

13

CAPÍTULO

ESTUDO “AB INITIO” PARA INTERPRETAR A PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE (PL) DO TITANATO DE BÁRIO (BT)

**Mesquita, Weber Duarte^{1*};
Longo, Elson²;
Gurgel, Maria Fernanda do Carmo³**

¹ Graduando de Química/UFG – Regional Catalão-GO

² Professor e diretor do CMDMC, UFSCar-São Carlos-SP

³ Professora do Departamento de Química/UFG – Regional Catalão-GO

***e-mail: weberdm@hotmail.com**

Resumo: Neste trabalho foram analisados cálculos mecânico-quântico periódicos, empregando o método mecânico quântico periódico em nível "ab initio" e DFT. Dois modelos periódicos (1x1x2) do titanato de bário (BT) foram simulados com a finalidade de estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e óticas, são eles: ordenado e desordenado. Os átomos Ti10-O6 foram deslocados para simular o modelo desordenado. Os resultados foram interpretados em termos de: densidades de estados (DOS), e a estrutura de bandas. Os modelos simulados apresentaram valores de Gap próximos aos valores de Gap teórico e experimental da literatura.

Palavras-chave: Titanato de bário; fotoluminescência; DFT.

1. Introdução

1.1 Estrutura tipo Perovsqita

As perovsqitas têm fórmula geral do tipo ABO_3 em que A é um cátion genericamente mono, di ou trivalente, como Ni, Ba e B é um cátion tri, tetra ou pentavalente, como Ti, Zr.¹No centro da cela encontra-se o átomo B que está hexacoordenado com os oxigênios, todos os oxigênios vizinhos estão posicionados no centro das faces. Os átomos do tipo A são encontrados nos vértices formando um arranjo tridimensional. Cada cátion A, ocupa a

posição do corpo centrado e está rodeado por 12 ânions O em uma coordenação dodecaédrica.¹

As perovskitas em geral podem ser obtidas por diversos métodos sendo eles: método dos precursores poliméricos (MPP)², método hidrotermal assistido por microondas³, reação de estado sólido⁴, sol-gel⁵, polimerização de complexo (MPC)⁶, método hidrotermal⁷ e eletrospray⁸. Os compostos que se incluem na família das perovskitas tipo os titanatos são: CaTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 ; os zirconatos são: BaZrO_3 , CaZrO_3 , e SrZrO_3 ; os niobatos são: LiNbO_3 e KNbO_3 dentre muitos outros.^{9,10,11}

1.2 Titanato de bário (BaTiO_3)

Os materiais cerâmicos como o titanato de bário (BT) se enquadram na classe das cerâmicas eletrônicas, tidas como cerâmicas avançadas. Na estrutura policristalina pode ser utilizado como material base para capacitores mono e multicamadas, sensores piezelétricos¹², sensores de gás¹³ e dispositivos PTC¹⁴. Além de todas essas aplicações, o titanato de bário também tem sido utilizado, na forma de filme fino, para composição de componentes de memória RAM de computadores, uma vez que a tendência é a substituição das memórias ferromagnéticas por memórias ferroelétricas.¹⁵ e ópticas¹⁶

As Figuras 1 (a-b) ilustram os modelos (1x1x2) do BT tetragonal ordenado e desordenado, respectivamente. Esta estrutura é constituída por 10 átomos no total. Os átomos de bário estão nos vértices e os átomos de titânios no centro, sendo cada titânio circundado de seis átomos de oxigênio que ocupam os pontos médios das faces.

A estrutura cristalina (ordenada) está representada pela Figura 1 (a), os clusters são designado por $[\text{TiO}_6]-[\text{TiO}_6]$, onde em cada cluster o titânio está hexacoordenado numa estrutura octaédrica. Na Figura 1 (b) ilustra a estrutura desordenada do BT estão presentes dois cluster designados por $[\text{TiO}_5]-[\text{TiO}_6]$, onde o cluster $[\text{TiO}_5]$ representa um titânio pentacoordenado e o cluster $[\text{TiO}_6]$, representa o titânio hexacoordenado com os oxigênios.¹

Orhan et al. menciona que os compostos ABO_3 que apresentam assimetria ou desordem estrutural apresentam propriedade fotoluminescente e correlacionam os dados teóricos e experimentais.¹

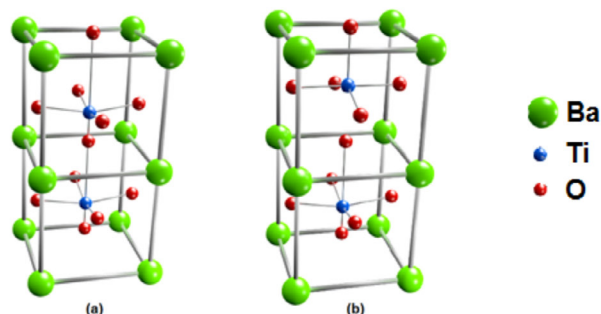


Figura 1: Representação dos modelos do BT (1x1x2) (a) ordenado e (b) BT desordenado.¹

1.3 Fotoluminescência

A fotoluminescência é caracterizada quando fótons de luz visível ou ultravioleta são usados para a excitação.¹⁷ Os semicondutores fotoluminescentes são caracterizados por apresentarem uma banda de valência e uma banda de condução separada por um Gap denominada como região de energia proibida. A fotoluminescência ocorre com a excitação de elétrons da banda de valência ao absorver energia e o elétron é lançado para a banda de condução (nível mais alto de energia). Este processo causa buracos (níveis não preenchidos) na banda de valência, antes completamente preenchida. O elétron ao retornar ao seu estado fundamental emite energia eletromagnética isto se deve á recombinação do par buraco-elétron. Esta recombinação e a emissão de energia só ocorre pela proximidade das bandas, com a presença de níveis de energia intermediários na região do Gap. A assimetria na estrutura do material causada pela presença de defeitos e impurezas na estrutura cristalina (ordenada) diminuindo do valor do Gap, ilustrado na Figura 2.^{17,18}

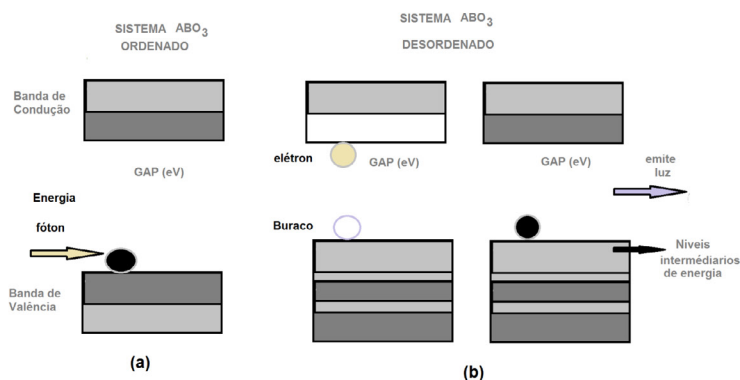


Figura 2: Esquema representativo para a PL (a) sistema ordenado (b) sistema desordenado.

2. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo mecânico-quântico periódico “ab initio” e DFT empregando o pacote computacional CRYSTAL para analisar as propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas do BT: ordenado e desordenado. Dois modelos ($1 \times 1 \times 2$) foram simulados para investigar a propriedade óptica do BT com base nos dados obtidos pelo Refinamento de Rietveld do BT da literatura^{1,19}. Os resultados dos cálculos foram convertidos em termos de DOS e Estrutura de Bandas para auxiliar na interpretação dos resultados e para compreender o fenômeno fotoluminescente dos titanatos amorfos à temperatura ambiente na região do visível.

3. Metodologia

3.1 Detalhes Computacionais

O método mecânico-quântico periódicos “ab initio” utiliza a teoria do funcional de densidade (DFT) proposta por Lee, Yang e Parr, combinada com o funcional híbrido Becke3 em nível B3LYP.^{20,21} As simulações dos modelos periódicos foram construídas para realizar um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais: BaTiO₃, utilizando o programa CRYSTAL²². Os modelos do BT estão representados na Figura 1 (a-b).

3.2 Modelos Cristalino e Desordenado do BT

Utilizou-se o programa CRYSTAL²² empregando o método mecânico quântico para investigar a propriedade fotoluminescente do BT. Este pacote computacional considera periodicidade do retículo cristalino nível DFT e “ab initio”. Os modelos de supercelas (1x1x2) foram simulados: cristalina e desordenada do BT. A geometria da estrutura é composta pelos parâmetros de rede, as posições atômicas e o grupo espacial na literatura¹⁶. O modelo representativo da fase amorfa foi construído com base nos parâmetros da estrutura cristalina Figura 3(a) e aplicou-se uma deformação na ligação Ti10-O6 no eixo z com um deslocamento de 0,5Å, na Figura 3(b).

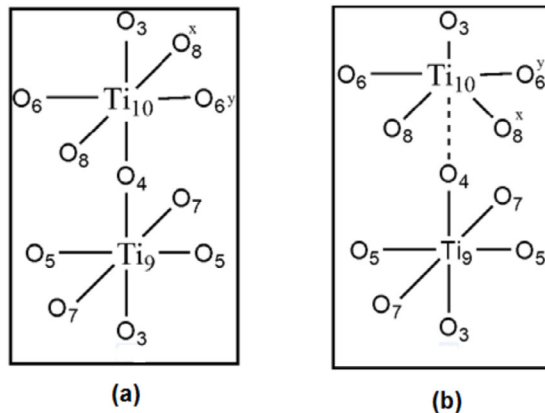


Figura 3: Representação sistemática do modelo periódico (a) BT (ordenado) e (b) BT (desordenado).

4. Resultados e Discussões

Os cálculos mecânico quântico foram empregados nos dois modelos representados pelas Figuras 1(a-b). O modelo BT cristalino apresenta simetria em sua estrutura pode-se notar a presença de dois cluster [TiO₆]-[TiO₆] e no modelo desordenado ocorre a quebra da

simetria com o deslocamento dos átomos Ti-O. Foram simulados alguns deslocamentos $Ti_{10}O_6$ para representar o BT desordenado conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Valores do Gap e do deslocamentos dos átomos de Ti_{10} e O_6 .

Deslocamento do Ti_{10} (Å)	Deslocamento do O_6 (Å)	Energia/Gap (eV)
0,2	0,2	3,20
0,3	0,3	2,93
0,4	0,4	2,70
0,5	0,5	2,43

Pode-se observar que o deslocamento do $Ti_{10}O_6$ em 0,5 Å apresentou um Gap de 2,43 eV, aproximando-se ao valor do Gap experimental de 2,61 eV. A estrutura de bandas e DOS foram obtidos para os modelos do BT cristalino e desordenado ver a Figura 4. Na estrutura de bandas o Gap está localizado no topo da banda de valência que coincide com a origem, e a base inferior da banda de condução dos modelos do BT. Nas Figuras 4(a-b) a estrutura de bandas ilustram valores de Gap do BT cristalino e desordenado são 3,53 eV e 2,43 eV, respectivamente. No entanto foi observado uma diminuição no valor do Gap no BT desordenado. Orhan et al. relatam que esta diminuição no valor do Gap esta relacionado com a presença níveis de energia na região do Gap favorecendo a recombinação buraco-elétron¹⁶.

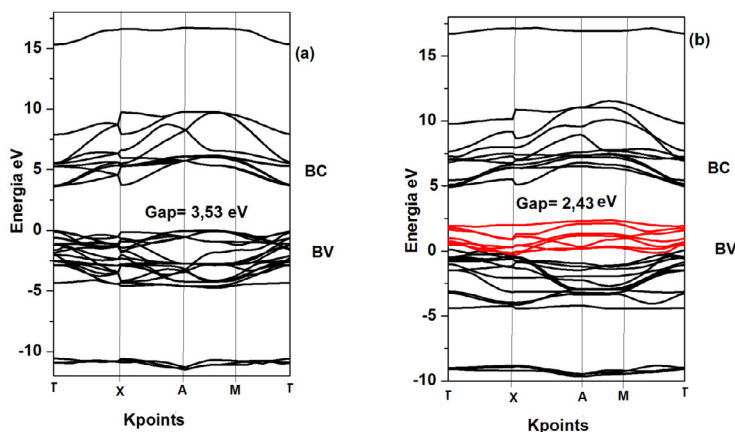


Figura 4: Representação da Estrutura de Bandas do BT (a) ordenado (b) desordenado.

As projeções da densidade de estados (DOS) dos átomos centrais de Ti e O para o BT cristalino e desordenado estão ilustradas na Figura 5 (a-b).

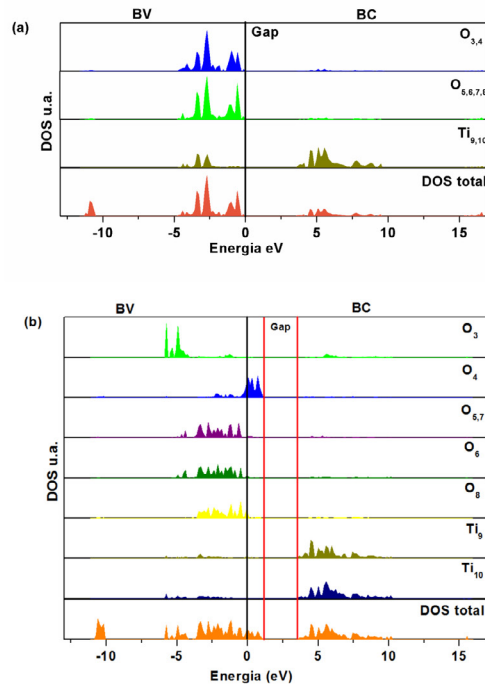


Figura 5: Projeção da Densidade de Estados (DOS) dos átomos Ti e O. (a) BT ordenado e (b) BT desordenado.

Nas Figuras 5 estão ilustradas a região da Banda de Valência (BV), o Gap e a Banda de Condução (BC). A banda de valência encontra-se na região entre 0 a -13 eV. Nesta região (BV) para o BT ordenado e desordenados encontra-se as contribuições dos orbitais atômicos p dos oxigênios. Na região da banda de condução (BC) esta localizada entre as regiões de 2,43 a 17 eV e são observadas as contribuições dos orbitais atômicos d dos átomos de titânio.

As Figuras 6 (a-b) ilustram o DOS parciais dos átomos centrais O e Ti para BT cristalino, respectivamente. Nota-se que há contribuições equivalentes dos orbitais atômicos dos oxigênios e dos átomos de titânios. Este fato ocorre devido à simetria existente na estrutura do BT cristalino (ordenado).

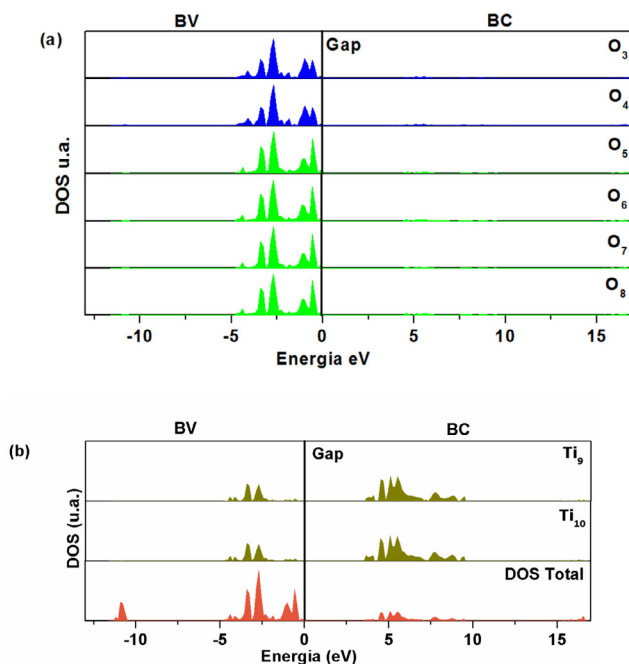


Figura 6: Projeção Parcial da Densidade de Estados (DOS) do BT cristalino (a) dos átomos de O e (b) átomos de Ti.

As projeções do DOS parciais dos átomos de Ti e O para o BT desordenado estão ilustradas nas Figuras 7 (a-b), respectivamente. Destas projeções pode-se observar que as contribuições dos orbitais atômicos dos oxigênios não são equivalentes para todos os átomos, apenas para os átomos de oxigênios O₅ e O₇ ligados ao Ti₉. Estes átomos de oxigênios se encontram no cluster [TiO₆] da estrutura do BT desordenado, conforme a Figura 3 (b).

Observa-se na Figura 7 (a) que os orbitais atômicos do O₄ são os que contribuem para a diminuição do Gap. Este átomo se encontra entre os clusters [TiO₅ e TiO₆]. O deslocamento dos átomos de Ti₁₀ e O₆ provocam a quebra das ligações entre os átomos de Ti₁₀ e O₄ e para manter a estabilidade no sistema, os orbitais atômicos do O₄ se rearranjam e os níveis de energia mudam e aparecem na região do Gap. Este fato faz com que ocorra a diminuição do Gap. Os DOS parciais dos titânios Ti₉ e Ti₁₀ apresentam contribuições não equivalentes devido ao rompimento da ligação Ti₁₀ com O₄ promoveu um desordenamento dos orbitais atômicos d do átomo Ti 10, ilustrado na Figura 7 (b).

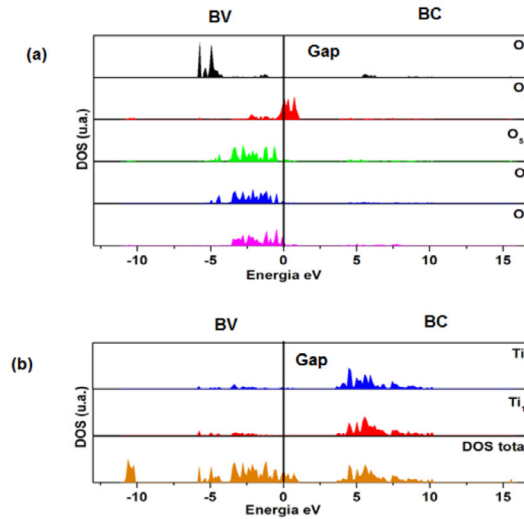


Figura 7: Projeção Parcial da Densidade de Estados (DOS) do BT desordenado (a) dos átomos de O e (b) dos átomos de Ti.

Orhan et al.¹ relacionam a diminuição no valor do Gap com as desestabilizações dos orbitais 2p dos átomos de oxigênios. Esta desordem estrutural gera o surgimento de níveis de energia na região da banda de valência e na região da banda de condução favorecendo o fenômeno da fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente na região do espectro visível.

As Figuras 8 (a-b) ilustram as análises das projeções da densidade de estados (DOS) total dos átomos de Ba, Ti e O, indicando que os dois modelos apresentam na banda de valência os orbitais atômicos 2p dos átomos de oxigênios e na banda de condução os orbitais atômicos dos 3d do átomo de titânio. Pode-se observar que a contribuição do átomo de Ba são encontradas em -12 eV, indicando um caráter iônico da ligação Ba-O e a ligação Ti-O é covalente.

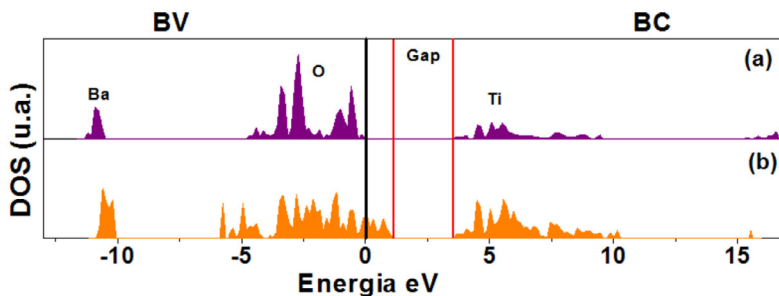


Figura 8: Projeção da Densidade de estados totais (DOS) para o BT (a) ordenado e (b) desordenado.

As Figuras 8 (a-b) ilustram os DOS total do BT cristalino e desordenado, indicando que o deslocamento de $0,5\text{\AA}$ aplicado nos átomos $\text{Ti}_{10}\text{-O}_6$ influenciaram nas distribuições dos orbitais atômicos dentro do sistema e possibilitaram a formação da recombinação buraco-

elétron o que contribuiu para diminuição do valor do Gap e que favorece a fotoluminescência neste material.¹⁶

5. Conclusão

Conforme os resultados da literatura¹⁻³ os valores do Gap para BT cristalino é maior e o Gap do desordenado é menor. Esta diminuição no valor do Gap para o modelo com estrutura desordenada ocorre devido à assimetria na estrutura, ou seja, a desordem estrutural. Assim, os resultados dos cálculos teóricos indicam que a formação do cluster $[\text{TiO}_5\text{-TiO}_6]$, devido ao deslocamento dos átomos de $\text{Ti}_{10}\text{-O}_6$ no eixo z. Esta desordem estrutural gera níveis de energia intermediários localizados na região do Gap, promovendo a recombinação buraco-elétron no sistema. Os orbitais atômicos que contribuíram para a diminuição do Gap são os orbitais p dos oxigênios.

A propriedade fotoluminescente (PL) do BT na fase desordenada está associada á assimetria da estrutura e também com a variação da temperatura e tempo de processamento. Portanto à medida que se eleva a temperatura do tratamento térmico (calcinação), a estrutura do material vai se organizando e conseqüentemente perdendo a propriedade PL à temperatura ambiente.

6. Agradecimentos

Ao apoio da CAPES, CNPq, FAPESP, INCTMN, CMDMC, UFSCar e UFG-RC

Study "ab initio" to interpret the property photoluminescent (PL) of barium titanate (BT)

Abstract: This work conducted periodic quantum mechanical calculations employing periodic quantum mechanical method for "ab initio" and DFT level. The two periodic models of BT supercell (1x1x2) were simulated in order to study the structural, electronic and optical properties, they are: crystalline and disordered BT. In the disordered model performed the displacement of two atoms Ti-O. The geometry of the BT was obtained by Rietveld refinement, in order to analyze and interpret the property photoluminescent (PL). The calculation results were interpreted in terms of: Density of states (DOS) and the band structure (BAND). The model simulations showed Gap values close to the values of theoretical and experimental gap value.

Keywords: Barium Titanate; Photoluminescence; DFT.

Referências bibliográficas

ORHAN, E. et al. **Room-temperature photoluminescence of Ba Ti O 3: Joint experimental and theoretical study.** Physical Review B, v. 71, n. 8, p. 085113, 2005. Lee CT, Yang W, Parr RG. Phys Rev. B 1988;37:785-9.

CAVALCANTE, L. S. et al. **Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders.** Journal of Alloys and Compounds, v. 471, n. 1, p. 253-258, 2009.

SOUZA, A. E. et al. **Photoluminescence of barium-calcium titanates obtained by the microwave-assisted hydrothermal method (MAH).** Chemical Physics Letters, v. 488, n. 1, p. 54-56, 2010.

GANGULY, M. et al. **Characterization and Rietveld Refinement of A-site deficient Lanthanum doped Barium Titanate.** Journal of Alloys and Compounds, v. 579, p. 473-484, 2013.

PODHORODECKI, A. et al. **Green emission from barium-strontium titanate matrix introduced into nano-porous anodic alumina.** Optical Materials, v. 34, n. 9, p. 1570-1574, 2012.

MOTTA, F. V. et al. **Room temperature photoluminescence of BCT prepared by Complex Polymerization Method.** *Current Applied Physics*, v. 10, n. 1, p. 16-20, 2010.

HUAN, Y. et al. **Grain size effect on piezoelectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ ceramics.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, n.5, p. 1445-1448, 2014.

LI, Heping et al. **Visible photoluminescence from amorphous barium titanate nanofibers.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 551, p. 131-135, 2013.

PISKUNOV, S. et al. **Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study.** *Computational Materials Science*, v. 29, n. 2, p. 165-178, 2004.

LEVIN, Igor et al. **Phase equilibria, crystal structures, and dielectric anomaly in the BaZrO₃-CaZrO₃ system.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 175, n. 2, p. 170-181, 2003.

TREPAKOV, V. A. et al. **Li doping effect on properties and phase transformations of KNbO₃.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 13, p. 4071-4073, 2007.

LEE, Byeong Woo; CHO, Seung-Beom. **Preparation of BaZr_xTi_{1-x}O₃ by the hydrothermal process from peroxo-precursors.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 12, p. 2009-2012, 2005.

ZHANG, Ming-Sheng et al. **Microstructures and photoluminescence of barium titanate nanocrystals synthesized by the hydrothermal process.** *Journal of materials processing technology*, v. 137, n. 1, p. 78-81, 2003.

LAZAREVIĆ, Z. Ž. et al. **The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, n. 2, p. 623-628, 2010.

SOUZA, I. A. et al. **Ferroelectric and dielectric properties of Ba_{0.55}Sr_{0.5}(Ti_{0.80}Sn_{0.20})O₃ thin films grown by the soft chemical method.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, n. 10, p. 2972-2976, 2006.

CAVALCANTE, L. S. et al. **Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of Ba (Ti, Zr) O₃ thin films.** *Acta Materialia*, v. 55, n. 19, p. 6416-6426, 2007.

FERRER, M. M. **Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS:Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por microondas.** Dissertação. (mestrado em Físico-química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

PINHEIRO, C.D. **Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes.** Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos. 2003.

SAMBRANO, J. R. et al. **Theoretical analysis of the structural deformation in Mn-doped BaTiO₃.** Chemicalphysicsletters, v. 402, n. 4, p. 491-496, 2005.

Becke AD. J **ChemPhys** 1993;98:5648-52.

C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785, 1998.

<http://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal09.pdf>