsista CAPES

Catalão - GO
2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Oliveira, Marisa Carvalho de
Estudo experimental e mecânico quântico "ab initio" para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas do zirconato de cálcio [manuscrito] / Marisa Carvalho de Oliveira. - 2015.
xvii, 96 f.: il.

Orientador: Prof. Maria Fernanda do Carmo Gurgel.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão , Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2015.
Bibliografia.
Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. ab initio. 2. Zirconato de Cálcio (CZO). 3. Teoria Funcional de Densidade (DFT). 4. Perovisquita. 5. Método dos Precursores Poliméricos (MPP). I. Gurgel, Maria Fernanda do Carmo, orient. II. Título.

*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado da candidata* **Marisa Carvalho de Oliveira**, *realizada em 09 de março de 2015.*

Profa. Dra. Maria Fernanda do Carmo Gurgel

Prof. Dr. Elson Longo da Silva

Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado

# DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais, João e Maria Cárita, que me mostram, a cada dia, o quanto é importante acreditar nos sonhos.

Ao meu irmão João Filho, minha irmã Marília e meus avós pelo carinho e companheirismo de sempre. Obrigada por tudo. Amo vocês!

# AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade em atingir mais um objetivo, como também de iluminar as pessoas que fazem parte da minha vida.

Aos meus pais, minha fonte de inspiração, que me mostram o valor da vida.

Aos Professores do Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás Campus Catalão, pelo apoio, pela ajuda e também pelas dicas de grande importância para a realização da dissertação e às secretárias Cassia e Kênia do Departamento de Química UFG-CAC.

Á professora Drª. Maria Fernanda do Carmo Gurgel, minha orientadora, de forma especial, pela boa vontade, ajudando-me na correção da dissertação, tirando as minhas dúvidas, como também pela sua verdadeira amizade, pela sua grande disponibilidade, incentivo e também por suas dicas essenciais na minha pesquisa, que merece toda minha admiração pela sua competência.

Á professora Drª. Maria Rita de Cássia dos Santos e a Marta Maria de Moura Bezerra pelo apoio, auxílio e ajuda no laboratório que foram de extrema importância para a execução deste trabalho.

Ao laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos, em especial ao Mateus Ferrer, Amanda Gouveia, Tiago Moraes, Marcelo Assis, Rorivaldo Camargo e Ricardo Tranquilin, que deram suporte na realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Elson Longo e a professora Drª. Ieda Lúcia Viana Rosa pela parceria, incentivo, apoio e por compartilhar o seu conhecimento cientifico comigo na execução deste trabalho.

Aos meus colegas e grandes amigos da universidade, em especial a Amanda, Ariadne, Danielle e Marta, pelos momentos de reflexão, convivência harmoniosa e descontração, tão importantes no desenvolvimento deste trabalho.

À Capes, pela bolsa de pós-graduação e pelo apoio recebido na minha formação como pesquisadora.

A tudo e a todos, meus sinceros agradecimentos.

*"Mestre não é quem sempre ensina, mas quem de repente aprende."*

João Guimarães Rosa

# RESUMO

Compostos perovisquitas como o Zirconato de Cálcio apresentam fórmula estrutural $ABO_3$ e formam uma classe de materiais com propriedades ópticas, magnéticas e elétricas interessantes e podem ter diversas aplicações científicas e tecnológicas. Materiais perovisquitas serão retratados neste trabalho, devido apresentar estabilidade físico-química e interessantes propriedades de estudos. Deste modo, investigações experimentais associadas a estudos teóricos foram baseados em cálculos "*ab initio"* pautados na Química teórica e computacional com base no programa CRYSTAL09. Estas simulações teóricas darão um complemento poderoso às técnicas experimentais, no intuito de fornecer informações estruturais e eletrônicas mais detalhadas ao nível atômico. Portanto, esse trabalho teve por objetivo estudar e analisar a síntese de perovisquitas pelo método dos precursores poliméricos, realizar caracterizações das amostras por intermédio de difração de raios X (DRX), refinamento de Rietveld, Espectroscopia Raman, Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-vis), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) e um estudo teórico computacional. A modelagem teórica foi desenvolvida utilizando métodos computacionais *ab initio* por meio do método mecânico quântico periódico, com intuito de fornecer informações sobre o arranjo estrutural, eletrônico, óptico e energético dos sistemas, corroborando com os dados experimentais, obtendo espectros de emissão FL para CZO dopado a 900°C e puro a 1000°, como também diagramas de densidade de estados, estrutura de bandas e mapa de cargas.

Palavras-Chave: *Ab Initio*, $CaZrO_3$,Fotoluminescência.

# ABSTRACT

Perovskites compounds such as calcium zirconate have the formula $ABO_3$ and form a class of materials with optical, magnetic and electrical properties and can have various interesting scientific and technological applications. Perovskites materials will be reported in this work due to present physical and chemical stability and interesting properties studies. In the case, experimental investigations associated with theoretical calculations will be based on "*ab initio*" guided by the theoretical and computational chemistry based on CRYSTAL09 program. These theoretical simulations give a powerful complement to experimental techniques in order to provide structural and electronic information more detailed to the atomic level. Therefore, this search aims to study and analyze the synthesis of perovskites by the polymeric precursor method, perform characterization of the samples by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, Raman spectroscopy, spectroscopy in the UV-visible region (UV-vis), Transmission Electron Microscopy (TEM), photoluminescence spectroscopy (PL) and a computational theoretical study. The theoretical modeling will be developed using computational methods *ab initio* through periodic quantum mechanical method, aiming to provide information about the structural arrangement, electronic, optical and energy systems, confirming the experimental data, FL obtaining emission spectra for CZO doped to 900 °C and 1000 °C pure, as well as density of states diagrams band structure and charge density.



Keywords: *Ab Initio*, $CaZrO_3$, Photoluminescence.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1.1. Representação: (a) célula unitária cúbica do óxido tipo perovisquita e (b) a mesma estrutura visualizada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênios $BO_6$..... 20

FIGURA 1.2. Abundância dos elementos terras raras na crosta terrestre.... 24

FIGURA 1.3 Diagrama dos níveis de energia do íon $Eu^{3+}$..... 26

FIGURA 1.4. Esquema representativo do MPP..... 27

FIGURA 3.1. Fluxograma da rota sintética para a obtenção do $CaZrO_3$ ..... 36

FIGURA 3.2 Fluxograma da rota sintética para a obtenção do $CaZrO_3$: $Eu^{3+}$(10%)..... 37

FIGURA 3.3. Zona de Brillouin para célula unitária de CZO ..... 38

FIGURA 4.1. Difratograma do pó CZO após calcinação a 900 °C /2h: (a) experimental e (b) teórico..... 44

FIGURA 4.2. Difratograma obtido dos parâmetros do Refinamento de Rietveld..... 45

FIGURA 4.3 Espectro RAMAN de CZO calcinado a 900°C/2h: (a) teórico e (b) experimental..... 47

FIGURA 4.4. Espectro de absorção óptica em função da energia na região do UV-Vis para o pó CZO, tratado termicamente a temperatura de 900°C por 2 horas..... 49

FIGURA 4.5. Modelo periódico da cela unitária do CZO..... 50

FIGURA 4.6. Estrutura de Bandas do CZO: (a) geral e (b) Orbitais atômicos presentes na BV e BC ($E_{gap}$= 6,23 eV) ..... 51

FIGURA 4.7. Representação do DOS parcial do CZO: (a) 4 átomos de Zircônio, (b) 4 átomos de Cálcio e (c) 12 átomos de Oxigênio ..... 53

FIGURA 4.8. Correlacionando Gap x Métodos (teórico e experimental) deste trabalho com a literatura. ..... 54

FIGURA 4.9. Representação o DOS total do CZO: (a) 4 átomos de Zircônio de 1 a 4, (b) 4 átomos de Cálcio de 1 a 4 e (c) 4 átomos de Oxigênio de 1 a 4 e (d) 8 átomos de Oxigênio de 5 a 12..... 55

FIGURA 4.10. Representação da Estrutura de banda e do diagrama da Densidade de Estados (DOS) total do CZO ..... 56

FIGURA 4.11. DOS total para representar a hibridização dos orbitais do átomo de zircônio-oxigênio ..... 57

FIGURA 4.12. Representação do sistema CZO: (a) corte diagonal e (b) Mapa de Cargas..... 58

FIGURA 4.13. Representação da superfície do CZO na direção (1 2 1) com 34 camadas ..... 59

FIGURA 4.14. Microscopia eletrônica de transmissão para o CZO..... 60

FIGURA 4.15. Representação da energia da superfície para a direção 121 em função do número de camadas ..... 61

FIGURA 4.16. Diagrama de estrutura de bandas da superfície de CZO direção 121 com 34 camadas..... 62

FIGURA 4.17. DOS total da superfície de CZO na direção (121) com 34 camadas..... 63

FIGURA 4.18. Representação da densidade eletrônica para o sistema de CZO na direção 121: (a) plano hexagonal e (b) mapa de cargas..... 64

FIGURA 4.19. Representação da supercela 2x1x1 da estrutura CZO..... 65

FIGURA 4.20. Representação da supercela 2x1x1 da estrutura CZO dopado com Európio..... 66

FIGURA 4.21. Estrutura de Bandas e UV-vis experimental do CZO: (a) puro, gap 6,23 eV teórico e 5,7 eV experimental, (b) dopado com európio, gap 4,6 eV teórico e 5,4 eV experimental e c) zona de brillouin..... 67

FIGURA 4.22. Espectro de emissão FL do CZO:$Eu^{3+}$ ..... 68

FIGURA 4.23 Difratograma CZO dopado a 10%..... 71

FIGURA 4.24. Representação do DOS total para o CZO: (a) modelo puro e (b) modelo dopado com európio ..... 72

FIGURA 4.25. Representação do DOS total para o sistema CZO e CZO:$Eu^{3+}$..... 73

FIGURA 4.26. Representação do mapa de cargas no plano diagonal para: (a)CZO:$Eu^{3+}$ e (b) CZO puro..... 74

FIGURA 4.27. Representação da supercela 1x1x2 da estrutura CZO: (a) “ideal” ordenado e (b) cristalino desordenado a curto alcance com deslocado 0,3 Å no átomo de zircônio..... 75

FIGURA 4.28. Processo de FL: (a) antes da excitação, (b) excitação por fótons e formação do buraco e (c) recombinação buraco elétron e emissão FL ..... 76

FIGURA 4.29. Espectros de CZO puro a 1000°: (a) emissão de FL e (b) uv - vis ..... 77

FIGURA 4.30. Representação do CZO cristalino a 700°C e a 1000°C por 2h: a) Difração de Raios X e b) espectro da emissão de FL..... 78

FIGURA 4.31. Estrutura de Bandas: (a) $CZO_i$ e (b) $CZO_c$..... 79

FIGURA 4.32. Representação do DOS parcial do $CZO_i$: (a) 8 átomos de Zircônio, (b) 8 átomos de Cálcio e (c) 12 átomos de Oxigênio ..... 82

FIGURA 4.33. Representação do DOS parcial do $CZO_c$: (a) 8 átomos de Zircônio, (b) 8 átomos de Cálcio e (c) 24 átomos de Oxigênio..... 84

FIGURA 4.34. Esquema para associar o deslocamento com o valor da energia gap CZO ..... 85

FIGURA 4.35. DOS total do $CZO_i$ e do $CZO_c$ ..... 86

# LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1. Dados cristalográficos conforme os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld..... 46

TABELA 4.2. Índices da qualidade do Refinamento..... 46

TABELA 4.3. Frequências do espectro Raman para o CZO..... 48

TABELA 4.4. Energia da superfície ($J/m^2$) e $E_{gap}$ do modelo na direção (121) ..... 61

TABELA 4.5. Principais transições de $Eu^{3+}$..... 69

TABELA 4.6. Átomo, deslocamentos realizados e energias obtidas..... 77

# LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

| | |
|---|---|
| °C | Graus Celsius |
| $ABO_3$ | Óxido de perovisquita |
| $Ba^{2+}$ | Íon de Bário |
| BAND | Estrutura de Bandas |
| $BaTiO_3$ | Titanato de Bário (BT) |
| $BaZrO_3$ | Zirconato de Bário (BZO) |
| BC | Banda de Condução |
| BV | Banda de Valência |
| $Ca^{2+}$ | Íon de Cálcio |
| $CaCO_3$ | Carbonato de Cálcio |
| CaO | Óxido de Cálcio |
| CA-PZ | Ceperley-Alder-Perdew-Zunger |
| $CaTiO_3$ | Titanato de Cálcio (CT) |
| $CaZrO_3$ | Zirconato de Cálcio (CZO) |
| Ce | Cério |
| Cm | Centímetro |
| DFT | Teoria funcional de densidade |
| DOS | Densidade de Estados |
| DRX | Difração de Raios X |
| $E_{gap}$ | Energia Gap |
| Eu | Európio |
| $Eu^{3+}$ | Íon Európio |
| eV | Eletron Volt |
| $Fe^{3+}$ | Íon de Ferro |
| FED | display emissor de campo |
| FL | Espectroscopia de Fotoluminescência |
| FLAPW | método potencial linearizada de ondas planas aumentadas |
| Gd | Gadolíneo |
| GGA | aproximação gradiente geral |
| J | Joules |

| | |
|---|---|
| JCPDS-ICDD | Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data |
| K | Kelvin |
| $K^{2+}$ | Íon de Potássio |
| La | Lantânio |
| $LaMnO_3$ | Magnetita de Lantânio |
| LDA | aproximação de densidade local |
| Ln | Lantanídeos |
| Lu | Lutécio |
| m | Metros |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| MPa | Mega Pascal |
| MPP | Método dos precursores poliméricos |
| MW | Mega Watts |
| Nm | Nanometro |
| O | Oxigênio |
| PBE | Perdew-Burke- Ernzerhof |
| $PbTiO_3$ | Titanato de Chumbo (PT) |
| $PbZrO_3$ | Zirconato de Chumbo (PZO) |
| $Pd(Zr,Ti)O_3$ | Zirconato titanato de Chumbo |
| Sc | Escândio |
| $SrTiO_3$ | Titanato de Estrôncio (ST) |
| $SrZrO_3$ | Zirconato de Estrôncio (SZO) |
| t | fator de tolerância de Goldschmidt |
| $Ti^{4+}$ | Íon de Titânio |
| TR | Terras raras |
| UV-Vis | Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível |
| Xe | Xenônio |
| Y | Ítrio |
| $ZnSnO_3$ | Estanato de zinco |
| Zr | Zircônio |

| | |
|---|---|
| $Zr^{4+}$ | Íon de Zircônio |
| $ZrO_2$ | Óxido de zircônio |

# SUMÁRIO

1. Introdução ..... 19
1.1. Estrutura do tipo Perovisquita ..... 19
1.2. Zirconato de Cálcio ($CaZrO_3$)– CZO ..... 21
1.3. Terras Raras ..... 23
1.3.1. Principais Características ..... 23
1.3.2. Terra Rara: Európio ..... 25
1.4. Método dos Precursores Poliméricos ..... 26
1.5. A importância da análise computacional ..... 28
1.5.1. Estudo teórico da perovisquita da CZO ..... 30
2. Objetivos ..... 33
3. Materiais e Métodos ..... 36
3.1. Procedimentos ..... 36
3.1.1. Síntese química do CZO ..... 36
3.1.2. Dados computacionais ..... 38
3.1.2.1. Simulação dos modelos ..... 39
3.2. Técnicas de Caracterização ..... 39
3.2.1. Difração de Raios X (DRX) ..... 40
3.2.2. Método de Rietveld ..... 40
3.2.3. Espectroscopia óptica na região do ultravioleta visível ..... 40
3.2.4. Espectroscopia Raman ..... 41
3.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) ..... 41
3.2.6. Espectroscopia de Fotoluminescência (laser) ..... 41
4. Resultados e Discussões ..... 44
4.1. Caracterização da fase por DRX e método de Rietveld ..... 44
4.2. Espectroscopia Raman: Ordem estrutural a curta distância ..... 46

4.3. Espectroscopia óptica na região do uv-vis: Gap óptico ..... 49
4.4. Análise teórica do CZO ..... 50
4.4.1. Estrutura de Bandas ..... 51
4.4.2. Densidade de estados parciais ..... 52
4.4.3. Densidade de estados totais ..... 55
4.5. Hibridização ..... 56
4.6. Estudo da superfície CZO (1x1x1)..... 58
4.6.1. Estrutura de Bandas ..... 62
4.6.2. Densidade de estados totais ..... 63
4.6.3. Mapa de cargas ..... 63
4.7. Análise Teórica das Supercelas (2x1x1) dos CZO e CZO:$Eu^{3+}$ ..... 64
4.7.1. Estrutura de Bandas ..... 66
4.7.2. Densidade de estados totais ..... 71
4.7.3. Mapa de Cargas ..... 74
4.8. Análise teórica do CZO para Supercela (1x1x2) ..... 75
4.8.1. Estrutura de Bandas ..... 79
4.8.2. Densidade de estados parciais ..... 80
4.8.2.1 DOS CZO ideal ($CZO_i$)..... 80
4.8.2.2 CZO cristalino ($CZO_c$)..... 83
5. Conclusão ..... 88
6. Referências Bibliográficas ..... 90

# CAPÍTULO 1:

# INTRODUÇÃO

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. ESTRUTURA DO TIPO PEROVISQUITA

O nome perovisquita é referente à estrutura do mineral Titanato de Cálcio ($CaTiO_3$), descoberto em 1830 por um mineralogista alemão Gustav Rose. Estruturas deste tipo podem incluir diversas simetrias, dentre elas células cúbicas que é a considerada ideal estruturalmente, ortorrômbicas, tetragonais e diversas outras que se apresentam distorcidas devido à tensão causada por modificadores de rede.

As perovisquitas formam uma classe de materiais com propriedades ópticas, magnéticas e elétricas interessantes, podendo ser utilizadas em meio tecnológico em muitas áreas como sensores, células a combustível para produção de energia, catálise e outros.

Os materiais sólidos relacionados a este tipo de estrutura apresentam fórmula genérica $ABX_3$, mas apresentam-se principalmente na forma de óxidos ($ABO_3$). O átomo A das perovisquitas é um cátion como $Ba^{2+}$, $Ca^{2+}$, $K^{+}$, etc que é encontrado nos vértices do cubo e estão rodeados por 12 ânions X ($O^{2-}$), e em geral podem ser monovalente, divalente ou trivalente denominados “modificadores da rede”, e o átomo B é um cátion como $Zr^{4+}$, $Fe^{3+}$, $Ti^{4+}$, etc, ocupa o centro do cubo, pode ser trivalente, tetravalente ou pentavalente, denominado “formador de rede” estando hexacoordenado por ânions de X ($O^{2-}$) que se encontram no centro das faces do cubo como descreve (SHRIVER *et al.*, 2008). A estrutura perovisquita pode ser observada de acordo com a Figura1.1 (a-b).

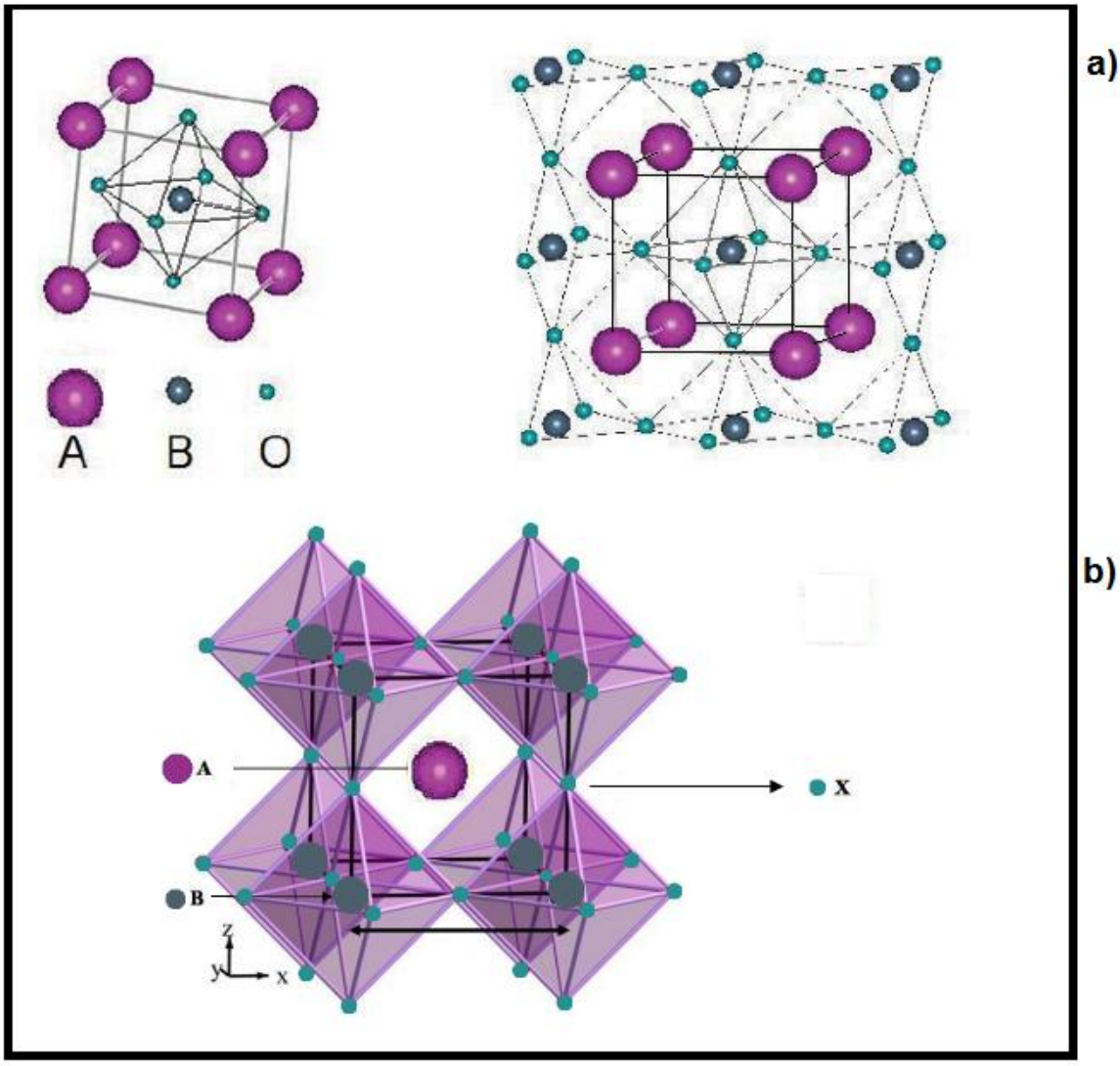



FIGURA 1.1. Representação: (a) célula unitária cúbica do óxido tipo perovisquita e (b) a mesma estrutura visualizada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênios $BO_6$.

Diversos compostos incluem nessa classe das perovisquitas tais como os titanatos $CaTiO_3$ – (CT), $BaTiO_3$- (BT), $PbTiO_3$ – (PT) e $SrTiO_3$ - (ST), os zirconatos $CaZrO_3$ – (CZO), $BaZrO_3$ – (BZO),$PbZrO_3$ – (PZO) e $SrZnO_3$ – (SZO), dentre outros (Mazzo *et al.*, 2010.,Cavalcante *et al.*, 2013.,Sahraoui *et al.*, 2013).

As perovisquitas têm atraído à atenção de muitos pesquisadores, pois incluem materiais que podem ser isoladores, semicondutores e supercondutores devido à sua flexibilidade em acomodar cátions metálicos. Em geral do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos e dos metais de transição tanto nos sítios A e/ou B (Mendez-Gonzalez *et al.*, 2014). Substituições na posição A da rede por íons de diferentes raios atômicos

podem causar rotação, inclinações dos octaedros, e em B podem causar distorções, por esta razão, é necessário certo fator de tolerância denominado fator de tolerância de Goldschmidt, t, sendo que este fator indica as alterações geradas nas redes relacionadas devido às substituições. t é definido como demonstra a equação 1:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \qquad \text{Equação 1}$$

onde $R_A$ indica o raio iônico do cátion A, $R_B$ indica o raio iônico do cátion B e $R_O$ indica o raio iônico do oxigênio, respectivamente. Uma estrutura ideal cúbica apresenta t=1. Valores de t diferentes indicam distorção na rede cristalina, sendo para perovisquitas estáveis a faixa de tolerância no valor entre 0,77< t < 1. Se t<1 como ocorre em $ZnSnO_3$ (t=0,72), significa que as distâncias relacionados aos sítios B-O são maiores em relação aos sítios A-O (Wang *et al.*, 2013). Já se t>1 como ocorre em $BaZrO_3$ (t =1,004), $SrTiO_3$ (1,002), significa o contrário: que as distâncias relacionados aos sítios A-O são maiores em relação aos sítios B-O, respectivamente (Miao *et al.*, 2014).

De acordo com as substituições nos sítios é possível gerar diferentes materiais com aplicações em muitas areas. O $SrZrO_3$ por exemplo, pode ser utilizado em células a combustível e eletrólise a vapor, os materiais $BaTiO_3$ e $PdTiO_3$ com propriedades ferromagnéticas, $Pd(Zr,Ti)O_3$ com propriedades pizoelétricas, $LaMnO_3$ com propriedades magnéticos e catalíticos dentre outros, que podem ser aplicados em diversos setores devidos as várias propriedades apresentadas (Lopes, 2011).

## 1.2 ZIRCONATO DE CÁLCIO ($CaZrO_3$)– CZO

Segundo apontam (Jonas *et al.*, 1998.,Szczerba *et al.*, 2010), Zirconato de cálcio (CZO) é um material cerâmico, que pertence à família dos compostos perovisquitas e apresenta um alto ponto de fusão (2345°C). Já (Rog *et al.*, 2002) abordam que este material apresenta um coeficiente de expansão térmica relativamente baixo (6,5-8,5 × $10^{-6}$ $°C^{-1}$), uma elevada estabilidade térmica, alta resistência (~300MPa), alta constante dielétrica e boa resistência à corrosão.

CZO apresenta duas formas polimórficas: fase Pbnm ou Pcmn em estrutura ortorrômbica à baixa temperatura e a fase Pm3m estrutura cúbica à alta temperatura, com uma temperatura de transição ortorrômbico (Pbnm) para cúbico (pm3m) (Koopmans *et al.*, 1983) prevista de 2173 ± 100 k ou em torno de 1750 °C (Boobalan *et al.*, 2014). CZO apresenta fortes ligações entre os *clusters* [¨O-Zr-O¨] e [¨Ca-O-Ca¨], e pequenas deformações nos octaedros ($ZrO_6$) em sua rede cristalina na fase ortorrômbica (Pbnm), na qual essas ligeiras deformações causam uma variação no comprimento da ligação entre [¨O-Zr-O¨] de 2.091(1) – 2.101(1) Å e ângulos variando entre 88.0(1)° a 99.0(1)°(Koopmans *et al.*, 1983)

Os estudos de CZO são principalmente em estrutura ortorrômbica, sendo que em temperaturas mais elevadas (cúbico) este material tem sido pouco estudado, conforme apresentam (Hou, 2008.,Brik *et al.*, 2013) em contraste com outros zirconatos cúbicos como $SrZrO_3$ e $BaZrO_3$ segundo apontam estudos de (Cavalcante *et al.*, 2013) e (Gurgel *et al.*, 2011.,Ibiapino *et al.*, 2013), respectivamente.

Uma vez que este material apresenta interessantes propriedades catalíticas, elétricas, térmicas, químicas e até mesmo luminescentes em certas condições, têm sido utilizadas em diferentes áreas, por exemplo, como sensores, capacitores cerâmicos, catalisadores, refratários, eletrólito sólido e condutores de próton (Shi *et al.*, 2005.,Hwang *et al.*, 2006.,Dudek *et al.*, 2009.,Stoch *et al.*, 2012.,Li *et al.*, 2013).

Diferentes métodos de síntese têm sido relatados na literatura para obter a cerâmica CZO. Podendo ser preparada por reação em estado sólido convencional entre $ZrO_2$ e $CaCO_3$ ou CaO a altas temperaturas (Hwang *et al.*, 2006.,Wang *et al.*, 2006.,Dudek *et al.*, 2009). Este método é de fácil utilização, porém, possui certas desvantagens que afetam o processo de sintetização como elevada temperatura de processamento, distribuição não uniforme de tamanhos de partícula, área superficial baixa, falta de homogeneidade, dentre outros. Também existem outros métodos químicos retratados na literatura utilizados para síntese que minimizam estes problemas descritos, tais como os métodos químicos úmidos (o método dos precursores poliméricos, o método sol-gel, o método de co-precipitação, método de

combustão e o processo hidrotérmico) que possibilitam a síntese de pós com estequiometria desejada (Xu *et al.*, 2007.,Zhang *et al.*, 2008.,Ianos *et al.*, 2010).

A fotoluminescência de óxidos perovisquitas dopados com íons tem sido muito estudada, devido à sua capacidade condutora das cargas elétricas livres na superfície das partículas de óxido, e também são muito estáveis em diferentes temperaturas. Algumas aplicações fotoluminescentes de materiais quando dopados com as terras raras apresentam uma gama de emissão de luzes no espectro eletromagnético na região do visível, podendo ser utilizados em campos de geração de luz para displays e iluminação, tais como, para painéis de plasmas e outros (André *et al.*, 2012.,Mari *et al.*, 2013).

Abaixo obtém-se o fator de tolerância de CZO, baseado na Equação 1 citada anteriormente :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

$$t = \frac{(0{,}99 + 1{,}40)}{\sqrt{2}(0{,}84 + 1{,}40)}$$

t=0,75

O fator de tolerância é obtido para a estabilidade das diferentes simetrias de perovisquitas, geralmente encontra-se no intervalo 0,71 < *t* < 1, porém, valores menores de *t*, ocorrem devido à mudança de fases de cúbico para ortorrômbica.

## 1.3 TERRAS RARAS

### 1.3.1 Principais características

Os elementos lantanídeos (Ln) são conhecidos como "terras-raras", dada a sua ocorrência como mistura de óxidos. Apesar da sua nomenclatura, as chamadas terras-raras não são raras e estão espalhadas por toda a crosta terrestre de forma abundante (Figura 1.2). O termo chamado "terra" na nomenclatura arcaica relaciona os metais obtidos na forma de óxidos e o termo “rara” é referente à difícil separação dos elementos dessa classe (Klein *et al.*, 2007).

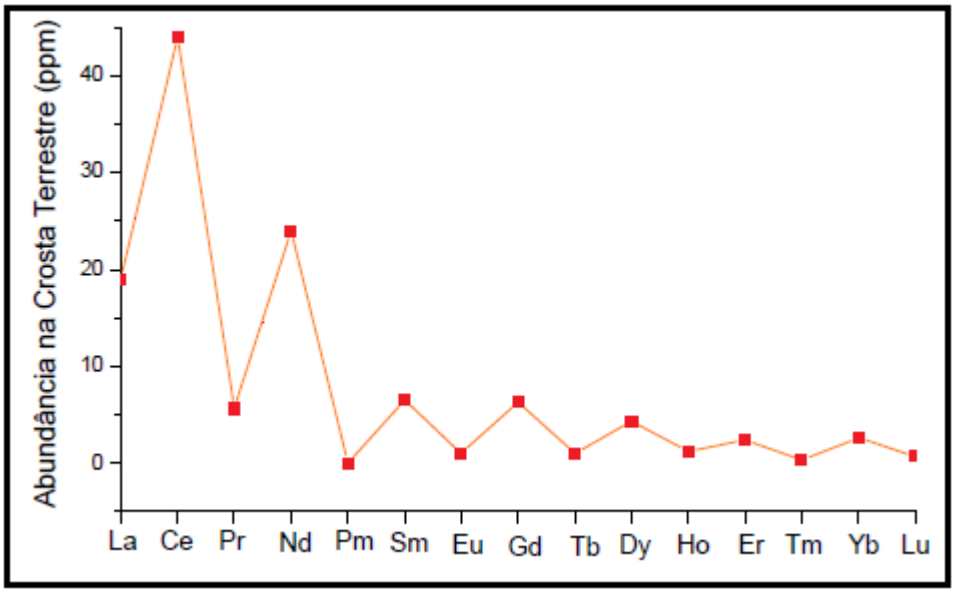



FIGURA 1.2. Abundância dos elementos terras raras na crosta terrestre (Friedman *et al.*, 1964).

As terras raras (TR) são constituídas de um grupo formado por 17 elementos químicos e, segundo a Comissão de Nomenclatura em Química da IUPAC (*International Union of Pure na Applied Chemistry),* são considerados TR 15 elementos químicos da série lantanídica de números atômicos 57 ao 71, ou seja, do Lantânio (La Z= 57) ao Lutécio (Lu Z=71) e dois elementos do grupo IIIB Escândio (Sc Z=21) e Ítrio (Y Z= 3).

Os lantanídeos têm configuração eletrônica baseada no gás nobre xenônio [$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$ $5s^2$ $5p^6$] com exceção de ítrio e escândio, e de acordo com os elétrons de valência podem ter as seguintes configurações eletrônicas de forma resumida [Xe] $4f^n$ $5d^1$ $6s^2$ para os elementos La, Ce, Gd, e Lu, e configuração eletrônica $4f^n$ $6s^2$ para o restante dos elementos, com n variando 1-14 de acordo com o elemento químico, segundo demonstram (Monteiro, 2005.,Sousa, 2010).

Uma característica importante dos lantanídeos é a chamada contração lantanídica, é um fenômeno que ocorre quando os raios iônicos e atômicos decrescem ao longo da série lantanídica devido ao aumento do número atômico, causando uma blindagem imperfeita do elétron da camada $4^f$ por outro elétron da camada $4^f$, ocasionando um aumento na carga nuclear afetiva com a redução do tamanho do átomo.

De acordo com a perda de elétrons da camada de valência, os terras raras podem apresentar estados de oxidação 2+, 3+ e 4+, o que pode gerar diferentes propriedades físicas tais como: importantes propriedades ópticas, propriedades magnéticas devido ao desemparelhamento de elétrons da camada $4^f$, diferentes arranjos espaciais, etc.

Entre os três estados de oxidação citados, o estado trivalente é o mais usado por ter maior estabilidade termodinamicamente. Nas terras raras trivalentes com três elétrons na camada de valência, os orbitais $4^f$ da camada interna encontram protegidos pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ totalmente preenchidos (Klein *et al.*, 2007).

### 1.3.2 Terra rara: Európio

O elemento químico európio possui as seguintes configurações: número atômico 63, massa molar 151,96 g/mol, raio atômico 0,204 nm, raio iônico 0,113 nm e configurações eletrônicas $4f^7 6s^2$ ($TR^0$) e $4f^6$ ($TR^{3+}$) $TR^{3+}$ apresentam propriedades químicas semelhantes àquelas dos alcalinos e alcalinos terrosos (Lee, 1999).

Em recentes trabalhos observa-se que complexos com íons lantanídeos têm atraído muita atenção de pesquisadores, isso se deve às suas diversas aplicações no desenvolvimento de novos materiais, tanto luminescentes, display emissor de campo (FED), sensores químicos, dispositivos de fotoluminescência (Mazzo *et al.*, 2010). Essas propriedades devem-se às transições ocorridas através dos orbitais f-f que fazem com que estes materiais emitam interessantes luzes; essa emissão ocorre por meio de ligantes coordenados os quais funcionam como antenas (Hu *et al.*, 2010).

Os espectros obtidos por complexos dopados são referentes ao decaimento radioativo para o estado fundamental, resultando na emissão característica do íon lantanídeo. No caso do $Eu^{3+}$ são referentes principalmente às bandas das transições intraconfiguracionais que ocorrem a partir do estado excitado $^5D_j$ (j variando 0, 1-3) e ao estado fundamental $^7F_j$ (j variando 0, 1-6) (Mazzo *et al.*, 2014) como demonstra Figura 1.3, sendo que as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ apresentam bandas com pouco intensidade. Já as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ são as mais intensas de $Eu^{3+}$ e apresentam uma

hipersensibilidade de transição, o que corresponde a uma banda de emissão no espectro eletromagnético de cor vermelha em cerca de 613nm (Forster *et al.*, 2013).

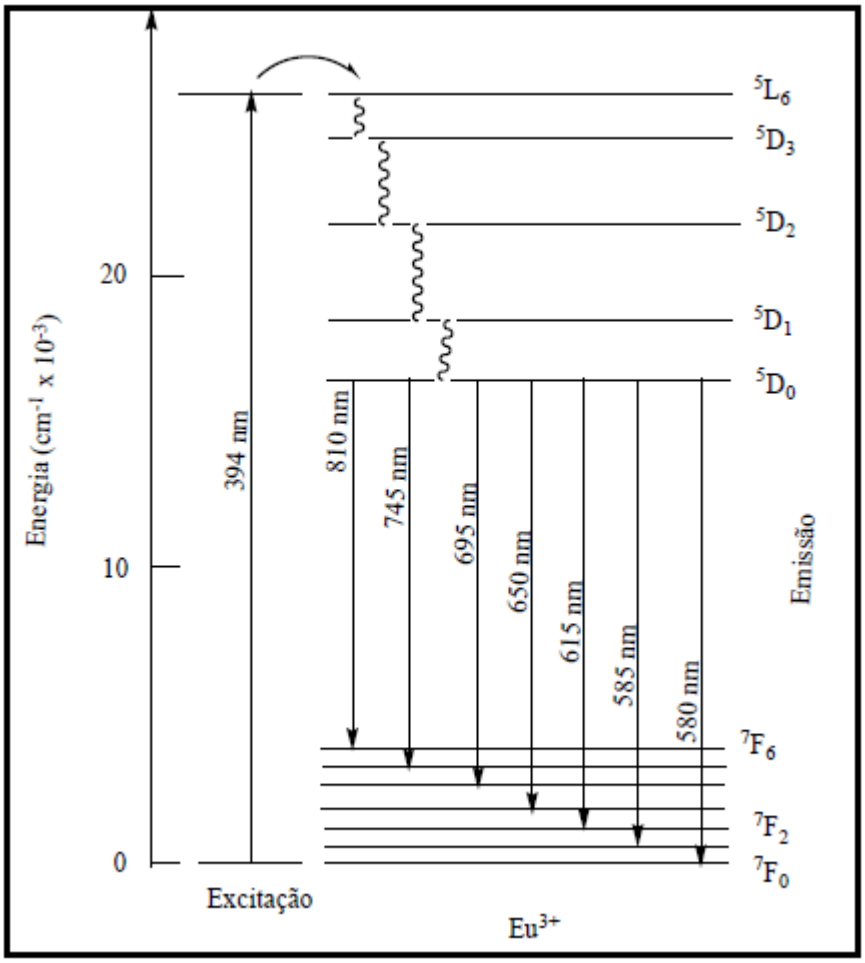



FIGURA 1.3. Diagrama dos níveis de energia do íon $Eu^{3+}$.

Quando dopadas em cerâmicas do tipo perovisquitas influenciam na intensidade de emissão luminescentes o que tem tornado esse lantanídeo atraente para novas pesquisas nas ultimas décadas.

## 1.4 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

No ano de 1967, (PECHINI) desenvolveu uma metodologia de síntese denominada método dos precursores poliméricos (MPP) ou método Pechini que é uma variação do método sol-gel para o uso em rotas sintéticas de diversos materiais como, por exemplo, em materiais perovisquitas devido a sua facilidade de execução. Este método passou por certas modificações e é

usado hoje em dia para a síntese de diversos materiais com propriedades ópticas, catalíticas, eletrônicas, magnéticas, filmes finos e nanopartículas, materiais luminescentes e outros (de Oliveira *et al.*, 2013).

O MPP é utilizado para a obtenção de uma rede polimérica homogênea através de uma reação de polimerização de citratos que se baseia na complexação ou quelação de cátions metálicos reagindo com um ácido hidroxicarboxílico, preferencialmente o ácido cítrico (ácido fraco), que promove a distribuição de forma homogênea e aleatória dos cátions na solução. Em seguida, por intermédio de um álcool polihidroxílico como o etilenoglicol tem-se uma reação de poliesterificação, promovendo a polimerização que é a formação de um poliéster (Kakihana, 1996) exemplificado na Figura 1.4.

Este método pode ser resumido em três etapas:

- O processo de complexação ou quelação dos cátions metálicos com um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico);

- A reação de polimerização através da reação de poliesterificação na qual a solução com os cátions complexados são tratados com um poliálcool (etilenoglicol), obtendo a rede polimérica;

- A ruptura do polímero que é rico em carbono (matéria orgânica) através de uma pré-calcinação, resultando na formação do pó precursor.

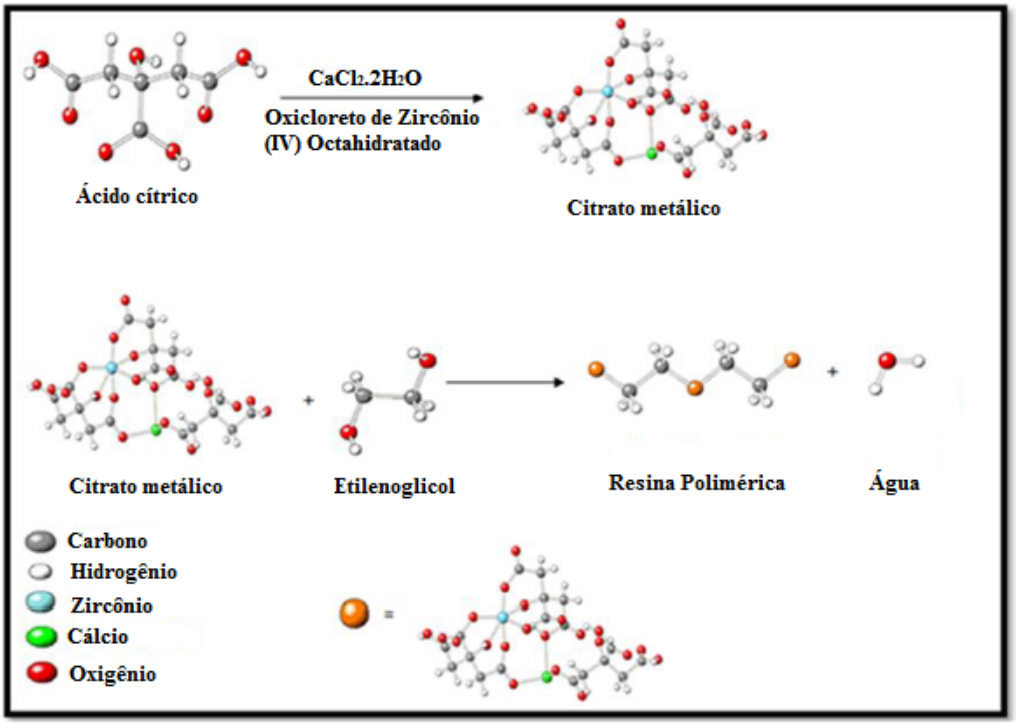



FIGURA 1.4. Esquema representativo do MPP.

A importância de se utilizar o ácido cítrico e etilenoglicol está de acordo com os seguintes aspectos:

- Obtenção de complexos de diversos cátions metálicos estáveis com a utilização de ácido cítrico;
- O complexo formado (metal-ácido) pode ser estabilizado em etilenoglicol que apresenta em sua estrutura dois grupos funcionais hidroxilas, que tem uma grande afinidade de complexação com os cátions metálicos;
- O ácido cítrico possui três grupos carboxílicos em sua estrutura, enquanto o etilenoglicol apresenta dos grupos hidroxilas, podendo ocorrer várias reações sucessivas de esterificação para ocorrer a formação de uma resina poliéster.

Este método apresenta íons metálicos de forma homogênea na resina polimérica formada, alto controle estequiométrico em nível molecular, tratamento térmico (calcinação) em temperaturas relativamente baixas em contraste com outros métodos, apresenta pós-cerâmicos com partículas finas, simplicidade de processamento e inserção de dopantes, custo baixo e flexibilidade de execução (Ejehi *et al.*, 2012).

Além disso, esta técnica de síntese química ocasiona a formação de uma grande quantidade de matéria orgânica, que pode ser eliminada com a submissão do material a uma pré-calcinação à baixa temperatura em torno de 300°C/4h. Este método também apresenta uma perda de massa e a formação de aglomerados durante o tratamento térmico (calcinação), porém, a diminuição da proporção ácido cítrico e etilenoglicol pode ocasionar a diminuição das partículas e dos aglomerados (Popovici *et al.*, 2012).

## 1.5 A IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE COMPUTACIONAL

A utilização de cálculos teóricos teve um grande avanço desde os últimos anos e têm se tornado uma ferramenta indispensável na pesquisa em química (Bernholc, 1999). A evolução de computadores mais rápidos, softwares mais modernos com a disposição de mais ferramentas de execução, tem tornado os métodos computacionais mais úteis e precisos em diversas áreas da pesquisa (RINO *et al.*, 2001).

A Química teórica é uma técnica computacional que engloba os conhecimentos da mecânica quântica, se tornando uma técnica confiável com

vastas aplicações, pois é capaz de fornecer uma realística do modelo atômico e permite a análise sistemática das propriedades do estado sólido em termos de estrutura de Bandas e densidade de estados. Pode ser usada como uma ferramenta no auxílio da interpretação de resultados obtidos nos estudos experimentais, compreensão de certo fenômenos ainda não acessíveis às técnicas experimentais como a descrição em nível macroscópico da hibridização dos orbitais atômicos, previsões de resultados e outros, com o intuito de orientar o melhor caminho para a pesquisa experimental.

O pacote CRYSTAL09 como aborda (Dovesi *et al.*, 2009) realiza cálculos “ab initio” com função eletrônica de onda e sistema de propriedades periódicas. Os sistemas periódicos significam em: 0 (moléculas, 0D), 1 (polímeros, 1D), 2 (slabs, 2D) e 3 dimensões (cristais, 3D), e são tratadas em igualdade. Em cada caso a aproximação fundamental feita é a expansão das funções simples de onda-partícula (orbital Cristalino – CO) como uma combinação linear das funções de Bloch (BF) definida em termo de funções locais (futuramente indicadas como orbitais atômicos, AOS).

As funções locais são combinações lineares das funções tipo Gausiana (GTF) cujos expoentes e coeficientes são definidos por entradas, como por exemplo as funções desde simetrias **s,p** (na ordem $\mathbf{p_x}$, $\mathbf{p_y}$ e $\mathbf{p_z}$) e d (na ordem $\mathbf{d_z^2}$, $\mathbf{d_x^2\text{-}_y^2}$, $\mathbf{d_{xz}}$ e $\mathbf{d_{yz}}$) podem ser usadas. O uso das camadas sp podem dar um aumento considerável de economia em tempo de CPU.

O programa pode gerenciar automaticamente 230 grupos espaciais, 80 grupos de camadas, 99 grupos lineares, 45 grupos de pontos disponíveis. No caso de polímeros não se pode tratar estruturas helicoidais (translação seguida por uma rotação ao longo dos eixos periódicos). No entanto, quando rotações comensuráveis estão envolvidas, uma cela unitária convenientemente grande pode ser adotada. (Dovesi *et al.*, 2009)

Ferramentas de entradas permitem a geração de *slabs* ou *clusters* a partir de uma estrutura cristalina, a distorção elástica do retículo, a criação de uma supercela com um defeito e uma grande variedade de estruturas.

Varias versões do programa têm sido usados numa ampla variedade de pesquisas com notáveis aplicações em estudos de estabilidade de minerais, química de superfícies e defeitos em materiais iônicos.

O Pacote CRSYTAL tem sido desenvolvido durante vários anos. Muitos dos algoritmos desenvolvidos e revisados das aplicações do código têm sido previamente publicados.

Os resultados obtidos por cálculos "*ab initio*" fornecem resultados com alta qualidade, desde que a sua aplicação seja bem sucedida o que envolve desde uma eficaz metodologia empregada, a escolha do conjunto de bases ideais e outras funções específicas de interesse.

### 1.5.1 Estudo teórico da perovisquita da CZO

Alguns trabalhos como de (Mazzo *et al.*, 2010.,Cavalcante *et al.*, 2013.,Sahraoui *et al.*, 2013) abordam estudos teóricos com o uso de diferentes perovisquitas. No caso de CZO são relatadas na literatura o estudo teórico com a utilização de cálculos *ab initio* baseados na DFT, pseudopotencial, FLAPW-GGA e outros.

Estudos desenvolvidos por ((Brik *et al.*, 2013)abordam a utilização de CZO com a aproximação de densidade local (LDA) com o funcional Ceperley-Alder-Perdew-Zunger (CA-PZ) (Ceperley *et al.*, 1980.,Perdew *et al.*, 1981) e a aproximação gradiente geral (GGA) com o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew *et al.*, 1996), para o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas de CZO cúbico com grupo espacial Pm3m na superfície (001) em diferentes terminações CaO e $ZrO_2$. Esses pesquisadores calcularam e observaram que as mudanças de $E_{gap}$ foram 2.913 eV (LDA) e 3.106 eV (GGA) para a terminação de CaO e para a terminação com $ZrO_2$ ocorreram pequenas diminuições de $E_{gap}$ 2.827 eV (LDA) e 2.967eV (GGA), o que pode ser constatado através dos diagramas de bandas e de densidade de estados. Empregando desta metodologia de cálculo eles obtiveram um valor de $E_{gap}$ equivalente a 3.283 eV (LDA) e 3.315 eV (GGA) para $CaZrO_3$ cristalino.

Outros métodos de cálculos quânticos também são reportados na literatura, como o desenvolvido por (Hou, 2008), que são baseados na DFT utilizando do método pseudopotencial de onda plana no gradiente de aproximação generalizada (GGA) com o uso do funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew *et al.*, 1996), no estudo de cálculo da constante

elástica e estruturas eletrônicas de CZO na estrutura cúbica, verificando $E_{gap}$ de 3,30 eV.

De acordo com (Stoch *et al.*, 2012) os estudos da estrutura eletrônica de CZO usando o método potencial linearizada de ondas planas aumentadas (FLAPW) com implemento do programa WIEN2k (Blaha *et al.*, 2008) e funcional GGA e PBE, encontrando um valor de $E_{gap}$ de 4,1 eV para CZO ortorrômbico e 3,3 eV para estrutura cúbica a alta temperatura. Os valores de $E_{gap}$ encontrados em ambas as metodologias de cálculos apresentados relacionam as interações entre os átomos do CZO e as contribuições de seus orbitais atômicos.

Trabalhos como de (Shein *et al.*, 2008) correlacionam o uso da metodologia acima empregado no intuito de investigar as tendências sistemáticas das propriedades estruturais, elásticas e eletrônicas da família de perovisquitas cúbicas ($SrMO_3$) usando de diferentes cátions metálicos M ($d^0$: Ti, Zr, $d^1$: V, Nb e p: Sn). Os resultados obtidos experimentais e teóricos mostraram boa concordância com o método de cálculo utilizado FLAPW-GGA, sendo estes valores diretamente relacionados à hibridização do material, o que é decorrente dos orbitais ($t_{2g}$ e $e_g$) de contribuição das bandas de valência e bandas de condução envolvidas através das ligações σ e π do material.

Em geral, as diferenças obtidas nas propriedades eletrônicas e elásticas para o grupo d das perovisquitas podem ser explicadas pelo tipo de configuração eletrônica do metal, que são os principais fatores para distinguir propriedades físicas dos compostos.

# CAPÍTULO 2:
# OBJETIVOS

# 2. OBJETIVOS

Este trabalho foi desenvolvido com a finalidade de:

- Sintetizar os materiais: CZO puro e dopado com $Eu^{3+}$ pelo método dos precursores poliméricos.

- Caracterizar os pós por: Difração de Raios X (DRX), refinamento de Rietveld, Espectroscopia Raman, Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-vis), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).

- Realizar os cálculos mecânico quântico periódicos "*ab initio"* empregando o programa CRYSTAL09 (Dovesi *et al.*, 2009) e o XCrySDen (Kokalj, 1999). Este método fundamentou-se na teoria funcional de densidade (DFT) ao nível B3LYP.

- Simular os modelos periódicos:

  - CZO (1x1x1) – Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas.
  - ✓ Otimização do sistema;
  - ✓ Estudo da superfície na direção 1 2 1 do CZO.

  - CZO (2x1x1) – Fotoluminescência a 900°C cristalino.
  - ✓ Otimização pontual do sistema;
  - ✓ Investigar a influência de $Eu^{3+}$ na estrutura do CZO;
  - ✓ Analisar as propriedades fotoluminescentes de CZO dopado.

  - CZO (1x1x2) –Fotoluminescência a 1000°C cristalino.
  - ✓ Otimização pontual do sistema;
  - ✓ Investigar a influência de defeitos (deslocamento) na estrutura do CZO;
  - ✓ Analisar as influências dos deslocamentos na emissão fotoluminescente CZO a 1000°C.

Estes estudos foram desenvolvidos no intuito de correlacionar os resultados experimentais e teóricos para investigar as propriedades estruturais,

ópticas e eletrônicas do material em termos de densidade de estados, estrutura de bandas e  mapa de cargas.

# CAPÍTULO 3:
# MATERIAIS E MÉTODOS

# 3. MATERIAIS E MÉTODOS

## 3.1. PROCEDIMENTOS

### 3.1.1.Síntese química do CZO

A síntese de CZO puro pelo MPP foi realizada utilizando-se as descrições pela mestre Rafaela da Silveira André (Andre *et al.*, 2014). O fluxograma de Figura 3.1 e Figura 3.2, representa as etapas e reações envolvidas.

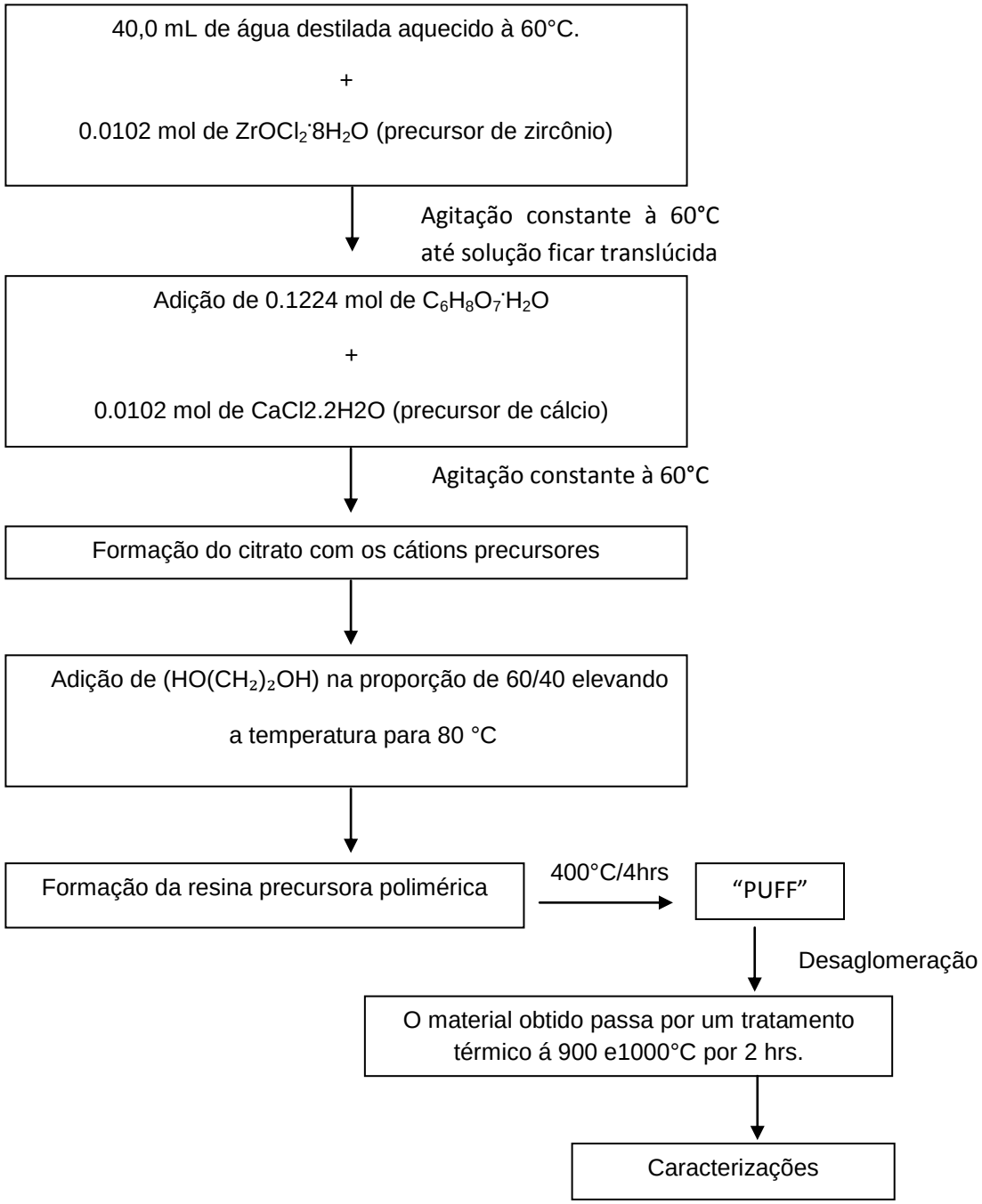



FIGURA 3.1. Fluxograma da rota sintética para a obtenção do $CaZrO_3$.

Para a síntese do CZO dopado com európio está de acordo com o fluxograma de Figura 3.2.

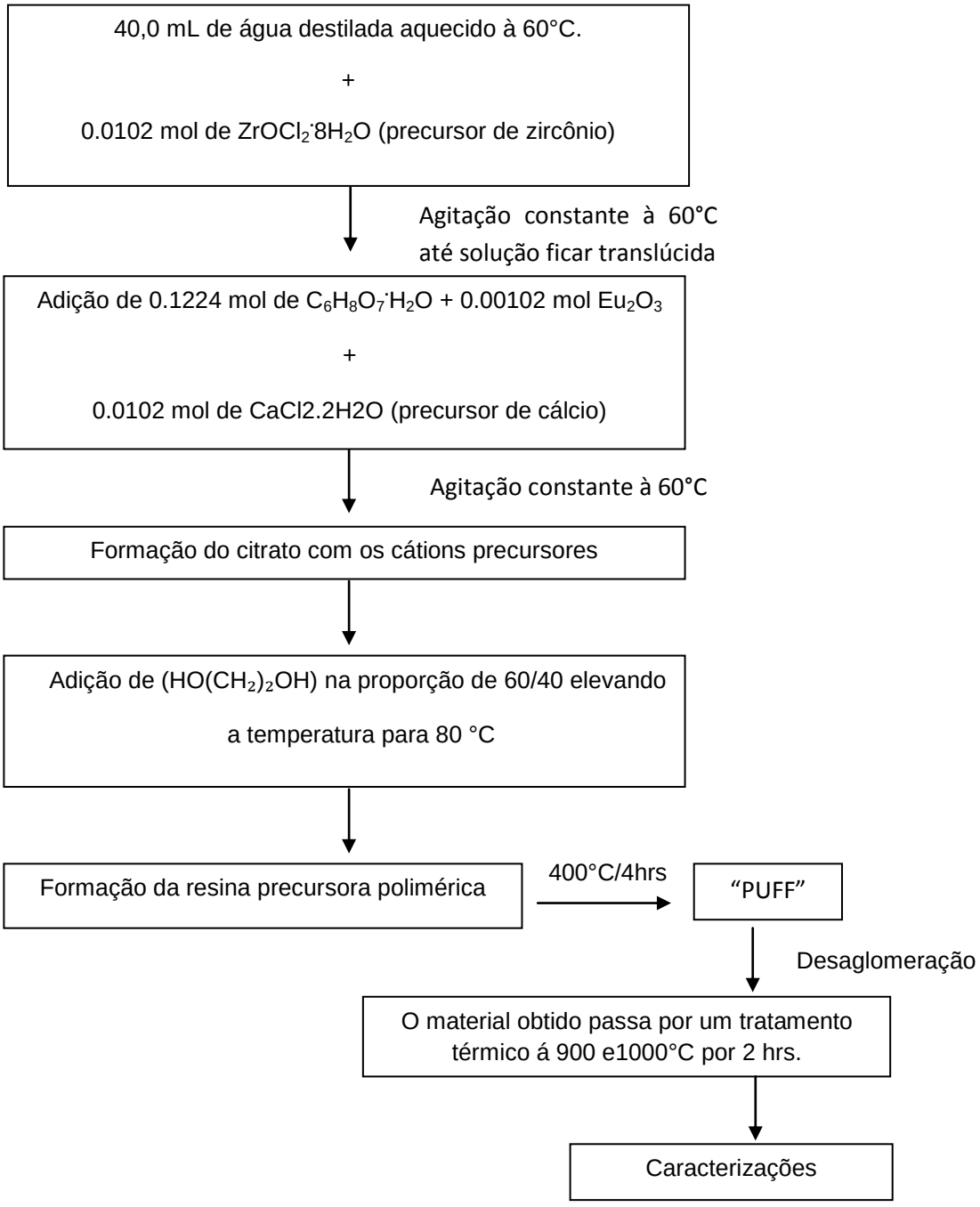



FIGURA 3.2. Fluxograma da rota sintética para a obtenção do $CaZrO_3:Eu^{3+}$(10%).

### 3.1.2. Dados computacionais

Para investigar as propriedades físicas e químicas do CZO foram realizadas simulações computacionais "*ab initio"* por meio da DFT combinada com o funcional de correlação B3LYP utilizando-se do CRYSTAL09. Os parâmetros estruturais experimentais foram utilizados para determinar a estrutura eletrônica do CZO, a fim de proporcionar um maior entendimento das propriedades estruturais e eletrônicas deste material.

As bases que constituem o estudo teórico foram encontradas na literatura, deste modo, escolheu-se as bases Ca_86-511d21G, Zr_all_electron_dovesi, O_8-411d11G e ECP52MWB para descrever os orbitais atômicos de cálcio (Ca), zircônio (Zr), oxigênio (O) e európio (Eu), respectivamente (CRYSTAL, 2014).

A Figura 3.3 demonstra os k-points da amostragem realizada em 40 pontos dentro da parte irredutível da zona de Brillouin.

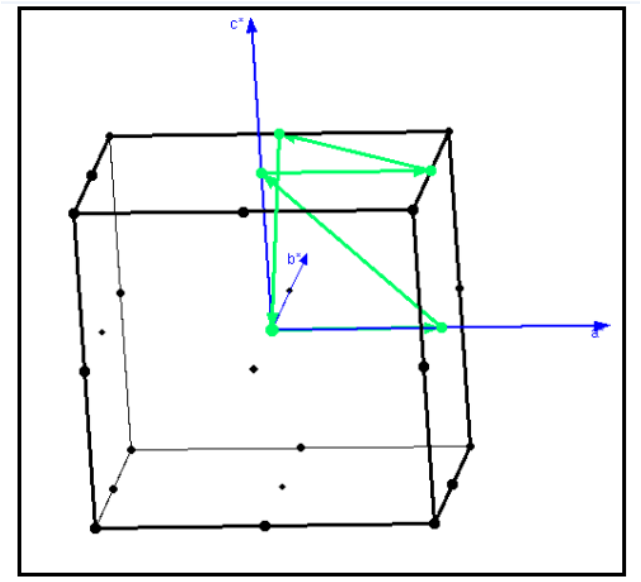



FIGURA 3.3. Zona de Brillouin para célula unitária de CZO.

A zona de Brillouin para a célula unitária de CZO é determinada pelos seguintes k-points Γ= (0,0,0), Y = (1/2,0,0) Z = (0,1/2,0); U = (0,0,1/2); T= (0,1/2,1/2), Γ= (0,0,0). A diferença foi avaliada como 6,23 eV, que é considerada uma diferença direta a partir de (0,0,0) para (0,0,0) k- points.

Os diagramas da densidade de estados (DOS) foram calculados para analisar as contribuições eletrônicas dos átomos e orbitais atômicos do CZO. O programa XCrySDen foi utilizado para a construção dos modelos

periódicos. Os modelos foram simulados e otimizados para aproximar da estrutura realística do CZO baseando-se nos dados do refinamento de Rietveld.

### 3.1.2.1. Simulação dos modelos

Neste trabalho foram simulados três modelos periódicos para o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e também ópticas do CZO na fase ortorrômbica. São os modelos:

- CZO (1x1x1) – Para o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas.
  - ✓ Otimização do sistema;
  - ✓ Estudo da superfície na direção 121 do CZO.
- CZO (2x1x1) – Fotoluminescência à 900°C cristalino.
  - ✓ Otimização pontual do sistema;
  - ✓ Investigar a influência de Eu na estrutura do CZO;
  - ✓ Analisar as propriedades fotoluminescentes de CZO dopado.
- CZO (1x1x2) – Fotoluminescência à 1000°C cristalino.
  - ✓ Otimização pontual do sistema;
  - ✓ Investigar a influência de defeitos (deslocamento) na estrutura do CZO;
  - ✓ Analisar as influências dos deslocamentos na emissão fotoluminescente CZO à 1000°C.

Os modelos foram simulados no intuito de aproximar o sistema teórico com o sistema experimental, para isso foi requerida uma varredura de cálculos para a obtenção dos resultados dos mesmos, como também, uma otimização pontual dos átomos para o ajuste do gap teórico.

## 3.2.TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Após a realização da síntese descrita no item 3.1.1 e obtenção da fase desejada, foram realizadas as seguintes caracterizações do material na forma de pó.

### 3.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Para a determinação da fase cristalina de CZO, utilizou-se da técnica de difração de raios X em um difratômetro da marca Rigaku, modelo DMax 2500PC, através da geometria parafocal Bragg-Brentano utilizando a radiação de CuKα, o difratograma foi obtido pela configuração (θ-2θ), variando de 20 a 80° usando um monocromador de grafite. A descrição da fase indexada está de acordo com os padrões do arquivo JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data*).

### 3.2.2. Método de Rietveld

O método de refinamento Rietveld consiste no refinamento de um material seguindo equações matemáticas; para isso é necessária a utilização de um difratograma de um determinado material e através do método é feito um ajuste do difratograma experimental desse material. Este ajuste entre o experimental (difratograma) e o teórico deve ser realizado pelo método dos mínimos quadrados, ou seja, de modo a minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre cada ponto calculado e seu respectivo ponto observado, ocasionando o refinamento estrutural. (Rietveld, 1969).

Para o refino e simulação dos modelos do CZO, utilizou-se o software GSAS (Larson *et al.*, 2004), permitindo que os parâmetros sejam refinados com alta qualidade de resultados.

### 3.2.3. Espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível

Para o cálculo da $E_{gap}$ utilizou das medidas de refletância difusa foram realizadas no espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 5G, calibrado pelos padrões Labsphere de 0,2% e 99% de refletância, com um intervalo de comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm. A intensidade do feixe reduzida foi escolhida devido à geometria ótica do equipamento, sendo a coleta de dados realizada com passo de 600 nm/min.

O gap ótico experimental para as amostras foram calculados pelo método desenvolvido por Wood e Tauc através da equação: $h\upsilon\alpha \propto (h - E_{gap}^{2})$, este método relaciona a absorbância da amostra (α) com a energia do fóton

(*h*= constante de Planck e υ = frequência) para se obter o valor do Gap óptico de energia ($E_{gap}$) (Wood *et al.*, 1972).

### 3.2.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman fornece uma melhor resposta em relação aos Raios X, visto que o material é analisado em uma ordem a curta distância dos átomos no retículo cristalino, devido a esta ser mais sensível às mudanças dos parâmetros de rede, ou seja, ordem local. Desta forma, as duas técnicas são complementares na análise de formação de fases.

As medidas da espectroscopia Raman para o pó CZO foram obtidos pelo espectrômetro da marca Bruker modelo RFS/100/S, utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda continuo de 1064 nm e potência de 95mW.

### 3.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O uso da microscopia eletrônica de transmissão se faz necessária para um bom entendimento dos sistemas nanométricos. Através das imagens podem-se obter informações importantes a respeito das partículas, como por exemplo, o tamanho, crescimento, orientações, entre outros. Além disso, através das imagens de alta resolução pode-se observar os planos cristalográficos do cristal sendo possível confirmar as fases obtidas pelo método e avaliar o seu nível de cristalinidade.

O equipamento utilizado foi de marca Tecnai, modelo G2TF20, FEI.

### 3.2.6. Espectroscopia de fotoluminescência (laser)

Para avaliar a Fotoluminescência do material foram utilizados feixes de luz coerente (laser) com comprimentos de onda de 350,7 nm. O comprimento de onda de excitação foi provido por meio de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova). Utilizou-se potência de saída de 200 a 800 mW filtros adequados e prismas para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda utilizada no monocromador foi de 200 nm. Utilizou-se um monocromador Thermal Jarrel–Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora

Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um *lock–in* SR–530 controlado por meio de um microcomputador. Todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente.

Esta técnica, associada às outras técnicas de caracterização estrutural, permite uma avaliação do grau de ordem associada à desordem imposta ao sistema durante a síntese dos pós de CZO. Isso é possível pelo fato da luminescência estar diretamente relacionada com o conjunto de estados de transições eletrônicos que é alterado pelos vários tipos de defeitos.

# CAPÍTULO 4:

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

# 4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1.CARACTERIZAÇÃO DA FASE POR DRX E MÉTODO RIETVELD

A Figura 4.1 (a-b) ilustra os difratogramas teórico e experimental, respectivamente. As imagens demonstram a difração de raios X para a análise da fase cristalina, ou seja, o conhecimento da ordem estrutural ao longo alcance do pó de CZO puro.

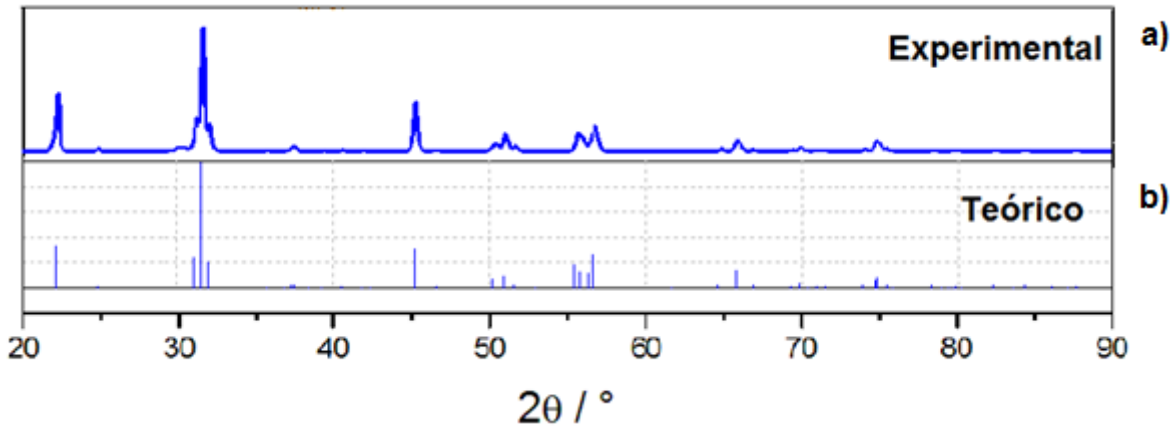



FIGURA 4.1. Difratograma do pó CZO após calcinação a 900 °C /2h: (a) experimental e (b) teórico.

A Figura 4.1a e Figura 4.1b indicam os picos de difração de CZO. Observa-se na Figura 4.1a picos finos e definidos referentes à cristalinidade do material; já em (b) a difração teórica, na qual os picos se correspondem com os picos experimentais. Observa-se também no difratograma (Figura 4.1a) que o material apresenta apenas uma fase como demonstrado no refinamento de Rietveld (Figura 4.2), e de acordo com a ficha cristalográfica nº 35-0790 este material apresenta estrutura perovisquita tipo ortorrômbica com grupo espacial *Pcmn*. A literatura reporta por diferentes métodos de síntese a obtenção deste material em temperaturas mais elevadas de 1000-1600°C (Kakihana, 1996).

Utilizando o refinamento pelo método Rietveld obteve-se o difratograma abaixo, calculado de acordo com a Figura 4.2.

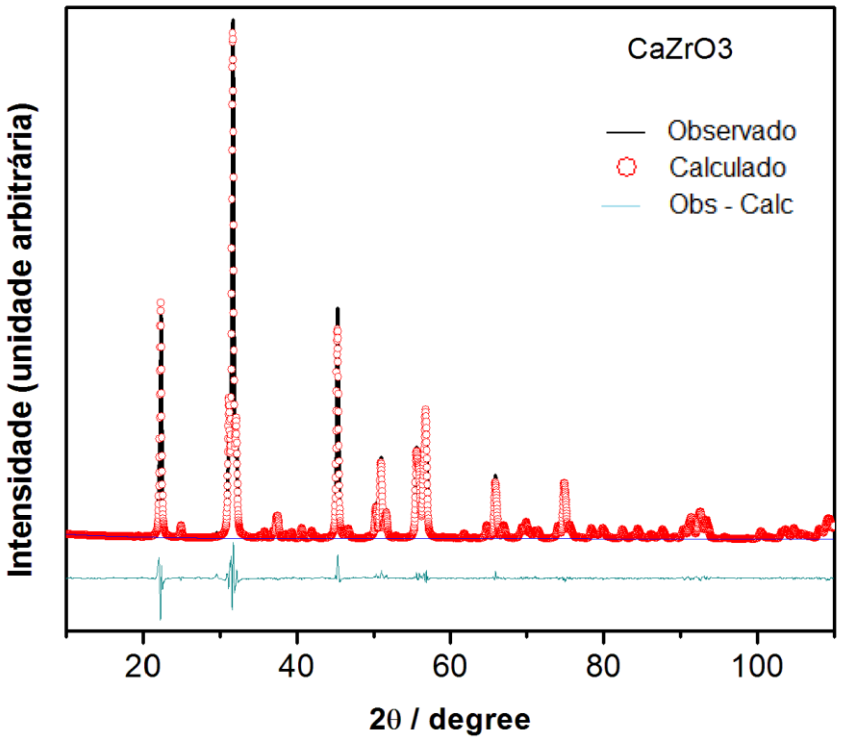



FIGURA 4.2. Difratograma obtido dos parâmetros do Refinamento de Rietveld.

A utilização do método Rietveld para o refinamento de estruturas a partir dos dados de raios X consiste no ajuste do difratograma teórico do material, que é calculado de acordo com os dados cristalográficos obtidos pelos difratograma experimental.

Observa-se na Figura 4.2, através do difratograma, um bom resultado sem a presença de resíduos na amostra comprovando a eficácia do método utilizado, obtendo-se o material desejado a temperaturas mais baixas que outros métodos convencionais.

Na Tabela 4.1 estão descritos os resultados do Refinamento de Rietveld para o CZO. Na Tabela 4.2 são mostrados os índices que retratam a qualidade do refinamento do CZO que estão baseados nos valores de $R_{wp}$, $CHI^2$ e $R^2F$.

TABELA 4.1. Dados cristalográficos conforme os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld.

| **Grupo Espacial =P c m n** | | | |
|---|---|---|---|
| **Parâmetro de rede** | a= 5,59444 | b= 8,02115 | c= 5,76111 |
| | Coordenadas atômicas | | |
| **Átomos Centrais** | X | Y | Z |
| **Cálcio** | 0.0125 | 0.25 | 0.04798 |
| **Zircônio** | 0.0 | 0.0 | 0.5 |
| **Oxigênio 1** | 0.61301 | 0.25 | -0.04238 |
| **Oxigênio 2** | 0.29986 | 0.05664 | 0.3011 |

TABELA 4.2. Índices da qualidade do Refinamento.

| Índice de qualidade | CZO |
|---|---|
| $\mathbf{R_{wp}}$ | 8.02% |
| $\mathbf{R^2_F}$ | 3,02% |
| $\mathbf{CHI^2}$ | 1.301 |

Através dos resultados do refinamento foram retiradas as coordenadas com as informações do CZO (Tabela 4.1) que possibilitaram a construção do modelo período.

## 4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN: Ordem Estrutural à curta distância.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para identificação do material à curta distância em termos de modos vibracionais e número de ligações presentes. Podendo ser observados os resultados nas Figuras 4.3 (a-b), que ilustram o espectro Raman experimental e teórico para o pó cerâmico CZO tratado termicamente a 900°C/2h.

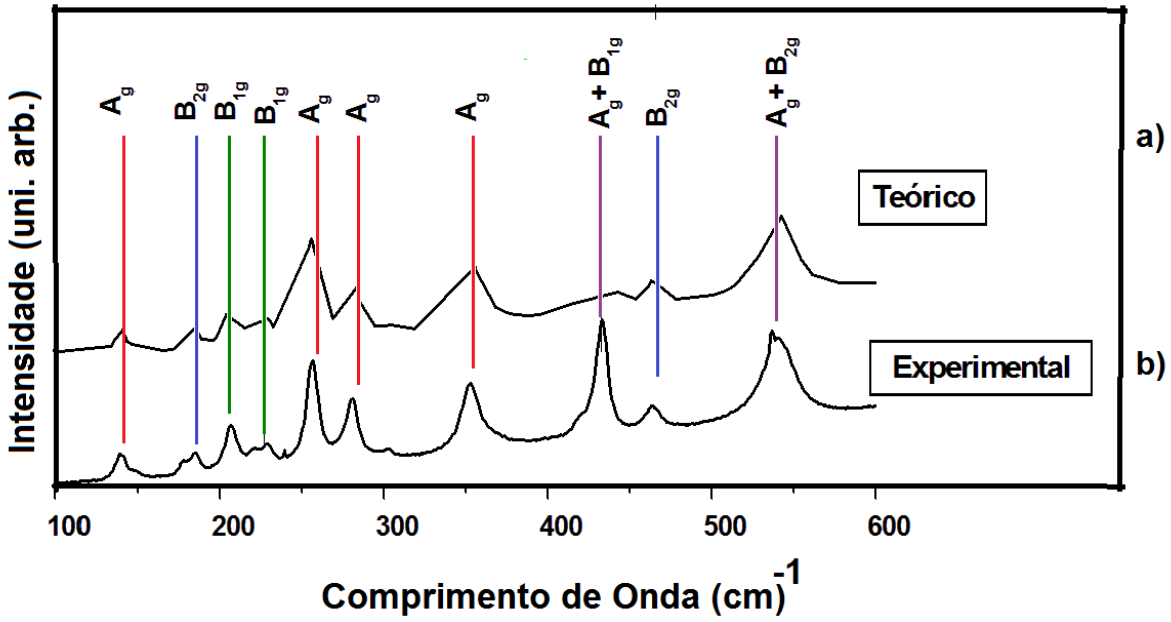



FIGURA 4.3. Espectro RAMAN de CZO calcinado a 900°C/2h: (a) teórico e (b) experimental.

As Figuras 4.3 (a-b) ilustram o espectro Raman e é observado na Figura 4.3(a) que através de cálculos teóricos foi possível obter os dez picos Raman do CZO e seus modos ativos que são característicos de um material com fase ortorrômbica. Os modos Raman ativos do CZO são apresentados na Tabela 4.3 e se encontram em uma região entre 100-600 $cm^{-1}$ em baixos comprimentos de onda como reporta a literatura (McMillan *et al.*, 1988.,Orera *et al.*, 1998.,Zheng *et al.*, 2004.,Levin *et al.*, 2006.,Tarrida *et al.*, 2009).

Os modos Raman ativos do CZO estão listados na Tabela 4.3 e são comparados a outros valores de comprimentos de onda encontrados na literatura. De acordo com as Figuras 4.3(a-b) e Tabela 4.3 são mostrados os modos de vibração da espectroscopia Raman. O modo Raman ativo ($A_g$) localizado em 141 $cm^{-1}$ se refere às vibrações da estrutura externa, enquanto que os modos Raman ($B_{2g}$, $B_{1g}$ e $A_g$) encontrados em 185 $cm^{-1}$, 206 $cm^{-1}$, 228 $cm^{-1}$, 257 $cm^{-1}$ e 281 $cm^{-1}$, correspondem aos modos Zr-O flexão, já os modos ativos ($A_g$ e $A_g$+$B_{1g}$) localizados em 354 $cm^{-1}$e 433 $cm^{-1}$ estão relacionados com as vibrações torsionais. Por fim, os modos Raman ($B_{2g}$ e $A_g$+$B_{2g}$) encontrados em 464 $cm^{-1}$ e 537 $cm^{-1}$ correspondem aos estiramentos simétricos de vibração.

TABELA 4.3. Frequências do espectro Raman para o CZO.

| **Atribuições** | **CZO obtido teórico ($\lambda$ cm$^{-1}$)** | **CZO obtido exp. ($\lambda$ cm$^{-1}$)** | **(Tarrida *et al.*, 2009)** (*Pnma*) | **(Zheng *et al.*, 2004)** (*Pnma*) | **(Orera *et al.*, 1998)** (*Pcmn*) | **(McMillan *et al.*, 1988)** *(Pbnm)* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **($A_g$) Modos de rede (Ca-$ZrO_3$)** | 140 | 141 | | | 145 | 143 |
| | | | 151 | | | |
| | | | 172 | | | |
| **($B_{2g}$) Modos de ligação (Zr-O)** | 185 | 185 | 185 | | | 182 |
| | | | 193 | 190 | 190 | 189 |
| **($B_{1g}$) Modos de ligação (Zr-O)** | 204 | 206 | 213 | 212 | 212 | 212 |
| **($B_{1g}$) Modos de ligação (Zr-O)** | 227 | 228 | 229 | 227 | 227 | 224 |
| | | | 235 | 233 | 234 | 233 |
| **($A_g$) Modos de ligação (Zr-O)** | 256 | 257 | 263 | 262 | 262,5 | 260 |
| **($A_g$) Modos de ligação (Zr-O)** | 285 | 281 | 287 | 286 | 286,5 | 285 |
| | | | | | 305 | 302 |
| | | | | | | 338 |
| **($A_g$) Modos torsionais** | 355 | 354 | 358 | 357 | 358 | 356 |
| | | | | | | 370 |
| | | | | | | 408 |
| **($A_g$ +$B_{1g}$) Modos torsionais** | 414 | 433 | 423 | 437 | 418 | 423 |
| | | | 439 | 439 | 439 | 437 |
| **($B_{2g}$) Modos de Estiramento (O-Zr-O)** | 463 | 464 | 470 | | 469 | 468 |
| **($A_g$ +$B_{2g}$) Modos de Estiramento (O-Zr-O)** | 528 | 537 | | 543 | 543 | |
| | | | 548 | | 547 | 545 |

Pode-se observar na Tabela 4.3 que os estudos teóricos se aproximam dos resultados experimentais, com algumas regiões iguais e outros com valores próximos. Este fato pode estar associado com o processo de

síntese para a obtenção do material nota-se que as referencias os processos de síntese são diferentes e muitas vezes apresentam grupos espaciais diferentes. Contudo, sugeri que a diferença entre os valores observados estão devido o material apresentar geometria diferente. Neste trabalho o CZO o método empregado foi MPP e foi investigado pelo Refinamento de Rietveld determinou-se uma estrutura do tipo ortorrômbica (PCMN).

### 4.3. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NA REGIÃO DO UV-Vis: Gap óptico.

A curva de absorção óptica em função da energia do fóton é apresentada na Figura 4.4 para CZO tratado a temperatura de 900 °C.

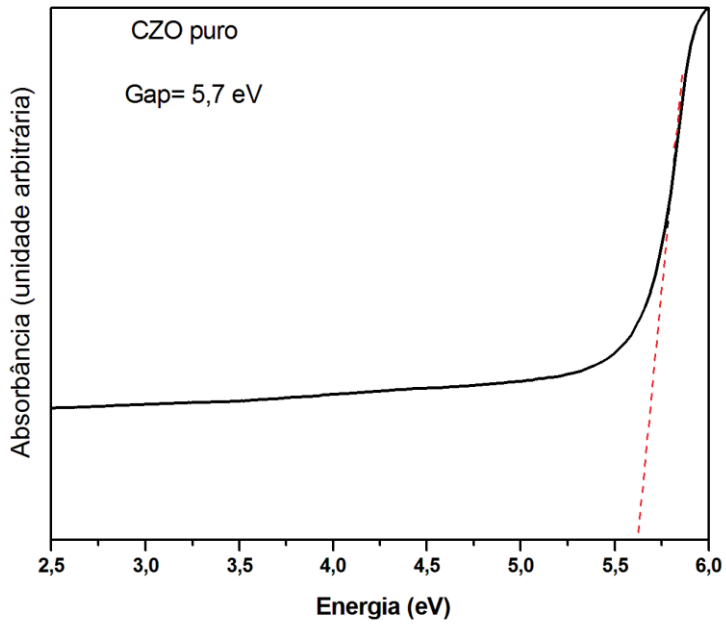



FIGURA 4.4. Espectro de absorção óptica em função da energia na região do UV-Vis para o pó CZO, tratado termicamente a temperatura de 900°C por 2 horas.

O espectro de absorbância na região do UV-Vis (Figura 4.5), ilustra que o valor de $E_{gap}$=5,7 eV experimental é devido às transições eletrônicas obtidas dos orbitais d do átomo de zircônio para os orbitais p do átomo oxigênio de CZO, correspondentes entre as bandas de valência e banda de condução, que pode ser observado de acordo com os estudos mecânicos quânticos periódicos apresentados no tópico 4.4.

## 4.4. ANÁLISE TEÓRICA DO CZO

Neste item 4.4 será abordada a análise teórica e experimental do CZO ortorrômbico puro para o modelo 1x1x1 como demonstrado na Figura 4.5.

O programa CRYSTAL09 foi empregado para a realização dos cálculos "*ab initio*" método mecânico quântico periódico. As bases e os funcionais que constituem os dados computacionais estão descritos no item 3.1.2 deste trabalho.

O modelo do CZO (1x1x1) possui 20 átomos, sendo 4 átomos de zircônio representados na cor cinza, 4 átomos de cálcio representados na cor azul e 12 átomos de oxigênios representados na cor vermelha como demonstra a Figura 4.5.

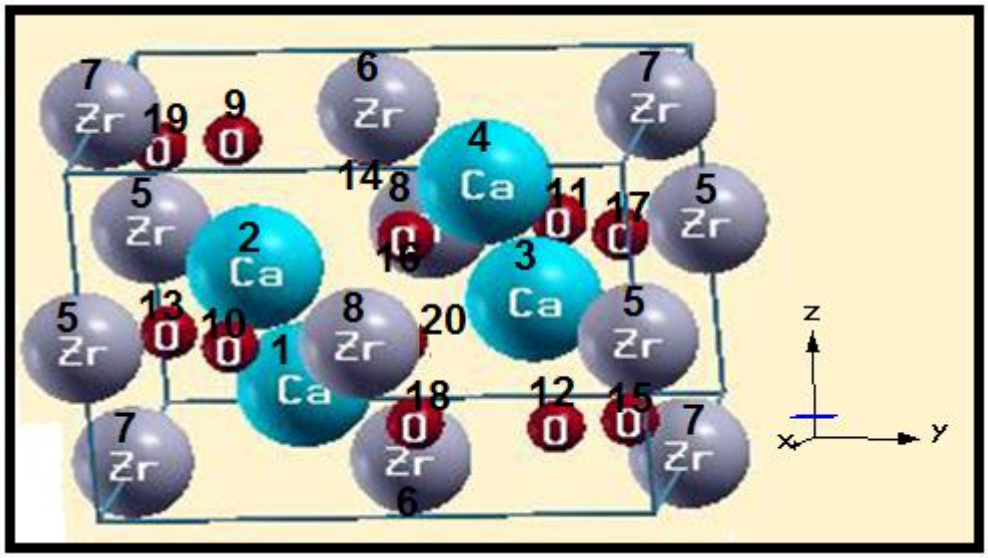



FIGURA 4.5. Modelo periódico da cela unitária do CZO.

Este estudo a estrutura ortorrômbica do material CZO que foram analisadas em termos de diagramas: estrutura de bandas, densidade de estados parcial e total e mapa de cargas. A correlação teórica e experimental foram de extrema importância para o desenvolvimento, compreensão e interpretação dos resultados. As técnicas de caracterização empregadas foram: método mecânico quântico periódico, DRX teórico e RAMAN. Os resultados experimentais obtidos tais como refinamento de Retvield, DRX e UV-vis deram suporte para a simulação do modelo periódico e cálculos teóricos (Rosa *et al.*, 2015).

### 4.4.1. Estrutura de bandas

A estrutura de bandas possibilita a identificação dos níveis eletrônicos de energia dos orbitais atômicos presentes na região da banda de valência e da banda de condução, conforme as Figuras 4.6 (a-b). O diagrama da estrutura de bandas permite calcular o valor do gap teórico para o CZO. A Figura 4.6 (a) ilustra a estrutura de bandas do CZO que é compreendida pelas bandas: de valência, de condução e o gap. Pode-se notar que a banda de condução está localizada na região entre 6,23 eV a 8 eV e a banda de valência se encontra da região entre 0 eV a -0,62 eV. Observa-se na Figura 4.6 (b) que na região da banda de valência estão localizadas as contribuições dos orbitais atômicos dos oxigênios e na banda de condução encontram-se as contribuições dos orbitais atômicos do átomo de zircônio. Estas contribuições serão analisadas no item 4.4.2.

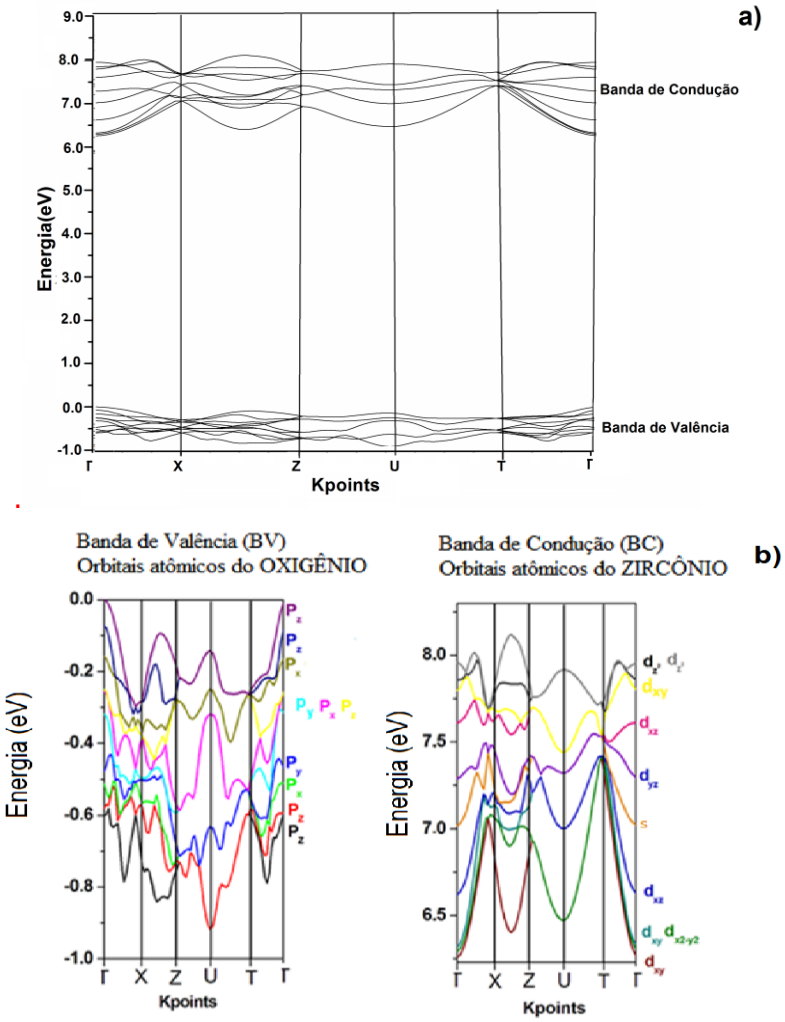



FIGURA 4.6. Estrutura de Bandas do CZO: (a) geral e (b) orbitais atômicos presentes na BV e BC ($E_{gap}$= 6,23 eV).

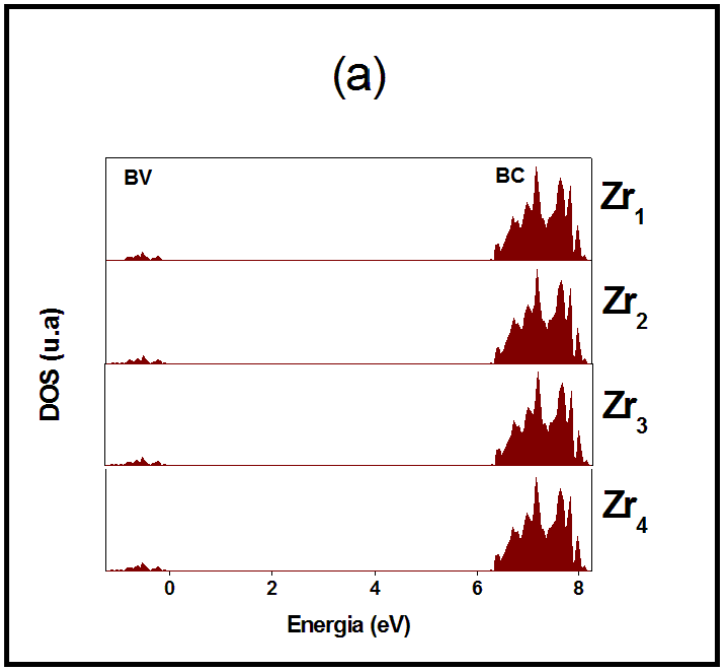
O Gap está localiza entre a região da banda de valência e de condução. O Gap foi calculado efetuando-se as diferenças entre os níveis de energia que são na região mais alta da banda de valência (BV) e na região mais baixa da banda de condução (BC). O valor deste Gap teórico designado como $E_{gap}$ teórico foi de 6,23 eV

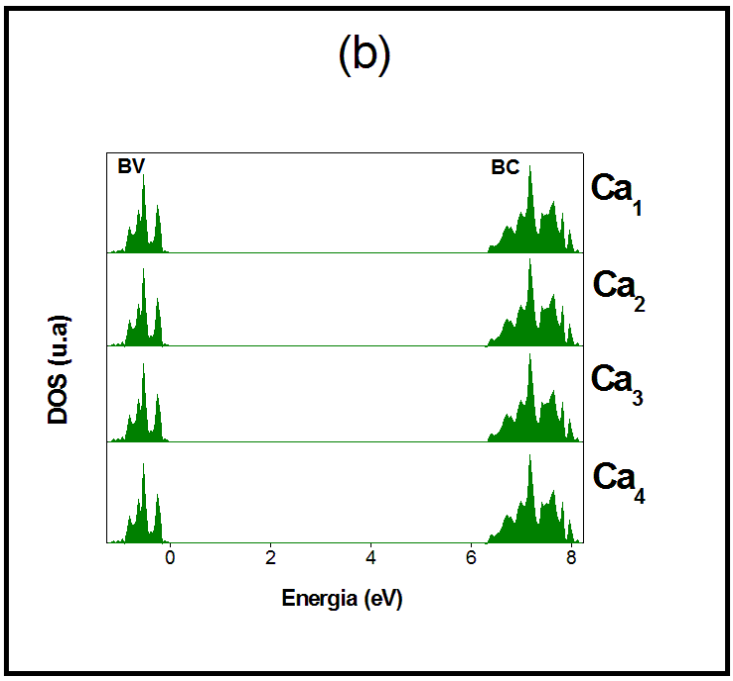
Pode-se observar que o valor de $E_{gap}$ teórico calculado (6,23 eV) está em boa concordância com o valor de $E_{gap}$ experimental (5,7 eV) pela síntese do método dos precursores poliméricos.

No item a seguir destaca-se a investigação em termo de Densidade de Estados (DOS) para cada átomo central da estrutura do CZO.

### 4.4.2. Densidade de estados parciais

O diagrama da densidade de estados (DOS) foram calculados para os átomos Zr, Ca, e O do CZO. Nestes diagramas DOS foram calculados com o intuito de melhor explicar as contribuições eletrônicas dos orbitais atômicos para cada átomo existente na estrutura. As Figuras 4.7 (a-c) ilustram o diagrama da densidade de estados (DOS) parcial para os átomos de Zr, Ca (escala ampliada) e O do CZO puro.






*Escala DOS de Ca aumentado em 10x.

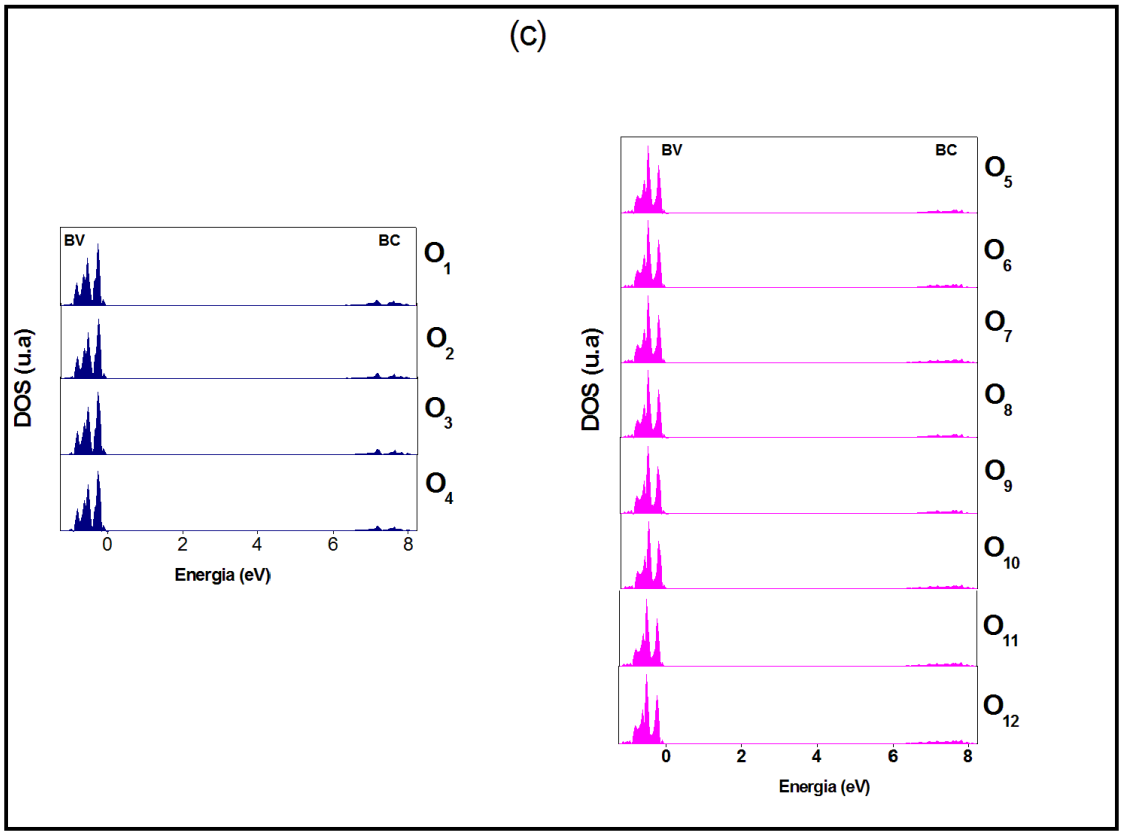



FIGURA 4.7. Representação do DOS parcial do CZO: a) 4 átomos de Zircônio, b) 4 átomos de Cálcio e c) 12 átomos de Oxigênio.

Observa-se nas Figuras 4.7 (a-c) no DOS parcial dos átomos que há contribuições eletrônicas dos orbitais atômicos dos 4 átomos de zircônio equivalentes, para os 4 átomos cálcio equivalentes e para os 12 átomos de oxigênios que são equivalentes. Este fato, sugere que o material apresenta simetria na sua estrutura.

Neste contexto, as contribuições dos orbitais atômicos na estrutura, são encontrados átomos com contribuições equivalentes e estes foram divididos em grupos para melhor entendimento. Na Figura 4.7(a) estão as contribuições eletrônicas dos 4 átomos de zircônio e nota-se que os 4 átomos de zircônio são equivalentes e estão localizados na banda de condução (BC). Nota-se que na Figura 4.7(b) os 4 átomos de cálcio apresentam contribuições eletrônicas equivalentes com picos ampliados e estão presentes na banda de condução (BC) e de valência (BV), e na Figura 4.7(c) estão ilustrados dois grupos de oxigênio equivalentes na estrutura do CZO sendo distribuídos em oxigênios de 1 a 4 e o outro de 5 a 12 e se encontram na região da banda de valência (BV).

A Figura 4.8 demonstra a relação do resultado deste trabalho em termos nível de calculo, gap e estrutura do CZO com os demais estudos apresentados na literatura (Hou, 2008.,Stoch *et al.*, 2012.,Brik *et al.*, 2013).

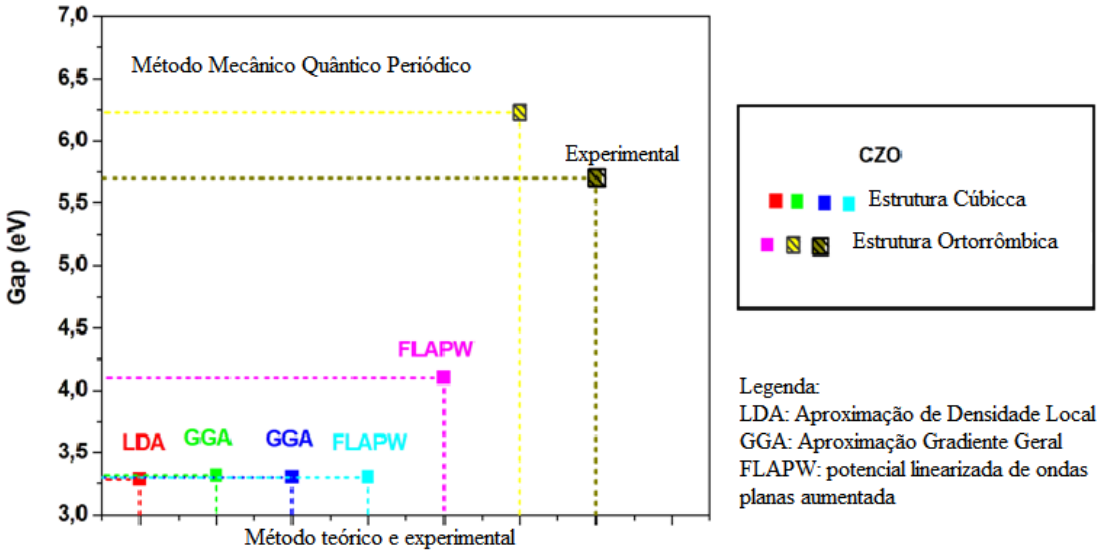



FIGURA 4.8. Correlacionando Gap x Métodos (teórico e experimental) deste trabalho com a literatura.

Os resultados analisados mostram que a metodologia computacional utilizada neste trabalho foi eficiente permitindo obter resultado próximo ao valor experimental.

### 4.4.3. Densidade de estados totais

A Figura 4.9 (a-d) ilustra o DOS total para os átomos de Zr, Ca , $O_{1-4}$ e $O_{5-12}$, respectivamente. Neste caso, foi efetuada a somatória das contribuições dos orbitais atômicos para os átomos equivalentes.

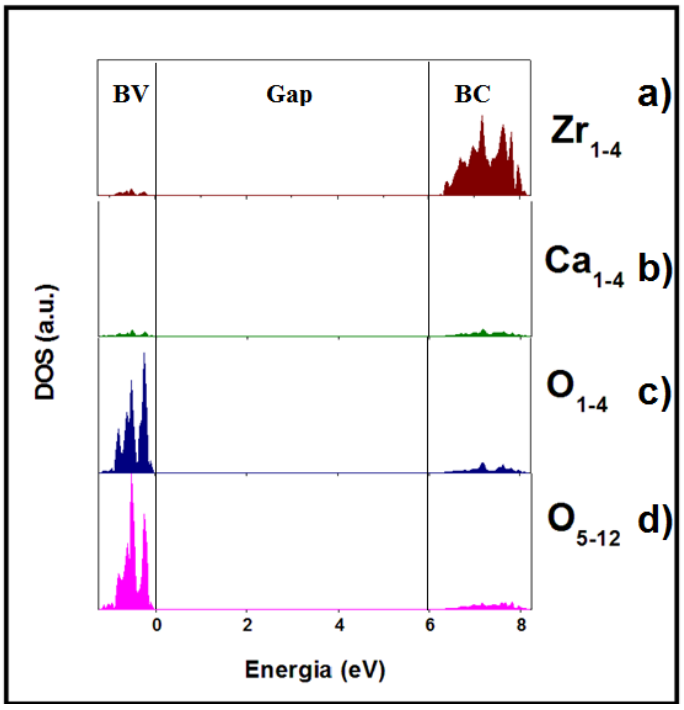



FIGURA 4.9. Representação o DOS total do CZO: (a) 4 átomos de Zircônio de 1 a 4, (b) 4 átomos de Cálcio de 1 a 4 e (c) 4 átomos de Oxigênio de 1 a 4 e (d) 8 átomos de Oxigênio de 5 a 12.

A Figura 4.10 ilustra as representações de DOStotal correlacionadas com a estrutura de bandas do CZO puro. Como se esperava, as contribuições dos orbitais atômicos para todos os átomos ocupam a mesma região das bandas observadas na estrutura de bandas e o valor do gap é de 6,23 eV.

De acordo com os estudos teóricos realizados na região da banda de valência que são os orbitais atômicos principalmente 2px, 2py e 2pz do átomo de oxigênio e na banda de condução estão localizados os orbitais atômicos ($4dz^2$, $4dx^2$-$y^2$, 4dxy, 4dxz, 4dyz) dos átomos de zircônio.

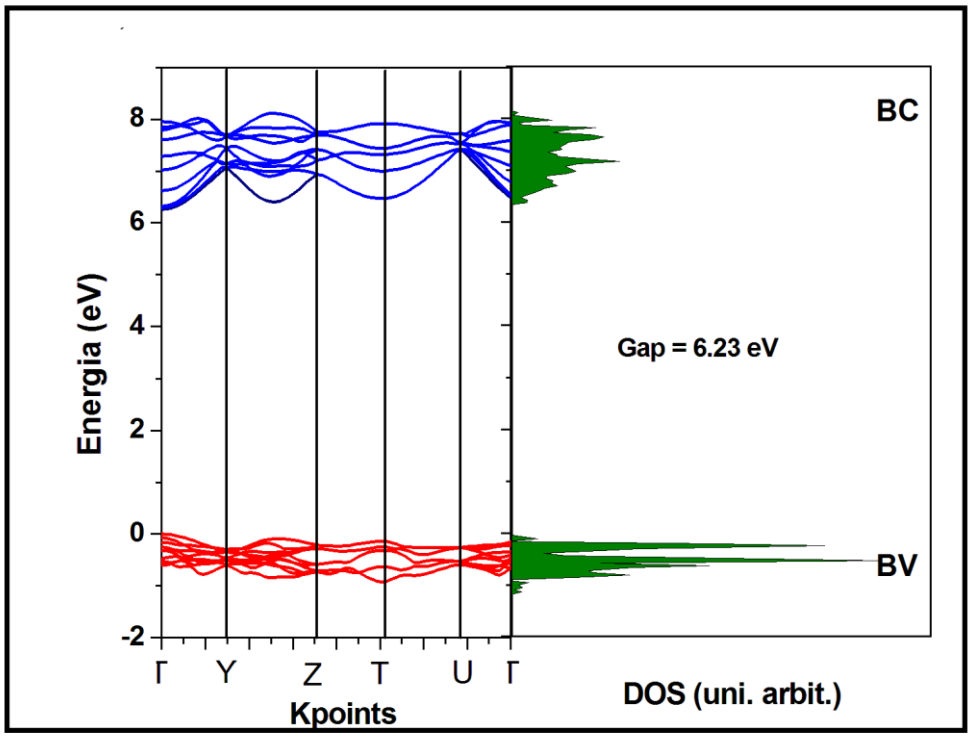



FIGURA 4.10. Representação da Estrutura de banda e do diagrama da Densidade de Estados (DOS) total do CZO.

## 4.5. HIBRIDIZAÇÃO

De acordo com os estudos do DOStotal mostrado nos itens 4.4.2 e 4.4.3, observa-se uma contribuição predominante dos átomos de O para a BV, principalmente com os orbitais do tipo p (2p, 3p e 4p), com maior contribuição dos orbitais 2px, 2py e 2pz. Para a BC, tem-se a predominância dos átomos de Zr com os orbitais do tipo d (3d, 4d e 5d), com maior contribuição dos orbitais 4dxy e $4dx^2$-$y^2$, e uma pequena contribuição dos orbitais s dos átomos de cálcio. Desta forma, a hibridização do CZO é do tipo $sp^3d^2$ com as contribuições dos orbitais s do átomo de cálcio, orbitais p do átomo oxigênio e orbitais d do átomo de zircônio respectivamente. Assim, esta hibridização caracteriza uma estrutura do CZO e pode ser demonstrada na Figura 4.11.

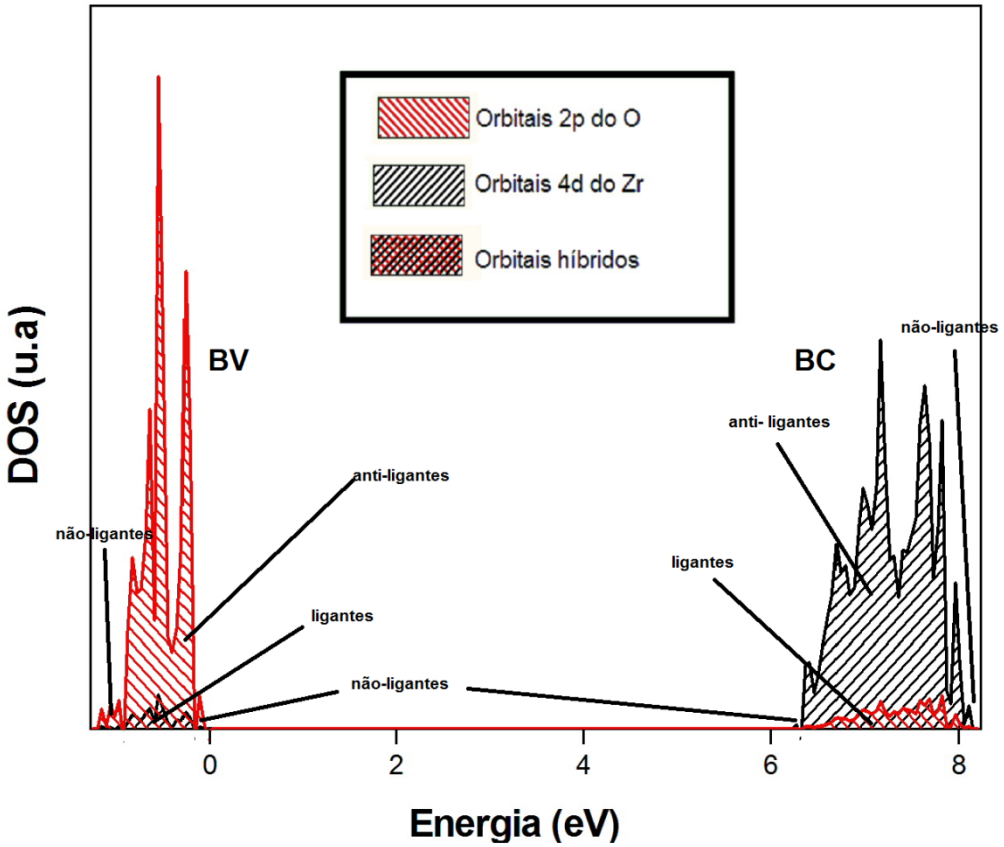



FIGURA 4.11. DOS total para representar a hibridização dos orbitais do átomo de zircônio-oxigênio.

Observa-se que os orbitais ligantes referem-se aos orbitais híbridos e tanto na banda de valência quanto na banda de condução existe a formação dos orbitais anti-ligantes e não-ligantes. Os orbitais anti-ligantes representam a repulsões eletrônicas mais significativas entre os oxigênios e os zircônios no retículo cristalino. Os orbitais não ligantes refletem os orbitais que não participam na formação das ligações químicas com demonstra o mapa de cargas.

O mapa de cargas (Figura 4.12) é uma interpretação das isolíneas da densidade de cargas na sua distribuição. É possível observar através da Figura 4.12 que essas isolíneas contornam os átomos de zircônio e oxigênio ao mesmo tempo indicando, desta forma, um caráter predominante covalente deste material nas ligações entre Zr-O. Já no átomo de cálcio ocorre um contorno centrado das isolineas e a ligação tem um caráter iônico.

De acordo com as Figuras 4.11 e mapa de cargas (Figura 4.12(b)), é possível se notar que os contornos das isolíneas estão relacionados

com a hibridização entre os átomos Zr-O, que são principalmente pelas ligações dos orbitais p dos átomos oxigênios e orbitais d dos átomos de zircônio, já os orbitais dos átomos de cálcio encontram-se com isolíneas separadamente proporcionando as ligações do tipo não ligantes.

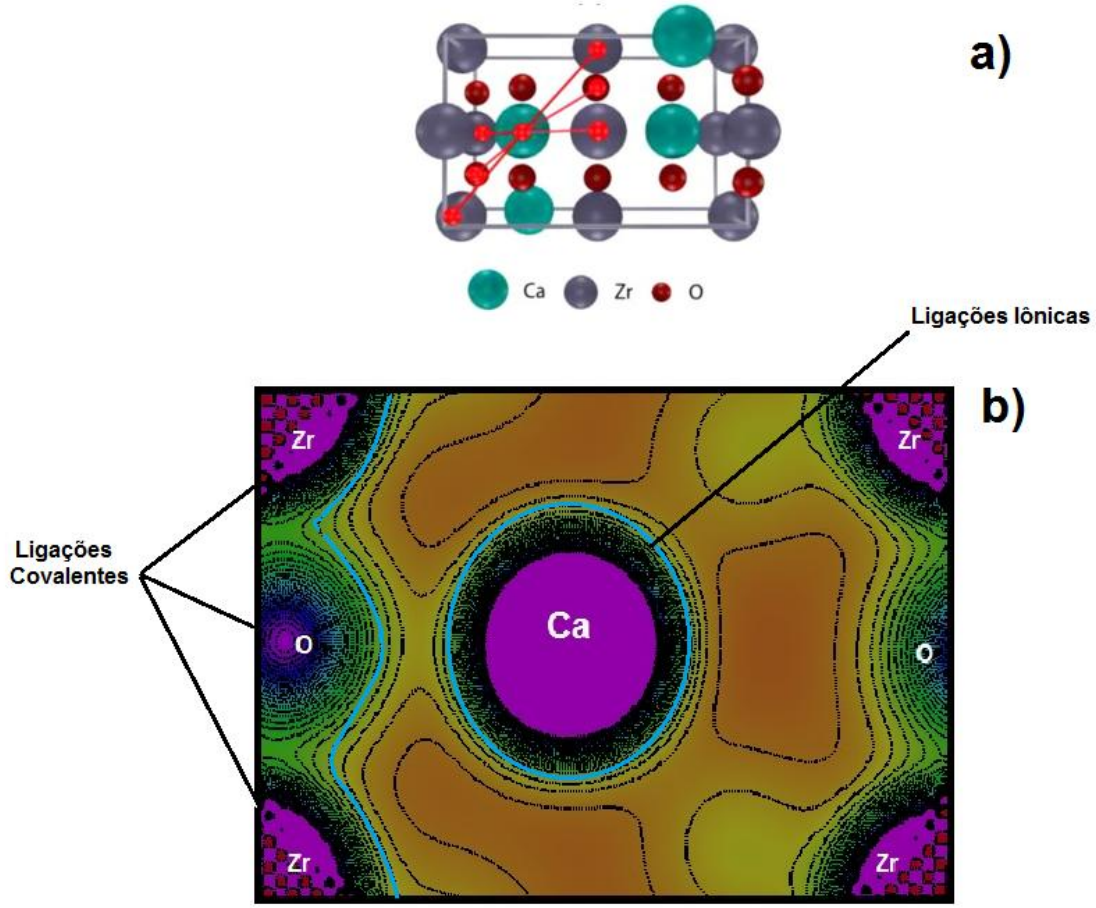



FIGURA 4.12 Representação do sistema CZO: (a) corte diagonal e (b) mapa de Cargas.

## 4.6. ESTUDO DA SUPERFÍCIE CZO (1x1x1)

Neste item 4.6 será abordada a análise teórica do CZO puro ortorrômbico para o modelo periódico 1x1x1, que descreve o estudo da superfície deste material.

Os cálculos "*ab initio*" realizados neste trabalho foram utilizados do método mecânico quântico periódico com o programa CRYSTAL09. As bases e os funcionais que constituem os dados computacionais estão descritos no item 3.1.2 deste trabalho.

O estudo deste modelo permitiu o cálculo teórico do valor da energia da superfície na direção (1 2 1) e das propriedades eletrônicas e estruturais de CZO puro, que foram interpretadas em termos de DOS, estrutura de bandas e mapa de cargas. A Figura 4.13 representa o estudo da superfície na direção 121 do sistema com 34 camadas, pois, a partir deste valor, as energias se mantiveram constantes. As camadas em uma superfície são a distribuição dos átomos dentro do estudo destas superfícies, o que está relacionado às ligações entre os átomos e as terminações, ou seja, se terminam em oxigênio, em zircônio ou cálcio para CZO.

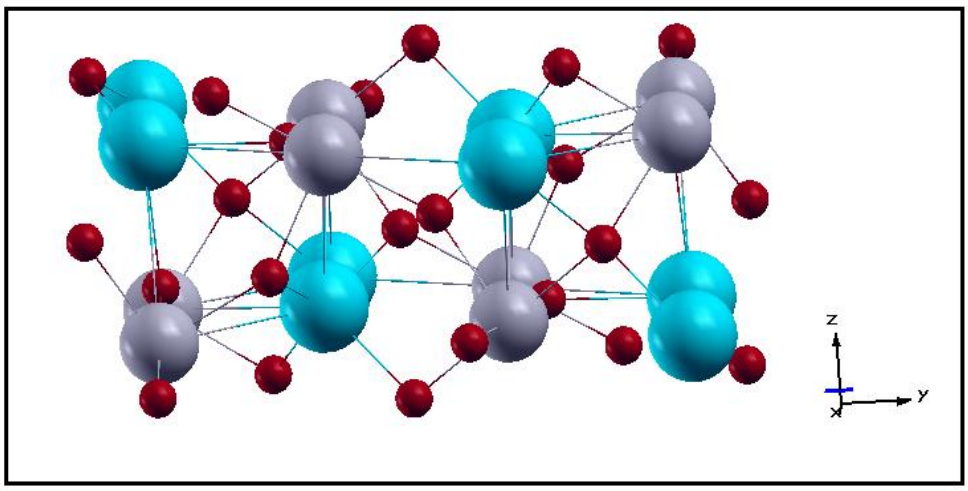



FIGURA 4.13. Representação da superfície do CZO na direção (1 2 1) com 34 camadas.

Os cálculos teóricos para a construção do modelo periódico foram realizados com base nos resultados experimentais em termos de refinamento Rietveld, DRX e Microscopia eletrônica de transmissão, que deram suporte para a elaboração do estudo teórico.

Os átomos da superfície apresentam ligações químicas “instáveis”, consequentemente, possuem um estado de energia mais elevado que os átomos mais internos. As ligações “instáveis” dos átomos da superfície determinam a energia de superfície.

A literatura já traz o estudo da superfície de zirconato de cálcio cúbico na direção (0 0 1) (Brik *et al.*, 2013), neste trabalho realizou-se o estudo da superfície de zirconato de cálcio ortorrômbico na direção (1 2 1). A escolha da direção do estudo está de acordo com os dados da microscopia eletrônica de transmissão (MET) demonstrados na Figura 4.14, que fornecem os planos

interplanares para o crescimento do material e também em estudos baseados da literatura (Larrea *et al.*, 1999).

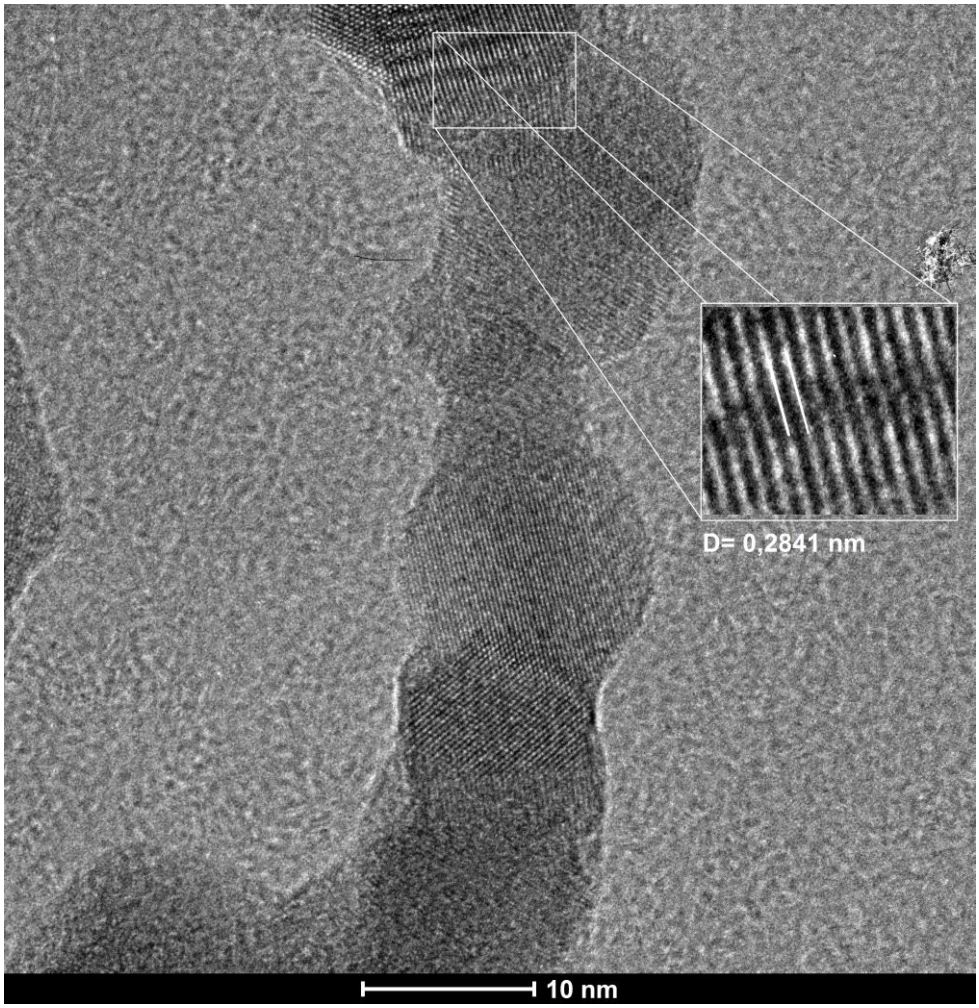



FIGURA 4.14. Microscopia eletrônica de transmissão para o CZO.

Por meio da microscopia eletrônica de transmissão foi possível confirmar a direção de crescimento do material, que está de acordo com a direção (1 2 1) e distância interplanar d= 0,2841 nm. A ficha PDF#35-0790 com o plano (1 2 1) é separada pela distância de 0,2834 ± 0,01 nm, confirmando assim o plano obtido.

O modelo de superfície na direção (1 2 1) foi construído para representar a estabilidade da superfície e a forma com que este estudo interfere nas propriedades estruturais e eletrônicas do material.

A compreensão das terminações é de extrema importância para a obtenção da energia da superfície, sendo necessário levar em consideração

quais são os átomos e quantidade de ligações que são feitas com seus átomos vizinhos.

O cálculo das energias de superfície para os modelos com 17, 34, 51, 68 e 85 camadas está baseado conforme a equação 2.

$$E_{superfície} = \frac{E_n - nE_{bulk}}{2A} \qquad \text{Equação 2}$$

em que *n* corresponde ao número de camadas e *A* área da superfície.

Os resultados de energia da superfície são apresentados como segue a Tabela 4.4 e Figura 4.15.

TABELA 4.4. Energia da superfície (J/m$^2$) e $E_{gap}$ do modelo na direção (1 2 1).

| Camadas | Energia da Superfície (J/m$^2$) |
|---|---|
| **17** | 2,14 |
| **34** | 1,99 |
| **51** | 1,99 |
| **68** | 1,99 |
| **85** | 1,99 |

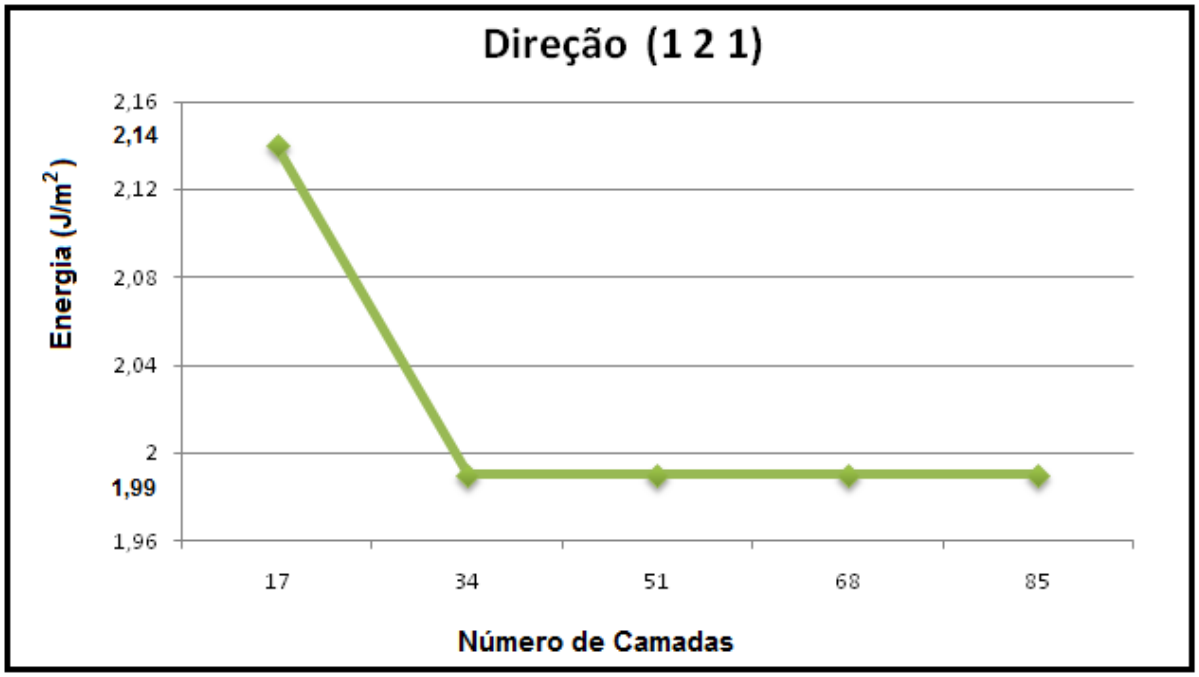



FIGURA 4.15. Representação da energia da superfície para a direção 121 em função do número de camadas.

A Tabela 4.4 e Figura 4.15 demonstram a energia de superfície obtida e a forma em que os átomos estão dispostos no sistema cristalino. A

$E_{gap}$ para 34 camadas foi de 4,29 eV, um valor menor que a energia do bulk de 6,23 eV. Essa diminuição no valor é evidenciando pela grande quantidade de defeitos no material.

O cálculo teórico em termos de estrutura de bandas, DOS e mapa de cargas da superfície na direção (1 2 1) foi realizado e seguem os itens 4.6.1-4.6.3.

### 4.6.1. Estrutura de bandas

A Figura 4.16 corresponde a estrutura de bandas e observa-se um banda gap direto com valor de 4,29 eV entre a região localizada de 0 a -1,06 eV na banda de valência e 4,29 a 5,33 eV na banda de condução. A zona de Brillouin para este sistema é determinada pelos seguintes k-points Γ = (0,0,0), Y = (1/2,0,0), X = (0,1/2, 0), S = (1/2,1/2,0) e Γ = (0,0,0).

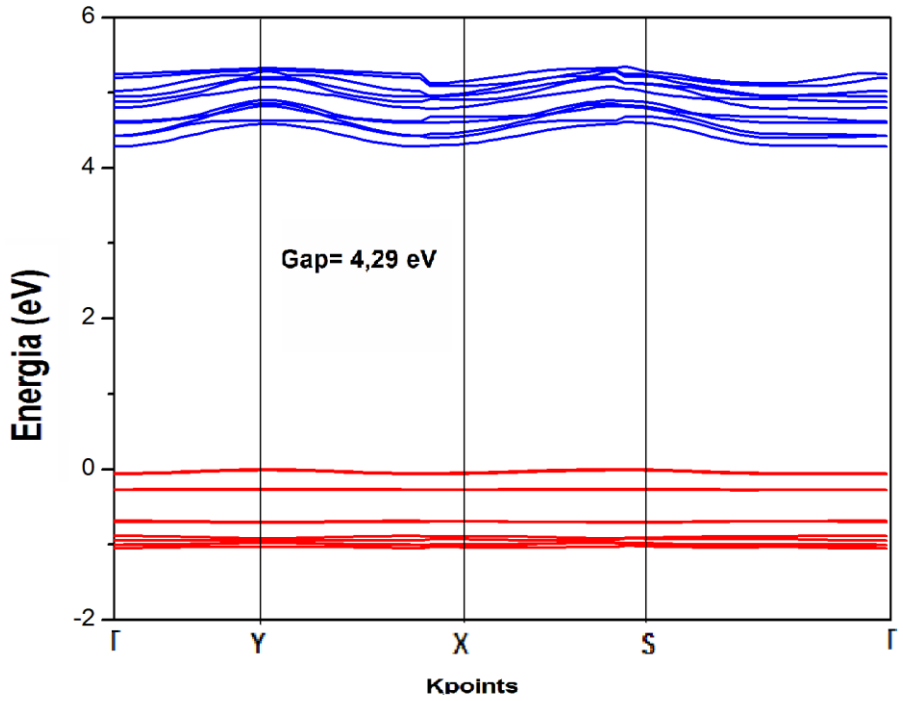
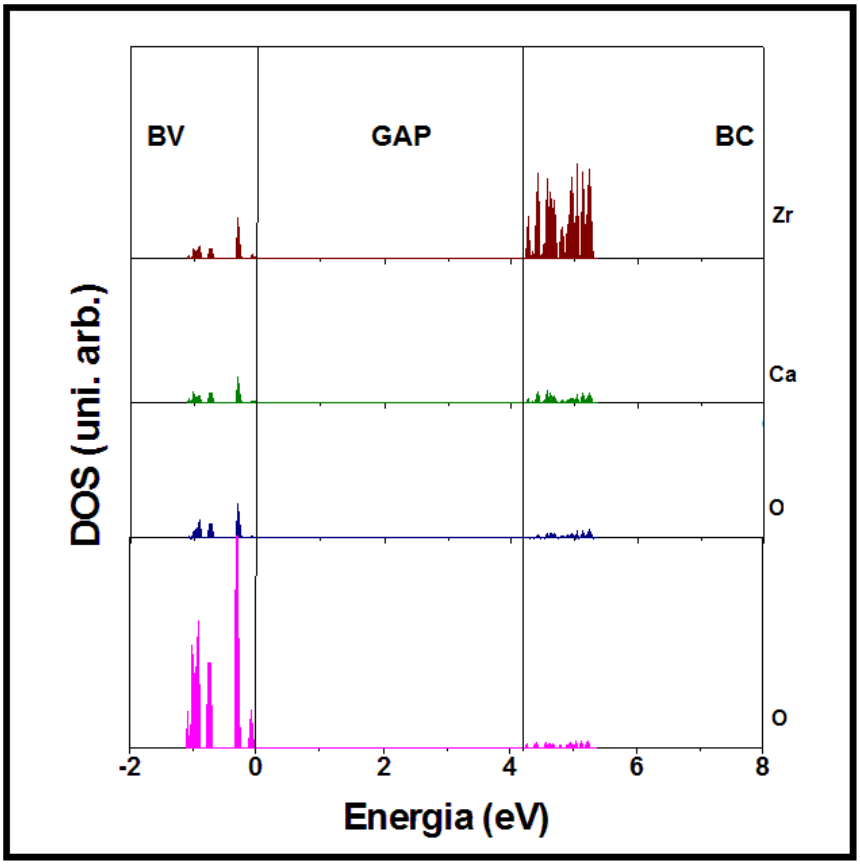



FIGURA 4.16. Diagrama de estrutura de bandas da superfície de CZO direção 121 com 34 camadas.

### 4.6.2. Densidade de estados totais

A Figura 4.17 apresenta o DOStotal para os átomos de Ca (escala aumentada), Zr e O do modelo com 34 camadas.




*Escala do DOS de Ca aumentado em 2x.

FIGURA 4.17. DOS total da superfície de CZO na direção (121) com 34 camadas.

A análise do DOStotal leva em consideração a contribuição eletrônica dos átomos do CZO, sendo predominante a contribuição eletrônica dos átomos de oxigênio na banda de valência (BV) e predominante dos átomos de zircônio na banda de condução (BC), conforme a Figura 4.17.

### 4.6.3. Mapa de cargas

De acordo com o mapa de cargas é possível verificar o tipo de ligação presente no material (Figura 4.18).

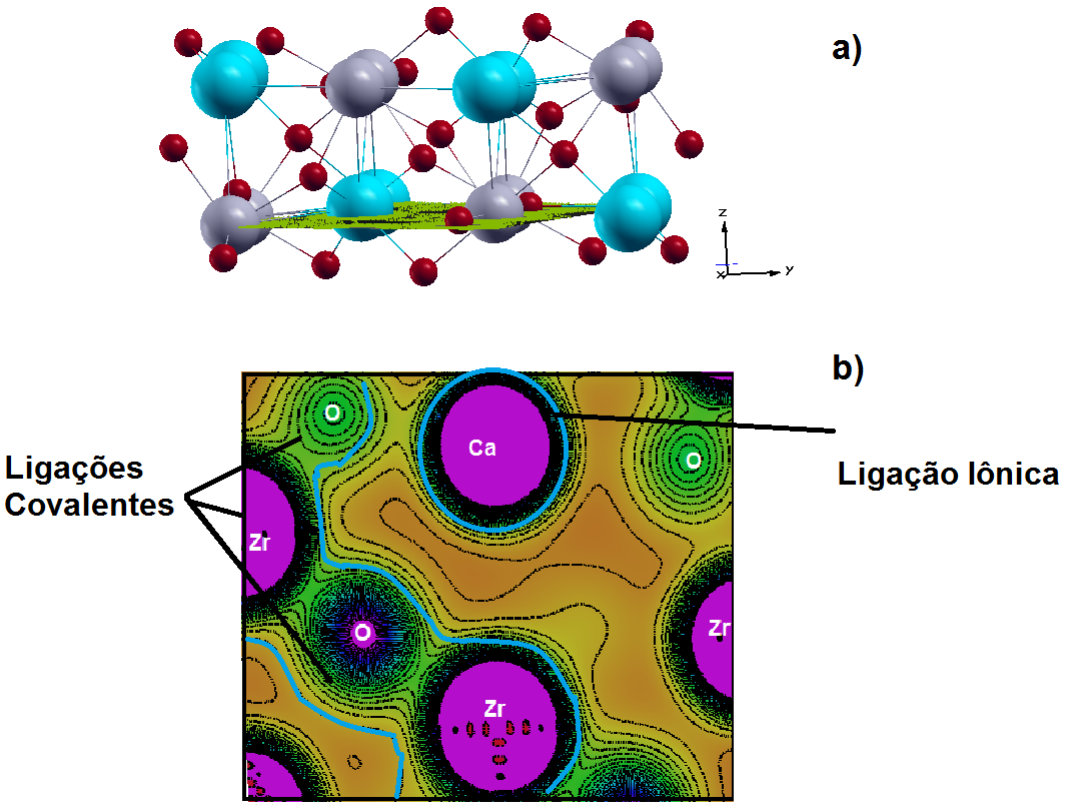



FIGURA 4.18. Representação da densidade eletrônica para o sistema de CZO na direção 121: (a) plano hexagonal e (b) mapa de cargas.

A Figura 4.18 demonstra o mapa de cargas de CZO na direção (1 2 1), sendo este caracterizado pelas mesmas ligações descritas no item 4.5. Neste trabalho todos os modelos estudados apresentam ligações do tipo iônico em cálcio e do tipo covalente entre os átomos de Zr-O.

## 4.7. ANÁLISE TEÓRICA DAS SUPERCELAS (2x1x1) DOS CZO E CZO:$Eu^{3+}$

Neste item 4.7 será abordada a análise teórica e experimental do CZO ortorrômbico puro e dopado com $Eu^{3+}$ a 900°C/ 2h; para este estudo foram simulados dois modelos periódicos 2x1x1, ilustrados na Figura 4.19 e Figura 4.20, respectivamente.

Os cálculos "*ab initio*" realizados neste trabalho utilizaram-se do método mecânico quântico periódico com o programa CRYSTAL09. As bases e

os funcionais que constituem os dados computacionais estão descritos no item 3.1.2 deste trabalho.

Com a finalidade de investigar e interpretar as propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas do CZO puro e dopado, que foram analisadas em termos de: estrutura de bandas e densidade de estados parcial e total e mapa de cargas, utilizando-se do método mecânico quântico periódico e resultados do espectro de fotoluminescência.

A construção da estrutura do CZO puro para supercela (2x1x1) é constituída por 40 átomos sendo oito átomos de zircônio (cor cinza) que estão localizados no centro, oito átomos de cálcio (cor azul) que estão localizados nos vértices da célula unitária e vinte e quatro átomos de oxigênio (cor vermelha) que ocupam os pontos médios das faces, resultando em numa configuração ortorrômbica como demonstra a Figura 4.19.

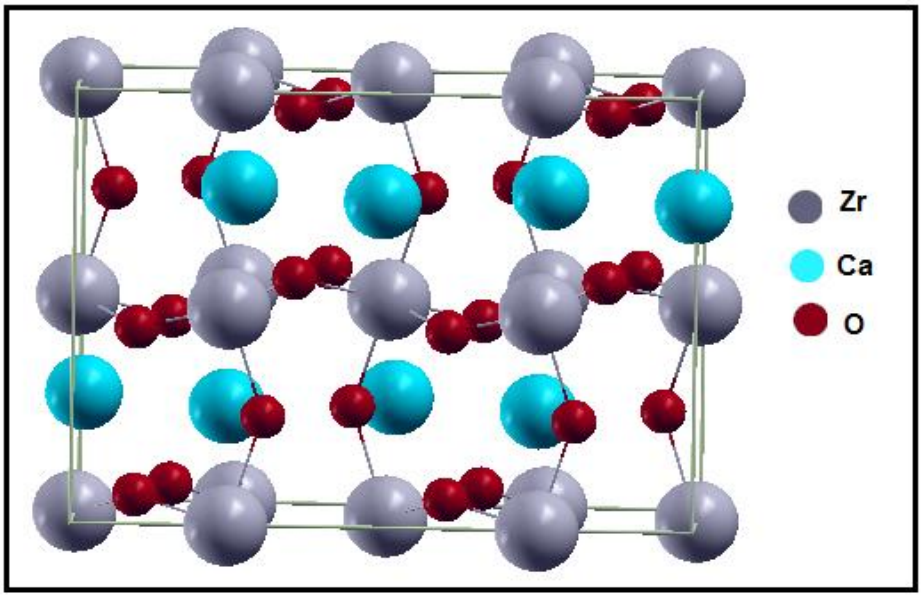



FIGURA 4.19. Representação da supercela 2x1x1 da estrutura CZO.

Na supercela 2x1x1 do CZO dopado com $Eu^{3+}$ designado como CZO:$Eu^{3+}$ (Figura 4.20) foi realizada a substituição de três átomos modificadores de rede (cálcio) por dois átomos terra rara (európio), com o intuito de estudar a emissão fotoluminescente deste material.

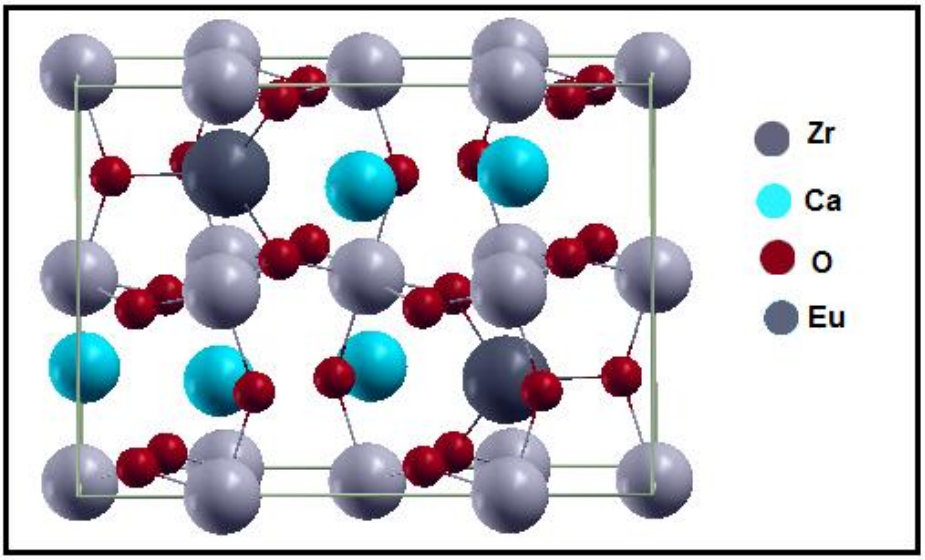



FIGURA 4.20. Representação da supercela 2x1x1 da estrutura CZO dopado com Európio.

### 4.7.1. Estrutura de bandas

A Figura 4.21(a) representa a estrutura de bandas do CZO puro ($E_{gap}$= 6,23 eV), sendo a banda de condução localizada na região entre 6,23 eV a 7,6 eV e a banda de valência na região entre 0 eV a -0,62 eV. Para o sistema CZO:Eu obteve-se $E_{gap}$=4,6 eV, sendo a banda de condução localizada na região entre 5,6 eV a 7,3 eV e a banda de valência na região entre 0,98 eV a -0,17 eV, conforme a Figura 4.21(b). A zona de Brillouin para este sistema é determinada pelos seguintes k-points Γ = (0,0,0), R = (1/2,1/2,1/2), S = (1,1,0), Γ = (0,0,0) e Z = (0,0,1/2), como demonstra a Figura 4.21(c).

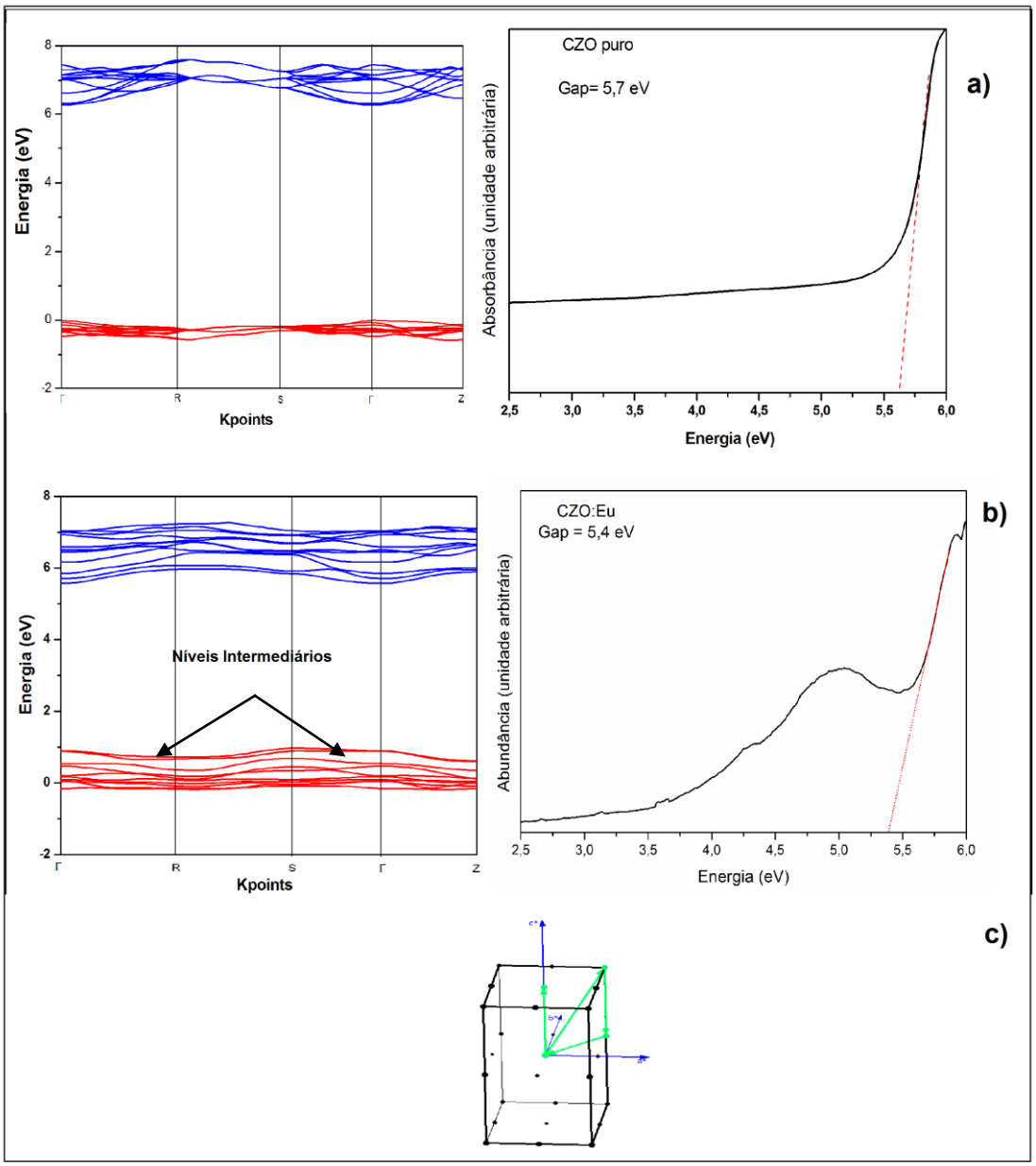



FIGURA 4.21. Estrutura de Bandas e UV-vis experimental do CZO: (a) puro, gap 6,23 eV teórico e 5,7 eV experimental, (b) dopado com európio, gap 4,6 eV teórico e 5,4 eV experimental e c) zona de brillouin.

Quando se relacionam os valores de energia gap experimental e gap teórico do CZO puro observam-se valores bem próximos entre os valores destes gaps, demonstrando a eficiência da metodologia teórica aplicada. É possível notar também que quando ocorre à dopagem do Eu no material a $E_{gap}$ apresenta um menor valor ao comparar o valor da $E_{gap}$ do CZO puro, isto se deve aos níveis intermediários presentes entre as bandas de valência e

condução, o que ocasiona a emissão de luz fotoluminescente (FL) (Figura 4.22).

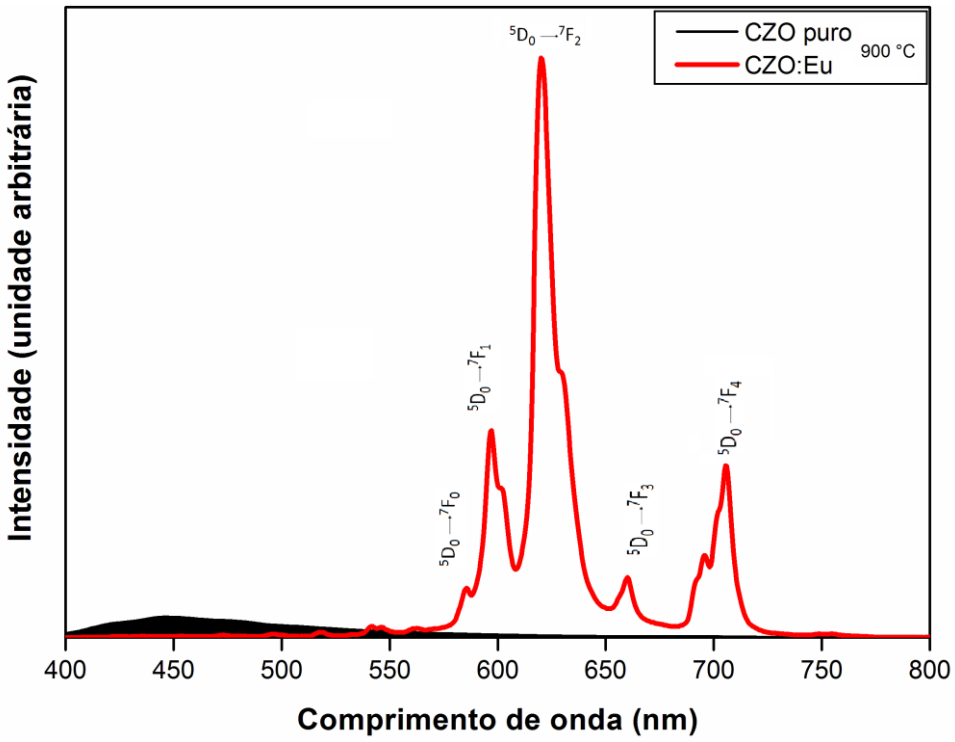



FIGURA 4.22. Espectro de emissão FL do CZO:$Eu^{3+}$.

A Figura 4.22 ilustra o espectro de emissão FL, sendo os principais picos de emissão de comprimento de onda na faixa de 550-750 nm referentes ao íon $Eu^{3+}$, que são atribuídos às transições dos estados excitados $^5D_0$ -$^7F_J$, sendo j variando de 0-4 respectivamente (Zhang *et al.*, 2008.,Taxak *et al.*, 2014). É possível notar que a emissão máxima se encontra na faixa aproximadamente 617 nm e é atribuída a transição $^5D_0$ - $^7F_2$ com coloração vermelha na faixa do visível. As demais bandas excitadas com 350,7 nm são demonstradas na Tabela 4.5

A relação dos íons $Eu^{3+}$ com a emissão de FL é referente ao decaimento radioativo para o estado fundamental, o que resulta na emissão característica do íon terra rara. O íon $Eu^{3+}$ fornece transições espectrais com mais de um sítio de simetria e apresenta às seguintes transições intraconfiguracionais: estados excitados $^5D_J$ (J= 0, 1, 2 e 3) e estados fundamentais $^7F_J$ (J= 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6).

O nível ($^5D_0$) é não degenerado com momento angular J=0, logo, a transição $^5D_0$ -$^7F_0$ é não degenerado, essa transição é proibida e adquire sua intensidade via um mecanismo dipolo-elétrico, sendo também sensível ao ambiente ao redor do íon $Eu^{3+}$; a transição $^5D_0$-$^7F_1$ é permitida por mecanismo de dipolo magnético e sua intensidade não é consideravelmente alterada por perturbações do campo cristalino. Por esse motivo, esta transição pode ser considerada como referência de todas as transições que estão ocorrendo no sistema.

Já a transição $^5D_0$ -$^7F_2$ é permitida por dipolo elétrico e sofre bastante influência do campo cristalino, sendo chamada de transição hipersensitiva. Deste modo, a relação entre as transições $^5D_0$ -$^7F_2$ com $^5D_0$-$^7F_1$ nos fornece informações a respeito do ambiente ao redor do Eu, então esta relação, pode ser usada como uma ferramenta de determinação do grau de distorção da simetria do sítio Eu na rede pois, a transição $^5D_0$-$^7F_2$ de dipolo elétrico só é permitida quando o íon $Eu^{3+}$ esta localizado em uma região de não inversão de simetria, enquanto a transição $^5D_0$-$^7F_1$ de dipolo magnético, está localizado em um sítio de inversão de simetria (Judd, 1962.,Ofelt, 1962.,Blasse *et al.*, 1970) .

TABELA 4.5. Principais transições de $Eu^{3+}$.

| **Transições** | **Comprimento de onda (nm)** |
|---|---|
| **$^5D_0$ - $^7F_0$** | 583 |
| **$^5D_0$ - $^7F_1$** | 597 |
| **$^5D_0$ - $^7F_2$** | 617 |
| **$^5D_0$ - $^7F_3$** | 659 |
| **$^5D_0$ - $^7F_4$** | 706 |

Deste modo, quando $Eu^{3+}$ é incorporado na rede $CaZrO_3$ , poderá ocorrer os processos com vacância em Ca e/ou em O como descritos pelas equações abaixo.

$$2[EuO_{12}]_c^{\bullet} + [V_{ca}^{II}O_{12}]_c \rightarrow 2[EuO_{12}]_c^{x} + [V_{ca}^{x}O_{12}]_c, \quad \text{Equação 3}$$

$$[ZrO_6]_c^{x} + [ZrO_5.V_0^{x}]_c \rightarrow [ZrO_6]_c^{I} + [ZrO_5.V_0^{\bullet}]_c, \quad \text{Equação 4}$$

$$[ZrO_6]_c^{x} + Eu^{3+} \rightarrow [EuO_6]_c^{I} + Zr^{4+} \quad \text{Equação 5}$$

$$[EuO_6]_c^{\prime} + [ZrO_5.V_0^{\bullet}]_c \rightarrow [EuO_6]_c^{x} + [ZrO_5.V_0^{x}]_c \quad \text{Equação 6}$$

Nesse trabalho realizou-se a inserção de íons $Eu^{3+}$ na substituição em íons de Ca $^{2+}$ na rede de CZO, proporcionando o aparecimento de uma vacância em Ca devido à diferença de valência de ambos, por isso a compensação desta carga é gerada a vacância ($2Eu^{3+}$ substituindo $3Ca^{2+}$ = 1V'Ca.)

Deste modo, essa substituição induziu o aparecimento de níveis intermediários entre as bandas de valência e condução que possibilitaram a diminuição do valor da $E_{gap}$ do sistema. O aparecimento de níveis de energia na região do Gap pode estar associada com à presença de vacâncias de cálcio [$V^{II}_{Ca}$], [$V^{I}_{Ca}$] como explicado anteriormente, entre os clusters [$AO_{12}$] e/ou pela presença de vacâncias em oxigênio [$V^{x}_{O}$], [$V^{\bullet}_{O}$] e [$V^{\bullet\bullet}_{O}$] entre os clusters [$BO_6$], conforme a equação 3.

Geralmente, essas vacâncias negativas podem causar uma diminuição da intensidade de emissão de íons $Eu^{3+}$, isso ocorre devido à transferência de energia de centros de luminescência para os defeitos (vacâncias). Além disso, os defeitos na rede cristalina proporciona uma distorção da estrutura, reduzindo a simetria em torno de $Eu^{3+}$ e aumentando a intensidade de FL na transição $^5D_0$ - $^7F_2$ (Lee *et al.*, 2011).

A Figura 4.23 demonstra o difratograma do CZO:$Eu^{3+}$ a 900 °C.

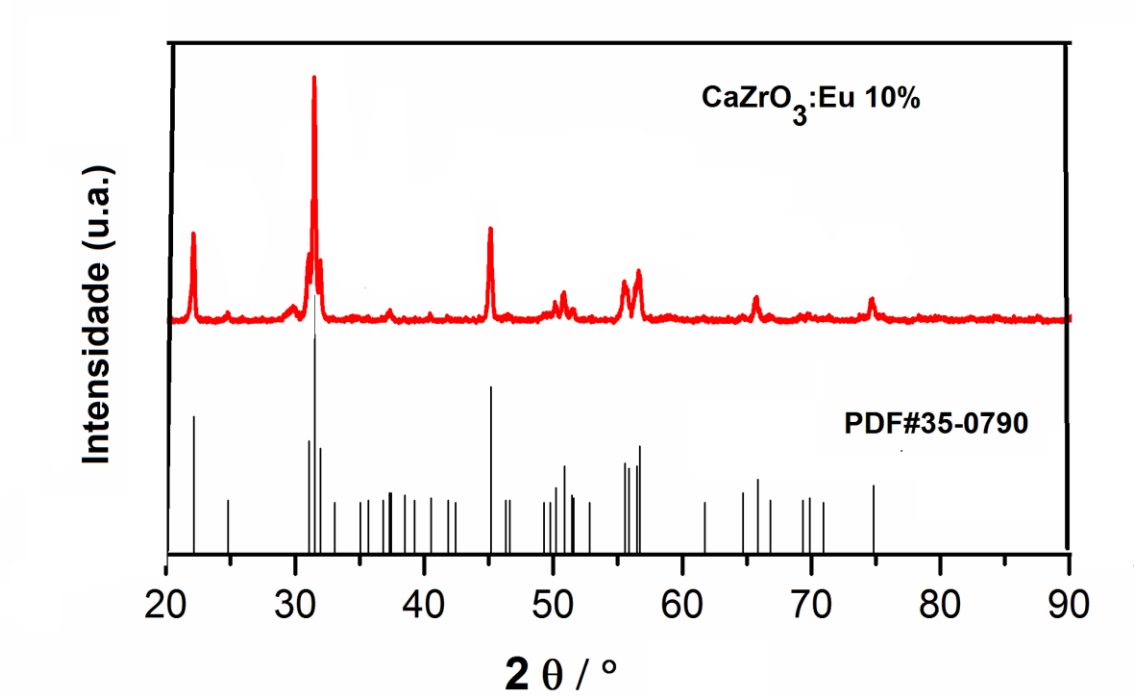
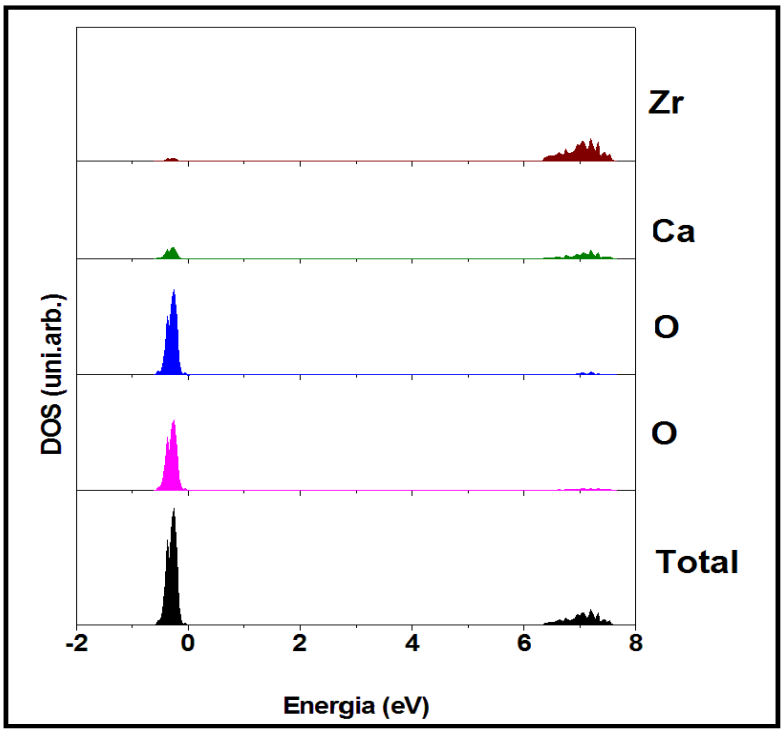



FIGURA 4.23. Difratograma CZO dopado a 10%.

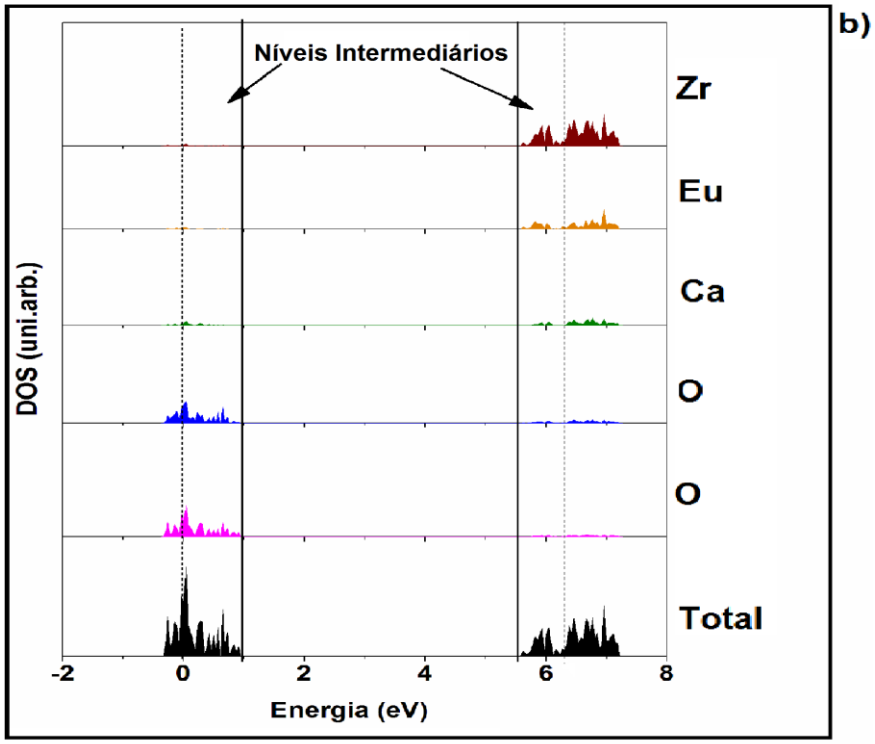
Pode-se observar na Figura 4.23 o CZO dopado com $Eu^{3+}$ calcinado a 900°C por 2h apresenta picos finos e definidos. Estes picos são típicos de uma estrutura cristalina.

### 4.7.2. Densidade de estados totais

O DOS obtido dos átomos que constituem o material está de acordo com as Figuras 4.24 (a-b) que ilustram o DOS total para os sistemas CZOpuro e CZO:Eu, respectivamente. Na Figura 4.24 (a) ilustra os átomos de $Zr_{1\text{-}8}$, $Ca_{1\text{-}8}$ e dos grupos de $O_{1\text{-}8}$ e $O_{9\text{-}24}$ do CZO. Já o DOS total de CZO:Eu demostra os átomos de $Zr_{1\text{-}8}$, $Ca_{1\text{-}3\ e\ 5,}$ $Eu_{1\text{-}2}$ e dos grupos de $O_{1\text{-}8}$ e $O_{9\text{-}24}$, conforme a Figura 4.24 (b).




*Escala DOS de Ca aumentado em 8x, DOS de O e Zr aumentado em 2 x do DOS total.




*Escala DOS de Ca aumentado em 16x, Eu aumentado em 8x, Zr e O aumentado em 4x do total.

FIGURA 4.24. Representação do DOS total para o CZO: (a) modelo puro e (b) modelo dopado com európio.

Na Figura 4.24 (a-b) ilustram as contribuições eletrônicas dos orbitais atômicos dos átomos na estrutura de CZO puro e dopado, respectivamente. Neste caso pode-se observa que as contribuições eletrônicas são diferentes devido a presença do dopante na estrutura. Na Figura 4.24 (b) pode-se notar as contribuições eletrônicas dos orbitais atômicos do átomo de európio. Este fato, a adição do európio na estrutura induziu uma pequena deformação estrutural no material alterando o valor da $E_{gap}$, passando de 6,2 eV para 4,6 eV o que proporcionou a emissão de luz fotoluminescente como descrito 4.7.1. Podendo ser confirmado esses níveis intermediários pela estrutura de bandas conforme Figura 4.21b.

A Figura 4.25 ilustra o DOS total do CZO puro e CZO:Eu, respectivamente. Nota-se ao comparar os DOS total que a Egap do CZO:Eu sofre um redução que pode estar relacionada a presença de níveis de energia na região do Gap. Esta redução pode estar associada a adição do átomo de európio e a presença das vacâncias de cálcio, favorecendo ainda mais a FL de corrente da presença de níveis de energia na região do Gap.

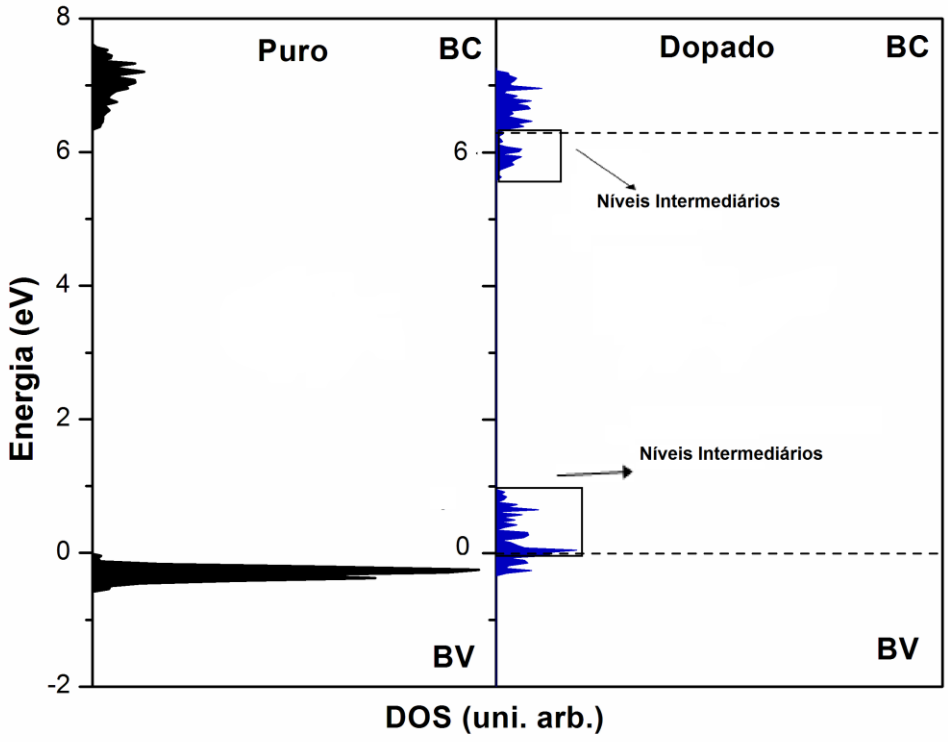



FIGURA 4.25. Representação do DOS total para o sistema CZO e CZO:$Eu^{3+}$.

Desta forma, os níveis energia intermediários presentes entre as bandas BV e BC ocasionaram a diminuição do valor de $E_{gap}$ de 6,23 eV para 4,6 eV.

### 4.7.3. Mapa de cargas

O mapa de cargas e a região do corte no plano diagonal estão demonstrado nas Figuras 4.26(a-b) para o CZO:Eu e CZOpuro, respectivamente.

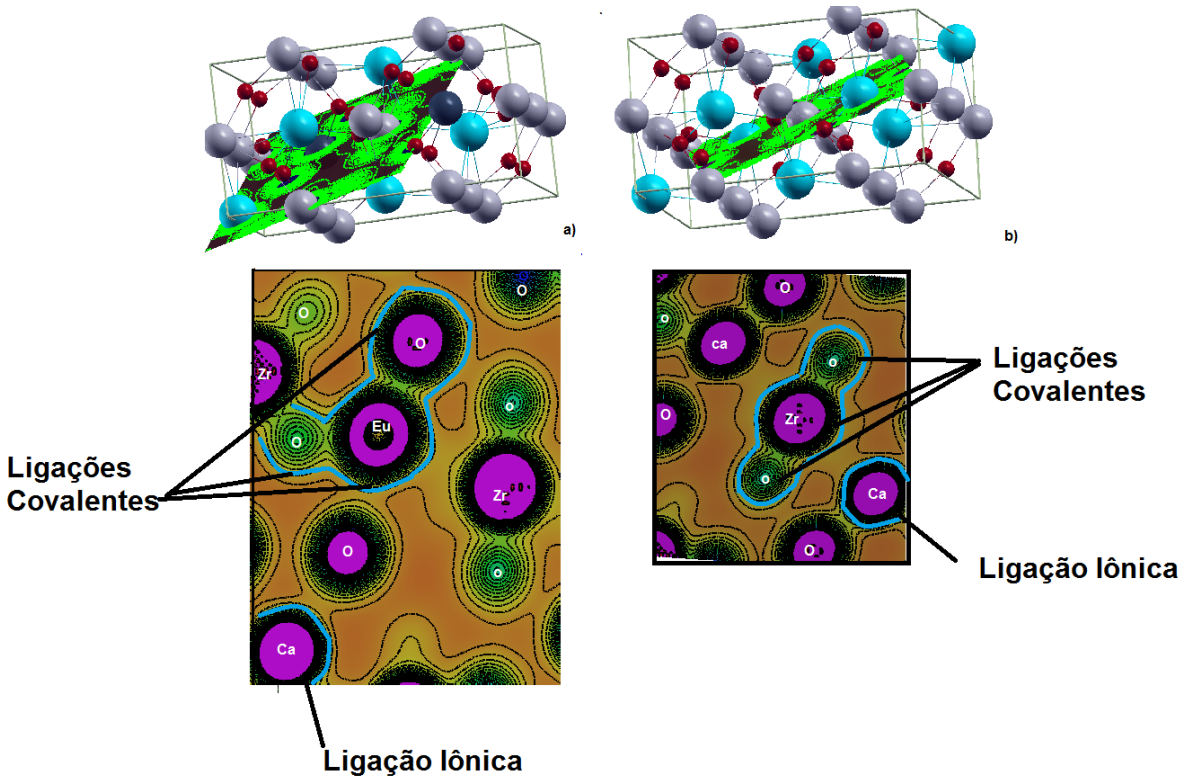



FIGURA 4.26. Representação do mapa de cargas no plano diagonal para: (a)CZO:$Eu^{3+}$ e (b) CZO puro.

Na Figura 4.26 (a-b) ilustram as isolíneas que contornam os átomos de Ca, O, Zr e Eu para o CZO:$Eu^{3+}$ e CZO puro, respectivamente. A Figura 4.26(a) nota-se a região de contorno entre os átomos de oxigênio-európio no plano e fora do plano. Desta forma, pode-se considerar que esta interação apresenta caráter covalente entre os átomos O-Eu-O. Este fato, também pode ser observado para os átomos O-Zr-O. Analisando o mapa de carga observa-se que a inserção do átomo Eu na estrutura pode ter causado uma perturbação em relação às ligações entre O-Zr-O devido a coordenação de Eu com os átomos de oxigênio também. Este é outro fator que também

pode ter proporcionado o surgimento dos níveis intermediários na região do Gap causando a diminuição da $E_{gap}$. Já para os átomos de Ca pode notar o caráter iônico.

## 4.8. ANÁLISE TEÓRICA DO CZO PARA SUPERCELA (1x1x2)

Neste item 4.8 será abordada o estudo teórico e experimental do CZO ortorrômbico puro a 1000 °C . Foi simulado dois modelos do CZO (1x1x2), denominados como material “ideal” cristalino e cristalino designados como $CZO_{ideal}$ e $CZO_{cristalino}$, respectivamente. A Figura 4.27 (a) ilustra o modelo $CZO_{ideal}$ com estrutura simétrica. No modelo $CZO_{cristalino}$ é assimétrico representado pela Figura 4.27 (b). Neste segundo modelo foi realizado um pequeno deslocamento no átomo de Zr no eixo z com a finalidade promover pequenos defeitos na estrutura cristalina a curta distância. Este defeito pode favorecer o FL.

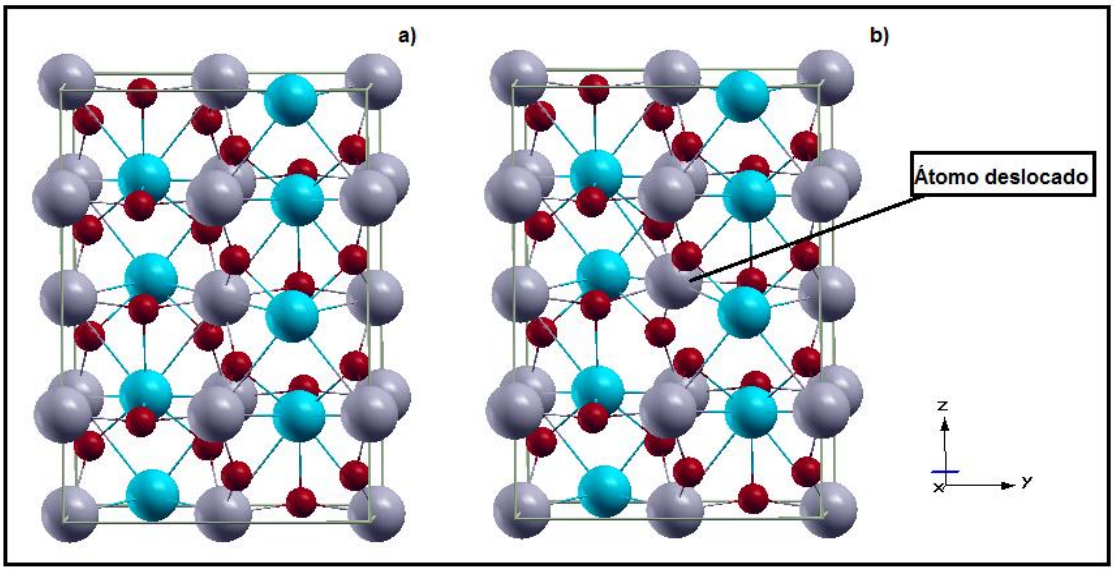



FIGURA 4.27. Representação da supercela 1x1x2 da estrutura CZO: (a) “ideal” ordenado e (b) cristalino desordenado a curto alcance com deslocado 0,3 Å no átomo de zircônio.

Para cada modelo de $CZO_{ideal}$ e $CZO_{cristalino}$ designados como $C_i$ e $C_c$, respectivamente, nota-se um total de 40 átomos, sendo 8 átomos de zircônio, 8 átomos de cálcio e 24 átomos de oxigênio, conforme ilustrado na Figura 4.27 (a-b), respectivamente. A construção do modelo periódico foi realizado com base nos resultados de refinamento Rietveld, DRX. As

propriedades eletrônicas e estruturais dos modelos $CZO_l$ e $CZO_c$ foram interpretadas em termos de diagramas: estrutura de bandas, densidade de estados.

O grau de ordem-desordem estrutural dentro de sistema pode-se favorecer a emissão fotoluminescente do material. Nesta forma, a maneira pela qual os átomos, moléculas ou íons estão espacialmente dispostos, interfere na regularidade e na classificação dos materiais sólidos (CALLISTER, 2012).

A Figura 4.28 representa o processo de recombinação buraco elétron e a Figura 4.34 os novos níveis energéticos gerados.

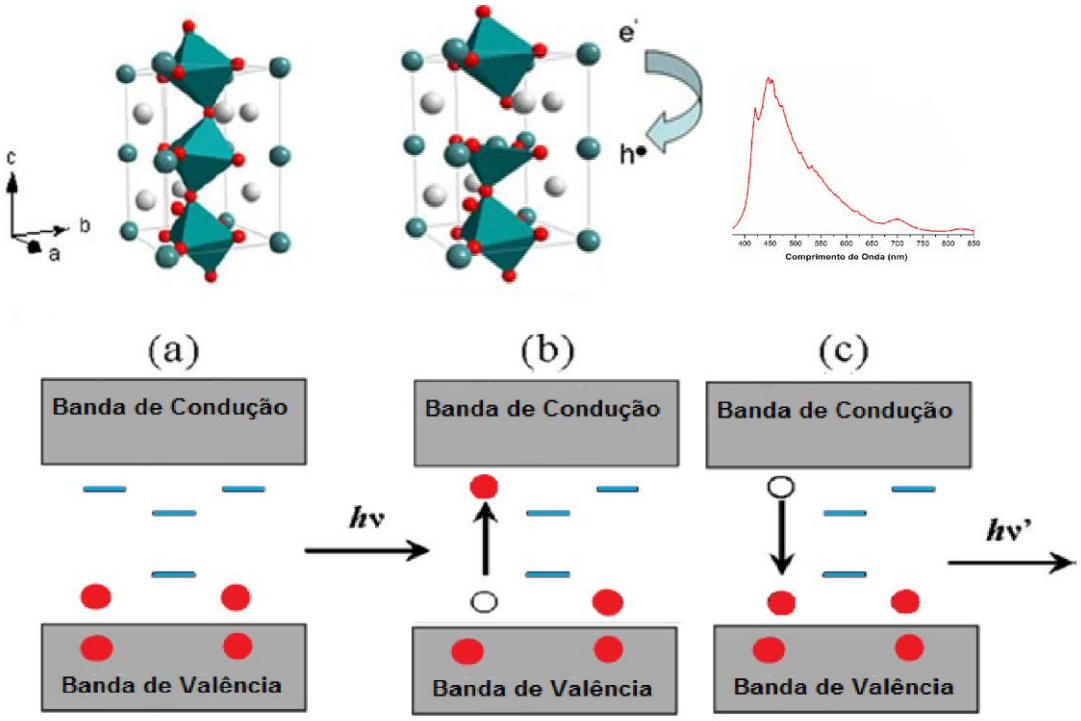



FIGURA 4.28. Processo de FL: (a) antes da excitação, (b) excitação por fótons e formação do buraco e (c) recombinação buraco elétron e emissão FL.

A Figura 4.28 representa o esquema da recombinação dos pares buraco-elétron ocorre devido a presença de pequenos defeitos na estrutura cristalina (assimétrica) gerando uma diferença entre as densidades eletrônicas presentes no sistema, gerando os polaróns que favorece a FL. Neste contexto, os resultados obtidos indicam a existência da de níveis de energia na região do

Gap. Esses níveis energia diminuem o valor do Gap e possibilitam a emissão FL (Longo *et al.*, 2009).

Os resultados obtidos teóricos sugerem que a relação da propriedade óptica com a desordem estrutural tem um papel significativo, pois, pode considerar que um material totalmente ordenado ou um totalmente desordenado não apresenta FL (Longo et al., 2009).

Deste modo, o espectro de emissão de FL para o CZO a 1000°C pode ser observado na Figura 4.29 (a) e o espectro de UV-vis para a obtenção do gap experimental na Figura 4.29 (b).

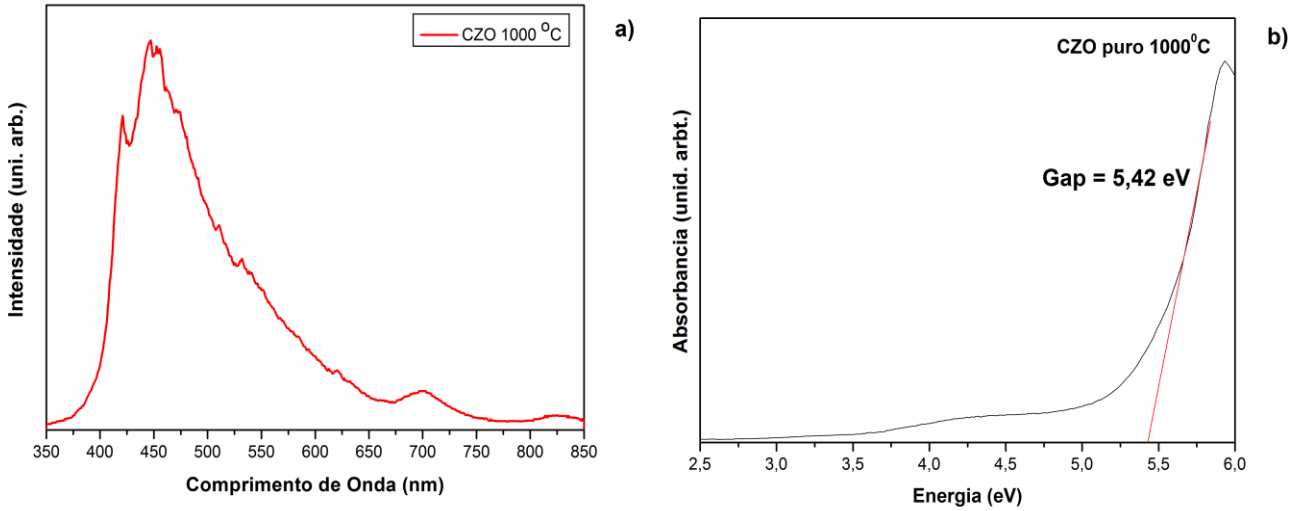



FIGURA 4.29. Espectros de CZO puro a 1000°: (a) emissão de FL e (b) uv-vis.

No modelo $CZO_c$, como reportado anteriormente foi realizado um estudo deslocando o átomo de Zr no eixo z. O átomo de Zr foi deslocado 0,0 a 0,35 Å e para cada modelo determinou-se a energia gap para conforme a Tabela 4.6.

TABELA 4.6. Átomo, deslocamentos realizados e energias obtidas.

| Átomos (posição) | Deslocamentos (Å) | GAP (eV) |
|---|---|---|
| **Ordenado** | 0,0 | 6,23 |
| Zr (12) | 0,10 | 6,14 |
| Zr (12) | 0,15 | 6,00 |
| Zr (12) | 0,20 | 5,79 |

| | | |
|---|---|---|
| Zr (12) | 0,25 | 5,57 |
| Zr (12) | 0,30 | **5,35** |
| Zr (12) | 0,35 | 5,12 |

Baseado na Tabela 4.6 pode-se notar que o deslocamento 0,30 Å apresentou um valor da $E_{Gap}$ teorico mais próximo do valor da $E_{Gap}$ experimental. Assim, este foi o modelo $CZO_c$ analisado em termos de estrutura de bandas e DOS parciais.

Desta forma, os cálculos teóricos discutidos neste tópico 4.8, para a simulação dos modelos periódicos das Figuras 4.27 (a-b), foram baseados nas informações das Figuras 4.30 (a-b). A Figura 4.30 (a) ilustra o DRX do CZO cristalino a 1000ºC por 2h. e a Figura 4.30 (b) representa o espectro da emissão FL do CZO cristalino a 1000ºC/ 2h

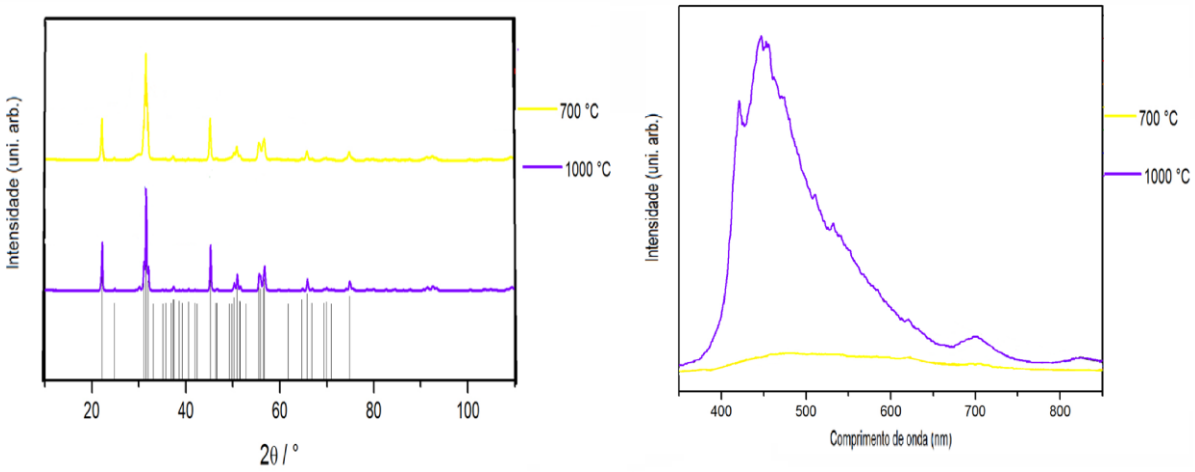



FIGURA 4.30. Representação do CZO cristalino a 700°C e a 1000°C por 2h: a) Difração de Raios X e b) espectro da emissão de FL.

A Figura 4.30(a) pode-se observar que a 700°C e a 1000°C o CZO apresenta picos característicos do material com estrutura cristalina. Analisando os resultados obtidos nota-se que a 700°C/2h o CZO é cristalino e neste caso não apresenta FL e foi designado no modelo teórico como $CZO_{ii}$ (modelo ordenado). O outro modelo desordenado designado como $CZO_c$ foi simulado como pequeno defeito (Zr 0,3 Å), no eixo z

### 4.8.1. Estrutura de bandas

A correlação dos dados experimentais com os dados teóricos foi interpretada em termos de estrutura de bandas para os sistemas $CZO_i$ e $CZO_c$ 0,3Å em Zr é demonstrada na Figura 4.31.

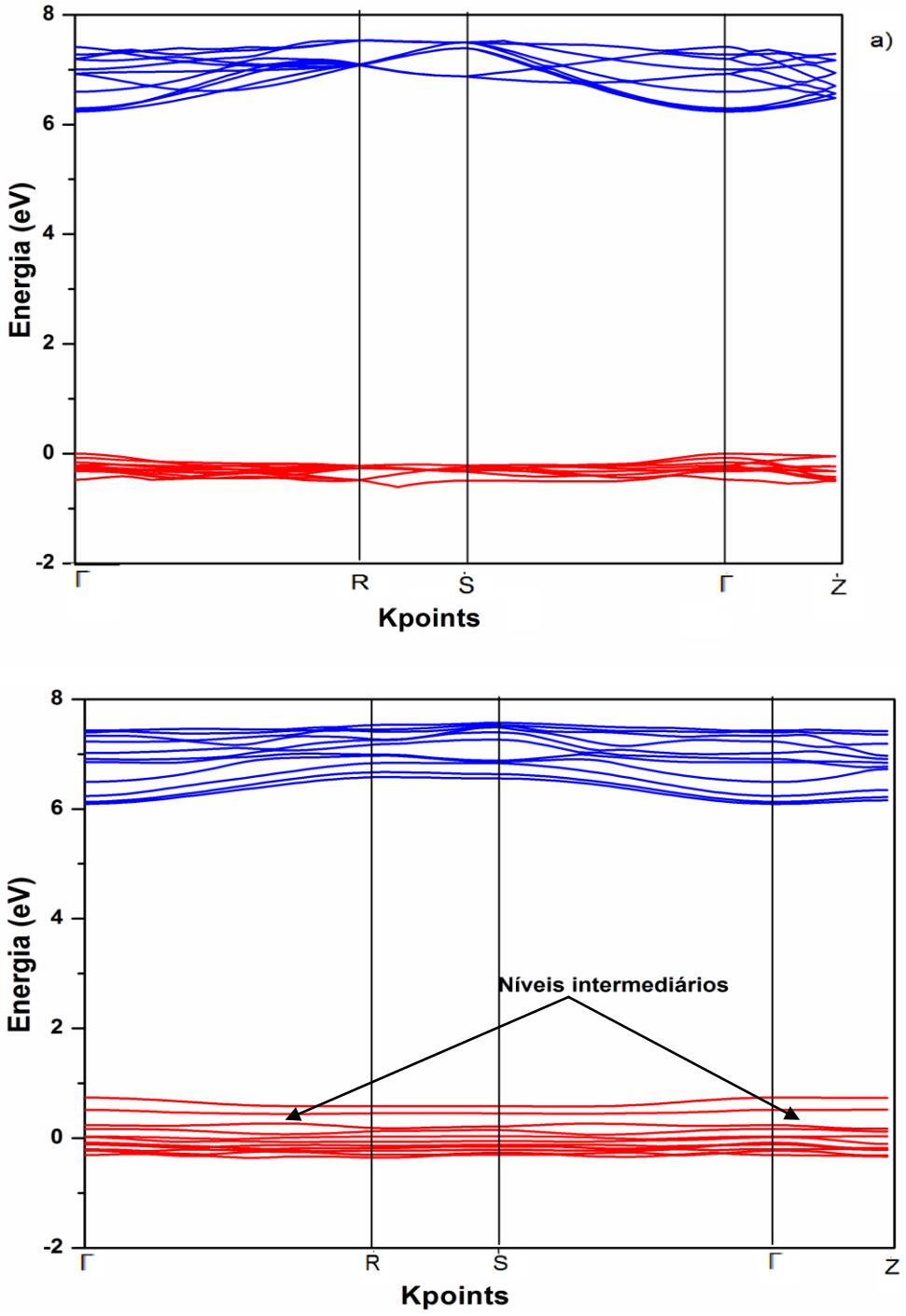



FIGURA 4.31. Estrutura de Bandas: (a) $CZO_i$ e (b) $CZO_c$.

Os resultados teóricos mostraram através da estrutura de bandas que os valores de $E_{gap}$ foram alterados com o deslocamento do átomo de Zr e diferentes contribuições nas bandas de valência e condução foram notadas. Sendo a banda de condução localizada na região entre 6,23 eV a 7,5 eV e a banda de valência na região entre 0 eV a -0,62 eV para $CZO_i$, já $CZO_c$ obtivemos $E_{gap}$=5,35 eV, sendo a banda de condução localizada na região entre 6,08 eV a 7,5 eV e a banda de valência na região entre 0,73 eV a -0,42 eV. A zona de Brillouin para este sistema representa um gap indireto como determinada pelos seguintes k-points Γ = (0,0,0), R = (1/2,1/2,1/2), S = (1,1,0), Γ = (0,0,0) e Z = (0,0,1/2).

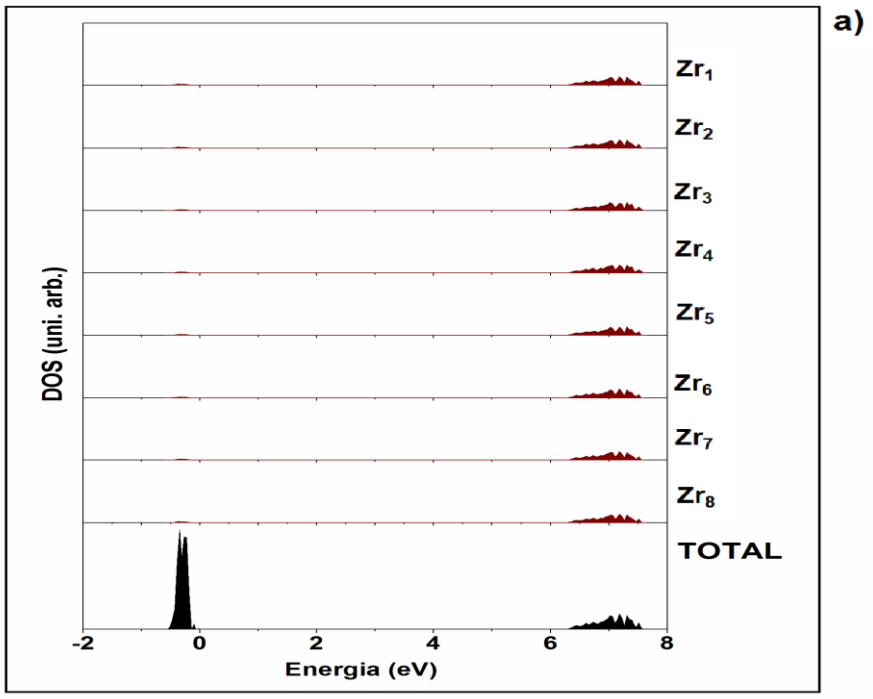
Os resultados experimentais demonstraram boa concordância com os valores teóricos, sendo a energia gap do sistema experimental de 5,42 eV para o sistema com defeitos teórico de 5,35 eV .

### 4.8.2. Densidade de estados parciais

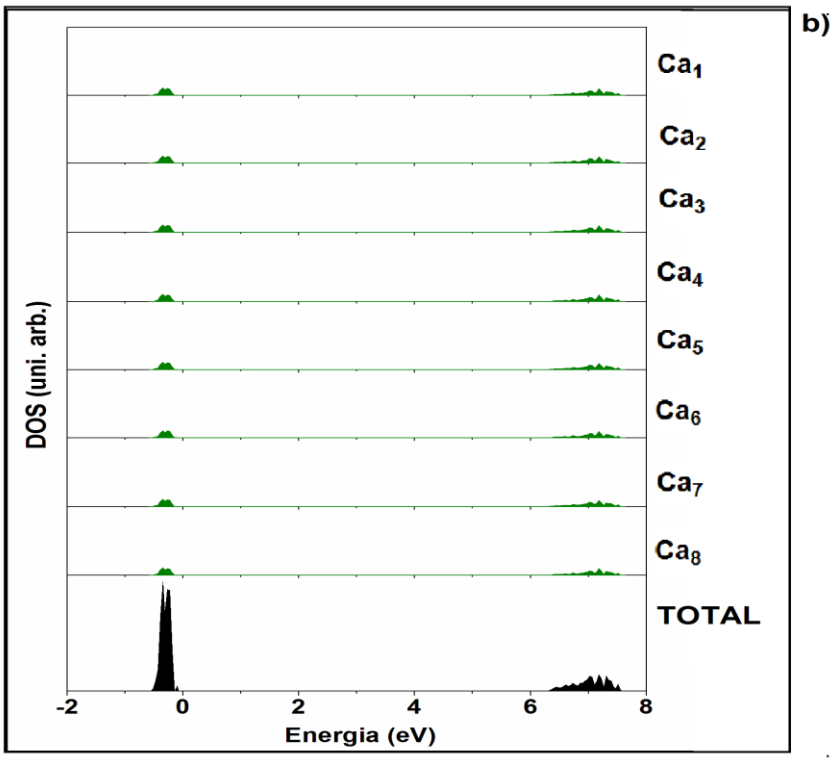
As Figuras 4.32 (a-c) e Figuras 4.33 (a-c) representam o DOS parciais para os átomos de Zr, Ca e O dos modelos $CZO_i$ e $CZO_c$, respectivamente. Estão ilustrados no item a seguir.

#### 4.8.2.1 DOS CZO ideal ($CZO_i$)

As Figuras 4.32 (a-c) relacionam o DOS obtido para os átomos de Zr, Ca e O do CZO modelo periódico puro 1x1x2.

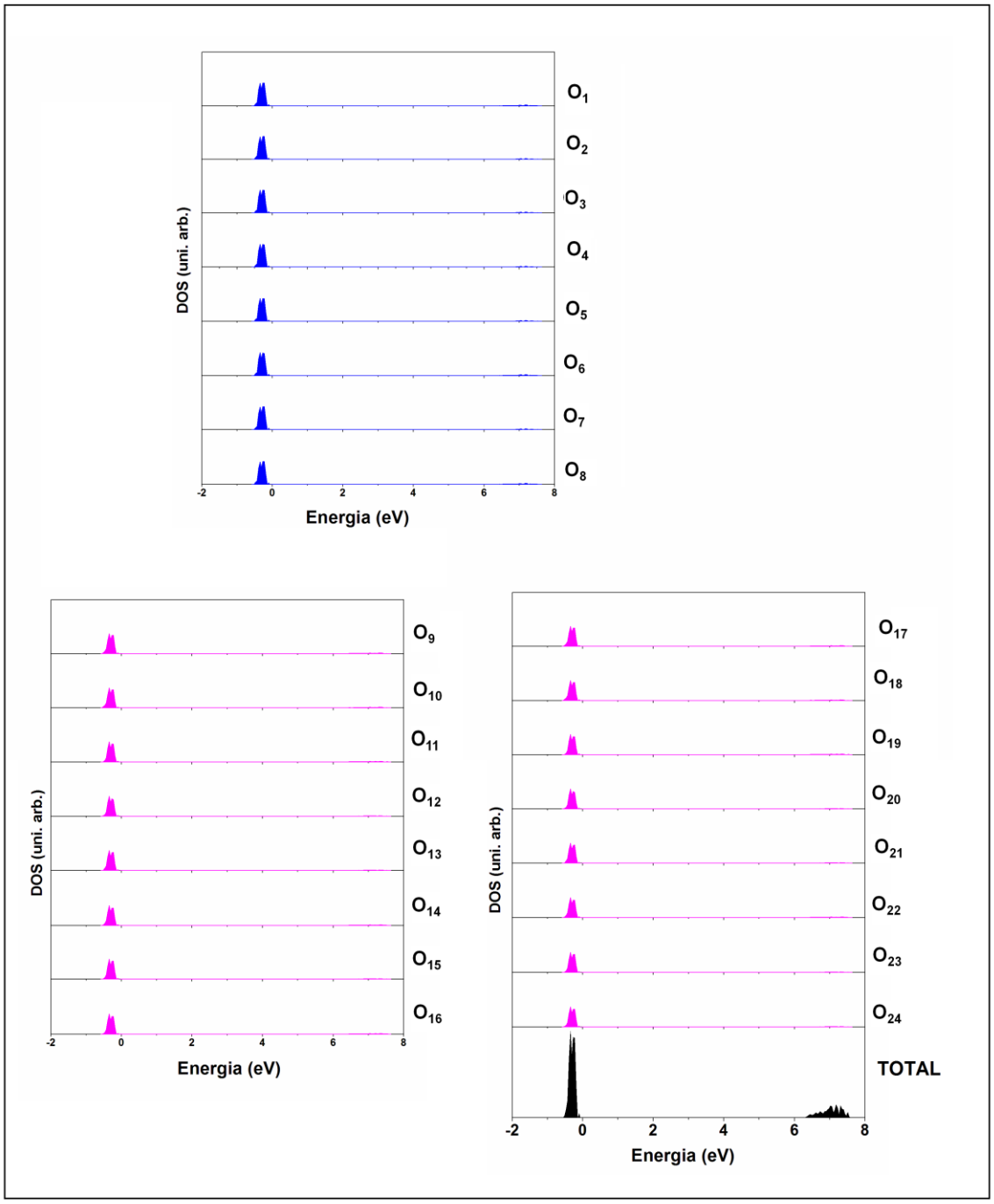



* Escala DOS de Zr aumentado em 10x do DOS Total




* Escala DOS de Ca aumentado em 100x do DOS total.

.




* Escala DOS de O aumentado em 10x do DOS total.

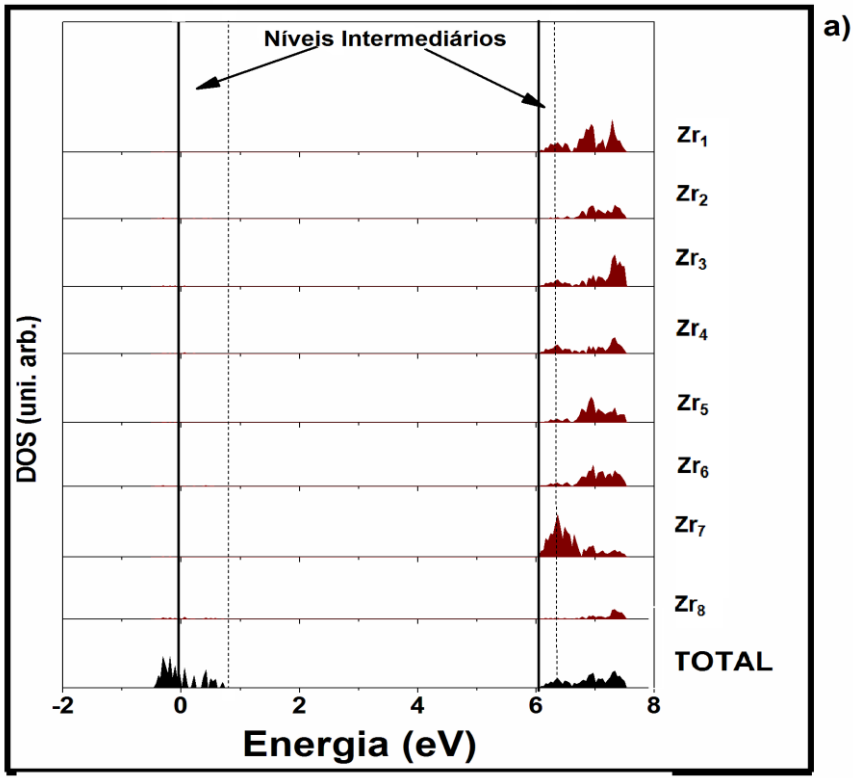
FIGURA 4.32. Representação do DOS parcial do $CZO_i$: (a) 8 átomos de Zircônio, (b) 8 átomos de Cálcio e (c) 12 átomos de Oxigênio.

É possível observar que na Figura 4.32(a) estão as contribuições eletrônicas dos 8 átomos de zircônio e nota-se que os 8 átomos de zircônio são equivalentes; na Figura 4.32(b) os 8 átomos de cálcio apresentam contribuições eletrônicas equivalentes os picos estão ampliados e na Figura

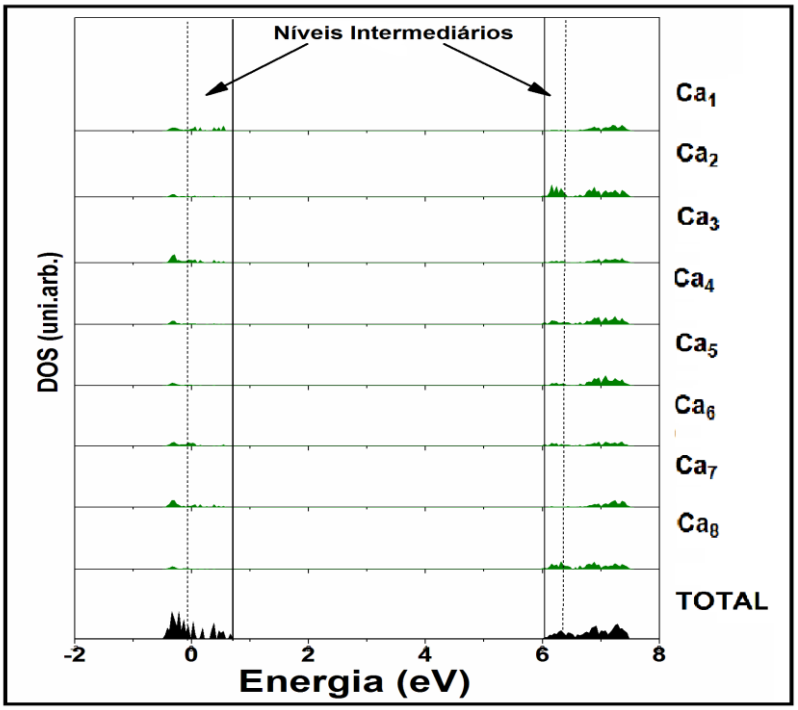
4.32(c) estão ilustrados dois grupos de oxigênios equivalentes sendo que o primeiro grupo está distribuídos em oxigênios de 1 a 8 e o segundo grupo de 9 a 24. Observa-se na banda de valência uma contribuição eletrônica significativa dos orbitais atômicos destes oxigênios, já as contribuições eletrônicas dos orbitais dos zircônios encontram-se na região da banda de condução.

### 4.8.2.2- CZO cristalino ($CZO_c$)

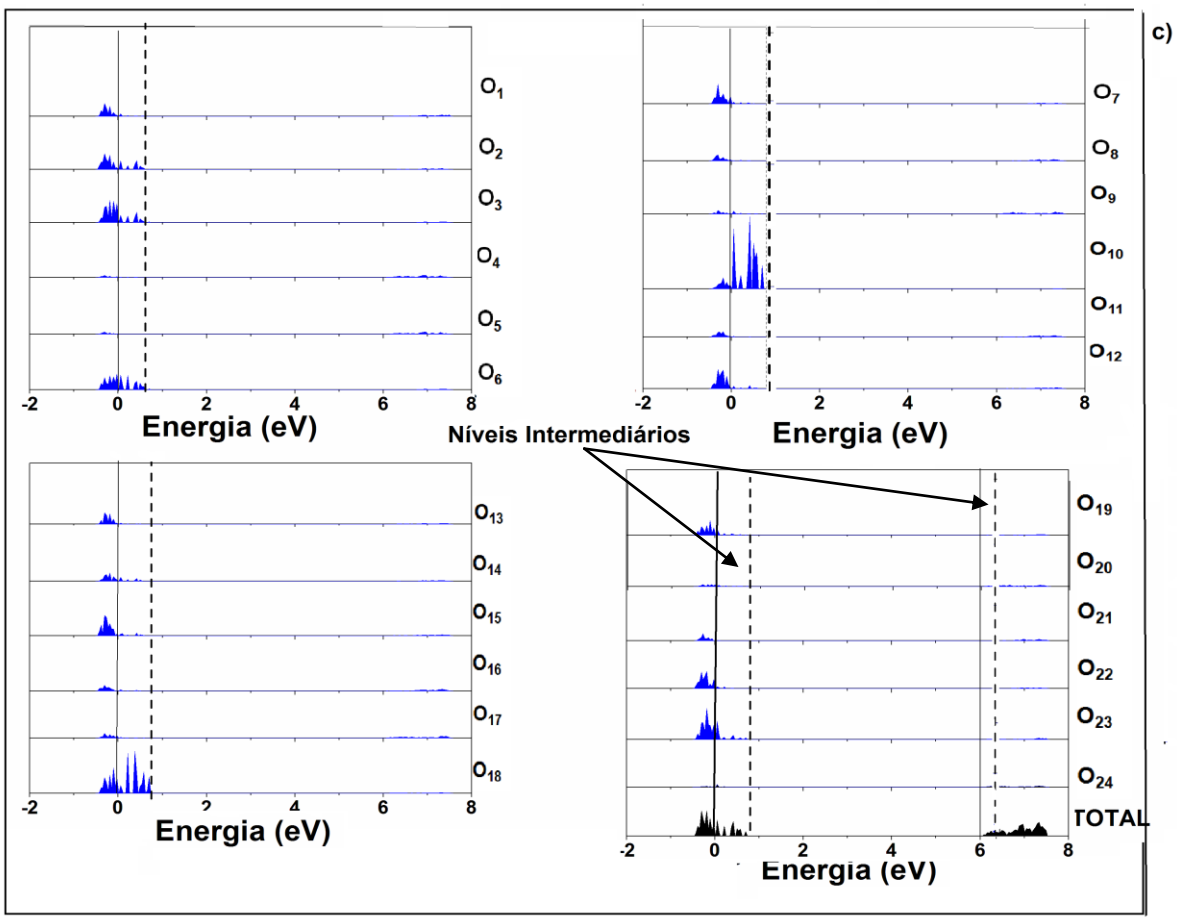
A mudança dos valores de $E_{gap}$ do CZO cristalino para o CZO deslocado pode ser explicado pelo DOS parciais dos átomos de CZO presentes na banda de valência e condução como demonstra a Figura 4.33 (a-c).




* Escala DOS de Zr aumentado em 10x do DOS total.




* Escala DOS de Ca aumentado em 100x do DOS total.




* Escala DOS de Zr aumentado em 10x do DOS total.

FIGURA 4.33. Representação do DOS parcial do $CZO_c$: (a) 8 átomos de Zircônio, (b) 8 átomos de Cálcio e (c) 24 átomos de Oxigênio.

Analisando o DOS parcial na Figuras 4.33 (c) pode-se notar as contribuições eletrônicas dos átomos de oxigênios. Assim os átomos que contribuem para a diminuição do valor $E_{gap}$ são dos átomos $O_2$, $O_3$, $O_6$, $O_{10}$, $O_{18}$, $O_{23}$ . O átomo de oxigênio que apresenta maior contribuição eletrônica é $O_{10}$. Este fato, pode ser explicado devido a assimetrica gerada pela deslocamento do Zr no eixo z. Esta assimetria induz a presença de niveis intermediarios de energia na região do Gap com a finalidade de estabilizar o sistema e favorece a emissão FL.

Na Figura 4.34 ilustra o diagrama de bandas do CZO para representar os valores do Gap obtidos ao realizar o deslocamento do Zr no eixo Z de 0,0 a 0,30 Å.

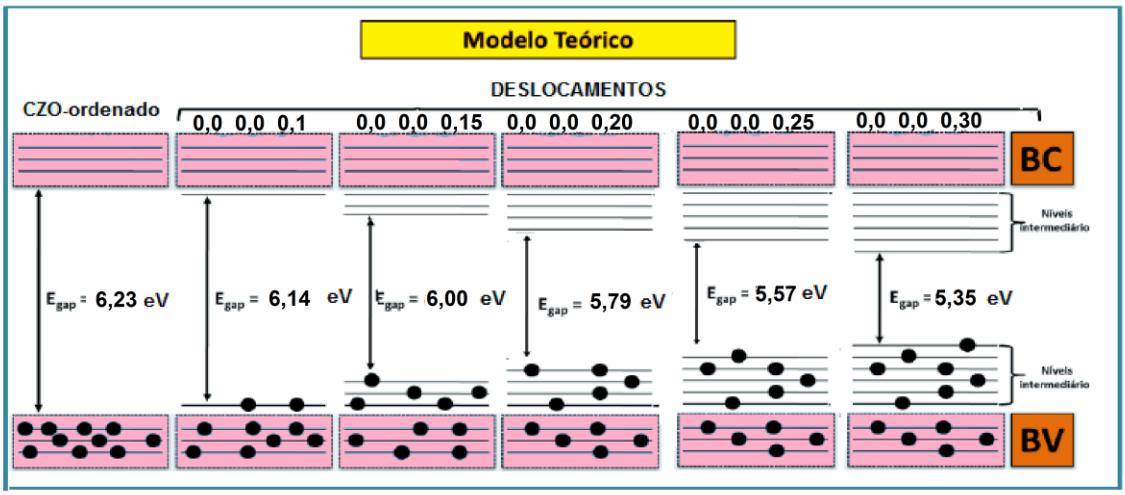



FIGURA 4.34. Esquema para associar o deslocamento com o valor da energia gap CZO.

Os resultados obtidos mostram que os defeitos diminuem o valor da $E_{gap.}$ Notou-se que os orbitais atômicos dos átomos de oxigênios contribuíram ao gerar níveis de energia na região da banda Gap, favorecendo a FL, conforme Figura 4.35.

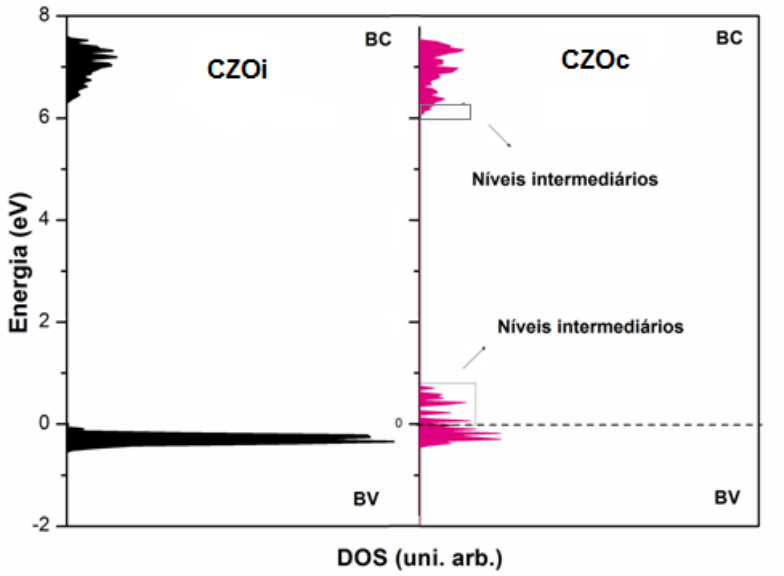



FIGURA 4.35. DOS total do $CZO_i$ e do $CZO_c$

# CAPÍTULO 5:
# CONCLUSÃO

# 5. CONCLUSÃO

Os resultados teórico e experimental foram correlacionados com a finalidade de investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do CZO puro e dopado com európio.

O pó CZO puro e dopado com európio foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e mostrou-se eficiente.

Os resultados experimentais deram suporte para simular os modelos do CZO puro e dopado com európio objetivando analisar a propriedade fotoluminescência e estudo da superfície em termos de estrutura de bandas, DOS e mapa de cargas.

O método mecânico quântico periódico empregado foi o CRYSTAL, que possibilitou a simulação de modelos realísticos dos materiais investigados. Este método permitiu simular na estrutura cristalina do CZO defeitos, dopagem e vacâncias na estrutura para investigar a propriedade fotoluminescência do material. Além de permitir o estudo das energias das superfícies de CZO.

De maneira geral, os resultados teóricos obtidos estão em boa concordância com os dados experimentais, sendo que as simulações teóricas se mostram como um complemento poderoso nas diversas áreas da ciência.

Sendo assim, este método mecânico quântico periódico não só ajuda o pesquisador a racionalizar os resultados experimentais com os teóricos, mas também pode fazer previsões que desafiam a capacidade das técnicas experimentais disponíveis em termos de resolução e espaço, tempo e energia. Além disso, pode orientar o pesquisador para projetar novos modelos e síntese. Seguindo a evolução atual da ciência e da tecnologia, a teoria associada à experimentação são complementos indispensáveis a um trabalho que se pretende sério e coeso.

Como perspectivas futuras, esperamos estudar diferentes simulações teóricas focando a análise da morfologia de Zirconato de Cálcio.

# CAPÍTULO 6:
# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

# 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


ANDRÉ, R. S.; PARIS, E. C.; GURGEL, M. F. C.; ROSA, I. L. V.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Structural evolution of Eu-doped hydroxyapatite nanorods monitored by photoluminescence emission". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 531, p. 50-54, **2012**.

ANDRE, R. S.; ZANETTI, S. M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Synthesis by a chemical method and characterization of $CaZrO_3$ powders: Potential application as humidity sensors". *Ceramics International*, v. 40, n.10, p. 16627-16634, **2014**.

BERNHOLC, J. "Computational materials science: The era of applied quantum mechanics". *Physics Today*, v. 52, n.9, p. 30-35, **1999**.

BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; MADSEN, G.; KVASNICKA, D.; LUITZ, J. (2008). WIEN2k- An Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna/Austria, Vienna University of Technology - Inst. of Physical and Theoretical Chemistry.

BLASSE, G.; BRIL, A. "Characteristic Luminescence". *Philips Technical Review*, v. 31, n.10, p. 303, **1970**.

BOOBALAN, K.; VARUN, A.; VIJAYARAGHAVAN, R.; CHIDAMBARAM, K.; MUDALI, U. K. "Facile, scalable synthesis of nanocrystalline calcium zirconate by the solution combustion method". *Ceramics International*, v. 40, n.4, p. 5781-5786, **2014**.

BRIK, M. G.; MA, C. G.; KRASNENKO, V. "First-principles calculations of the structural and electronic properties of the cubic $CaZrO_3$ (001) surfaces". *Surface Science*, v. 608, p. 146-153, **2013**.

CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8a ed. Rio de Janeiro, LTC, **2012**. p. 705.

CAVALCANTE, L. S.; BATISTA, N. C.; BADAPANDA, T.; COSTA, M. G. S.; LI, M. S.; AVANSI, W.; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; ESPINOSA, J. W. M.; GURGEL, M. F. C. "Local electronic structure, optical bandgap and photoluminescence (PL) properties of $Ba(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O_3$ powders". *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 16, n.3, p. 1035-1045, **2013**.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. "Ground-state of the electron-gas by a stochastic method". *Physical Review Letters*, v. 45, n.7, p. 566-569, **1980**.

CRYSTAL. *"Basis Sets Library"* (2014). http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html. Data de Acesso: 21 de Setembro de 2014.

DE OLIVEIRA, A. L. M.; SILVA, M. R. S.; SALES, H.; LONGO, E.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. "Effect of the composition on the thermal behaviour of the $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$ precursor prepared by the polymeric precursor method". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 114, n.2, p. 565-572, **2013**.

DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; CIVALLERI, B.; DOLL, K.; HARRISON, N. M.; BUSH, I. J.; D' ARCO, P.; LLUNELL, M. (2009). CRYSTAL09 User's Manual. Torino, University of Torino.

DUDEK, M.; DROZDZ-CIESLA, E. "Some observations on synthesis and electrolytic properties of nonstoichiometric calcium zirconate". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 475, n.1-2, p. 846-854, **2009**.

EJEHI, F.; MARASHI, S. P. H.; GHAANI, M. R.; HAGHSHENAS, D. F. "The synthesis of NaSICON-type $ZrNb(PO_4)(3)$ structure by the use of Pechini method". *Ceramics International*, v. 38, n.8, p. 6857-6863, **2012**.

FORSTER, P. L.; PARRA, D. F.; KAI, J.; BRITO, H. F.; LUGAO, A. B. "Influence of gamma irradiation on photoluminescence properties of polycarbonate films doped with $Eu^{3+}$-beta-diketonate complex". *Radiation Physics and Chemistry*, v. 84, p. 47-50, **2013**.

FRIEDMAN, H. G.; CHOPPIN, G. R.; FEUERBACHER, D. G. "The shapes of the f orbitals". *Journal of Chemical Education*, v. 41, n.7, p. 354, **1964**.

GURGEL, M. F. C.; MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; ESPINOSA, J. W. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "$BaZrO_3$ Photoluminescence Property: An Ab Initio Analysis of Structural Deformation and Symmetry Changes". *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 111, n.3, p. 694-701, **2011**.

HOU, Z. F. "Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic". *Physica B: Condensed Matter*, v. 403, n.17, p. 2624-2628, **2008**.

HOU, Z. F. "Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic $CaZrO_3$". *Physica B-Condensed Matter*, v. 403, n.17, p. 2624-2628, **2008**.

HU, F. L.; YIN, X. H.; MI, Y.; ZHANG, S. S.; LUO, W. Q. "Synthesis, characterization and luminescence properties of Eu(III) and Tb(III) complexes with novel pyrazole derivatives and 1,10-phenanthroline". *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 75, n.2, p. 825-829, **2010**.

HWANG, S. C.; CHOI, G. M. "The effect of cation nonstoichiometry on the electrical conductivity of acceptor-doped $CaZrO_3$". *Solid State Ionics*, v. 177, n.35-36, p. 3099-3103, **2006**.

IANOS, R.; BARVINSCHI, P. "Solution combustion synthesis of calcium zirconate, $CaZrO_3$, powders". *Journal of Solid State Chemistry*, v. 183, n.3, p. 491-496, **2010**.

IBIAPINO, A. L.; DE FIGUEIREDO, L. P.; LASCALEA, G. E.; PRADO, R. J. "Síntese e Caracterização de $CaZrO_3$ e $BaZrO_3$ nanoestruturados". *Quimica Nova*, v. 36, n.6, p. 762-767, **2013**.

JONAS, S.; NADACHOWSKI, F.; SZWAGIERCZAK, D. "A new non-silicate refractory of low thermal expansion". *Ceramics International*, v. 24, n.3, p. 211-216, **1998**.

JUDD, B. R. "Optical Absortion Intensities of Rare-Earth Ions ". *Physical Review*, v. 127, n.3, p. 750, **1962**.

KAKIHANA, M. ""Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 6, n.1, p. 7-55, **1996**.

KLEIN, C.; DUTROW, B.; DANA, J. D. *Mineral Science*. 23a ed. New York, Johm Wiley **2007**. p. 641.

KOKALJ, A. "XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities". *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, v. 17, n.3-4, p. 176, **1999**.

KOOPMANS, H. J. A.; VANDEVELDE, G. M. H.; GELLINGS, P. J. "Powder Neutron-Diffraction Study of the Perovskites $CaTiO_3$ and $CaZrO_3$". *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, v. 39, p. 1323-1325, **1983**.

LARREA, A.; ORERA, V. M.; PENA, J. I.; MERINO, R. I. "Orientation relationship and interfaces in nonfaceted-nonfaceted $ZrO_2$(c)-$CaZrO_3$ lamellar eutectics". *Journal of Materials Research*, v. 14, n.6, p. 2588-2593, **1999**.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. (2004). General Structure Analysis System (GSAS) program. Los Alamos, NM, Rep. N°. LAUR 86–748, Los Alamos National Laboratory, University of California.

LEE, G. H.; KANG, S. "Solid-solution red phosphors for white LEDs". *Journal of Luminescence*, v. 131, n.12, p. 2582-2588, **2011**.

LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5a ed. São Paulo, Edgard Blucher, **1999**. p. 527.

LEVIN, I.; COCKAYNE, E.; LUFASO, M. W.; WOICIK, J. C.; MASLAR, J. E. "Local structures and Raman spectra in the $Ca(Zr,Ti)O_3$ perovskite solid solutions". *Chemistry of Materials*, v. 18, n.3, p. 854-860, **2006**.

LI, M. L.; GEHRE, P.; ANEZIRIS, C. G. "Investigation of calcium zirconate ceramic synthesized by slip casting and calcination". *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, n.10, p. 2007-2012, **2013**.

LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; COSTA, M. G. S.; MOREIRA, M. L.; DE FIGUEIREDO, A. T.; ANDRES, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in $SrZrO_3$ and $SrTiO_3$ perovskites". *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 124, n.5-6, p. 385-394, **2009**.

LOPES, F. W. B. Estudo dos óxidos $A_2B_2O_7$ e $ABO_3$ a base de terras raras, para aplicações térmicas e catalíticas a altas temperaturas. Natal/RN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química-UFRGN e Université Du Sud, 2011. Tese de Doutorado, 107 p.

MARI, B.; CEMBRERO-COCA, P.; SINGH, K. C.; KAUSHIK, R. D.; OM, H. "Preparation and Luminescence Properties of $MZrO_3:Eu^{3+}$, A (M=$Ca^{2+}$, $Ba^{2+}$; A=$Li^{+}$, $Na^{+}$, $K^{+}$) Phosphors with Perovskite Structure". *Acta Physico-Chimica Sinica*, v. 29, n.6, p. 1357-1362, **2013**.

MAZZO, T. M.; MOREIRA, M. L.; PINATTI, I. M.; PICON, F. C.; LEITE, E. R.; ROSA, I. L. V.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A.; LONGO, E. "$CaTiO_3:Eu^{3+}$ obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach". *Optical Materials*, v. 32, n.9, p. 990-997, **2010**.

MAZZO, T. M.; PINATTI, I. M.; MACARIO, L. R.; AVANSI, W.; MOREIRA, M. L.; ROSA, I. L. V.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Europium-doped calcium titanate: Optical and structural evaluations". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 585, p. 154-162, **2014**.

MCMILLAN, P.; ROSS, N. "The raman-spectra of several orthorhombic calcium-oxide perovskites". *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 16, n.1, p. 21-28, **1988**.

MENDEZ-GONZALEZ, Y.; PENTON-MADRIGAL, A.; PELAIZ-BARRANCO, A.; FIGUEROA, S. J. A.; DE OLIVEIRA, L. A. S.; CONCEPCION-ROSABAL, B. "Local-site cation ordering of $Eu^{3+}$ ion in doped $PbTiO_3$". *Physica B-Condensed Matter*, v. 434, p. 171-176, **2014**.

MIAO, N. H.; BRISTOWE, N. C.; XU, B.; VERSTRAETE, M. J.; GHOSEZ, P. "First-principles study of the lattice dynamical properties of strontium ruthenate". *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 26, n.3, **2014**.

MONTEIRO, M. A. F. Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada com Íons Terras Raras: Preparado Pelos Métodos Cerâmico, Combustão e Pechini. São Paulo, Programa de Pós -Graduação em Química-USP, 2005. Dissertação de Mestrado, 154 p.

OFELT, G. S. "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions". *Journal of Chemical Physics*, v. 37, n.3, p. 511, **1962**.

ORERA, V. M.; PECHARROMAN, C.; PENA, J. I.; MERINO, R. I.; SERNA, C. J. "Vibrational spectroscopy of $CaZrO_3$ single crystals". *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 10, n.33, p. 7501-7510, **1998**.

PECHINI, M. P. Method of preparation lead and alkaline earth titanates and niobates and coationg method using the same to from a capacitor, Spragre Elestric, Nort Adams, Patent n°3330697, 1967.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. "Generalized gradient approximation made simple". *Physical Review Letters*, v. 77, n.18, p. 3865-3868, **1996**.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems". *Physical Review B*, v. 23, n.10, p. 5048-5079, **1981**.

POPOVICI, I. C.; PRODAN, G. "Sol-gel preparation and structural characterization of $Ba_2TiSi_2O_8$ powder". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 63, n.3, p. 457-462, **2012**.

RIETVELD, H. M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65, **1969**.

RINO, J. P.; STUDART, N. "Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular". *Química Nova*, v. 24, n.6, p. 838-845, **2001**.

ROG, G.; DUDEK, M.; KOZLOWSKA-ROG, A.; BUCKO, M. "Calcium zirconate: preparation, solid oxide properties and application to the galvanic cells". *Electrochimica Acta*, v. 47, n.28, p. 4523-4529, **2002**.

ROSA, I. L. V.; M.C.OLIVEIRA; M.ASSIS; M.FERRER; R.S.ANDRÉ; E.LONGO; M.F.C.GURGEL. "A theoretical investigation of the structural and electronic properties of orthorhombic $CaZrO_3$". *Ceramics International*, v. 41, p. 3069-3074, **2015**.

SAHRAOUI, D. Z.; MINEVA, T. "Structural properties of Y-doped $BaZrO_3$ as a function of dopant concentration and position: A density functional study". *Solid State Ionics*, v. 232, p. 1-12, **2013**.

SHEIN, I. R.; KOZHEVNIKOV, V. L.; IVANOVSKII, A. "First-principles calculations of the elastic and electronic properties of the cubic perovskites $SrMO_3$ (M = Ti, V, Zr and Nb) in comparison with $SrSnO_3$". *Solid State Sciences*, v. 10, n.2, p. 217-225, **2008**.

SHI, C. S.; YOSHINO, M.; MORINAGA, M. "First-principles study of protonic conduction in In-doped AZrO(3) (A=Ca, Sr, Ba)". *Solid State Ionics*, v. 176, n.11-12, p. 1091-1096, **2005**.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. *Química Inorgânica*. 4a ed. Porto Alegre, Bookman, **2008**. p. 848.

SOUSA, V. S. R. D. Estudo do efeito magnetocalórico em Sistemas magnéticos com Terras Raras. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Física-UERJ, 2010. Tese de Doutorado, 179 p.

STOCH, P.; SZCZERBA, J.; LIS, J.; MADEJ, D.; PĘDZICH, Z. "Crystal structure and ab initio calculations of $CaZrO_3$". *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, n.3, p. 665-670, **2012**.

SZCZERBA, J.; PEDZICH, Z. "The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution". *Ceramics International*, v. 36, n.2, p. 535-547, **2010**.

TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. "Structural investigations of $(Ca,Sr)ZrO_3$ and $Ca(Sn,Zr)O_3$ perovskite compounds". *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 36, n.7, p. 403-413, **2009**.

TAXAK, S. V. B.; SINGH, S.; KHATKAR, M. S. P. "Synthesis and optical properties of red emitting Eu doped $CaZrO_3$ phosphor". *Optik*, v. 125, n.20, p. 6340-6343, **2014**.

WANG, D. W.; WANG, W. B.; ZHU, Z.; SUN, P.; MA, J.; LU, G. Y. "Phase investigation on zinc-tin composite crystallites". *Rsc Advances*, v. 3, n.30, p. 12084-12087, **2013**.

WANG, H.; WANG, M. H.; ZHANG, W. Y.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. H. "Synthesis of dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol using $CaO-ZrO_2$ solid solutions as highly stable catalysts". *Catalysis Today*, v. 115, n.1-4, p. 107-110, **2006**.

WOOD, D. L.; TAUC, J. "Weak absorption tails in amorphous semiconductors". *Physical Review B*, v. 5, n.8, p. 3144, **1972**.

XU, F. Q.; XIONG, F.; ZHANG, Q. F.; ZHANG, X. A.; YANG, G. B. "On preparation of $CaZrO_3$ powder by hydrothermal synthesis method". *Journal of Inorganic Materials*, v. 22, n.1, p. 163-166, **2007**.

ZHANG, H.; FU, X.; NIU, S.; XIN, Q. "Synthesis and photoluminescence properties of $Eu^{3+}$-doped AZrO(3) (A=Ca, Sr, Ba) perovskite". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 459, n.1-2, p. 103-106, **2008**.

ZHANG, H. W.; FU, X. Y.; NIU, S. Y.; XIN, Q. "Blue luminescence of nanocrystalline $CaZrO_3$ : Tm phosphors synthesized by a modified Pechini sol-gel method". *Journal of Luminescence*, v. 128, n.8, p. 1348-1352, **2008**.

ZHENG, H.; REANEY, I. M.; DE GYORGYFALVA, G.; UBIC, R.; YARWOOD, J.; SEABRA, M. P.; FERREIRA, V. M. "Raman spectroscopy of $CaTiO_3$-based perovskite solid solutions". *Journal of Materials Research*, v. 19, n.2, p. 488-495, **2004**.