doi: http://dx.doi.org/10.5016/DT000609880

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
DOUTORADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
CAMPUS DE BAURU

Prescila Glaucia Christianini Buzolin

MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO CRISTAL E SUPERFÍCIES DO $BaZrO_3$ E $SrZrO_3$: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESRUTURAIS

Bauru
2010

PRESCILA GLAUCIA CHRISTIANINI BUZOLIN

MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO CRISTAL E SUPERFÍCIES DO $BaZrO_3$ E $SrZrO_3$: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS

Tese apresentada como requisito à obtenção do Título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Modelagem e Simulação em Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano.

Bauru

2010

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE PRESCILA GLAUCIA CHRISTIANINI BUZOLIN, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de março do ano de 2010, às 13:00 horas, no(a) Sala 02 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciencias de Bauru, Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciencias de Bauru, Prof. Dr. JOÃO BATISTA LOPES MARTINS do(a) Instituto de Química / Universidade de Brasília, Prof. Dr. SERGIO RICARDO DE LAZARO do(a) Departamento de Química - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Prof. Dr. CARLTON ANTHONY TAFT do(a) Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da TESE DE DOUTORADO de PRESCILA GLAUCIA CHRISTIANINI BUZOLIN, intitulada "MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO CRISTAL E SUPERFICIES DO BaZrO3 E SrZrO3: PROPRIEDADES ELETRONICAS E ESTRUTURAIS". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO

Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA

Prof. Dr. JOÃO BATISTA LOPES MARTINS

Prof. Dr. SERGIO RICARDO DE LAZARO

Prof. Dr. CARLTON ANTHONY TAFT

"A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso, cante, chore, ria e viva intensamente, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos."

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ser o verdadeiro norte da minha vida.

Ao meu amigo, companheiro de todas as horas e amor da minha vida, Delton Amaral, pela paciência, incentivo e amor dedicado em todos os momentos.

Aos meus pais Toninho e Leonilia e irmãos Lizandra e Júnior pelo amor, carinho e incentivo aos estudos.

À Universidade Estadual Paulista (Unesp-Bauru), por ter me recebido como aluna do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, possibilitando minha titulação.

Ao Departamento de Matemática da UNESP de Bauru pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano, pela confiança, amizade, dedicação, pelos ensinamentos e valiosas discussões científicas, sem as quais não seria possível o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Aos companheiros do Grupo de Modelagem e Simulação Computacional, em especial aos amigos: Melissa, Naiara, Melânia, Amanda, Nélio e Bruna por toda ajuda, paciência e colaboração dadas nas situações em que precisei de auxílio.

Às amigas e companheiras de trabalho Terezinha Fortes Mestrinelli e Valéria Assoline pelo apoio, confiança e amizade que demonstraram sentir por mim.

Às instituições CAPES, FAPESP e CNPq pela ajuda financeira.

BUZOLIN, P. G. C. **Modelagem e Simulação Computacional do Cristal e Superfícies do $BaZrO_3$ e $SrZrO_3$: Propriedades Eletrônicas e Estruturais.** 2010. 137f. Tese (Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2010.

RESUMO

O crescente avanço tecnológico na área computacional permite o aprimoramento em diferentes campos de pesquisa, tal como a Química Teórica e Computacional capaz de aprimorar e prever novas propriedades em materiais com grandes aplicações tecnológicas, tais como catalisadores, células solares, memórias de computador, entre outros. Em particular, materiais que apresentam tais aplicações são as *perovskitas*, de fórmula geral ABO_3.

O objetivo desta tese é aplicar a Química Teórica e Computacional, a fim de proporcionar uma melhor compreensão das propriedades físicas, químicas e estruturais das *perovskitas* $BaZrO_3$ (BZ) e $SrZrO_3$ (SZ).

As simulações computacionais foram desenvolvidas com o programa CRYSTAL03, aplicando-se a teoria do funcional de densidade (DFT) com os funcionais híbridos B3LYP e B3PW para investigar as propriedades eletrônicas e estruturais do *bulk* e das superfícies: (001) com as possíveis terminações ZrO_2 e AO (onde A = Ba ou Sr) e (110) com as possíveis terminações, ZrO, A e O. Também foram feitos cálculos para entender o conceito de ordem-desordem local, responsável por propriedades como a fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente.

Palavras-chave: $BaZrO_3$, $SrZrO_3$, superfícies, DFT, B3LYP, B3PW, CRYSTAL.

BUZOLIN, P. G. C. **Modeling and Computational Simulation of Crystal and Surfaces of $BaZrO_3$ e $SrZrO_3$: Electronic and Estructural Properties.** 2010. 137f. Thesis (Program of PhD Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2010.

ABSTRACT

The increasing technological advances in the computer to the improvement on different fields of research, such as Computational and Theoretical Chemistry able to improve and provide new properties in materials with high technology applications such as catalysts, solar cells, computer memory, among others . In particular, materials that have such applications are the *perovskitas* of general formula ABO3. The objective of this thesis is to apply the Theoretical and Computational Chemistry, to provide a better understanding of the physical, chemical and structural properties of *perovskites* $BaZrO_3$ (BZ) and $SrZrO_3$ (SZ).

Computational simulations were conducted with the program CRYSTAL03, applying the theory of density functional (DFT) with hybrid functional B3LYP and B3PW to investigate the structural and electronic properties of bulk and surfaces: (001) with the possible terminations ZrO_2 and AO (where A = Ba or Sr) and (110) with the possible terminations, ZrO, A and O. Calculations were also made to understand the concept of local order-disorder, responsible for properties such as photoluminescence (PL) at room temperature.

Keywords: $BaZrO_3$, $SrZrO_3$, surfaces, DFT, B3LYP, B3PW, CRYSTAL.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Grupos cristalinos gerados pelas operações de simetria, redes de *Bravais*.....34

Figura 2: Pontos $\Gamma(0,0,0)$, $X(1,0,0)$, $M(1,1,0)$ e $R(0,0,1)$ da zona de *Brillouin*.....36

Figura 3: Estrutura de Bandas.....37

Figura 4: Esquema de bandas de energia para (a) condutor, (b) isolante e (c) semicondutor.....39

Figura 5: Dois tipos de semicondutores: (a) intrínseco e (b) impureza.....41

Figura 6: Vetores elementares.....42

Figura 7: Estrutura *perovskita:* (a) átomo B coordenado a 6 oxigênios originando o *cluster* [BO_6] (octaedro) e (b) átomo A coordenado a 12 oxigênios originando o *cluster* [AO_{12}].....48

Figura 8: Estrutura da *perovskita* cúbica do $AZrO_3$ (A = Ba ou Sr).....50

Figura 9: Modelo de 7 camadas para a superfície (001) do $AZrO_3$: (a) terminação ZrO_2 e (b) terminação AO (A = Ba ou Sr).....56

Figura 10: Superfície (110) com terminações: (a) AZrO (polar); (b) ZrO (vacância do A – apolar); (c) A (vacância do ZrO - apolar) e (d) O (vacância do O - apolar).....59

Figura 11: Descrição dos pontos Γ = (0; 0; 0); X = (0; ½; 0); M = (½; ½; 0) e R = (½;½;½) do espaço recíproco.....67

Figura 12: Estruturas de bandas (*gap* indireto nos pontos *R-Γ*) do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de funções de base (2).....67

Figura 13: Densidade de Estados (DOS) do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de funções de base (2).....68

Figura 14: Estruturas de bandas (*gap* indireto nos pontos *R-Γ*) do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de funções de base (1).....70

Figura 15: Densidade de Estados (DOS) do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de funções de base (1).....71

Figura 16: Deslocamentos na direção z para a superfície (001) do BZ com terminação em BaO: (a) não otimizada; (b) otimizada.....76

Figura 17: Deslocamentos na direção z para a superfície (001) do BZ com terminação em ZrO_2: (a) não otimizada; (b) otimizada.....76

Figura 18: Deslocamentos na direção z para a superfície (001) do SZ com terminação em SrO: (a) não otimizada; (b) otimizada.....78

Figura 19: Deslocamentos na direção z para a superfície (001) do SZ com terminação em ZrO_2: (a) não otimizada; (b) otimizada.....78

Figura 20: Descrição dos pontos Γ = (0; 0; 0); X = (0; ½; 0) e M = (½; ½; 0) do espaço recíproco.....79

Figura 21: Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *M-Γ*) para a superfície (001) terminada em BaO do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).....80

Figura 22: Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *M-Γ*) para a superfície (001) terminada em ZrO_2 do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).....81

Figura 23: Densidade de Estados (DOS) para a superfície (001) terminada em BaO do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).....82

Figura 24: Densidade de Estados (DOS) para a superfície (001) terminada em ZrO_2 do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).....83

Figura 25: Estrutura de bandas (*gap* direto nos pontos *Γ-Γ*) para a superfície (001) terminada em SrO do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).....84

Figura 26: Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *M-Γ*) para a superfície (001) terminada em ZrO_2 do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).....85

Figura 27: Densidade de Estados (DOS) para a superfície (001) terminada em SrO do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de bases (1).....85

Figura 28: Densidade de Estados (DOS) para a superfície (001) terminada em ZrO_2 do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de bases (1).....86

Figura 29: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) com terminação em Ba: (a) não otimizada; (b) otimizada.....91

Figura 30: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) com terminação em ZrO: (a) não otimizada; (b) otimizada.....91

Figura 31: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) com terminação em O: (a) não otimizada; (b) otimizada.....92

Figura 32: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) com terminação em Sr: (a) não otimizada; (b) otimizada.....94

Figura 33: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) com terminação em ZrO: (a) não otimizada; (b) otimizada.....94

Figura 34: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) com terminação em O: (a) não otimizada; (b) otimizada.....95

Figura 35: Descrição dos pontos Γ = (0; 0; 0); X = (½; 0; 0); X' = (0; ½; 0) e M = (½; ½; 0) do espaço recíproco.....95

Figura 36: Estrutura de bandas (*gap* direto nos pontos *Γ-Γ*) para a superfície (110) terminada em Ba do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).....96

Figura 37: Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *X-Γ*) para a superfície (110) terminada em ZrO do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).....97

Figura 38: Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *X-Γ*) para a superfície (110) terminada em O do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).....97

Figura 39: Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em Ba do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de bases (2).....98

Figura 40: Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em ZrO do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de bases (2).....99

Figura 41: Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em O do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de bases (2).....99

Figura 42: Estrutura de bandas (*gap* direto nos pontos *Γ-Γ*) para a superfície (110) terminada em Sr do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).....101

Figura 43: Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *X-Γ*) para a superfície (110) terminada em ZrO do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).....101

Figura 44: Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *X'-Γ*) para a superfície (110) terminada em O do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).....102

Figura 45: Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em Sr do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de bases (1).....103

Figura 46: Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em ZrO do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de bases (1).....103

Figura 47: Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em O do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de bases (1).....104

Figura 48: Supercélula para o modelo *BZ-o* com o *cluster* [ZrO_6] na forma de pirâmide de base quadrada em destaque.....110

Figura 49: Supercélula para o modelo *BZ-*α com o *cluster* [ZrO_6] na forma de octaedro distorcido em destaque.....110

Figura 50: Supercélula para o modelo *BZ-d* com os *clusters* [ZrO_6] na forma de octaedro perfeito e [ZrO_5] na forma de uma pirâmide de base quadrada.....111

Figura 51: Supercélula para o modelo *BZ-*α *d* com o *cluster* [ZrO_6] na forma de octaedro distorcido e [ZrO_5] na forma de uma pirâmide de base quadrada.....111

Figura 52: Estrutura de Bandas para os Modelos: a) *BZ-o* ; b) *BZ-*α*;* c) *BZ-d* e d) *BZ-*α *d.*.....114

Figura 53: DOS para os Modelos: a) *BZ-o* ; b) *BZ-*α*;* c) *BZ-d* e d) *BZ-*α *d.*.....115

Figura 54: Difratogramas de raios X do BZ (a) BZ10, (b) BZ20, (c) BZ40, (d) BZ80 e (e) BZ160 min.....118

Figura 55: Imagens: (a) Pseudo-esfera; b) e c) Poliedro Poroso; d) Poliedro Denso e e) Poliedro bem definido.....119

Figura 56: Ilustração dos clusters [ZrO_5], [ZrO_6] e [BaO_{12}].....121

Figura 57: Mapa de Densidade Eletrônica para os Modelos: a) *BZ-o* ; b) *BZ-*α*;* c) *BZ-d* e d) *BZ-*α *d.*.....122

Figura 58: Espectros de emissão fotoluminescente do BZ cristalino em diferentes tempos sob a excitação coerente de 415 nm à temperatura ambiente.....123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores da Energia de Corte (EC) eV/(célula unitária), para a superfície (001) do BZ considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base para 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas.....57

Tabela 2: Valores da Energia de Corte (EC) eV/(célula unitária), para a superfície do SZ considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base para os modelos de 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas.....58

Tabela 3: Valores da Energia de Corte (EC) eV/(célula unitária), para a superfície (110) do BZ considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base para os modelos de 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas.....60

Tabela 4: Valores da Energia de Corte (EC) eV/(célula unitária), para a superfície (110) do SZ considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base para 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas.....61

Tabela 5: Valores dos parâmetros de rede *a* (Å) e valores dos *gaps* (eV) para o BZ, considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base e resultados teóricos e experimentais.....64

Tabela 6: *Gap* direto e indireto (eV) para o BZ utilizando o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base (2).....66

Tabela 7: Valores dos parâmetros de rede ***a*** (Å) e valores dos *gaps* (eV) para o SZ, considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base e valores experimentais.....69

Tabela 8: *Gap* direto e indireto (eV) para o SZ utilizando o funcional B3PW juntamente com o conjunto de funções de base (1).....70

Tabela 9: Energia de corte (EC) (eV/célula unitária), Energia de relaxação (E_{REL}) (eV/célula unitária) e energia de superfície (E_S) (eV/célula unitária) para ambas terminações da superfície (001) do BZ.....73

Tabela 10: Energia de corte (EC) (eV/célula unitária), Energia de relaxação (E_{REL}) (eV/célula unitária) e energia de superfície (E_S) (eV/célula unitária) para ambas terminações da superfície (001) do SZ.....74

Tabela 11: Parâmetros Estruturais (Å) em relação às posições iniciais na direção z e cargas de *Mulliken* (Q) $|e|$ para a célula unitária e superfície (001) do BZ com as terminações em BaO e ZrO_2.....75

Tabela 12: Parâmetros Estruturas (Å) em relação às posições iniciais na direção z e cargas de *Mulliken* (Q) $|e|$ para a célula unitária e superfície (001) do SZ terminadas em SrO e ZrO_2.....77

Tabela 13: *Gap* direto e indireto (eV) para a superfície (001) do BZ utilizando o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base (2).....80

Tabela 14: *Gap* direto e indireto (eV) para a superfície (001) do SZ utilizando o funcional B3PW juntamente com o conjunto de funções de base (1).....84

Tabela 15: Energia de corte (EC) (eV/célula unitária), Energia de relaxação (E_{REL}) (eV/célula unitária) e energia de superfície (E_S) (eV/célula unitária) para as terminações da superfície (110) do BZ.....87

Tabela 16: Energia de corte (EC) (eV/célula unitária), Energia de relaxação (E_{REL}) (eV/célula unitária) e energia de superfície (E_S) (eV/célula unitária) para as terminações da superfície (110) do SZ.....88

Tabela 17: Energias de Superfície (eV/célula unitária) para as estruturas do BZ.....88

Tabela 18: Energias de Superfície (eV/célula unitária) para as estruturas do SZ.....89

Tabela 19: Parâmetros Estruturais (Å) em relação às posições iniciais na direção z e cargas de *Mulliken* (Q) $|e|$ para a superfície (110) do BZ com as terminações em Ba, ZrO e O.....90

Tabela 20: Parâmetros Estruturais (Å) em relação às posições iniciais na direção z e cargas de *Mulliken* (Q) $|e|$ para a superfície (110) do SZ com as terminações Sr, ZrO e O.....93

Tabela 21: *Gap* direto e indireto (eV) para a superfície (110) do BZ utilizando o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base (2).....96

Tabela 22: *Gaps* para o *bulk* e superfícies BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).....98

Tabela 23: *Gap* direto e indireto (eV) para a superfície (110) do SZ utilizando o funcional B3PW juntamente com o conjunto de funções de base (1).....100

Tabela 24: *Gaps* para o *bulk* e superfícies do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).....102

Tabela 25: Descrição dos *gaps* (eV) teóricos obtidos para os modelos: *BZ-o*; *BZ-*α *; BZ-d* e *BZ-*α *d* e dos *gaps* experimentais.....117

Tabela 26: Cargas de *Mulliken* |e| para os respectivos modelos.....120

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....15

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA... 19

2.1 Química Teórica e Computacional.....20

2.1.1 A Equação de SCHRÖDINGER.....21

2.1.2 Métodos Quânticos.....25

2.2 Estruturas Cristalinas.....33

2.3 Teoria de Bandas.....36

2.4 Condutor, Isolante e Semicondutor.....38

2.5 Métodos Periódicos.....41

2.6 Ferramentas Computacionais.....44

3 *PEROVSKITAS*.....46

4 MÉTODO TEÓRICO E MODELO COMPUTACIONAL.....52

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....62

5.1 *Bulk* do Zirconato de Bário – $BaZrO_3$ e do Zirconato de Estrôncio – $SrZrO_3$.....63

5.2 Superfícies do Zirconato de Bário – $BaZrO_3$ e do Zirconato de Estrôncio – $SrZrO_3$.....72

5.2.1 Superfície (001).....72

5.2.2 Superfície (110).....86

6 PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DO $BaZrO_3$……105

6.1 Introdução……..……..106

6.2 Modelo e Método…….……...109

6.3 Procedimentos Experimentais……..111

6.4 Resultados e Discussão……113

7 CONCLUSÕES……...124

8 PERSPECTIVAS FUTURAS……127

REFERÊNCIAS……...129

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

No decorrer dos últimos 25 anos muitas das áreas da Ciência e Tecnologia sofreram um significativo desenvolvimento devido ao crescente aprimoramento da informática, incluindo as novas gerações de microcomputadores, supercomputadores, *clusters*, grids computacionais e sofisticados programas de cálculo e visualização.

O potencial oferecido pela atual tecnologia permitiu o aprimoramento de uma grande variedade de técnicas numéricas, que exigem um grande esforço computacional. Esses aprimoramentos possibilitaram o desenvolvimento de muitas áreas de aplicação, entre elas a Química Teórica e Computacional que associada ao advento da nanotecnologia torna-se um dos domínios interdisciplinares mais promissores do século XXI.

A nanotecnologia resulta de estudos avançados nas áreas de Física, Química, Biologia, Computação e Engenharia de Materiais. A troca de experiências e conhecimentos no campo da chamada nanociência permite a construção de instrumentos e técnicas capazes de manipular átomos e moléculas de diversos materiais, acrescentando-lhes novas propriedades e abrindo caminho para as mais diversas aplicações.

O momento fundamental desse novo campo de conhecimentos, em que a realidade de hoje começou a ser vislumbrada, é creditado ao físico norte-americano Richard Feynman, por sua palestra intitulada “Há muito espaço lá embaixo”, proferida em 1959. Na ocasião, ele profetizou aos cientistas do Instituto de Tecnologia da Califórnia que, num futuro não muito distante, os cientistas poderiam promover alterações nos materiais a nível atômico, mas só em 1961 a

nanotecnologia saiu do plano abstrato, com a criação do microscópio de tunelamento eletrônico pela IBM de Zurique, na Suíça. A invenção valeu o Prêmio Nobel para Henrich Rohrer e Gerd Binnig e, por ela, os cientistas finalmente puderam ter uma visão topográfica do átomo. O microscópio de Rohrer e Binnig funciona fazendo uma varredura ou levantamento topográfico do átomo analisado, por meio de uma espécie de sonda. Tudo de acordo com as leis da mecânica quântica.

Através da associação da Química Teórica com a Simulação Computacional, pretendemos, neste trabalho, fornecer subsídios para o estudo e compreensão das propriedades de diversos materiais, em particular as *perovskitas,* utilizando cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional de densidade (DFT) aplicada a modelos periódicos para investigar as propriedades eletrônicas e estruturais do cristal e superfícies das *perovskitas* $BaZrO_3$ (BZ) e $SrZrO_3$ (SZ).

As *perovskitas*, de fórmula geral ABO_3, sendo A^{2+} e B^{4+}, possuem várias aplicações, tais como catalisadores, capacitores, células solares, sensores de gases, memórias de computador, filmes finos, isolantes térmicos, pilhas de combustíveis, dispositivos com base em suas propriedades ferroelétricas entre outros (Scott e Dearaujo, 1989; Zhong, Vanderbilt *et al.*, 1994; Pizani, Leite *et al.*, 2000; Bando, Aiura *et al.*, 2001; Azad, Subramaniam *et al.*, 2002; Chen, Chen *et al.*, 2002; Ross, Angel *et al.*, 2002; Eglitis, 2003; Evarestov, Smirnov *et al.*, 2003; Pontes, Pinheiro, Longo, Leite, De Lazaro, Varela *et al.*, 2003; Eglitis, Piskunov *et al.*, 2004; Athawale, Chandwadkar *et al.*, 2005; Wang, Arai *et al.*, 2005; Ahrens e Maier, 2006; Carrasco, Illas *et al.*, 2006; Araújo, 2007; De Lazaro, De Lucena *et al.*, 2007).

A elaboração de modelos computacionais de cristais e superfícies que sejam capazes de simular, predizer e confirmar propriedades previamente observadas abre as portas para o estudo e desenvolvimento de novos materiais, como por exemplo, o estudo de interfaces de perovskitas e a simulação de crescimento de cristais, que é possível quando dominamos a técnica de modelos de superfícies.

Os resultados obtidos com a simulação foram comparados com resultados experimentais e teóricos existentes na literatura.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo pretendemos abranger de uma forma sucinta, os pré-requisitos necessários para compreender as ferramentas teóricas utilizadas neste trabalho.

2.1 Química Teórica e Computacional

Não existe uma única área da Química que não utilize o computador, ou como instrumento básico (no caso das áreas da Química Teórica e da Simulação Molecular), ou como instrumento auxiliar e de controle (no caso das áreas tipicamente experimentais).

Atualmente, os grupos de pesquisa de caráter teórico, com base nos princípios da Mecânica Quântica, Clássica e Estatística produzem uma elevada quantidade de dados a partir de modelos cada vez mais sofisticados.

A modelagem em Estado Sólido permite fazer um estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos materiais, além de complementar, auxiliar e dar subsídios para uma melhor interpretação dos resultados experimentais (Catlow, Gale *et al.*, 1993).

O sucesso da modelagem computacional do estado sólido depende da escolha do nível da teoria a ser aplicada, do modelo empregado para representar o sistema em estudo além da escolha correta de um conjunto funções de base.

No estudo teórico existem dois enfoques utilizados: os métodos semi-clássicos, como a mecânica molecular, e os métodos quânticos que se baseiam na resolução da equação de Schrödinger (Baker e Zerner, 1990).

2.1.1 A Equação de SCHRÖDINGER

Em 1926 Schrödinger introduziu a seguinte equação:

$$H\Psi\left(\vec{r},t\right)=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}\left(\vec{r},t\right) \qquad (1)$$

sendo que $\hbar$ é a constante de Planck, *h*, dividida por 2π; Ψ é a função de onda do sistema, dependente do tempo (*t*), e das posições das partículas que compõem o sistema $(\vec{r})$; H é o *hamiltoniano* do sistema dado pela soma dos operadores das energias cinética (T) e potencial (V).

$$H=T+V \qquad (2)$$

Assim, em um sistema composto por *N* partículas têm-se:

$$H=\sum T_i+V(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N,t) \qquad (3)$$

onde *V* é escrito como na mecânica clássica; T_i é escrito como

$$T_i = -\frac{\hbar}{2m_i}\nabla_i^2 \qquad (4)$$

sendo m_i a massa da partícula *i.*

Fazendo as devidas substituições, a Equação de Schrödinger (ES) para um sistema de *N* partículas pode ser escrita como uma equação diferencial parcial (EDP). Para simplificar a resolução da ES frequentemente procura-se, se possível, decompor esta equação em um conjunto de equações diferenciais ordinárias em relação à posição e em relação ao tempo. Esta técnica de separação de variáveis procura soluções para a ES que possam ser expressas como um produto:

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\,\varphi(t) \qquad (5)$$

sendo que o primeiro termo da direita é uma função de posição e o segundo é uma função de tempo.

A técnica de separação de variáveis pode ser usada somente se a função de energia potencial, que descreve as interações entre as partículas do sistema, não depender explicitamente do tempo (t), de maneira que possa ser expressa como $V(\vec{r})$. Deste modo, obtém-se:

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad (6)$$

e

$$\varphi(t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \tag{7}$$

onde E é a energia do sistema.

A Equação 6 é chamada de Equação de Schrödinger Independente do Tempo (ESIT) e também pode ser expressa para um sistema de *N* partículas.

Em equações de Física Atômica e Molecular, visando a simplificar as expressões, normalmente é relevante a introdução de outro sistema de unidades. O sistema de unidades atômicas (Szabo, 1996) mostra-se bastante útil nestes casos, pois se evita a necessidade de expressar diversas constantes físicas, simplificando as equações a serem tratadas.

Ao se deparar com um sistema atômico é conveniente decompor tal sistema em partes. Uma primeira parte referente aos núcleos e outra referente aos elétrons. Assim, considerando a energia cinética de núcleos e elétrons e a interação eletrônica entre cada par de constituintes, teremos um *hamiltoniano* (em unidades atômicas) dado por:

$$H = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_A\right|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{\left|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right|} \tag{8}$$

sendo que N é o número de elétrons; M é o número de núcleos, M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron; Z_A é o número atômico do núcleo A, ∇_i^2 é o operador Laplaciano que atua sobre as coordenadas do elétron i e ∇_A^2 é o operador Laplaciano que atua sobre as coordenadas do núcleo A.

O primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons; o segundo, a energia cinética dos núcleos; o terceiro, a atração *coulombiana* entre os elétrons e o núcleo; o quarto, a repulsão *coulombiana* entre os elétrons e o quinto, a repulsão *coulombiana* entre os núcleos.

Considerando o fato de os núcleos serem muito mais pesados que os elétrons é razoável supor que eles tenderão a se mover muito mais lentamente, ou seja, no tempo necessário para a reacomodação do elétrons, a mudança na configuração dos núcleos pode ser considerada desprezível (Bunge, 1977).

Temos então que é uma boa aproximação considerar os elétrons de uma molécula como se movendo em meio a um campo de núcleos fixos. Deste modo, o segundo termo da Equação 8, referente à energia cinética dos núcleos, se anularia e o quinto termo, referente à repulsão eletrostática entre os núcleos, seria considerado como uma constante, o que levaria ao chamado *hamiltoniano* eletrônico, o qual depende apenas parametricamente da posição dos núcleos:

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{\left| \vec{r}_i - \vec{R}_A \right|} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \qquad (9)$$

e, do mesmo modo, a uma ESIT eletrônica:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \qquad (10)$$

Esta aproximação, onde os movimentos eletrônico e nuclear são dissociados é conhecida como a Aproximação de *Born-Oppenheimer*, sendo quase

sempre utilizada no tratamento de sistemas de muitos átomos. A função de onda do sistema passa a ser aproximada por:

$$\psi(R_A, r_i) = \psi_{el}(r_i, R_A)\psi_{nucl}(R_A) \qquad (11)$$

sendo que ψ_{nucl} depende apenas das coordenadas dos núcleos e ψ_{el} depende explicitamente das coordenadas dos elétrons do sistema e parametricamente da coordenadas dos núcleos. O erro introduzido pela Aproximação de *Born-Oppenheimer* geralmente é pequeno frente às demais aproximações necessárias para a resolução de ESIT (Bunge, 1977).

2.1.2 Métodos Quânticos

Métodos teóricos foram desenvolvidos com o intuito de obter uma solução aproximada para a equação de Schrödinger. Estas metodologias estão separadas em duas classes distintas: variacional e perturbacional. Os métodos variacionais mais utilizados para o estudo da estrutura eletrônica são:

1) Semi-empírico: uso de informações experimentais para substituir as integrais monoeletrônicas e bieletrônicas (Dewar e Thiel, 1977; Dewar, Zoebisch *et al.*, 1985; Stewart, 1989; Thiel e Voityuk, 1992; , 1996);

2) *Ab initio*: cálculos de todas as integrais sem introduzir parâmetros experimentais.

Ambos estão baseados na teoria dos orbitais moleculares, porém possuem algumas características distintas:

1) Custo computacional menor em favor dos métodos semi-empíricos, podendo obter resultados mais rapidamente de modelos de médio e grande porte;

2) Os métodos *ab initio* podem em princípio ser aplicados a qualquer elemento químico, o que não ocorre para os métodos semi-empíricos, pois embora existam parametrizações para a maioria dos elementos químicos, ainda existem elementos que não são parametrizados;

3) Os métodos *ab initio* oferecem a vantagem da flexibilidade que o usuário possui em poder melhorar o nível do cálculo obtendo melhores resultados.

Resolver a equação de Schrödinger, mesmo de forma aproximada, não é uma tarefa trivial. Historicamente, Douglas Hartree e, mais tarde, Vladimir Fock, propuseram uma metodologia conhecida como Hartree-Fock (HF) (Darden, Bartolotti *et al.*, 1996; Cai, Yin *et al.*, 2004). No método Hartree-Fock, procura-se transformar um problema de N partículas que interagem entre si em N problemas de uma partícula interagindo com o campo produzido pelas outras N-1 restantes. Como se pode perceber, tal aproximação acaba por eliminar a correlação entre elétrons. No entanto, apresenta resultados satisfatórios, pois se utiliza de um recurso auto-consistente de cálculo. Hartree propôs que o elétron se mova sob a ação de um campo central resultante da atração do núcleo e da repulsão média dos outros elétrons, e Fock a aprimorou colocando a função de spin, sendo que para cada estado do sistema existe uma única função de onda Hartree-Fock cujos orbitais ϕ_i satisfazem a equação:

$$H\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \tag{12}$$

Em 1951, Roothaan demonstrou que os orbitais ϕ_i podem ser descritos como uma combinação linear de um conjunto completo de orbitais atômicos, isto é, qualquer função ϕ_i pode ser escrita como combinação linear destas funções que são denominadas funções de base. Um conjunto de funções de base é a descrição matemática dos orbitais atômicos dentro de um sistema e que é aplicado nos cálculos teóricos.

Um orbital pode ser definido como:

$$\phi_i = \sum c_{ui} \chi_u \tag{13}$$

em que as constantes c_{ui} são os coeficientes da expressão do orbital molecular. As funções de base χ_u formam um conjunto ortonormal, que é um conjunto de vetores ortogonais e de comprimento igual a um. Qualquer conjunto de funções apropriadamente definidas pode ser usado como um conjunto de funções de base, sendo que as mais utilizadas são as que estão associadas a cada núcleo.

São muitas as funções de base e a escolha desta depende do tamanho da molécula, da precisão requerida e das facilidades computacionais.

Por outro lado, as funções de onda HF não consideram as correlações eletrônicas nos movimentos dos elétrons. Como consequência, as energias obtidas por esta teoria apresentam um erro na própria aproximação o que faz com que a energia HF esteja sempre acima da exata: $E_{HF} > E_{exata}$. A diferença entre a energia HF e a energia exata é conhecida como energia de correlação.

$$E_{exata} = E_{HF} + E_{correlação} \tag{14}$$

A energia de correlação pode ser incorporada através de diferentes abordagens, Moller e Plesset (Moller e Plesset, 1934) propõem que a energia de correlação pode ser calculada via métodos perturbacionais:

$$H = H_0 + \lambda V \tag{15}$$

tal que H_0 é resolvido e $\lambda V << H_0$ é a perturbação aplicada a H_0.

O método teórico aplicado neste trabalho tem como base a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), desenvolvida por W. Kohn, P. Hohemberg e L. Sham (Kohn e Sham, 1965; Hohenberger, Tomandl *et al.*, 1991).

A função de onda eletrônica de uma molécula de n-elétrons depende de 3n coordenadas espaciais e n coordenadas de spin. Já que o operador hamiltoniano contém somente termos espaciais de um dos elétrons, a energia molecular pode ser descrita em termos de integrais que dependem de seis coordenadas espaciais. Neste sentido, a função de onda de uma molécula polieletrônica contém mais informações que o necessário faltando-lhe um significado físico direto. Isso levou a busca de funções que envolvem menos variáveis para a função de onda e que podem ser usadas para calcular a energia e outras propriedades.

A DFT demonstra que a densidade eletrônica pode ser usada como uma variável fundamental em sistemas moleculares bem como em fase condensada. Na metodologia DFT, a minimização da energia total utilizando as funções densidade eletrônica em função da posição espacial $\rho = \rho(\vec{r})$ é equivalente ao cálculo das funções de onda do estado fundamental do sistema, inclusive para um sistema de muitas partículas.

Na DFT, a energia total é função de ρ e das coordenadas *R* dos núcleos atômicos: $E = E[\rho, R]$. A energia total pode ser decomposta de forma exata em:

$$E = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (16)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética, $U[\rho]$ é a energia de Coulomb, e $E_{xc}[\rho]$ é o termo que inclui os fatores de troca e correlação eletrônica. A essência da teoria é a minimização de *E* em relação às (funções) densidades eletrônicas ρ.

A metodologia DFT pode ser aplicada a um conjunto muito diversificado de sistemas atômicos, moleculares, líquidos e sólidos (De Lazaro, De Lucena *et al.*, 2007; Pavao, Santos *et al.*, 2009) e é um dos métodos teóricos mais utilizados atualmente.

Sob certas condições, a densidade eletrônica total pode ser decomposta em densidades monoeletrônicas, originadas das funções de onda monoeletrônicas:

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (17)$$

Assumindo que a energia total assume um ponto mínimo local com relação à densidade eletrônica total do sistema pode-se chegar às equações de Kohn-Shan:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + \mu_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (18)$$

onde $-\frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador energia cinética monoeletrônica, $V_c(\vec{r})$ é o operador Coulombiano que inclui todas as interações eletrostáticas e $\mu_{xc}(\vec{r})$ é o termo de troca e correlação. Na prática, cálculos Kohn-Sham são auto-consistentes e resolvidos iterativamente de forma similar às equações de HF. É interessante citar que em aplicações práticas é usual dividir a energia de troca-correlação em dois termos: $E_{xc} = E_x + E_c$, onde E_x é o funcional de troca e E_c é o funcional de correlação.

Os termos de troca-correlação podem ser de natureza local ou não-local. O primeiro funcional de troca e correlação que surgiu foi o LDA (Aproximação da Densidade Local) (Vosko, Wilk *et al.*, 1980). Apesar de sua simplicidade, o LDA produz bons resultados para sólidos metálicos com elétrons delocalizados. No entanto revelou deficiências na descrição de sistemas com elétrons localizados (moléculas ou sólidos isolantes), o que levou a subestimar as distâncias de ligação e a superestimar as energias de ligação (Jones e Gunnarsson, 1985). Estas deficiências têm sido associadas a dois aspectos cruciais do LDA: em primeiro lugar: a expressão da energia não leva em conta a redistribuição eletrônica e, portanto, exclui a química da expressão do funcional e, em segundo lugar: o erro de cancelamento na parte auto-consistente (Hartree) no funcional de troca LDA, que é particularmente importante para sistemas com elétrons bem localizados.

A próxima geração de funcionais teve como objetivo corrigir as falhas do primeiro, incluindo o gradiente generalizado (GGA), em termos da formulação de funcionais cujos nomes são dados de acordo com as iniciais de seus autores: BLYP (Becke, 1988; Lee, Yang *et al.*, 1988), HCTH (Hamprecht, Cohen *et al.*, 1998), PW (Perdew, 1986; Perdew e Wang, 1992); PBE (Perdew, Burke *et al.*, 1996). A dependência do funcional no gradiente de densidade eletrônica é realizada através

de funções analíticas, cujos parâmetros são ajustados por meio de informações experimentais (Becke, 1988; Lee, Yang *et al.*, 1988; Hamprecht, Cohen *et al.*, 1998) ou determinados por alguma regra (Perdew, 1986; Perdew e Wang, 1992; Perdew, Burke *et al.*, 1996). O aumento da flexibilidade do GGA, em comparação com o funcional LDA, tem ajudado a melhorar seu desempenho, mas não resolve o problema da auto-consistência.

Argumentos semelhantes também são aplicados para a última geração de funcionais, definido como meta-GGA (Van Voorhis e Scuseria, 1998; Perdew, Kurth *et al.*, 1999), que além dos termos de gradiente também incluem uma dependência explícita sobre a densidade de energia cinética e/ou na segunda derivada da densidade eletrônica.

Várias indicações foram seguidas para atingir este objetivo, sendo as mais comuns referidas como SIC, ou a correção de auto-interação LDA (Perdew, 1981; Van Voorhis e Scuseria, 1998), e mais recentemente o funcional de troca exata (EXX) (Krieger, Li *et al.*, 1992), os quais incluem uma dependência do funcional de troca nos orbitais moleculares ocupados ou nos orbitais cristalinos.

Posteriormente surgiram funcionais que melhoram os valores de energia, ao relacionar uma parte HF e outra DFT, chamados funcionais híbridos. Entre estes funcionais híbridos pode-se ressaltar o funcional de três parâmetros de Becke (B3LYP) (Lee, Yang *et al.*, 1988; Becke, 1993), onde dois parâmetros servem para misturar termos de troca de HF e de LDA e termos de troca de Becke e o terceiro parâmetro mistura termos de correlação de Lee-Yang-Parr com aqueles desenvolvidos por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) (Vosko, Wilk *et al.*, 1980). Outro funcional híbrido que podemos destacar é o B3PW, onde no lugar dos termos de

correlação de Lee-Yang-Parr temos os termos de correlação de Perdew-Wang (Perdew e Wang, 1992).

Verificamos, em alguns dos últimos trabalhos publicados em nosso grupo de pesquisa, que os funcionais híbridos, tal como o B3LYP têm apresentado bons resultados com relação à predição do *gap*, e também com relação às propriedades estruturais de óxidos metálicos.

Em particular, Longo e colaboradores (Longo, Orhan *et al.*, 2004) utilizaram a DFT para estudar a estrutura eletrônica do $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ amorfo e discutiram as propriedades eletrônicas e a relevância dos resultados teóricos e experimentais no comportamento fotoluminescente do material.

Grinberg e co-autores (Grinberg, Cooper *et al.*, 2004) fizeram cálculos DFT para o sistema $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ para compreender a relação entre as propriedades de átomos constituintes, estrutura local e transições de fase. Foi examinada a resposta dos átomos individuais do Pb, dos cátions formadores de rede e da estrutura octaédrica do oxigênio quanto à variação do arranjo de Zr/Ti e a composição.

Cálculos do *bulk* e de superfícies para o sistema $PbTiO_3$ também foram alvos de estudos para Lázaro, Longo, Béltran e Sambrano (De Lazaro, Longo *et al.*, 2004), que baseados na DFT aplicada a modelos periódicos puderam caracterizar as propriedades eletrônicas e estruturais do titanato de chumbo. Examinaram também as duas possíveis terminações PbO e TiO_2 da superfície (001) e discutiram os resultados em termos de estrutura de bandas, densidade de estados e distribuição de cargas.

2.2 Estruturas Cristalinas

Um cristal é um sólido em que os átomos estão arranjados em uma disposição periódica. Periodicidade é uma das mais importantes propriedades de um cristal. A partir dela temos a propriedade conhecida como simetria. Essa propriedade pode efetivamente reduzir a complexidade de uma estrutura cristalina por meio de translações, simplificando o estudo do sólido. Tais transformações podem ser classificadas em três tipos:

1) Simetria de Inversão: Na operação de inversão apenas um átomo permanece fixo. Se este ponto for tomado como origem, então qualquer ponto (x, y, z) se transforma em (-x, -y, -z).

2) Simetria de reflexão: As reflexões são feitas em relação a um plano especificado. Se o plano de reflexão for perpendicular ao eixo principal de rotação, a operação é chamada de reflexão horizontal. Se o plano de reflexão contém o eixo principal de rotação, a operação chama-se reflexão vertical

3) Simetria Rotacional: São operações de rotação, em torno de um eixo especificado, por um ângulo denotado como $2\pi/n$. Diz-se que a rotação correspondente a este ângulo tem ordem n e, em geral, é denotada por C_n. As redes cristalinas admitem rotações C_1, C_2, C_3, C_4 e C_6 (Pureur, 2001).

Nos modelos periódicos é necessária a aplicação da simetria translacional para o estudo da ordem a longo alcance. Nesse modelo, a simetria translacional é fundamentada na célula unitária e nas operações de simetria dos 230 grupos espaciais pertencentes às 14 redes de *Bravais* (Ahuja, Fast *et al.*, 1998) (Figura 1)

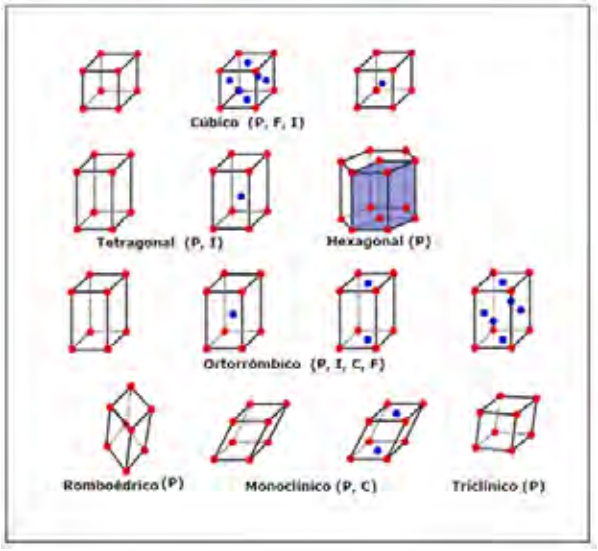


Figura 1: Grupos cristalinos gerados pelas operações de simetria, redes de *Bravais*.

A repetição ordenada dessa célula unitária por um determinado grupo espacial gera o sistema cristalino de interesse. Para uma determinação completa da estrutura cristalina elementar de um sólido é necessária a definição da forma geométrica da rede bem como o estabelecimento das posições dos átomos na célula unitária, estes últimos denominados pontos reticulares. Segundo a disposição espacial dos pontos reticulares, obtêm-se as seguintes variantes dos sistemas de cristalização:

P – célula unitária primitiva, ou simples, em que todos os pontos reticulares estão localizados nos vértices do paralelepípedo que constitui a célula;

F – célula unitária centrada nas faces, apresentando pontos reticulares nas faces além dos localizados nos vértices. Quando apresentam somente pontos reticulares nas bases são designadas pelas letras A, B ou C, segundo as faces que contêm os pontos reticulares;

I – célula unitária centrada no corpo tendo, para além dos pontos que determinam os vértices, um ponto reticular no centro da célula.

C – célula unitária primitiva com eixos iguais e ângulos iguais, ou hexagonais, tendo, para além dos pontos que determinam os vértices, pontos duplamente centrados no corpo.

Um plano cristalino é definido por quaisquer três pontos de uma rede de *Bravais* que não sejam colineares. Uma família de planos cristalinos é constituída por um conjunto de planos paralelos e igualmente espaçados. A notação empregada para identificar rápida e claramente os planos (ou família de planos) cristalinos é a dos Índices de Miller. Para determiná-los, seguem-se as seguintes regras:

(i) Encontra-se a intersecção do plano cristalino em questão com os eixos definidos pelos vetores gerados da rede $\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$ e $\overrightarrow{a_3}$, que podem ser primitivos ou não primitivos.

(ii) Toma-se o recíproco destes números fracionários, reduzindo-os aos 3 menores inteiros que obedeçam a mesma proporcionalidade. O resultado é denotado como (*hkl*).

No sistema hexagonal é comum o acréscimo de um terceiro vetor de rede paralelo ao plano da base, numa posição que forma um ângulo de 120º com $\overrightarrow{a_1}$ e $\overrightarrow{a_2}$. Na notação dos planos, este vetor pode ser associado a um quarto Índice de Miller, o qual não será independente de *h* e *k*. A notação por quatro índices é feita como (*hkk´l*) onde *k´* é o índice correspondente ao vetor $\overrightarrow{a_2}'$. Claramente, o uso deste quarto índice não é necessário, embora facilite a visualização do plano. É muitas vezes útil a notação das direções cristalinas com os Índices de Miller. Usa-se a forma [*hkl*]. Por exemplo, o eixo x está na direção [100]; a diagonal do cubo na direção [111], etc. Nos sistemas cúbicos, a direção [*hkl*] é sempre perpendicular ao

plano cristalino (*hkl*). Noutros sistemas cristalinos, isto pode não ocorrer (Pureur, 2001).

2.3 Teoria de Bandas

Um conceito muito importante e de muita utilidade na análise da estrutura eletrônica de sistemas periódicos é a estrutura de bandas. A escolha da zona de *Brillouin* deve-se ao fato que esta representa a região que contém todos os pontos equivalentes no espaço recíproco com relação ao grupo de simetria utilizado.

Um exemplo de zona de *Brillouin* é mostrado na Figura 2, onde os pontos $\Gamma(0,0,0)$, $X(1,0,0)$, $M(1,1,0)$ e $R(0,0,1)$ são indicados em unidades de $\frac{\pi}{a}$, sendo a o parâmetro de rede, ao longo dos eixos coordenados.

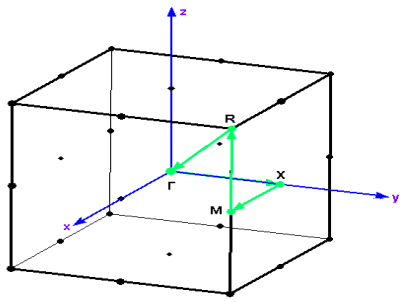


Figura 2: Pontos $\Gamma(0,0,0)$, $X(1,0,0)$, $M(1,1,0)$ e $R(0,0,1)$ da zona de *Brillouin.*

A estrutura eletrônica de bandas, ou simplesmente estrutura de bandas, refere-se à forma da relação entre a energia associada a cada ponto da zona de *Brillouin,* como é mostrado na Figura 3. O estudo teórico dessa estrutura possibilita a identificação dos níveis eletrônicos na região entre os limites superiores da banda de

valência (BV) e os limites inferiores da banda de condução (BC). A diferença entre a energia do topo da BV e a energia do mínimo da BC é definida como banda proibida ou *gap*.

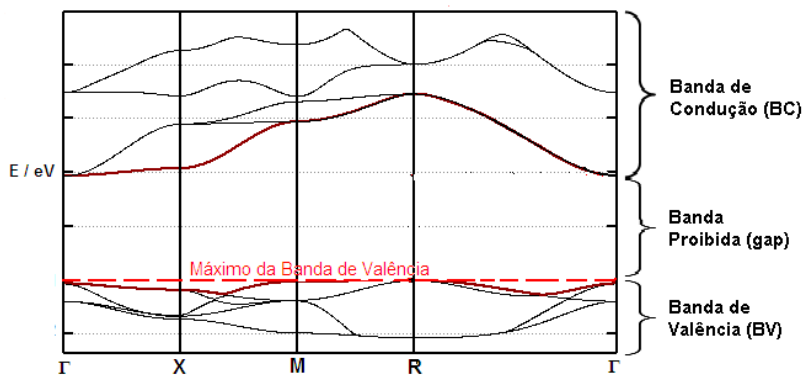


Figura 3: Estrutura de Bandas.

As propriedades ópticas e eletrônicas das substâncias no estado sólido são tratadas baseando-se no modelo de bandas. Segundo esta teoria, a presença de infinitos átomos ou íons nos retículos cristalinos, característicos de um sólido, faz com que os orbitais destas espécies interajam entre si, formando conjunto de níveis de energia que recebem o nome de bandas.

Cada banda possui um determinado número de estados eletrônicos, ou seja, certa capacidade de armazenamento de elétrons. Esse número está determinado basicamente pelo princípio de exclusão de Pauli, que proíbe que dois elétrons quaisquer de um sistema físico possuam simultaneamente o mesmo conjunto de números quânticos. Essa capacidade de elétrons é fortemente influenciada pelo grupo espacial da rede. Assim, poderemos ter bandas cheias, parcialmente cheias ou vazias.

A quantidade de elétrons a ser alocada nas bandas está determinada pela natureza do elemento que compõe o sólido (número atômico) e também pela

geometria do sistema. Uma banda preenchida está com ou sem a aplicação de um campo externo, os elétrons dessa banda não contribuem com a corrente elétrica porque os elétrons têm que ganhar energia e, por conseguinte, mudar de estado quântico, eles precisam “subir” no eixo das energias. No entanto, os estados que seriam acessíveis numa banda cheia já estão ocupados e, portanto qualquer transição dentro da banda está proibida. Somente um ganho considerável de energia poderia promover a transição de um elétron de uma banda cheia para uma banda vazia e aí sim, responder à aplicação de um campo elétrico.

Em contraste, os elétrons que estão em uma banda parcialmente ocupada respondem facilmente à aplicação de campos externos. Estes dispõem de estados quânticos vazios para os quais podem sofrer transições produzidas por um pequeno ganho de energia.

A condutividade eletrônica de um sólido é função da possibilidade de ocorrer transferência de elétrons da BV para a BC, onde esses elétrons poderão movimentar-se livremente. Esta transferência requer energia suficiente para que os elétrons passem pelo *band gap* ou “banda proibida”, que é a diferença de energia entre BV e BC.

2.4 Condutor, isolante e semicondutor

Nos condutores elétricos a banda de valência está completamente preenchida (ou apenas parcialmente) ou existe uma sobreposição das bandas de valência e de condução. Assim, não há uma diferença apreciável entre orbitais moleculares preenchidos e vazios, ou seja, entre as bandas, e uma pequena quantidade de energia é suficiente para perturbar o sistema (Figura 4(a)).

Materiais isolantes são aqueles cuja diferença de energia entre as bandas de valência e condução é apreciável, superior a 5 eV, embora alguns materiais semicondutores também apresentem *gap* superior a este valor. Dessa maneira, os elétrons da banda de valência necessitam de uma energia muito elevada para serem promovidos para a banda de condução (Figura 4(b)).

Semicondutores são sólidos, nos quais a diferença de energia entre a banda de valência (preenchida) e a banda de condução é considerada pequena. Caso sejam resfriados ao zero absoluto, os elétrons ocuparão os níveis energéticos mais baixos possíveis. A banda de condução estará completamente vazia e o material será um isolante perfeito. Entretanto, à temperatura ambiente, alguns elétrons podem ser termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução e nessa condição o material pode conduzir eletricidade (Figura 4(c)).

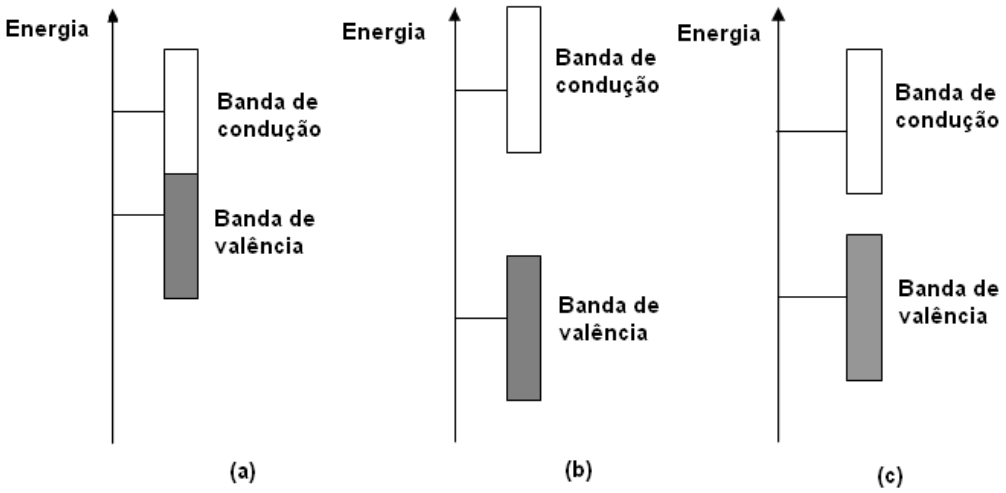


Figura 4: Esquema de bandas de energia para (a) condutor, (b) isolante e (c) semicondutor.

Existem dois tipos de semicondutores, os semicondutores intrínsecos e semicondutores por impureza (Figura 5).

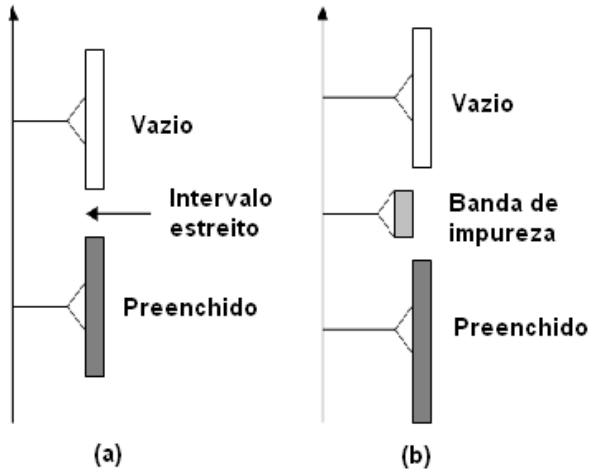


Figura 5: Dois tipos de semicondutores: (a) intrínseco e (b) impureza

Nos semicondutores intrínsecos o intervalo de energia entre as bandas adjacentes é suficientemente pequeno para que a energia térmica promova um pequeno número de elétrons da banda de valência para a banda de condução vazia. Tanto o elétron promovido para a banda de condução como o elétron desemparelhado que permanece na banda de valência pode conduzir eletricidade. A condutividade dos semicondutores aumenta com a temperatura porque, à medida que aumenta a temperatura, também aumenta o número de elétrons promovidos para a banda de condução.

Nos semicondutores por impureza, a banda da impureza situa-se entre as bandas de condução e valência, de modo tal que elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de impureza ou vice versa. O Si e o Ge podem se tornar semicondutores de um modo controlado, mediante a ação de impurezas que atuam como agentes portadores de carga. Inicialmente, Si e Ge devem ser obtidos num estado extremamente puro pelo processo de refinação por zona. Em seguida, átomos com cinco elétrons externos, tais como arsênio, As, são adicionados deliberadamente ao cristal de silício. Esse processo de dopagem do cristal consiste na substituição aleatória de uma fração extremamente pequena de átomos de Si por

átomos de As com cinco elétrons no nível mais externo. Somente quatro dos cinco elétrons do As são necessários para formar as ligações no retículo cristalino. À temperatura ambiente, esses elétrons podem ser excitados para a banda de condução e podem conduzir corrente elétrica. Esse fenômeno é denominado condução extrínseca e aumenta a condutividade a um nível bem superior àquele permitido pela condução intrínseca. Visto que a corrente é conduzida por um excesso de elétrons, trata-se de uma semicondução do *tipo n*.

Num procedimento alternativo, um cristal de Si puro pode ser dopado com alguns átomos contendo apenas três elétrons externos, tais como o índio (In). Cada átomo de índio utiliza seus três elétrons no retículo, mas eles são incapazes de formar as quatro ligações necessárias para completar a estrutura covalente. Uma das ligações está incompleta, e o lugar normalmente ocupado pelo elétron que falta é designado “lacuna positiva”. À temperatura ambiente, um elétron de valência de um átomo de silício adjacente tem energia suficiente para se mover para essa lacuna. Assim se forma uma nova lacuna positiva no átomo de Si, que aparentemente se moveu em direção oposta à do elétron. Por meio de uma série de “saltos”, a lacuna positiva pode migrar através do cristal. Isso equivale a uma migração do elétron em direção oposta, ocorrendo, assim, a condução da corrente elétrica. Como a corrente é conduzida pela migração de lacunas positivas, trata-se de uma semicondução do *tipo p*.

2.5 Métodos Periódicos

O chamado Método Periódico tem sido empregado preferencialmente para descrever as propriedades físicas e químicas de sistemas em estado sólido. Este

método define um cristal como um sistema de infinitos pontos regularmente arranjados em todo o espaço, constituindo a rede de *Bravais*. Desses pontos da rede, sempre se pode separar um conjunto mínimo de tal forma que este represente todo o espaço. A rede de *Bravais* possui simetria de translação, ou seja, um ponto é geometricamente equivalente a outro por uma operação de translação nos pontos dessa rede (Fazzio, 2004). Pode-se obter todo o sólido mediante a aplicação de uma translação dada por:

$$\overrightarrow{T_n} = n_1\overrightarrow{a_1} + n_2\overrightarrow{a_2} + n_3\overrightarrow{a_3} \tag{19}$$

onde $\overrightarrow{a_i}$ são vetores elementares (Figura 6).

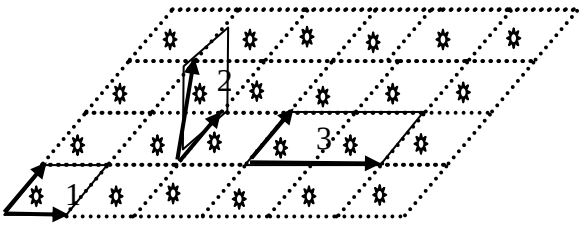


Figura 6: Vetores elementares

As operações de simetria de um cristal são translações, rotações próprias ou impróprias, inversões e reflexões. Devido à condição de contorno periódica imposta pela simetria translacional, o cristal torna-se finito por meio da célula unitária, e o conjunto das operações de simetria constitui um grupo finito. Os estados eletrônicos de um cristal são descritos pela equação de Schrödinger (Equação 1), onde $\hat{H}$ é o *hamiltoniano* do sistema cristalino. Esse *hamiltoniano* comuta com todas as operações de simetria do sistema, ou seja,

$$O\hat{H} = O\hat{H} \tag{20}$$

para qualquer operação de simetria O do cristal. As operações de translação, rotação, inversão e reflexão que levam o cristal de uma a outra configuração geometricamente equivalente constituem o denominado grupo espacial.

As propriedades que dependem explicitamente da periodicidade do cristal são descritas com a utilização de representações que exploram a simetria translacional do sólido como a estrutura de bandas e densidade de estados (DOS). No método periódico um requisito importante é escolher o conjunto de base adequado para o modelo.

Em particular, a periodicidade do sólido propicia que os orbitais cristalinos sejam descritos pela combinação linear de funções de base, as quais são moldadas à simetria translacional do sistema na forma de funções de BLOCH moduladas através da rede infinita do sólido (Murphy, Philipp *et al.*, 2000; R., Saunders *et al.*, 2003).

O teorema de BLOCH é interpretado como sendo uma condição de contorno das soluções da equação de Schrödinger para um sistema periódico (Fazzio, 2004).

Representações periódicas têm sido extensivamente empregadas em importantes estudos teóricos por possibilitar uma análise sistemática das propriedades do estado sólido.

2.6 Ferramentas Computacionais

As principais ferramentas computacionais utilizadas na realização desse trabalho foram: o programa CRYSTAL03 (R., Saunders *et al.*, 2003), utilizado para a análise da estrutura eletrônica das *perovskitas* e o programa de visualização gráfica XcrySDen (Kokalj, 1999) que também permite uma análise da estrutura eletrônica do sistema.

O CRYSTAL é um dos programas mais conhecidos no estudo de matérias no estado sólido (cristalinos). A primeira versão foi liberada em 1988 e, depois desta, data cinco versões foram lançadas, sendo elas: CRYSTAL92, CRYSTAL95, CRYSTAL98, CRYSTAL03, CRYSTAL06 e a mais recente, lançada em setembro de 2009 o CRYSTAL09. O CRYSTAL é um programa que trabalha com cálculos *ab initio* em sistemas periódicos e funciona em ambiente Linux. Pode ser aplicado a moléculas, *clusters*, polímeros, superfícies e cristais. Permite o cálculo de propriedades de interesse baseado na aproximação LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), onde cada orbital se expressa como uma combinação linear de funções de *Bloch*. Permite também calcular as energias do sólido (*bulk*) e também de superfícies (*slab*). Permite analisar a estrutura de bandas, densidade de estados, e densidade eletrônica. A sua estrutura é similar a dos programas moleculares, mas é diferenciado no sentido de que considera a periodicidade dos sistemas cristalinos.

O XCrySDen (Kokalj, 1999) é um programa de visualização gráfica de estruturas moleculares e cristalinas. O nome do programa *X-Window Crystalline Structures and Densities* corresponde a: Estrutura Cristalina e Densidades e X porque ele é executado no ambiente *X-Window*. Ele visa a exibição de estruturas, superfícies, isosuperfícies, mapas de densidade e contornos. Também possui

ferramentas para a análise das propriedades no espaço recíproco, tal como a seleção interativa dos pontos K na zona de *Brillouin*, para confecção e análise de gráficos da estrutura de bandas e densidade de estados e também permite a visualização da superfície de Fermi.

Capítulo 3

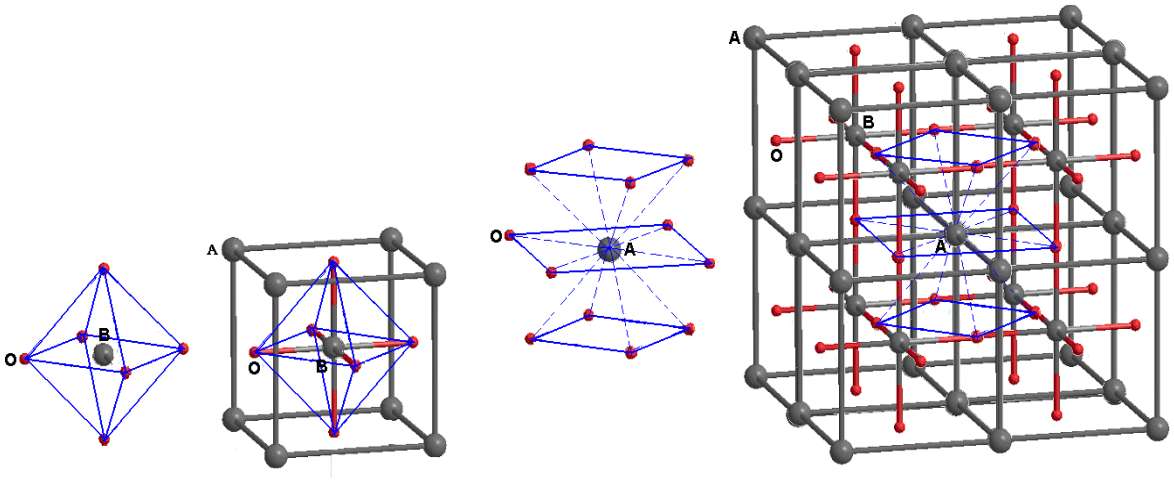
PEROVSKITAS

3. *PEROVSKITAS*

Os óxidos complexos do tipo *perovskitas* possuem fórmula geral ABO_3. Esta denominação decorre da condição da soma das cargas dos cátions A e B ser igual à soma das cargas dos oxigênios. Esse grupo de óxidos mistos tem propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas e um tipo de empacotamento compacto. (Jaffe, Harrison *et al.*, 1994; Goniakowski, Holender *et al.*, 1996; Chen, Chen *et al.*, 2001; Chen, Liu *et al.*, 2001; Chen, Chen *et al.*, 2002; Wang, Zhong *et al.*, 2002; Sambrano, Longo *et al.*, 2007).

A estrutura da *perovskita* é simétrica, onde o átomo B ocupa o centro da estrutura, os cátions A localizam-se nos vértices e os átomos de oxigênio ocupam os centros de cada face, formando uma estrutura octaédrica inscrita nesse cubo (Rodriguez, Etxeberria *et al.*, 2002). Nestes compostos, o cátion metálico que ocupa do sítio B é coordenado a seis oxigênios originando o *cluster* octaédrico $[BO_6]$ (Figura 7a). Este *cluster* octaédrico compartilha seus oxigênios com sítios do *cluster* $[AO_{12}]$, que neste caso são ocupados pelos cátions A, coordenados a doze oxigênios (Longo, Cavalcante *et al.*, 2008; Moreira, Paris *et al.*, 2009) (Figura 7b). A elevadas temperaturas, as *perovskitas* sofrem transições de fases podendo ocorrer a estrutura cúbica (Kennedy e Howard, 1999). O compartilhamento de oxigênios entre os dois *clusters* leva a uma clara dependência estrutural entre eles.

Recentemente devido a síntese, e algumas deformações destes *clusters*, as *perovskitas* passaram a apresentar propriedades únicas, as quais são dependentes do arranjo estrutural entre seus *clusters*, normalmente resultantes da metodologia de síntese empregada (Cohen, 1992; Bilc e Singh, 2006; Moreira, Andres, Longo *et al.*, 2009).



(a) (b)

Figura 7: Estrutura *perovskita*: (a) átomo B coordenado a 6 oxigênios originando o *cluster* [BO_6] (octaedro) e (b) átomo A coordenado a 12 oxigênios originando o *cluster* [AO_{12}].

Dentre as aplicações das *perovskitas,* podemos citar como exemplo: catalisadores, capacitores, células solares, sensores de gases, memórias de computador, filmes finos, isolantes térmicos, pilhas de combustíveis, dispositivos com base em suas propriedades ferroelétricas e outros (Scott e Dearaujo, 1989; Zhong, Vanderbilt *et al.*, 1994; Pizani, Leite *et al.*, 2000; Bando, Aiura *et al.*, 2001; Azad, Subramaniam *et al.*, 2002; Chen, Chen *et al.*, 2002; Ross, Angel *et al.*, 2002; Eglitis, 2003; Evarestov, Smirnov *et al.*, 2003; Pontes, Pinheiro, Longo, Leite, De Lazaro, Varela *et al.*, 2003; Eglitis, Piskunov *et al.*, 2004; Athawale, Chandwadkar *et al.*, 2005; Wang, Arai *et al.*, 2005; Ahrens e Maier, 2006; Carrasco, Illas *et al.*, 2006; Araújo, 2007; De Lazaro, De Lucena *et al.*, 2007) entre outros.

O advento de pesquisas concernentes a materiais semicondutores incrementou a utilização desses materiais como dispositivos eletrônicos (Damjanovic, 2001). Uma das particularidades referentes à *perovskitas* consiste na possibilidade de sua rede cristalina poder possuir mais de um formador e de um modificador da rede. Considerando o titânio como formador da rede obtém-se a classe dos titanatos, $ATiO_3$ e considerando o zircônio como formador tem-se a

classe dos zirconatos, $AZrO_3$. Os modificadores da rede, A, por exemplo, podem ser representados pelos átomos Ca, Sr, Ba ou Pb. Diversos trabalhos existentes sobre o comportamento dos titanatos sob diferentes elementos modificadores de rede (A) e formadores de rede (B) comprovam que as suas propriedades variam de acordo com o tipo e tamanho dos átomos que formam determinada ligação química, e por fim a mistura de óxidos proporcionada por eles (Chen, Chen *et al.*, 2002; Pontes, Leal *et al.*, 2003).

Cálculos detalhados das propriedades do *bulk* e da estrutura eletrônica da fase cúbica de alguns titanatos com conjuntos de funções de base otimizados, bem como os expoentes gaussianos e o coeficiente de contração para íons de alguns metais, foram discutidos por Piskunov e colaboradores (Piskunov, Heifets *et al.*, 2004), os quais compararam resultados experimentais aos teóricos obtidos utilizando os métodos HF e DFT combinados com seis diferentes funcionais de correlação eletrônica. Ainda realizaram cálculos para as duas possíveis terminações da superfície (001) do $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ e $PbTiO_3$ utilizando o programa CRYSTAL98 e aplicando-se a teoria do funcional de densidade com o gradiente funcional de correlação B3PW.

Eglits e colaboradores (Eglitis, 2003) utilizaram métodos *ab initio* Hartree-Fock com inclusão de correlações eletrônicas via DFT e fizeram cálculos de estrutura eletrônica para diferentes superfícies de $SrTiO_3$.

Além das características citadas acima, podemos destacar também as propriedades fotoluminescentes (capacidade do material de emitir luz devido à excitação por alguma forma de radiação eletromagnética) das *perovskitas*. Esta propriedade aparece nestes materiais em decorrência de distorções da rede causadas pelos seus modificadores (Pizani, Leite *et al.*, 2000; Zhang, Yin *et al.*,

2001; Soledade, Longo *et al.*, 2002; Pontes, Longo *et al.*, 2003; Pontes, Pinheiro, Longo, Leite, De Lazaro, Magnani *et al.*, 2003; Pontes, Pinheiro, Longo, Leite, De Lazaro, Varela *et al.*, 2003; Sensato, 2003; Zhang, Yu *et al.*, 2003; Matar e Subramanian, 2004; Souza, Simoes *et al.*, 2006; Longo, Cavalcante *et al.*, 2007; Cavalcante, Longo *et al.*, 2008).

Neste trabalho adotamos o formador de rede Zr, obtendo a classe dos zirconatos, $AZrO_3$, onde o elemento modificador é o Ba ou Sr. Desta forma, abordaremos dois tipos de *perovskitas* $BaZrO_3$ (BZ) e o $SrZrO_3$ (SZ).

A célula unitária do BZ e do SZ é definida por um átomo de zircônio no centro do octaedro formado por seis átomos de oxigênio, localizados nas faces do cubo, com átomos de bário ou estrôncio, respectivamente, situados no vértice, como mostra a Figura 8:

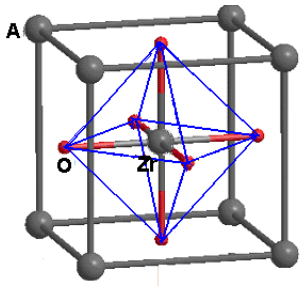


Figura 8: Estrutura da *perovskita* cúbica do $AZrO_3$ (A = Ba ou Sr)

O BZ possui alta estabilidade físico-química a altas temperaturas, sendo estável a 1700 °C (Azad, Subramaniam *et al.*, 2002). É um material promissor para a fabricação de cadinhos inertes (Coronel, 2001) e também é utilizado na indústria aeroespacial como isolante térmico.

O zirconato de bário apresenta propriedade fotoluminescente a temperatura ambiente (Cavalcante, Longo *et al.*, 2008). Possui uma importância considerável no campo da cerâmica eletrônica e sua alta temperatura de fusão (2600 ºC) permite que o material possua boa resistência mecânica, alta estabilidade térmica e química, e baixo coeficiente de expansão térmica, tornando-o um bom candidato como substrato para aplicações à alta temperatura (Kumar, Vijayakumar *et al.*, 2008).

Recentemente, $BaZrO_3$ dopado com terras raras foi caracterizado como um bom condutor que pode ser utilizado como um eletrólito em células combustíveis. Ele também possui potencial para ser aplicado como sensor de umidade (Kumar, Vijayakumar *et al.*, 2008).

O SZ é um material de grande interesse com possíveis aplicações em células de combustível e sensores de gás hidrogênio (Evarestov, Kotomin *et al.*, 2005). Apresenta uma transição da fase ortorrômbica (*Pbnm)* -temperatura ambiente - para ortorrômbica (*Cmcm)* em 995 K e para tetragonal (*I*4/mcm) em 1105 K (Deligny e Richet, 1996; Longo, Cavalcante *et al.*, 2007). Nanocristais de $SrZrO_3$ emitem uma fotoluminescência azul-violeta à temperatura ambiente (Longo, Cavalcante *et al.*, 2007; Zhang, Lu *et al.*, 2007).

A temperatura de 1400 K, passa da estrutura tetragonal (*I4/mcm*) para a cúbica (*Pm3m)* (Kennedy e Howard, 1999; Evarestov, Kotomin *et al.*, 2005). Possui uma temperatura de fusão elevada, aproximadamente 2920 K. O intervalo de temperatura de maior interesse para pesquisas e aplicações é a fase cúbica (Evarestov, Bandura *et al.*, 2005; Sambrano, Longo *et al.*, 2007). Kennedy e colaboradores, utilizando difração de nêutrons e o método de Rietveld, têm estudado as propriedades eletrônicas à alta temperatura, considerando as fases de transições.

Capítulo 4

MÉTODO TEÓRICO E MODELO COMPUTACIONAL

4. MÉTODO TEÓRICO E MODELO COMPUTACIONAL

Quando se designa a palavra modelo subentende-se que se determina uma estrutura molecular, um conjunto de funções de base e o nível da teoria a ser aplicado. No momento em que se implementa um modelo, seus resultados podem ser comparados a resultados experimentais, quando disponíveis, como parâmetro de precisão do cálculo e este deve ser capaz de predizer propriedades muitas vezes difíceis ou até mesmo impossíveis de serem obtidas experimentalmente.

Dentro dos métodos computacionais da Química Quântica que permitem predizer, tanto de modo qualitativo, como quantitativo, a estrutura e as propriedades de sistemas em fase condensada, pode-se distinguir dois grupos: sólidos cristalinos e sólidos amorfos. Aqui ficaremos restritos aos sólidos do primeiro grupo.

A simetria e rigidez da rede cristalina e de suas superfícies facilitam a construção de estruturas que podem ser diferenciadas em duas classes: estruturas finitas, denominadas de aglomerados ou modelos de *"cluster"* e estruturas periódicas, que consistem na repetição ordenada de átomos ou conjunto de átomos em uma, duas ou três direções. As unidades que se repetem são idênticas e podem ser obtidas mediante operações de simetria de uma célula unitária.

O BZ e o SZ possuem grupo espacial *Pm3m* (nº 221) com sistema cristalino cúbico à temperatura ambiente e com parâmetros de rede experimentais ***a*** = 4,190 Å (Yamanaka, Kurosaki *et al.*, 2005) e ***a*** = 4,109 Å (Smith e Welch, 1960) para o BZ e SZ, respectivamente.

Os cálculos foram desenvolvidos com o programa CRYSTAL03 (R., Saunders *et al.*, 2003) aplicando-se a teoria do funcional de densidade. Utilizamos os funcionais B3PW e B3LYP (Lee, Yang *et al.*, 1988; Becke, 1993) que, segundo

Muscat *et a*l. (Muscat, Wander *et al.*, 2001), é adequado para se calcular os parâmetros estruturais e estruturas de banda para uma grande variedade de sólidos. O funcional híbrido B3LYP tem sido utilizado com sucesso quando da descrição de propriedades eletrônicas e estruturais de óxidos e de outros materiais. (Sambrano, Orhan *et al.*, 2005; Sambrano, Longo *et al.*, 2007; Beltran, Andres *et al.*, 2008; Marana, Longo *et al.*, 2008).

Os conjuntos de funções de base utilizados para descrever os átomos do BZ foram:

(1) 9763-311(d31)G para o átomo de Ba, 97631(d21)G para o átomo de Zr e 411d11G para o átomo de O;

(2) 9763-311(d31)G para o átomo de Ba, HAYWSC_311d31G para o átomo de Zr e 411d11G para o átomo de O;

(3) HAYWSC_31G para o átomo de Ba, 97631(d21)G para o átomo de Zr e 411d11G para o átomo de O;

(4) HAYWSC_31G para o átomo de Ba, HAYWSC_311d31G para o átomo de Zr e 411d11G para o átomo de O.

Em (1), os conjuntos de funções de bases considerados são *all electron* para os três átomos, no conjunto (2) foi utilizada uma base pseudopotencial para o átomo de Zr e bases *all electron* para os átomos de Ba e de O, em (3) foi considerada uma base pseudopotencial para o átomo de Ba e bases *all electron* para os átomos de Zr e O e em (4) foram adotadas bases pseudopotenciais para os átomos de Ba e Zr e base *all electron* para o átomo de O.

Nos cálculos para o SZ, foram utilizados os conjuntos de funções de base:

(1) HAYWSC-31(3d)G para o átomo de Sr, HAYWSC_311d31G para o átomo de Zr e 6-31d1G para o átomo de O;

(2) HAYWSC-31(3d)G para o átomo de Sr, HAYWSC_311d31G para o átomo de Zr e 411d11G para o átomo de O;

(3) HAYWSC-31(3d)G para o átomo de Sr, 97631(d21)G para o átomo de Zr e 411d11G para o átomo de O.

No conjunto de funções de base (1) temos bases pseudopotenciais para os átomos de Sr e Zr e base *all electron* para o átomo de O, em (2) somente a base do oxigênio foi alterada, continuando *all electron* e em (3) foi considerada base pseudopotencial somente para o átomo de Sr e bases *all electron* para os átomos de Zr e O.

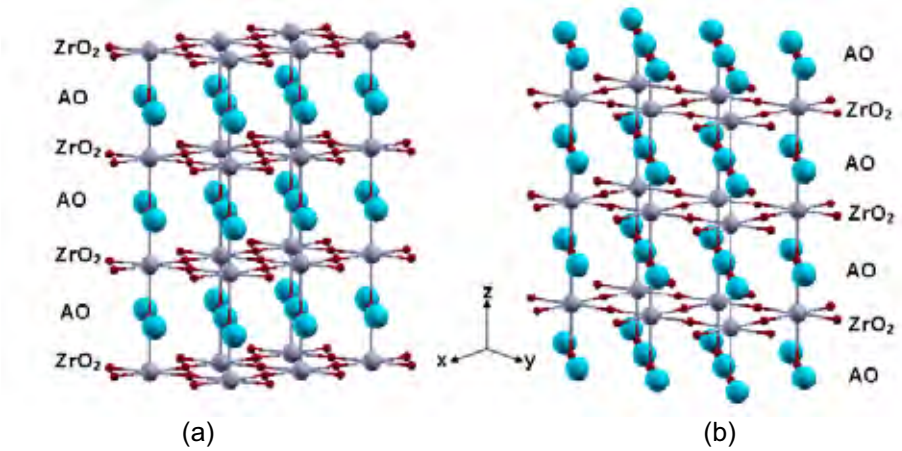
Cabe observar que, na maioria dos casos onde se exige um alto custo computacional, pode surgir a necessidade de utilizar bases pseudopotenciais para determinados elementos que exigem um conjunto de base muito amplo para descrever o grande número de elétrons e seus efeitos relativísticos, tal como para o Ba, Zr e Sr. Este nível teórico é amplamente utilizado no estudo de uma grande variedade de sólidos (Giordano, Pacchioni *et al.*, 2001; Muscat, Wander *et al.*, 2001; Heifets, Eglitis *et al.*, 2002).

A análise da estrutura eletrônica foi discutida em função da densidade de estados (DOS) e estrutura de bandas. O programa XcrysDen (Kokalj, 1999) foi utilizado para a visualização e determinação dos diagramas das estruturas de bandas.

Os cálculos foram realizados considerando modelos para o *bulk* e superfícies nas direções (001) e (110) tanto para o BZ como para SZ. Um modelo de superfície consiste em uma reprodução periódica infinita da geometria no plano xy e finita na direção z.

Para o estudo da superfície (001), a partir do parâmetro de rede otimizado do *bulk*, construímos duas estruturas periódicas com 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas cada uma, alternando entre um plano contendo átomos de A e O (AO) e outro contendo átomos de Zr e O (ZrO_2).

A Figura 9 apresenta as duas únicas terminações simétricas possíveis da superfície na direção (001).



(a) (b)

Figura 9: Modelo de 7 camadas para a superfície (001) do $AZrO_3$: (a) terminação ZrO_2 e (b) terminação AO (A = Ba ou Sr).

Um dos problemas em modelar superfícies é o de escolher adequadamente o número de camadas que contenha todas as informações eletrônicas e estruturais para melhor representar o sólido em questão.

Escolhemos o número de camadas para os cálculos teóricos considerando a Energia de Corte (EC) não otimizada, definida por (Heifets, Goddard *et al.*, 2004)

$$EC = \frac{1}{4}[E_{super(AO)} + E_{super(ZrO_2)} - nE_{bulk}] \qquad (21)$$

em que $E_{super(AO)}$ é a energia total do modelo terminado em AO; $E_{super(ZrO_2)}$ a energia total para o modelo terminado em ZrO_2, n o número de camadas e E_{bulk} a energia total da célula unitária.

Avaliamos cada um dos modelos, utilizando os funcionais híbridos B3LYP e B3PW juntamente com as bases descritas anteriormente.

No caso do BZ, obtivemos o valor de EC convergindo para 1,493 (B3LYP) e 1,524 (B3PW) (eV/célula unitária), para os modelos com bases (1), 1,469 (B3LYP) e 1,591 (B3PW) (eV/célula unitária) para bases (2), 1,308 (B3LYP) e 1,471 (B3PW) (eV/célula unitária) para bases (3) e 1,391 (B3LYP) e 1,425 (B3PW) (eV/célula unitária) para bases (4) (Tabela 1).

Tabela 1: Valores da Energia de Corte (EC) (eV/célula unitária), para a superfície (001) do BZ considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base para 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas.

		Nº de Camadas					
Conjuntos de funções de base		**5**	**7**	**9**	**11**	**13**	**15**
B3LYP	**(1)**	1,494	1,493	1,493	1,493	1,493	1,493
	(2)	1,470	1,469	1,469	1,469	1,469	1,471
	(3)	1,311	1,308	1,308	1,308	1,308	1,309
	(4)	1,393	1,391	1,391	1,391	1,391	1,393
B3PW	**(1)**	1,526	1,524	1,524	1,524	1,524	1,526
	(2)	1,591	1,591	1,591	1,591	1,592	1,592
	(3)	1,469	1,471	1,471	1,471	1,471	1,472
	(4)	1,424	1,425	1,425	1,425	1,425	1,426

Optamos por trabalhar com o modelo de sete camadas, assumindo um compromisso entre a relação de EC e o esforço computacional no processo de otimização, sem afetar a qualidade dos resultados.

No caso do SZ, obtivemos o valor de EC convergindo para 1,741 (B3LYP) e 1,891 (B3PW) (eV/célula unitária) para os modelos com bases (1), 1,593 (B3LYP)

e 1,651 (B3PW) (eV/célula unitária) para bases (2) e 1,639 (B3LYP) e 1,694 (B3PW) (eV/célula unitária) para bases (3) (Tabela 2).

Tabela 2: Valores da Energia de Corte (EC) (eV/célula unitária), para a superfície do SZ considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base para os modelos de 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas.

		Nº de Camadas					
Conjuntos de funções de base		**5**	**7**	**9**	**11**	**13**	**15**
B3LYP	**(1)**	1,742	1,741	1,741	1,741	1,741	1,742
	(2)	1,593	1,593	1,593	1,583	1,593	1,594
	(3)	1,638	1,639	1,639	1,640	1,640	1,640
B3PW	**(1)**	1,890	1,891	1,891	1,891	1,891	1,892
	(2)	1,653	1,651	1,651	1,651	1,652	1,652
	(3)	1,694	1,694	1,694	1,694	1,695	1,695

Ao longo da direção [110] as superfícies das estruturas *perovskitas* $AZrO_3$ são polares, formadas por camadas alternadas de $AZrO^{4+}$ e O^{4-}, ou seja, alternam camadas com valências 4+/4-, originando um alto momento dipolar e uma energia de superfície infinita, isto é, uma superfície altamente instável (Enterkin, Subramanian *et al.*).

Logo, para o estudo da superfície (110), a partir do parâmetro de rede otimizado, construímos três estruturas periódicas com 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas cada uma, porém para esta superfície foram introduzidas vacâncias nas primeiras e últimas camadas devido à polaridade da superfície. As possíveis terminações apolares estudadas aqui foram ZrO, A (A = Ba ou Sr) e O (Figura 10).

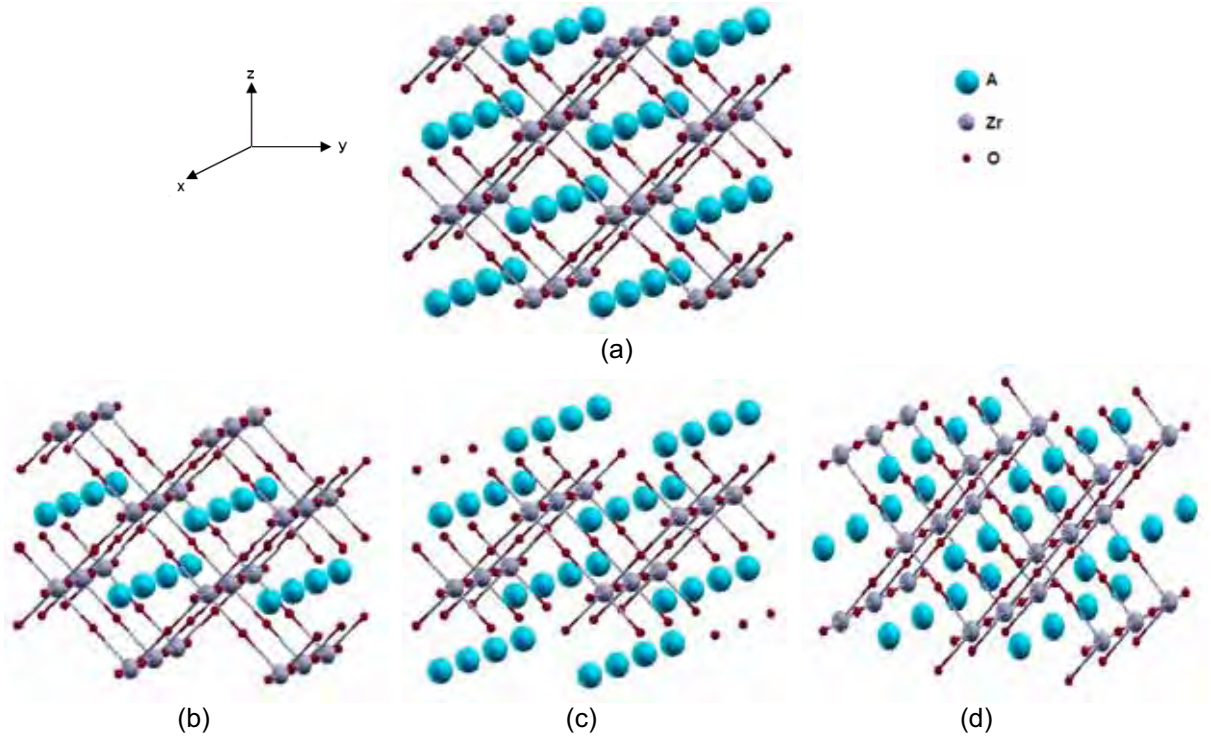


Figura 10: Superfície (110) com terminações: (a) AZrO (polar); (b) ZrO (vacância do A - apolar); (c) A (vacância do ZrO - apolar) e (d) O (vacância do O - apolar).

A escolha do número de camadas para os cálculos foi realizada considerando a Energia de Corte (EC) não otimizada. Define-se a Energia de Corte para a superfície (110) como (Heifets, Goddard *et al.*, 2004):

$$EC = \frac{1}{4}[E_{\sup er(A)} + E_{\sup er(B)} - nE_{bulk}] \qquad (22)$$

em que $E_{\sup er(A)}$ é a energia total do modelo terminado em *A* (*A* = Ba, Sr ou O); $E_{\sup er(B)}$ a energia total para o modelo terminado em *B* (*B* = ZrO ou O); n o número de camadas e E_{bulk} a energia total da célula unitária. *A* e *B* denotam terminações complementares como Ba – ZrO ou Sr - ZrO e O – O, onde esta última pode ser considerada uma terminação auto complementar (Xie, Yu *et al.*, 2007).

No caso do BZ, obtivemos o valor de EC convergindo para 4,772 (B3LYP) e 4,862 (B3PW) (eV/célula unitária) considerando A e B como Ba e ZrO, respectivamente e 3,743 (B3LYP) e 3,873 (B3PW) (eV/célula unitária) considerando A e B como O auto complementar para bases (1) e assim por diante como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Valores da Energia de Corte (EC) (eV/célula unitária), para a superfície (110) do BZ considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base para os modelos de 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas.

			Nº de camadas					
	Conjuntos de funções de base	**A --- B**	**5**	**7**	**9**	**11**	**13**	**15**
B3LYP	**(1)**	**Ba---ZrO**	4,769	4,772	4,772	4,772	4,771	4,771
		O --- O	3,742	3,743	3,744	3,744	3,744	3,745
	(2)	**Ba---ZrO**	4,553	4,554	4,554	4,554	4,555	4,555
		O --- O	3,679	3,682	3,682	3,682	3,684	3,684
	(3)	**Ba---ZrO**	4,641	4,644	4,644	4,644	4,645	4,645
		O --- O	3,588	3,592	3,592	3,592	3,594	3,594
	(4)	**Ba---ZrO**	4,723	4,721	4,720	4,720	4,720	4,721
		O --- O	3,649	3,653	3,653	3,654	3,654	3,655
B3PW	**(1)**	**Ba---ZrO**	4,858	4,862	4,863	4,863	4,864	4,864
		O --- O	3,871	3,873	3,873	3,874	3,874	3,874
	(2)	**Ba---ZrO**	4,67	4,672	4,672	4,674	4,674	4,675
		O --- O	3,892	3,894	3,894	3,895	3,895	3,895
	(3)	**Ba---ZrO**	4,758	4,761	4,762	4,762	4,762	4,763
		O --- O	3,669	3,673	3,673	3,674	3,674	3,675
	(4)	**Ba---ZrO**	4,806	4,812	4,813	4,813	4,814	4,814
		O --- O	3,758	3,761	3,762	3,762	3,764	3,764

No caso do SZ, obtivemos a EC convergindo para 5,323 (B3LYP) e 5,590 (B3PW) (eV/célula unitária) considerando A e B como Sr e ZrO, respectivamente e 3,892 (B3LYP) e 4,052 (B3PW) (eV/célula unitária) considerando A e B como O auto complementar para bases (1) e os demais resultados podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4: Valores da Energia de Corte (EC) (eV/célula unitária), para a superfície (110) do SZ considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base para 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas.

			Nº de camadas					
	Conjuntos de funções de base	**A --- B**	**5**	**7**	**9**	**11**	**13**	**15**
B3LYP	**(1)**	**Sr---ZrO**	5,319	5,323	5,323	5,324	5,324	5,324
		O --- O	3,878	3,892	3,892	3,893	3,893	3,894
	(2)	**Sr---ZrO**	5,160	5,161	5,161	5,162	5,162	5,163
		O --- O	3,977	3,982	3,983	3,983	3,983	3,984
	(3)	**Sr---ZrO**	5,261	5,263	5,263	5,264	5,264	5,264
		O --- O	3,846	3,851	3,851	3,851	3,852	3,852
B3PW	**(1)**	**Sr---ZrO**	5,590	5,590	5,590	5,593	5,593	5,593
		O --- O	4,048	4,052	4,052	4,053	4,053	4,053
	(2)	**Sr---ZrO**	5,250	5,253	5,253	5,253	5,254	5,254
		O --- O	4,069	4,072	4,072	4,072	4,073	4,073
	(3)	**Sr---ZrO**	5,472	5,473	5,473	5,474	5,474	5,474
		O --- O	4,029	4,032	4,033	4,033	4,034	4,034

A escolha do número de camadas para os cálculos foi realizada seguindo a mesma metodologia utilizada para a superfície (001).

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 *Bulk* do Zirconato de Bário – $BaZrO_3$ e do Zirconato de Estrôncio – $SrZrO_3$

Inicialmente, minimizamos o parâmetro de rede ***a*** em função da energia da célula unitária por intermédio de uma rotina de otimização externa, SIMPLEX (Nelder e Mead, 1965) acoplada ao programa CRYSTAL03. A utilização da rotina foi necessária pois esta versão do programa não permite uma otimização automática dos parâmetros de rede.

O parâmetro utilizado como ponto de partida para a otimização foi o parâmetro de rede experimental (Yamanaka, Kurosaki *et al.*, 2005).

Os valores de ***a*** para o *bulk,* obtidos através da otimização com diferentes conjuntos de funções de base e diferentes funcionais e seus respectivos *gaps*, juntamente com os valores teóricos e experimentais estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Valores dos parâmetros de rede ***a*** (Å) e valores dos *gaps* (eV) para o BZ, considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base, e resultados teóricos e experimentais.

	Conjuntos de funções de base	***a***	***gap***
B3LYP*	**(1)**	4,26	4,68
	(2)	4,23	4,85
	(3)	4,26	4,81
	(4)	4,26	4,66
B3PW*	**(1)**	4,24	4,67
	(2)	4,23	4,82
	(3)	4,23	4,78
	(4)	4,24	4,68
GGA[a]	-	4,207	3,23
LDA[a]	-	4,154	-
LDA[b]	-	4,15	3,2
GGA[b]	-	4,23	-
LDA[c]	-	4,148	3,2
PBE[d]	-	4,23	3,1
Experimental		4,19[e]	5,33[f]

*Este trabalho, [a](Terki, Feraoun *et al.*, 2005), [b](Wang, Arai *et al.*, 2006), [c](Khenata, Sahnoun *et al.*, 2005), [d](Ho, Heifets *et al.*, 2007), [e](Yamanaka, Kurosaki *et al.*, 2005) e [f](Robertson, 2000).

O processo de otimização apresentou uma boa concordância quando os parâmetros de rede e os valores dos *gaps* são comparados aos dados experimentais existentes para o BZ e também aos dados teóricos disponíveis na literatura. Em particular, temos os valores dos parâmetros obtidos por Terki e colaboradores, ***a*** = 4,207 Å e 4,154 Å, os quais realizaram um estudo teórico utilizando a Teoria do Funcional de Densidade implementado no programa computacional WIEN2K (Schwarz, Blaha *et al.*, 2002), encontrando um *gap* indireto $R - \Gamma$ de 3,23 eV (Terki, Feraoun *et al.*, 2005).

Wang *et al.* encontraram ***a*** = 4,150 Å e 4,230 Å (Wang, Arai *et al.*, 2006); Khenata *et al.* encontraram ***a*** = 4,148 Å utilizando o funcional LDA e obtiveram um *gap* indireto $R - \Gamma$ de 3,20 eV (Khenata, Sahnoun *et al.*, 2005). Ho e colaboradores obtiveram ***a*** = 4,230 Å e utilizaram o funcional PBE implementado no programa

computacional *SeqQuest* para analisar a estrutura eletrônica do cristal do BZ. Obtiveram um *gap* de 3,10 eV (Ho, Heifets *et al.*, 2007).

Analisando os valores calculados para o *gap*, percebe-se que para o conjunto de funções de base (1) e para o conjunto (4) os valores são bem semelhantes, 4,68 eV e 4,66 eV para o funcional B3LYP e 4,67 eV e 4,68 eV para o funcional B3PW, respectivamente e quando consideramos bases pseudopotenciais somente para o Zr ou para o Ba, conjuntos (2) e (3), respectivamente, os *gaps* também ficam em uma mesma faixa de valores, 4,85 eV e 4,81 eV para o funcional B3LYP e 4,82 eV e 4,78 eV para o funcional B3PW, respectivamente.

Uma etapa importante no processo de cálculo da estrutura eletrônica é a escolha dos funcionais a serem utilizados. É sabido que alguns funcionais são hábeis para predizer a estrutura, mas subestimam o *gap*, e outros funcionais que descrevem bem o *gap* muitas vezes superestimam os parâmetros estruturais. Recentemente, Bilc e colaboradores (Bilc, 2008) publicaram um estudo comparativo para uma série de funcionais, com o objetivo de predizer as propriedades eletrônicas e estruturais de óxidos. Verificaram que nenhum dos funcionais anteriormente disponíveis seria capaz de descrever, ao mesmo tempo,, todas as propriedades eletrônicas e estruturais de diferentes óxidos com diferentes estruturas e propuseram um novo conjunto de funcionais que descreve com maior precisão tanto as propriedades eletrônicas e estruturais destes óxidos. Verifica-se em alguns trabalhos publicados (De Lazaro, Longo *et al.*, 2005; Longo, Cavalcante *et al.*, 2007), que os funcionais híbridos, tais como o B3LYP, têm apresentado bons resultados com relação à predição do *gap* e, também, com relação às propriedades estruturais de óxidos tipo *perovskita*.

Como os resultados obtidos são similares para todos os modelos, escolhemos o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base descrito por (2), 9763-311(d31)G para o átomo de Ba, HAYWSC_311d31G para o átomo de Zr e 4111d11G para o átomo de O (menor variação em relação ao valor experimental, 9% para o *gap* e 0,95% para ***a***), para realizarmos a análise das propriedades eletrônicas do BZ.

Na Tabela 6 encontramos os valores dos *gaps* (eV) obtidos para o BZ utilizando o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base descrito em (2).

Tabela 6: *Gap* direto e indireto (eV) para o BZ utilizando o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base (2).

		Célula Unitária
***Gap* Direto**	***Γ***	5,00
	X	5,65
	M	7,45
	R	8,67
***Gap* Indireto**	***X - Γ***	5,30
	M - Γ	4,92
	R - Γ	**4,85**

A Figura 11 ilustra a zona de *Brillouim* selecionada e os pontos de alta simetria do espaço recíproco.

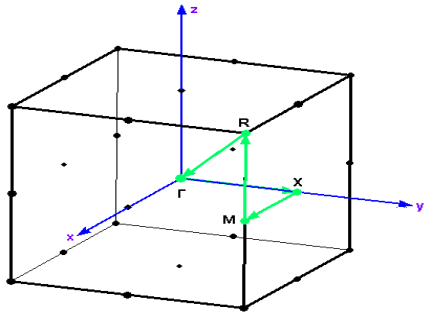


Figura 11: Descrição dos pontos *Γ* = (0; 0; 0); X = (0; ½; 0); M = (½; ½; 0) e R = (½;½;½) do espaço recíproco.

A Figura 12 apresenta a estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *R*-*Γ*) do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de funções de base descrito em (2).

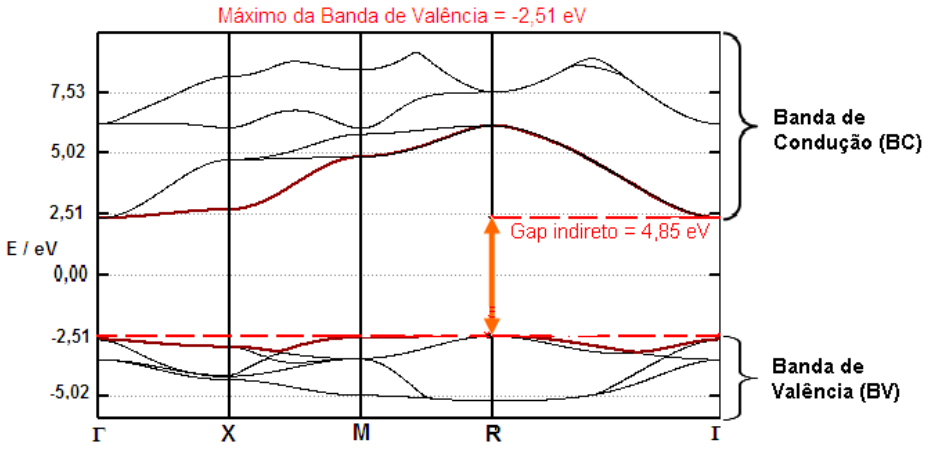


Figura 12 – Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *R*- *Γ*) do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de funções de base (2).

Analisando a Figura 12, podemos observar que o valor do *gap* encontrado foi de 4,85 eV entre os pontos *R* – *Γ*, em concordância com experimentais e encontrados na literatura.

A Figura 13 ilustra o DOS do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de funções de base descrito em (2).

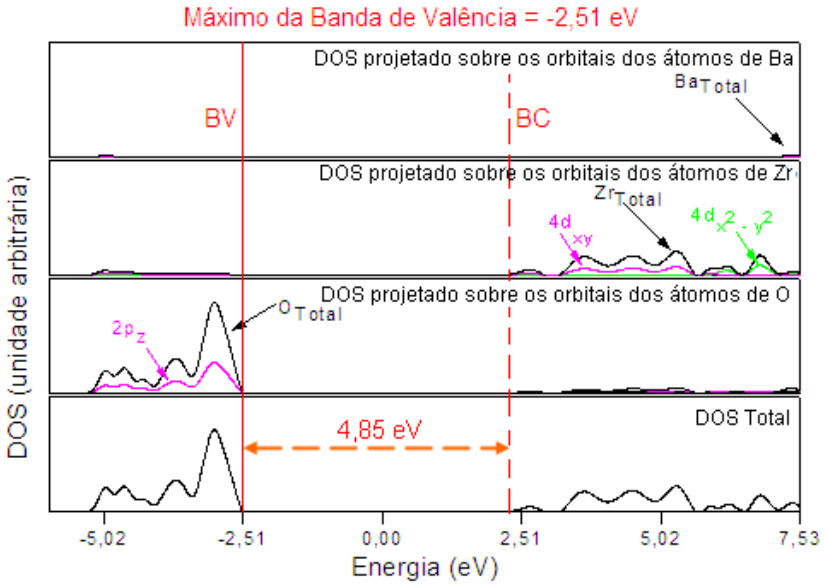


Figura 13 – Densidade de Estados (DOS) do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de funções de base (2).

A análise da densidade de estados (Figura 13) nos permite observar que as maiores contribuições eletrônicas para a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) são principalmente derivadas dos orbitais atômicos dos átomos de O e do Zr, respectivamente, sendo a contribuição do átomo de Ba é praticamente desprezível na faixa de energia considerada.

Analisando a projeção sobre os orbitais atômicos, observamos na Figura 13 a maior contribuição do orbital atômico $2p_z$ dos átomos de oxigênio e a contribuição dos orbitais atômicos $4d_{xy}$ e $4d_{x^2-y^2}$ dos átomos de Zr.

Para o SZ, foram realizados cálculos com diferentes conjuntos de funções de base para descrever os átomos de Sr, Zr e O, a fim de testar quais bases representariam melhor os dados experimentais.

Otimizamos o parâmetro de rede ***a*** com os diferentes conjuntos de funções de base (1), (2) e (3) descritos no Capítulo 4 e analisamos as estruturas de bandas para o material. Os valores de ***a,*** obtidos com a otimização e seus

respectivos *gaps*, juntamente com os valores teóricos e experimental estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros de rede ***a*** (Å) e valores dos *gaps* (eV) para o SZ, considerando os funcionais B3LYP e B3PW juntamente com os respectivos conjuntos de funções de base e valores experimentais.

	Conjuntos de funções de base	***a***	***gap***
B3LYP	**(1)**	4,127	4,90
	(2)	4,191	4,97
	(3)	4,196	5,76
B3PW	**(1)**	4,106	4,89
	(2)	4,161	4,95
	(3)	4,166	5,74
Experimental[a]	-	4,109	5,21

[a](Smith e Welch, 1960)

A otimização do parâmetro de rede ***a*** apresentou excelentes resultados, tendo uma variação de -0,1% para simulação (1), +1,3% para simulação (2) e +1,4% para simulação (3) utilizando o funcional B3PW. Já o funcional B3LYP, obteve variações de +0,4%, +2,0% e +2,1% para as simulações (1), (2) e (3), respectivamente, em relação ao valor experimental de 4,109 Å (Smith e Welch, 1960).

Optamos por apresentamos os gráficos apenas para a simulação (1) com o funcional B3PW, pois os resultados obtidos estão em maior concordância com o valor experimental.

Na Tabela 8 encontramos os valores dos *gaps* (eV) obtidos para o SZ utilizando o funcional B3PW juntamente com o conjunto de funções de base descrito em (1).

Tabela 8: *Gap* direto e indireto (eV) para o SZ utilizando o funcional B3PW juntamente com o conjunto de funções de base (1).

		Célula Unitária
***Gap* Direto**	***Γ***	5,06
	X	5,67
	M	7,90
	R	9,46
***Gap* Indireto**	***X - Γ***	5,24
	M - Γ	4,98
	R - Γ	**4,89**

A Figura 14 ilustra a estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *R*- *Γ*) e a Figura 15 ilustra o DOS do SZ para o funcional híbrido B3PW com as bases descritas em (1).

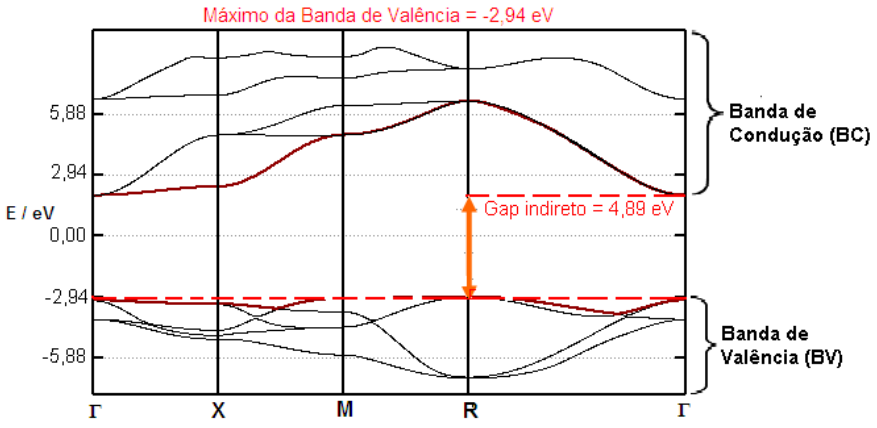


Figura 14 – Estruturas de bandas (*gap* indireto nos pontos *R*- *Γ*) do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de funções de base (1).

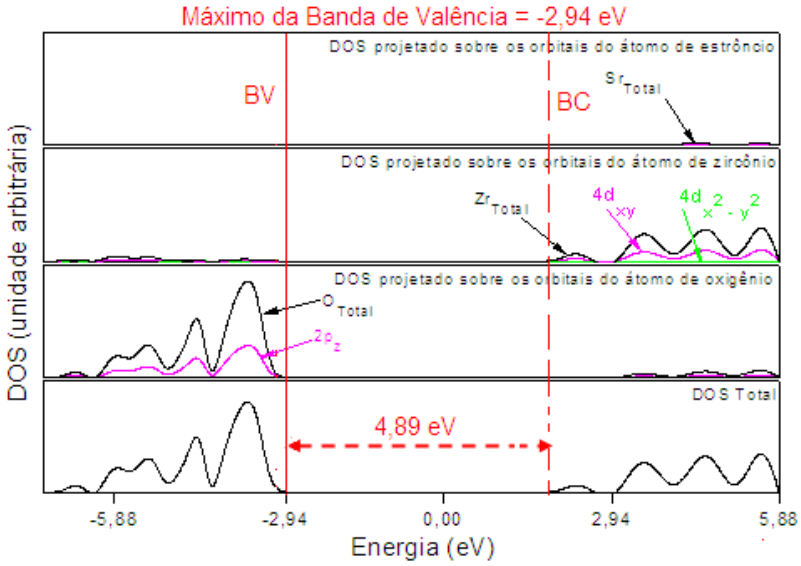


Figura 15 – Densidade de Estados (DOS) do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de funções de base (1).

A análise da densidade de estados nos permite observar que as maiores contribuições eletrônicas para a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) são, principalmente, derivadas dos orbitais atômicos dos átomos de O e do Zr, respectivamente, sendo a contribuição do Sr praticamente desprezível no intervalo de energia considerado, de modo que analisamos apenas as contribuições dos átomos de oxigênio e zircônio.

Observa-se na Figura 15, a maior contribuição do orbital atômico $2p_z$ dos átomos de oxigênio e a contribuição dos orbitais atômicos $4d_{xy}$ e $4d_{x^2-y^2}$ dos átomos de Zr. O mesmo comportamento apresentado para o *bulk* do BZ.

5.2 Superfícies do Zirconato de Bário – $BaZrO_3$ e do Zirconato de Estrôncio $SrZrO_3$

5.2.1 Superfície (001)

A superfície (001) para o BZ foi estudada utilizando-se o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base descrito por (2), pois foi o modelo que apresentou resultados mais próximos dos experimentais, 9% de diferença para o *gap* e 0,95% para ***a***.

Para o SZ, os resultados foram apresentados utilizando o funcional B3PW juntamente com o conjunto de funções de base descrito por (1), pois neste caso foi o modelo que apresentou maior precisão em relação aos valores experimentais.

Esta superfície é apolar para as duas terminações consideradas aqui (Figura 9).

Foram realizados cálculos de energias para os *slabs* de 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas. Escolhemos o número de camadas considerando a Energia de Corte (EC) não otimizada (Equação 21) e optamos por trabalhar com o modelo de 7 camadas, assumindo um compromisso entre a relação de EC e o esforço computacional no processo de otimização, sem afetar a qualidade dos resultados.

Para este modelo também foram calculadas as energias de superfície (Equação 23) para as duas possíveis terminações do BZ e do SZ (Tabelas 9 e 10, respectivamente):

$$E_S(A) = EC + E_{REL}(A) \qquad (23)$$

onde $E_S(A)$ é a energia de superfície procurada, sendo que A pode ser uma das terminações BaO ou ZrO_2 para o BZ e SrO ou ZrO_2 para o SZ, EC é a energia de corte e $E_{REL}(A)$ é a energia de relaxação para cada terminação, dada por:

$$E_{REL}(A) = \frac{1}{2}(E(A) - E_{super}(A)) \quad (24)$$

onde $E(A)$ é a energia do *slab* A após a otimização e $E_{super}(A)$ é a energia total do modelo terminado em A antes da otimização (Heifets, Goddard *et al.*, 2004).

Comparando as terminações analisadas para a superfície (001), a estrutura terminada em BaO apresenta maior estabilidade em relação à superfície terminada de ZrO_2, devido ao fato de apresentar energia de superfície ligeiramente menor (Tabela 9).

Tabela 9: Energia de corte (EC) (eV/célula unitária), Energia de relaxação (E_{REL}) (eV/célula unitária) e energia de superfície (E_S) (eV/célula unitária) para ambas terminações da superfície (001) do BZ.

	Superfície (001)	
	BaO	**ZrO_2**
EC	1,469	1,469
E_{REL}	-0,134	-0,105
E_S	1,335	1,364

Eglitis (Eglitis, 2007) realizou cálculos DFT com o funcional B3PW implementado no programa CRYSTAL03 para analisar a estrutura eletrônica da superfície (001) do BZ com suas possíveis terminações BaO e ZrO_2. Obteve energias de superfícies iguais a 1,30 (eV/célula unitária) e 1,31 (eV/célula unitária) ,

para as terminações BaO e ZrO_2, respectivamente. Observamos então que nossos resultados estão em concordância com os de Eglitis.

Em contrapartida, Ho e co-autores (Ho, Heifets *et al.*, 2007) utilizaram o funcional PBE implementado no programa computacional *SeqQuest* e obtiveram energias de superfícies iguais a 1,197 (eV/célula unitária) e 1,161 (eV/célula unitária) para as terminações BaO e ZrO_2, respectivamente, o que mostra um comportamento diferente do encontrado por Eglitis e em nosso trabalho. Provavelmente isto ocorre devido ao funcional e/ou à metodologia aplicada.

Comparando as terminações analisadas para a superfície (001) do SZ, a estrutura terminada em SrO apresenta maior estabilidade em relação à superfície terminada de ZrO_2, devido ao fato de apresentar energia de superfície um pouco menor (Tabela 10), logo temos o mesmo comportamento que o BZ.

Tabela 10: Energia de corte (EC) (eV/célula unitária), Energia de relaxação (E_{REL}) (eV/célula unitária) e energia de superfície (E_S) (eV/célula unitária) para ambas terminações da superfície (001) do SZ.

	Superfície (001)	
	SrO	**ZrO_2**
EC	1,891	1,891
E_{REL}	-0,740	-0,160
E_S	1,151	1,731

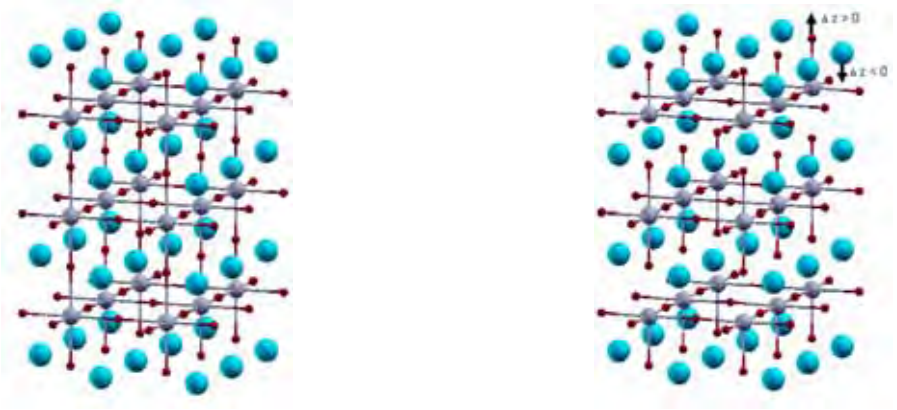
A Tabela 11 apresenta as cargas de *Mulliken* e os deslocamentos para os átomos da primeira, segunda e terceira camadas dos modelos terminados em BaO e ZrO_2 para o BZ com relação ao eixo z bem como para a camada central e para a célula unitária. Os deslocamentos são analisados tomando-se como referência as posições atômicas das estruturas não otimizadas.

Tabela 11: Parâmetros Estruturais (Å) em relação às posições iniciais na direção z e cargas de *Mulliken* (Q) $|e|$ para a célula unitária e superfície (001) do BZ com as terminações em BaO e ZrO_2.

Célula unitária	**Zr**	**O**	**Ba**	-
Q	2,60	-1,75	1,94	-
	Superfície terminada em BaO		**Superfície terminada em ZrO_2**	
1ª camada	**Ba**	**O**	**Zr**	**O**
Δz	-0,097 (1,53%)*	0,050 (0,79%)	0,008 (0,13%)	-0,009 (0,14%)
Q	1,91	-1,70	2,22	-1,25
2ª camada	**Zr**	**O**	**Ba**	**O**
Δz	0,068 (1,61%)	0,031 (0,73%)	0,245 (5,79%)	0,060 (1,42%)
Q	2,33	-1,40	1,94	-1,37
3ª camada	**Ba**	**O**	**Zr**	**O**
Q	1,94	-1,39	2,21	-1,39
Camada Central	**Zr**	**O**	**Ba**	**O**
Q	2,23	-1,39	1,94	-1,39

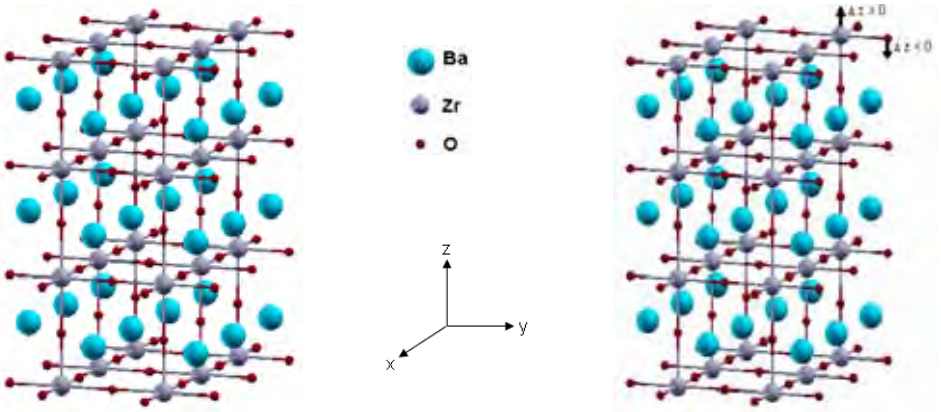
* valores entre parênteses referem-se ao percentual de deslocamento em relação às posições atômicas dos modelos de camadas não otimizados.

Observa-se que os átomos de Ba e Zr da primeira camada, para suas respectivas estruturas, sofrem um deslocamento de -0,097 e 0,008 Å em direção ao interior do sólido ($\Delta z < 0$) e ao exterior do sólido ($\Delta z > 0$), respectivamente (Figuras 16 e 17). Para a segunda camada, no modelo terminado em ZrO_2, os átomos de Ba sofrem um deslocamento positivo, em direção ao exterior do sólido, maior que os átomos de Zr da segunda camada do modelo terminado em BaO, provavelmente, isto ocorre devido às propriedades ferroelétricas do átomo de Ba que tende a se posicionar fora do seu plano de simetria. Os átomos de oxigênio da segunda camada de ambos os modelos têm um deslocamento em direção ao exterior do sólido. Os átomos de oxigênio da primeira camada, modelo terminado em BaO, tem um deslocamento de 0,050 Å em direção ao exterior do sólido; por outro lado, os átomos de oxigênio da primeira camada, modelo terminado em ZrO_2, sofrem um deslocamento de 0,009 Å em direção ao interior do sólido ($\Delta z < 0$).



(a) (b)

Figura 16: Deslocamentos na direção z para a superfície (001) do BZ com terminação em BaO: (a) não otimizada; (b) otimizada.



(a) (b)

Figura 17: Deslocamentos na direção z para a superfície (001) do BZ com terminação em ZrO_2: (a) não otimizada; (b) otimizada.

A Tabela 12 apresenta as cargas de *Mulliken* e os deslocamentos para os átomos da primeira, segunda e terceira camadas dos modelos terminados em SrO e ZrO_2 para o SZ com relação ao eixo z bem como para a camada central e para a célula unitária. Os deslocamentos são analisados tomando-se como referência as posições atômicas das estruturas não otimizadas.

Tabela 12: Parâmetros Estruturais (Å) em relação às posições iniciais na direção z e cargas de *Mulliken* (Q) $|e|$ para a célula unitária e superfície (001) do SZ terminadas em SrO e ZrO_2.

Célula unitária	Zr	O	Sr	-
Q	2,06	-1,28	1,77	-
	Superfície terminada em SrO		**Superfície terminada em ZrO_2**	
1ª camada	**Sr**	**O**	**Zr**	**O**
Δ **z**	-0,400 (6,50%)*	0,007 (0,11%)	-0,083 (1,34%)	-0,092 (1,49%)
Q	1,75	-1,47	2,09	-1,19
2ª camada	**Zr**	**O**	**Sr**	**O**
Δ **z**	0,066 (1,60%)	-0,027 (0,66%)	0,119 (2,9%)	0,015 (0,37%)
Q	2,06	-1,29	1,77	-1,24
3ª camada	**Sr**	**O**	**Zr**	**O**
Q	1,77	-1,28	2,060	-1,27
Cam. Central	**Zr**	**O**	**Sr**	**O**
Q	2,06	-1,28	1,77	-1,27

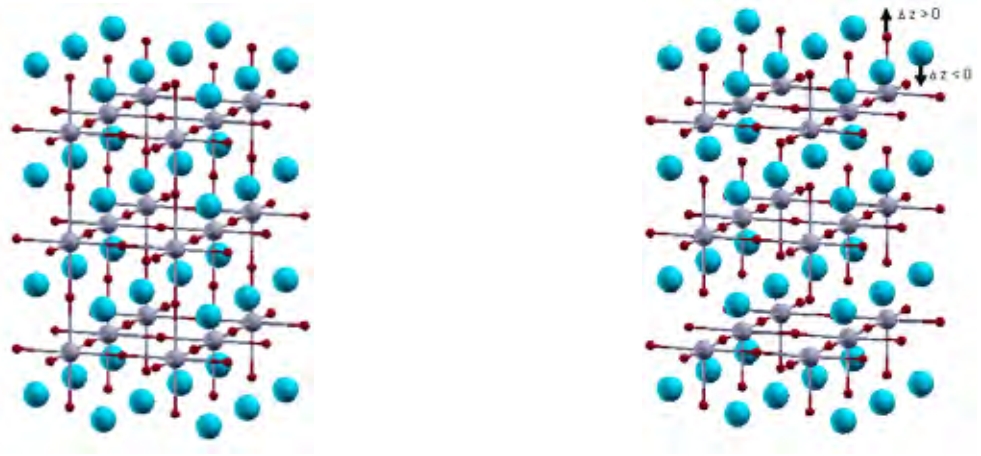
* valores entre parênteses referem-se ao percentual de deslocamento em relação às posições atômicas dos modelos de camadas não otimizados.

Observa-se que os átomos de Sr e Zr da primeira camada, para suas respectivas estruturas, sofrem um deslocamento de 0,400 e 0,083 Å em direção ao interior do sólido ($\Delta z < 0$) (Figuras 18 e 19). Para a segunda camada, no modelo terminado em ZrO_2, os átomos de Sr sofrem um deslocamento positivo, em direção ao exterior do sólido, maior que os átomos de Zr da segunda camada do modelo terminado em SrO. Os átomos de oxigênio da segunda camada de ambos os modelos sofrem um deslocamento pequeno em relação à posição inicial.

Podemos observar que na superfície terminada em SrO os átomos se deslocaram mais para o interior do sólido que na superfície terminada em ZrO_2 implicando em uma maior rugosidade desta superfície.

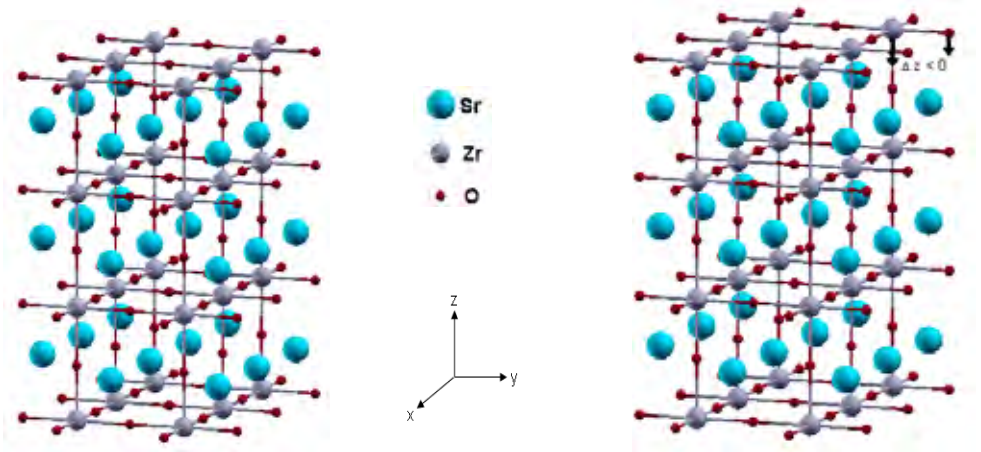
Fica claro que os átomos das camadas mais externas são os que sofrem maior efeito na otimização, isto é, tem uma maior mobilidade, enquanto que os átomos das camadas mais internas têm sua coordenação completa, resultando em uma maior rigidez do sistema. Observa-se também que os efeitos dos

deslocamentos das camadas mais externas implicam em uma rugosidade da superfície.



(a) (b)

Figura 18: Deslocamentos na direção z para a superfície (001) do SZ com terminação em SrO: (a) não otimizada; (b) otimizada



(a) (b)

Figura 19: Deslocamentos na direção z para a superfície (001) do SZ com terminação em ZrO_2: (a) não otimizada; (b) otimizada

Com relação à análise de cargas de *Mulliken* salientamos que ela é realizada de forma arbitrária, ou seja, não existe um método único de realizar a partição da densidade de carga. No entanto, a escolha de um determinado regime é ainda extremamente útil na comparação das tendências nos resultados de cálculos realizados através de métodos semelhantes.

É conhecido que as cargas de *Mulliken* devem ser interpretadas com cuidado por possuírem limitações, tal como a dependência da base (De Lazaro, Longo *et al.*, 2004).

Observa-se nas Tabelas 11 e 12 que existe uma pequena variação das cargas dos modelos de camadas em relação à célula unitária.

Com relação às superfícies, as cargas da primeira camada são provavelmente as mais afetadas em função da esfera de coordenação desses átomos ser incompleta em contraposição aos átomos no interior do sólido, que possuem a esfera de coordenação completa.

Foram analisadas as estruturas de bandas e DOS para as duas possíveis terminações da superfície (001) do BZ e do SZ com os funcionais híbridos B3PW e B3LYP juntamente com os conjuntos de funções de base descritas anteriormente, e chegamos à conclusão de que o comportamento da estrutura eletrônica é praticamente o mesmo para os dois funcionais, então optamos por apresentar apenas a análise para o funcional B3LYP com o conjunto de funções de base descrito em (2) para o BZ e a análise com o funcional B3PW com o conjunto de funções de base (1) para o SZ.

A Figura 20 descreve a zona de *Brillouim* selecionada e os pontos de alta simetria do espaço recíproco para descrever a superfície (001).

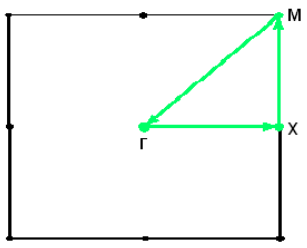


Figura 20: Descrição dos pontos Γ = (0; 0; 0); X = (0; ½; 0) e M = (½; ½; 0) do espaço recíproco.

Na Tabela 13 encontramos os valores dos *gaps* (eV) obtidos para a superfície (001) do BZ utilizando o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base descrito em (2).

Tabela 13: *Gap* direto e indireto (eV) para a superfície (001) do BZ utilizando o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base (2).

		Terminação BaO	**Terminação ZrO_2**
***Gap* Direto**	*Γ*	4,92	4,52
	X	5,68	5,23
	M	7,54	6,44
***Gap* Indireto**	X - *Γ*	4,84	5,00
	M - *Γ*	**4,77**	**4,00**

As Figuras 21 e 22 ilustram as estruturas de bandas (*gap* indireto nos pontos *M* - *Γ*) para as terminações BaO e ZrO_2, respectivamente e as Figura 23 e 24 ilustram os DOS das respectivas terminações do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de bases (2).

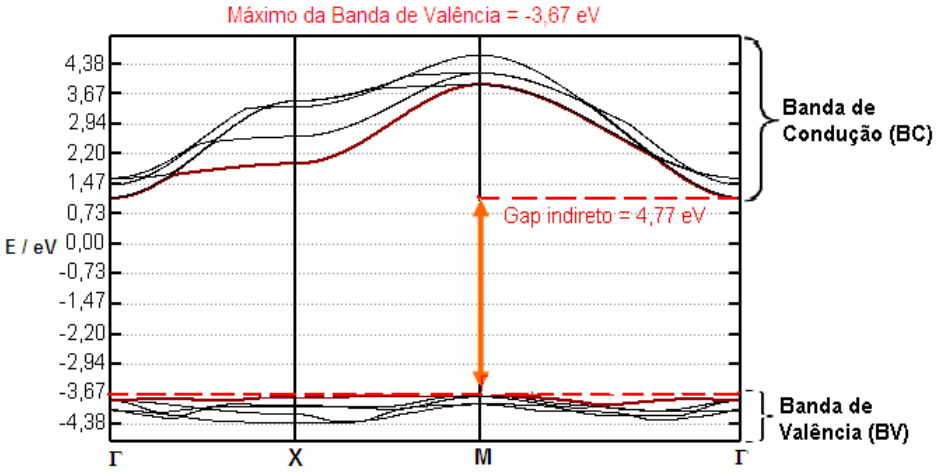


Figura 21 – Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *M* - *Γ*) para a superfície (001) terminada em BaO do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).

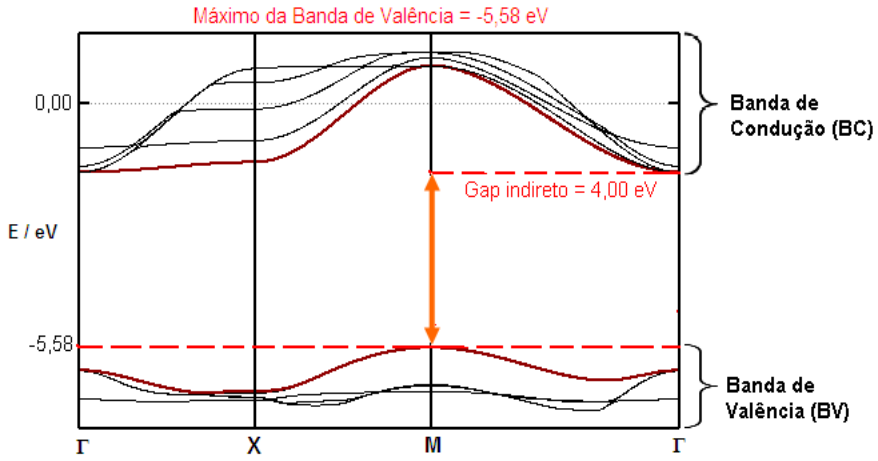


Figura 22 – Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *M*- *Γ*) para a superfície (001) terminada em ZrO_2 do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).

Analisando-se a estrutura de bandas para o modelo terminado em BaO (Figura 21) observa-se que na BV o ponto *M* é o de maior energia; por outro lado o ponto *Γ* é o de menor energia na BC, levando a um *gap* indireto de 4,77 eV. No modelo terminado em ZrO_2 encontramos uma situação similar, porém com um valor de 4,00 eV.

Comparando-se as estruturas de bandas do $BaTiO_3$ para as terminações em BaO e TiO_2, apresentadas no trabalho de Eglitis (Eglitis, Piskunov *et al.*, 2004), podemos observar um comportamento similar. Os *gaps* são indiretos nos pontos *M* - *Γ* com valores de 3,32 eV e 2,33 eV para as terminações BaO e TiO_2, respectivamente. Os cálculos foram desenvolvidos com o programa CRYSTAL98 (Dovesi, Saunders *et al.*, 1998) aplicando-se a teoria do funcional de densidade combinado com o funcional B3PW.

Ho e colaboradores (Ho, Heifets *et al.*, 2007) utilizaram o funcional PBE (Perdew, Burke *et al.*, 1996) implementado no programa computacional *SeqQuest* para analisar a estrutura eletrônica da superfície (001) do BZ com suas possíveis

terminações BaO e ZrO_2. Obtiveram um *gap* indireto de 3,04 eV e 2,40 eV, respectivamente.

Wang *et al.*, utilizando cálculos DFT juntamente com o funcional LDA implementados no WIEN2K, encontraram os valores de *gap* iguais a 3,1 (eV/célula unitária) e 2,6 (eV/célula unitária) para as terminações BaO e ZrO_2 da superfície (001) do BZ. Todos esses valores podem ser comparados a resultados experimentais que indicam um *gap* de 5,33 eV (Robertson, 2000).

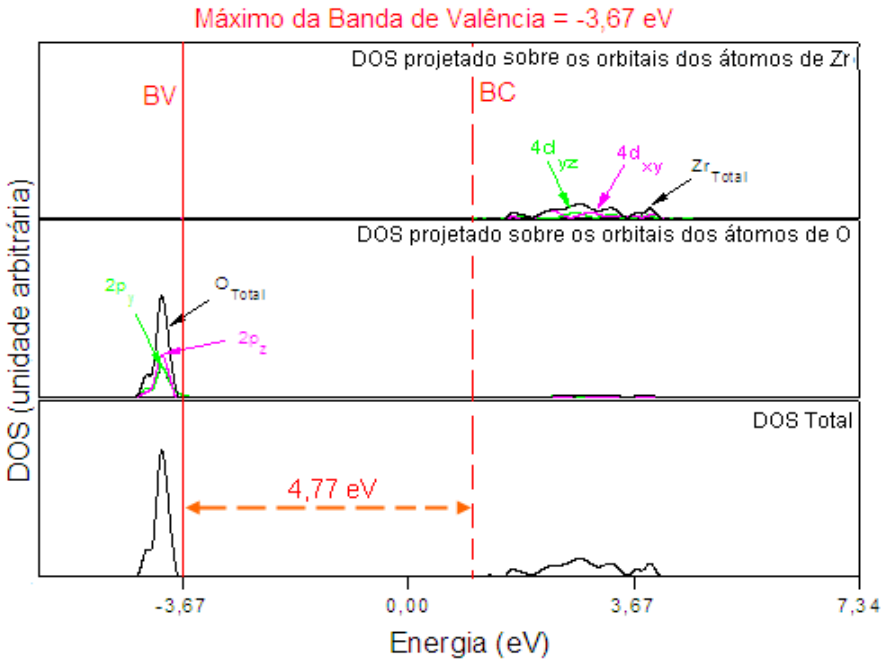


Figura 23 – Densidade de Estados (DOS) para a superfície (001) terminada em BaO do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).

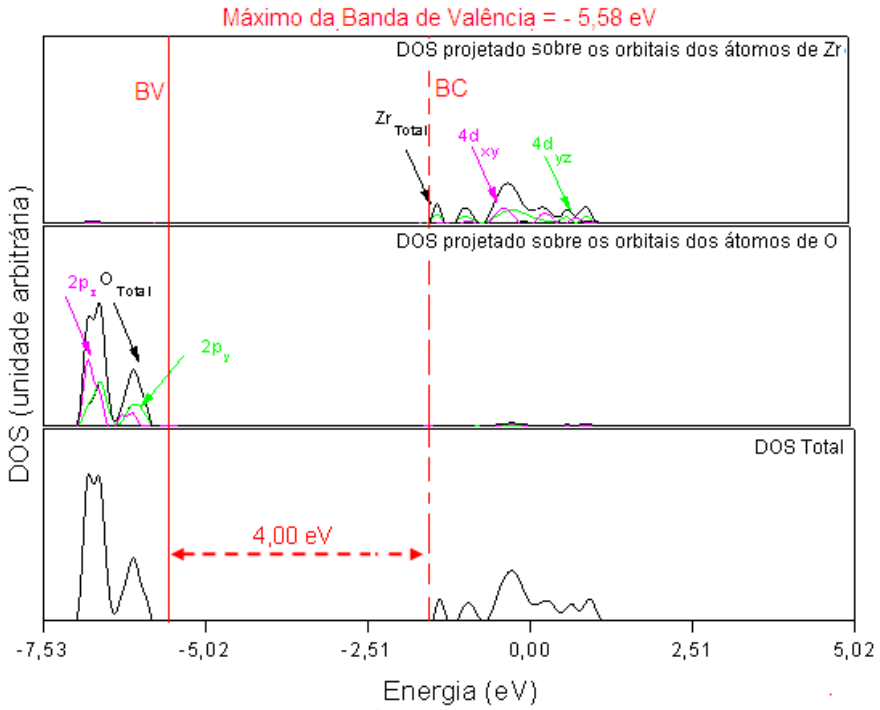


Figura 24 – Densidade de Estados (DOS) para a superfície (001) terminada em ZrO_2 do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).

A análise da densidade de estado nos permite observar que as maiores contribuições eletrônicas para a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) são principalmente derivadas dos orbitais atômicos dos átomos de O e do Zr, respectivamente, para as duas terminações.

Nas Figuras 23 e 24 é visível a maior contribuição do orbital atômico $2p_z$ seguido do orbital $2p_y$ dos átomos de oxigênio para a BV. Os orbitais atômicos $4d_{xy}$ e $4d_{yz}$ dos átomos de Zr apresentam uma contribuição similar para a BC.

Para o SZ, temos nas Figuras 25 e 26 um *gap* direto entre os pontos *Γ* - *Γ* de 4,30 eV para a superfície terminada em SrO e um *gap* indireto entre os pontos *M* - *Γ* de 4,42 eV para a superfície terminada em ZrO_2 (Tabela 14).

Tabela 14: *Gap* direto e indireto (eV) para a superfície (001) do SZ utilizando o funcional B3PW juntamente com o conjunto de funções de base (1).

		Terminação SrO	Terminação ZrO_2
***Gap* Direto**	***Γ***	**4,30**	5,38
	X	5,85	8,26
	M	8,09	8,39
***Gap* Indireto**	**X - *Γ***	4,40	5,80
	M - *Γ*	4,51	**4,42**

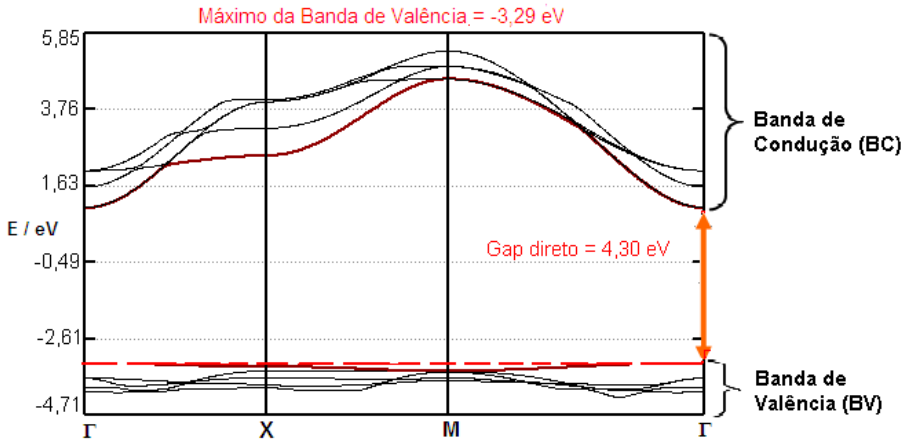


Figura 25 – Estrutura de bandas (*gap* direto nos pontos *Γ* - *Γ*) para a superfície (001) terminada em SrO do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).

Se analisarmos a Figura 25, podemos perceber que o máximo da BV parece estar no ponto X e no ponto *Γ*, mas o valor da diferença entre os pontos *X* da BV e *Γ* da BC é de 4,40 eV, logo o *gap* realmente acontece entre os pontos *Γ* - *Γ* , sendo um *gap* direto neste caso como mostrado na Tabela 14.

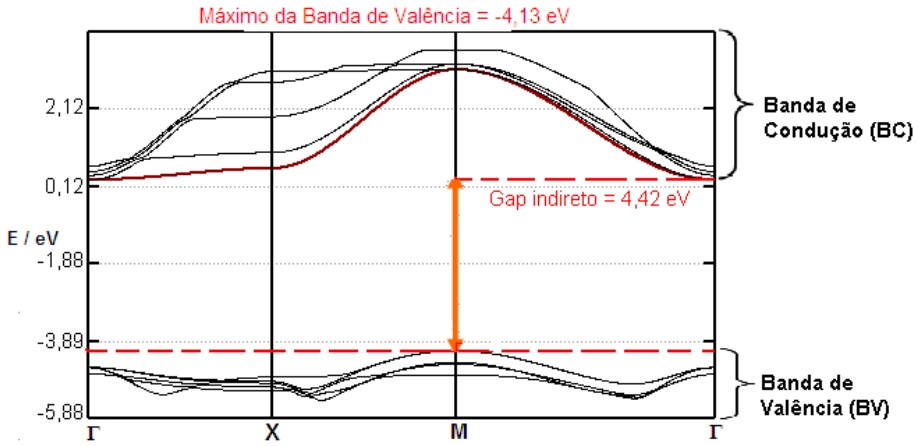


Figura 26 – Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *M* - *Γ*) para a superfície (001) terminada em ZrO_2 do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).

As Figuras 27 e 28 ilustram os DOS das respectivas terminações do SZ.

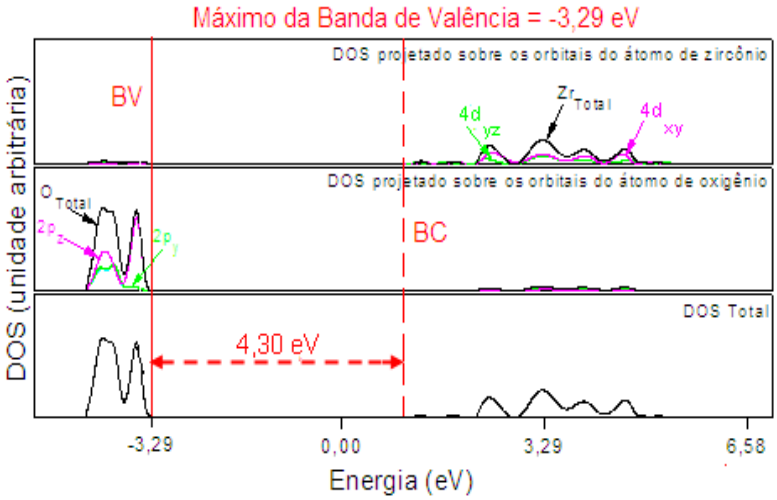


Figura 27 – Densidade de Estados (DOS) para a superfície (001) terminada em SrO do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de bases (1).

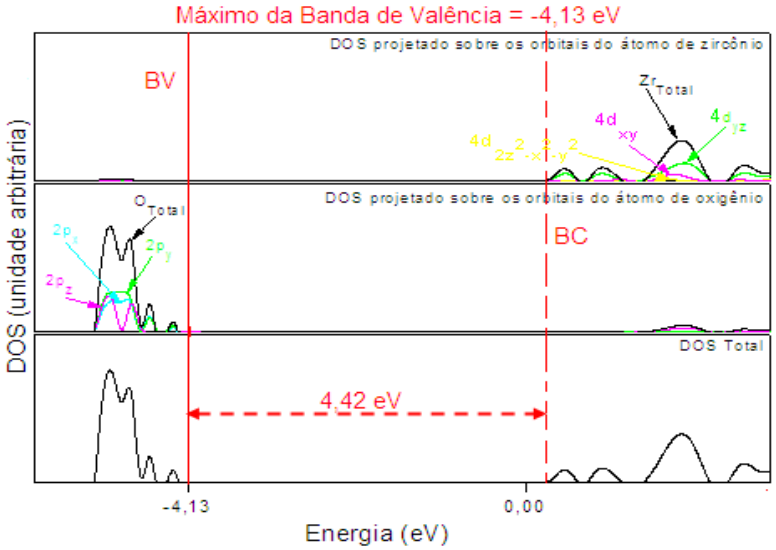


Figura 28 – Densidade de Estados (DOS) para a superfície (001) terminada em ZrO_2 do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de bases (1).

A análise da densidade de estado nos permite observar que as maiores contribuições eletrônicas para a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) são principalmente derivadas dos orbitais atômicos dos átomos de O e do Zr, respectivamente, para as duas terminações.

Na Figura 27 é visível a maior contribuição do orbital atômico $2p_z$ seguido do orbital $2p_y$ dos átomos de oxigênio para a BV. Os orbitais atômicos $4d_{xy}$ e $4d_{yz}$ dos átomos de Zr apresentam uma contribuição similar para a BC.

Observa-se na Figura 28 a contribuição de praticamente todos os orbitais atômicos 2p dos átomos de oxigênio para a BV e o mesmo acontece para os orbitais atômicos 4d dos átomos de Zr na BC.

5.2.2 Superfície (110)

A superfície (110) foi estudada utilizando-se o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base descrito por (2) para o BZ e utilizando o

funcional B3PW juntamente com o conjunto de funções de base descrito por (1) para o SZ. Esta superfície é polar por natureza, então tivemos que introduzir vacâncias na primeira e última camadas para obtermos uma superfície apolar. As possíveis terminações apolares estudadas aqui foram ZrO, A (A = Ba ou Sr) e O (Figura 10). A escolha do modelo estudado está descrita detalhadamente no Capítulo 4.

Para este modelo também calculamos as energias de superfície considerando as três possíveis terminações (Tabelas 15 e 16).

Tabela 15: Energia de corte (EC) (eV/célula unitária), Energia de relaxação (E_{REL}) (eV/célula unitária) e energia de superfície (E_S) (eV/célula unitária) para as terminações da superfície (110) do BZ.

	Superfície (110)		
	Ba	**ZrO**	**O**
EC	4,554	4,554	3,682
E_{REL}	-1,630	-1,620	-1,420
E_S	2,924	2,934	2,262

Comparando as terminações analisadas para a superfície (110) do BZ temos, em ordem crescente de estabilidade, as estruturas terminadas em ZrO < Ba < O. Isto se deve ao fato da estrutura terminada em O apresentar uma energia de superfície ligeiramente menor que as outras.

Xie e colaboradores analisaram as propriedades eletrônicas da superfície (110) do $BaTiO_3$, utilizando cálculos DFT juntamente com o funcional GGA implementados no programa CASTEP e encontraram uma tendência de resultados similares aos nossos. As energias de superfícies encontradas foram 1,55 (eV/célula unitária) para as terminações Ba e TiO e 0,98 (eV/célula unitária) para a terminação

O, mostrando que a superfície terminada em O apresenta maior estabilidade em relação às outras (Xie, Yu *et al.*, 2007).

Tabela 16: Energia de corte (EC) (eV/célula unitária), Energia de relaxação (E_{REL}) (eV/célula unitária) e energia de superfície (E_S) (eV/célula unitária) para as terminações da superfície (110) do SZ.

	Superfície (110)		
	Sr	**ZrO**	**O**
EC	5,590	5,590	4,052
E_{REL}	-3,590	-1,530	-2,280
E_S	2,000	4,060	1,772

Comparando as terminações analisadas para a superfície (110) do SZ temos, em ordem crescente de estabilidade, as estruturas terminadas em ZrO < Sr < O. Isto se deve ao fato da estrutura terminada em O apresentar uma energia de superfície menor que as outras.

Analisando todas as energias de superfície obtidas para o BZ (Tabela 17) e para o SZ (Tabela 18), podemos verificar que a superfície (001) com terminação BaO e SrO, respectivamente, são mais estáveis em relação às outras.

Tabela 17: Energias de Superfície (eV/célula unitária) para as estruturas do BZ

Superfície	**Terminação**	**Energia de Superfície**
(001)	**BaO**	1,335
	ZrO_2	1,364
(110)	**Ba**	2,924
	ZrO	2,934
	O	2,262

Tabela18: Energia de Superfície (eV/célula unitária) para as estruturas do SZ

Superfície	Terminação	Energia de Superfície
(001)	**SrO**	1,731
	ZrO_2	1,151
(110)	**Sr**	2,000
	ZrO	4,060
	O	1,772

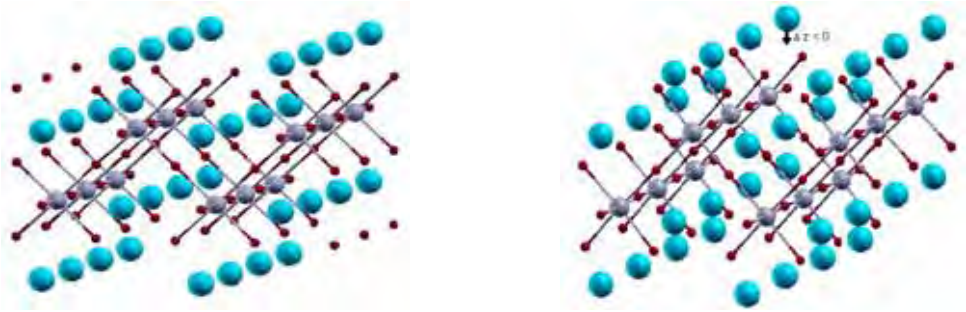
As Tabelas 19 e 20 apresentam as cargas de *Mulliken* e os deslocamentos em relação ao eixo z para os átomos da primeira, segunda e terceira camadas dos modelos terminados em ZrO, Ba e O para o BZ e para os modelos terminados em ZrO, Sr e O para o SZ bem como para a camada central. Os deslocamentos são analisados tomando-se como referência as posições atômicas das estruturas não otimizadas.

Tabela 19: Parâmetros Estruturais (Å) em relação às posições iniciais na direção z e cargas de *Mulliken* (Q) |e| para a superfície (110) do BZ com as terminações em Ba, ZrO e O.

	Superficie terminada em Ba			Superficie terminada em ZrO			Superficie Terminada em O		
1ª cam.	**Ba**	**-**	**-**	**Zr**	**O**	**-**	**O**	**-**	**-**
Δz	-0,365 (8,13%)*	-	-	-0,173 (3,85%)	0,272 (6,06%)	-	-0,287 (6,39%)	**-**	**-**
Q	1,84	-	-	2,15	-1,31	-	-1,30	**-**	**-**
2ª cam.	**O**	**-**	**-**	**O**	**-**	**-**	**Ba**	**Zr**	**O**
Δz	-0,109 (3,65%)	-	-	-0,025 (0,82%)	-	-	-0,025 (0,82%)	0,046 (1,55%)	0,068 (2,28%)
Q	-1,71	-	-	-1,13	-	-	1,92	2,18	-1,36
3ª cam.	**Ba**	**O**	**Zr**	**Ba**	**Zr**	**O**	**O**	**O**	**-**
Q	1,94	-1,40	2,41	1,93	2,16	-1,29	-1,43	-1,37	**-**
Cam. Central	**O**	**-**	**-**	**O**	**-**	**-**	**Ba**	**Zr**	**O**
Q	-1,38	-	-	-1,39	-	-	1,94	2,19	-1,40

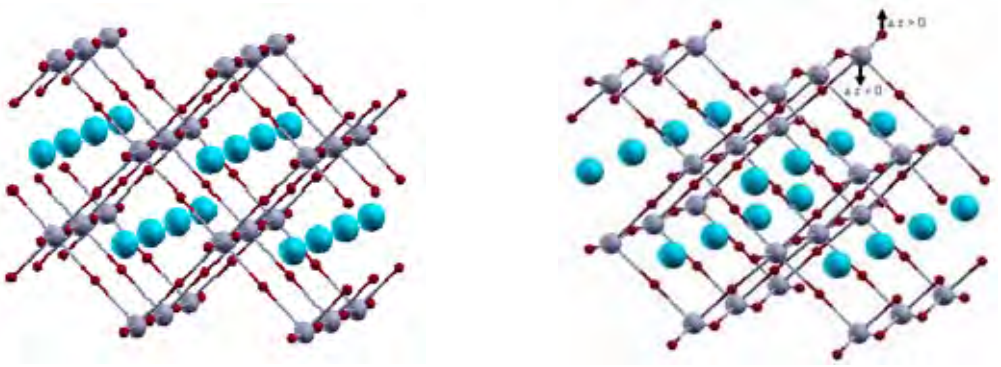
* valores entre parênteses referem-se ao percentual de deslocamento em relação às posições atômicas dos modelos de camadas não otimizados.

Observa-se que os átomos das primeiras e segundas camadas, em geral, sofrem um deslocamento em direção ao interior do sólido ($\Delta z < 0$) (Figuras 29, 30 e 31). Na superfície terminada em Ba, notamos um maior deslocamento dos átomos em comparação com as outras duas terminações, ZrO e O, implicando em uma maior rugosidade desta superfície.



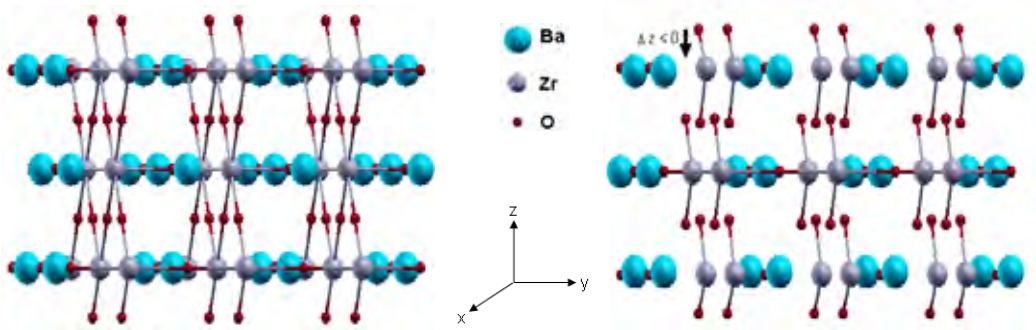
(a) (b)

Figura 29: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) do BZ com terminação em Ba: (a) não otimizada; (b) otimizada.



(a) (b)

Figura 30: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) do BZ com terminação em ZrO: (a) não otimizada; (b) otimizada.



(a) (b)

Figura 31: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) do BZ com terminação em O: (a) não otimizada; (b) otimizada.

Na Tabela 19 ainda observamos através das cargas de *Mulliken* que existe uma grande variação das cargas dos modelos de camadas em relação à célula unitária (Tabela 11).

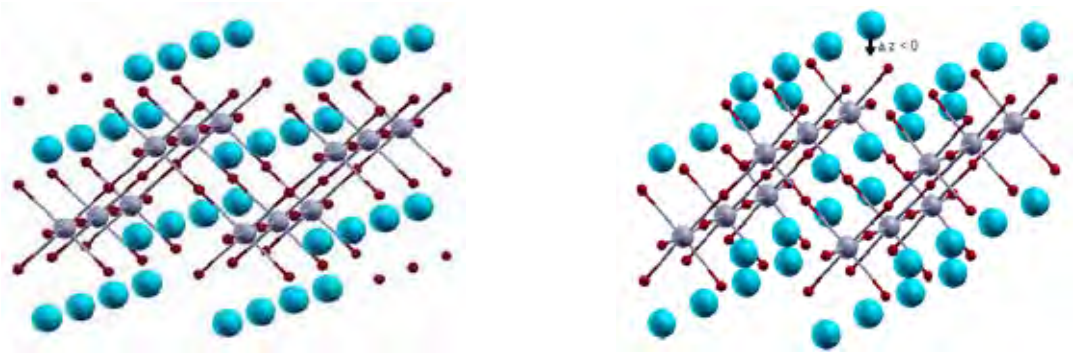
Tabela 20: Parâmetros Estruturais (Å) em relação às posições iniciais na direção z e cargas de *Mulliken* (Q) $|e|$ para a superfície (110) do SZ com as terminações Sr, ZrO e O.

	Superfície terminada em Sr			**Superfície terminada em ZrO**			**Superfície Terminada em O**		
1ª cam.	**Sr**	**-**	**-**	**Zr**	**O**	**-**	**O**	**-**	**-**
Δz	-0,641 (14,7%)*	-	-	-0,135 (3,10%)	0,353 (8,10%)	-	-0,544 (12,5%)	**-**	**-**
Q	1,63	-	-	1,92	-1,18	-	-1,15	**-**	**-**
2ª cam.	**O**	**-**	**-**	**O**	**-**	**-**	**Sr**	**Zr**	**O**
Δz	0,112 (3,86%)	-	-	-0,050 (1,72%)	-	-	-0,128 (4,41%)	0,072 (2,48%)	0,208 (7,17%)
Q	-1,44	-	-	-1,06	-	-	--1,77	1,90	-1,25
3ª cam.	**Sr**	**O**	**Zr**	**Sr**	**Zr**	**O**	**O**	**O**	**-**
Q	1,77	-1,30	2,07	1,77	2,12	-1,22	-1,30	-1,24	**-**
Cam. Central	**O**	**-**	**-**	**O**	**-**	**-**	**Sr**	**Zr**	**O**
Q	-1,28	-	-	-1,27	-	-	1,76	2,05	-1,28

* valores entre parênteses referem-se ao percentual de deslocamento em relação às posições atômicas dos modelos de camadas não otimizados.

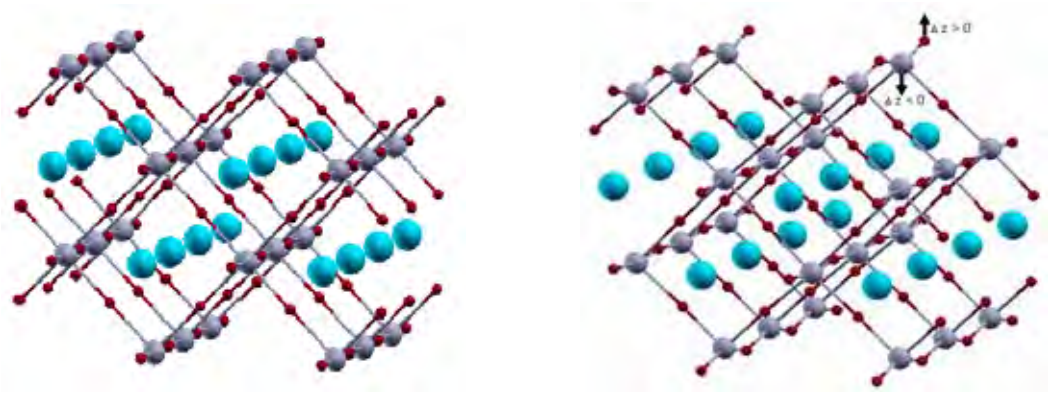
Observa-se na Tabela 20 que os átomos das primeiras camadas, em geral, sofrem deslocamentos consideráveis em direção ao interior do sólido ($\Delta z < 0$) (Figuras 32, 33 e 34). Já os átomos da segunda camada sofrem deslocamentos pequenos na maioria das vezes para o exterior do sólido ($\Delta z > 0$). Os deslocamentos das camadas mais internas são praticamente desprezíveis.

Observamos que nas superfícies terminadas em Sr e em O houve um maior deslocamento dos átomos, implicando em superfícies mais rugosas.



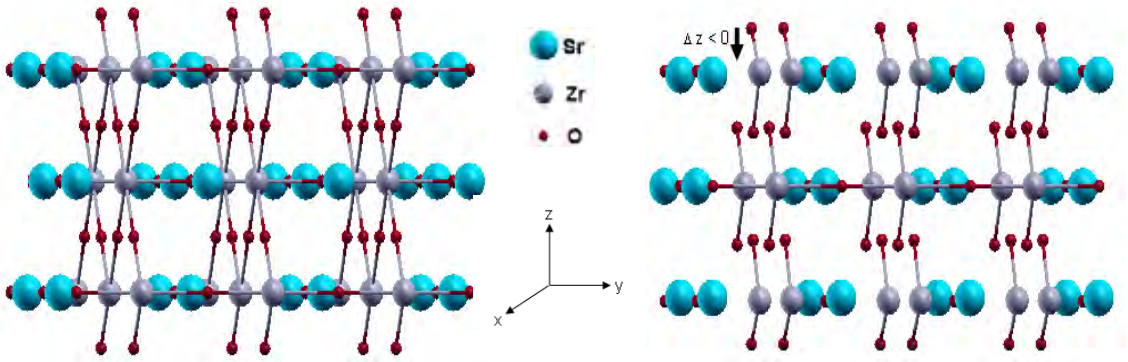
(a) (b)

Figura 32: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) do SZ com terminação em Sr: (a) não otimizada; (b) otimizada.



(a) (b)

Figura 33: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) do SZ com terminação em ZrO: (a) não otimizada; (b) otimizada.



(a) (b)

Figura 34: Deslocamentos na direção z para a superfície (110) do SZ com terminação em O: (a) não otimizada; (b) otimizada.

Na Tabela 20 ainda observamos através das cargas de *Mulliken* que existe uma grande variação das cargas dos modelos de camadas em relação à célula unitária (Tabela 12). É observável que, quanto mais interno o átomo se encontra, mais sua carga se aproxima da carga dos átomos da célula unitária.

Fizemos uma análise quanto à estrutura de bandas e DOS para as três possíveis terminações da superfície (110).

A Figura 35 descreve a zona de *Brillouim* selecionada e os pontos de alta simetria do espaço recíproco para descrever a superfície (110).

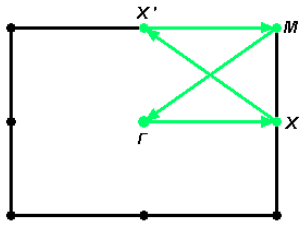


Figura 35: Descrição dos pontos Γ = (0; 0; 0); X = (½; 0; 0); X' = (0; ½; 0) e M = (½; ½; 0) do espaço recíproco.

Para o BZ, nas superfícies terminadas em Ba, o *gap* foi direto nos pontos *Γ- Γ,* para as terminações ZrO e O, o *gap* foi indireto nos pontos *X – Γ* (Tabela 21).

Optamos por apresentar apenas a análise para o funcional B3LYP, pois o comportamento para o funcional B3PW foi similar.

Tabela 21: *Gap* direto e indireto (eV) para a superfície (110) do BZ utilizando o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base (2).

		Terminação Ba	Terminação ZrO	Terminação O
***Gap* Direto**	***Γ***	**4,77**	4,89	5,36
	X	5,68	4,93	5,46
	X'	5,75	5,67	5,50
	M	7,50	5,96	6,25
***Gap* Indireto**	***X - Γ***	4,86	**4,77**	**5,11**
	X' - Γ	5,50	5,17	5,38
	M - Γ	5,65	4,80	5,16

As Figuras 36, 37 e 38 ilustram as estruturas de bandas para as terminações Ba, ZrO e O, respectivamente.

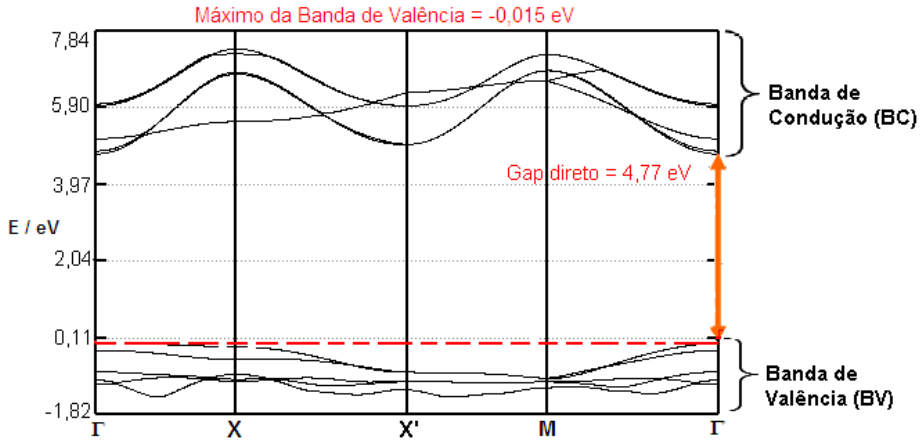


Figura 36 – Estrutura de bandas (*gap* direto nos pontos *Γ - Γ*) para a superfície (110) terminada em Ba do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).

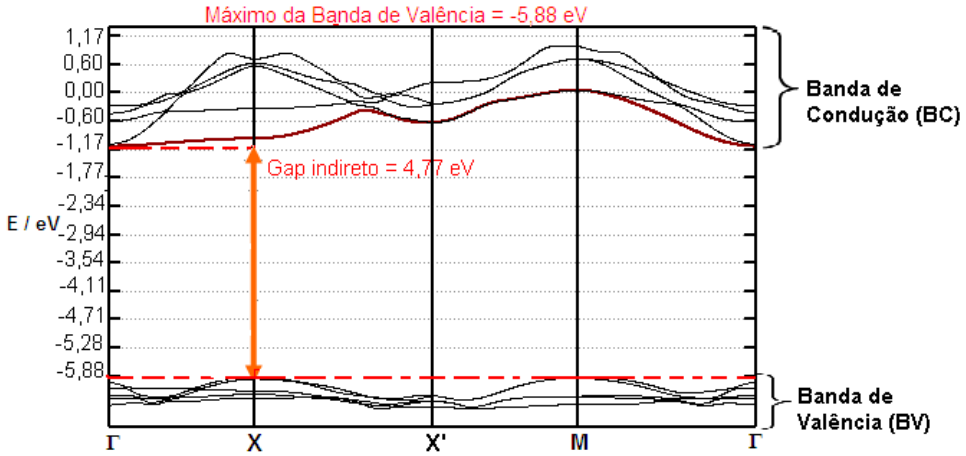


Figura 37 – Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *X* - *Γ*) para a superfície (110) terminada em ZrO do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).

Para a estrutura terminada em ZrO, encontramos um *gap* de mesmo valor do caso anterior, porém em pontos distintos da Zona de *Brillouin, gap* indireto nos pontos *X* – *Γ*. A diferença entre o máximo da BV no ponto *M* e o mínimo da BC em *Γ* foi de 4,80 eV, um valor bem próximo de 4,77 eV nos pontos *X* – *Γ* (Tabela 21).

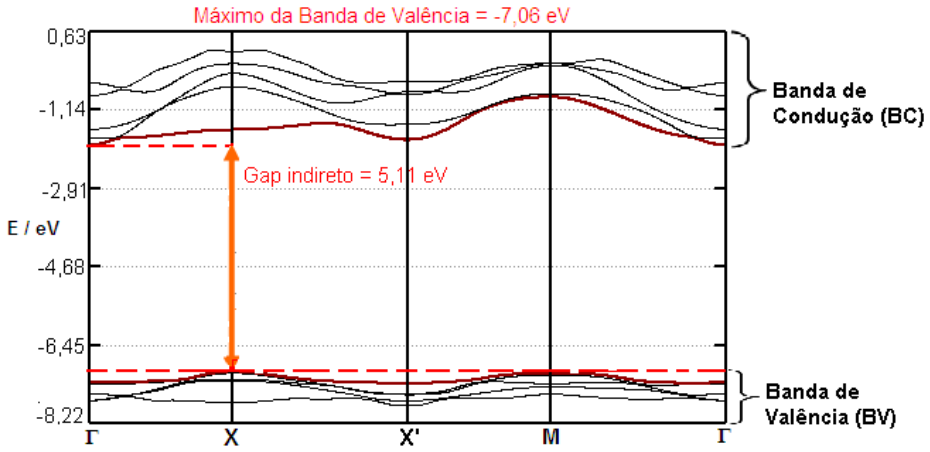


Figura 38 – Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *X* - *Γ*) para a superfície (110) terminada em O do BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).

Já para essa estrutura o *gap* foi maior que nos casos anteriores, porém nos mesmos pontos da estrutura terminada em ZrO, *gap* indireto *X* – *Γ* de 5,11 eV.

Podemos observar na Tabela 22 que os valores dos *gaps* obtidos para as superfícies (001) e (110) foram menores que o valor do *gap* obtido para o *bulk*, com exceção da superfície (110) com terminação em O.

Tabela 22: *Gaps* para o *bulk* e superfícies BZ para o funcional híbrido B3LYP com conjunto de bases (2).

Superfície	**Terminação**	***Gap* (eV)**
(001)	BaO	4,77 (*M - Γ*)
	ZrO_2	4,00 (*M - Γ*)
(110)	Ba	4,77 (*Γ- Γ*)
	ZrO	4,77 (*X - Γ*)
	O	5,11 (*X - Γ*)
Bulk	-	4,85 (*R - Γ*)

As Figuras 39, 40 e 41 ilustram os DOS das respectivas terminações do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de funções de base (2).

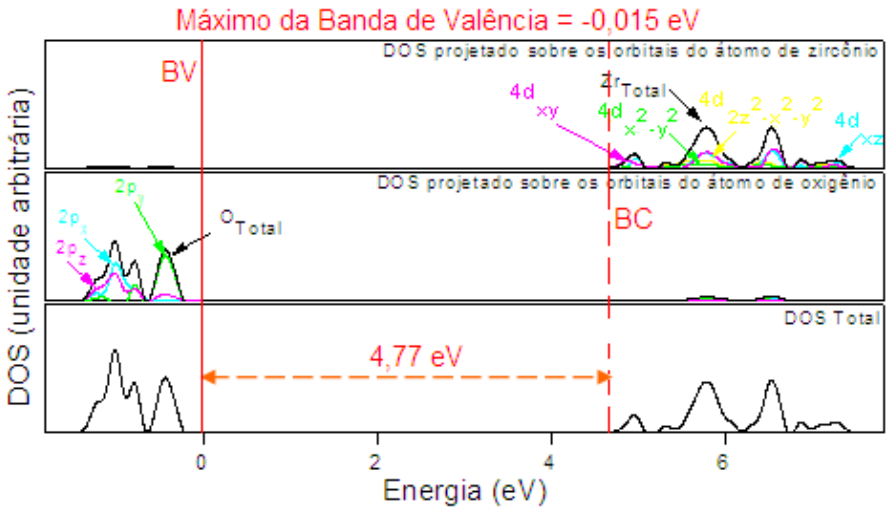


Figura 39 – Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em Ba do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de bases (2).

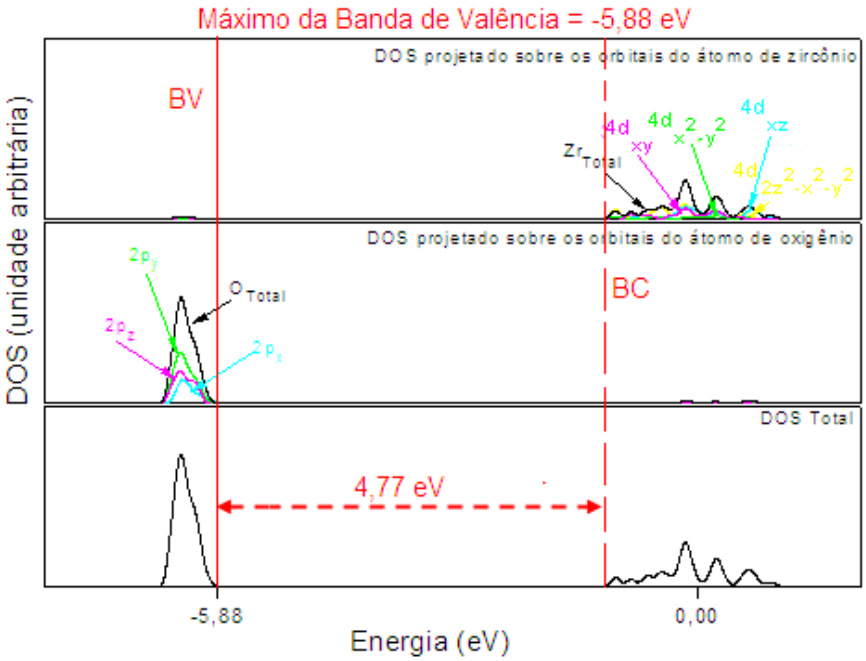


Figura 40 – Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em ZrO do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de bases (2).

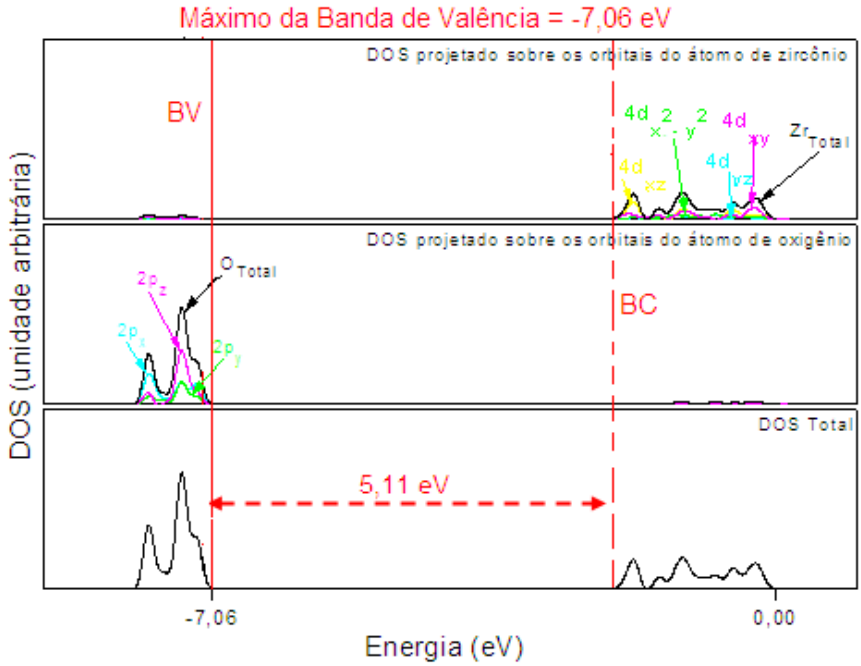


Figura 41 – Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em O do BZ para o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de bases (2).

A análise da densidade de estado nos permite observar que as maiores contribuições eletrônicas para a banda de valência (BV) e a banda de condução

(BC) são principalmente derivadas dos orbitais atômicos dos átomos de O e do Zr, respectivamente, para as três terminações.

Nas Figuras 39, 40 e 41 é visível a maior contribuição dos orbitais atômicos 2p dos átomos de oxigênio para a BV. Praticamente todos os orbitais atômicos 4d dos átomos de Zr apresentam uma contribuição similar para a BC.

Para o SZ, nas superfícies terminadas em Sr, o *gap* foi direto nos pontos *Γ- Γ* e para as terminações ZrO e O, o *gap* foi indireto nos pontos *X – Γ e X' – Γ,* respectivamente (Tabela 23). Optamos por apresentar apenas a análise para o funcional B3PW, pois o comportamento para o funcional B3LYP foi similar.

Tabela 23: *Gap* direto e indireto (eV) para a superfície (110) do SZ utilizando o funcional B3PW juntamente com o conjunto de funções de base (1).

		Terminação Sr	**Terminação ZrO**	**Terminação O**
***Gap* Direto**	***Γ***	**4,65**	4,80	5,35
	X	5,79	4,81	5,99
	X'	5,62	5,79	5,32
	M	7,64	6,17	6,59
***Gap* Indireto**	***X - Γ***	4,68	**4,70**	5,28
	X' - Γ	5,35	5,20	**5,24**
	M - Γ	5,48	4,86	5,30

As Figuras 42, 43 e 44 ilustram as estruturas de bandas para as terminações Sr, ZrO e O, respectivamente.

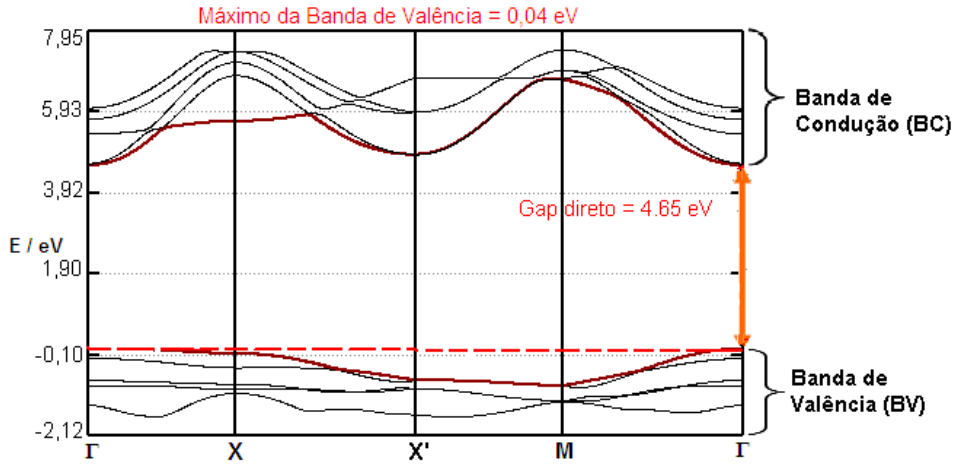


Figura 42 – Estrutura de bandas (*gap* direto nos pontos *Γ - Γ*) para a superfície (110) terminada em Sr do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).

O *gap* obtido de 4,65 eV para a terminação Sr foi direto nos pontos *Γ- Γ* apresentando um mesmo comportamento que o BZ.

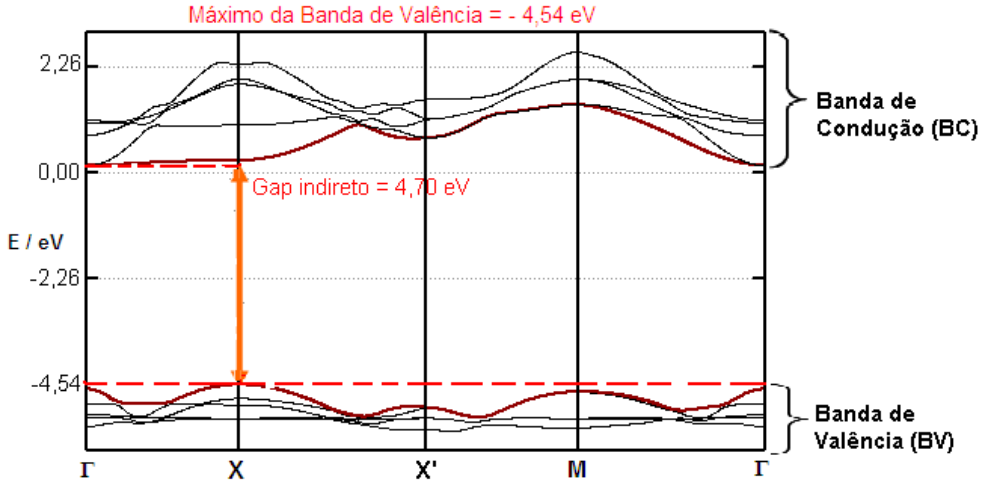


Figura 43 – Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *X - Γ*) para a superfície (110) terminada em ZrO do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).

Para a estrutura terminada em ZrO, encontramos um *gap* de 4,70 eV em pontos distintos da Zona de *Brillouin, gap* indireto nos pontos *X – Γ.*

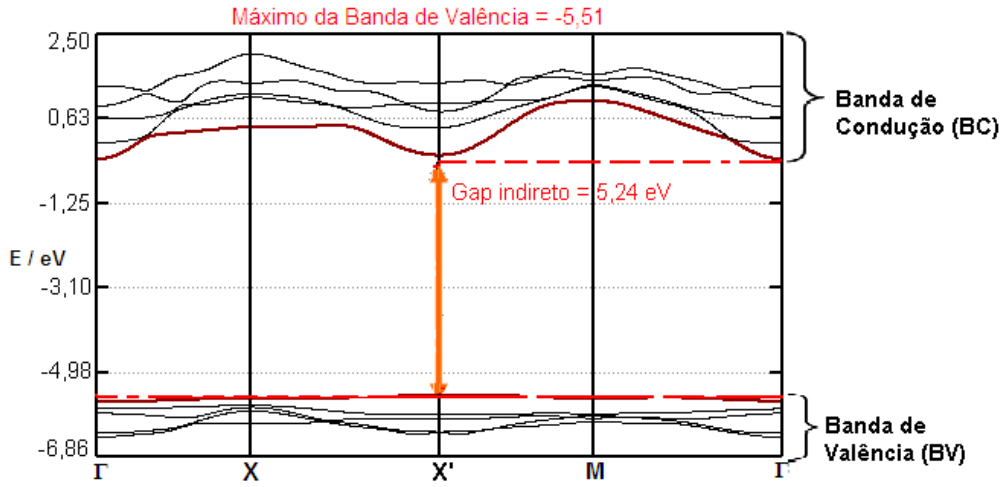


Figura 44 – Estrutura de bandas (*gap* indireto nos pontos *X' - Γ*) para a superfície (110) terminada em O do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).

Já para essa estrutura o *gap* foi maior que nos casos anteriores, e em pontos distintos da estrutura terminada em ZrO, *gap* indireto *X' – Γ* de *5,24* eV.

Podemos observar na tabela 24 que os valores dos *gaps* obtidos para as superfícies (001) e (110) foram menores que o valor do *gap* obtido para o *bulk*, com exceção da superfície (110) com terminação em O. Comportamento similar ao BZ.

Tabela 24: *Gaps* para o *bulk* e superfícies do SZ para o funcional híbrido B3PW com conjunto de bases (1).

Superfície	**Terminação**	***Gap* (eV)**
(001)	SrO	4,30 (*Γ- Γ)*
	ZrO_2	4,42 (*M - Γ)*
(110)	Sr	4,65 (*Γ - Γ)*
	ZrO	4,70 (*X - Γ)*
	O	5,24 (*X' - Γ)*
Bulk	-	4,89 (*R - Γ)*

As Figuras 45, 46 e 47 ilustram os DOS das respectivas terminações do SZ.

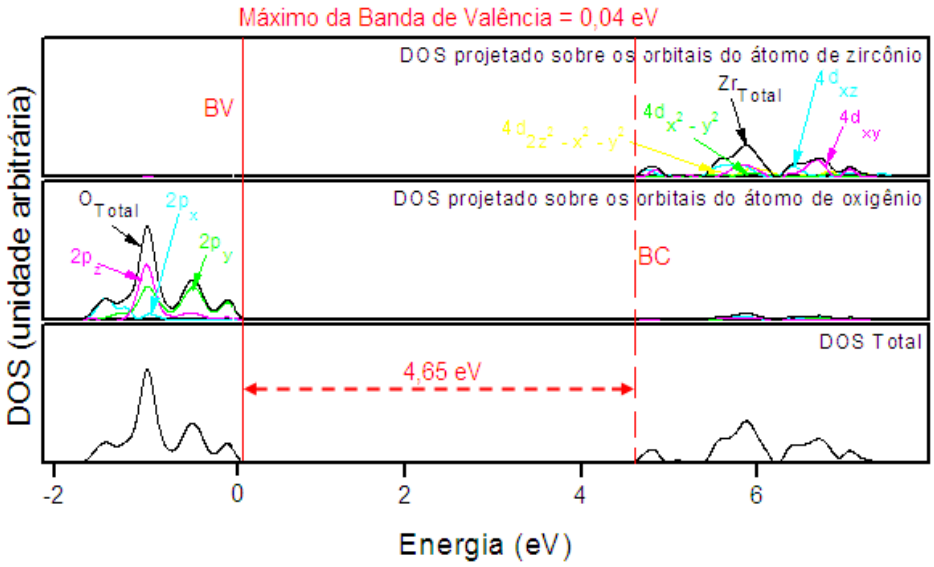


Figura 45 – Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em Sr do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de bases (1).

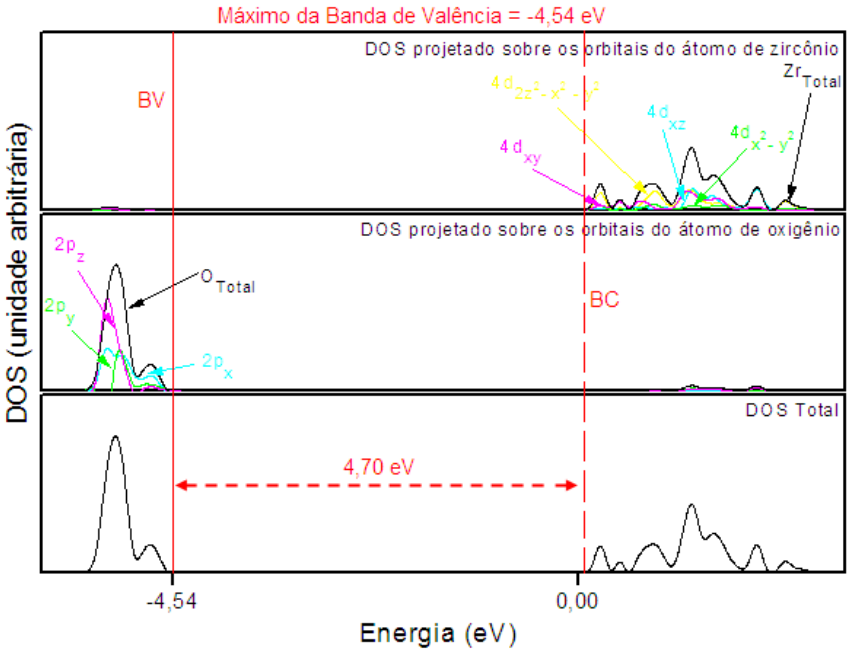


Figura 46 – Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em ZrO do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de bases (1).

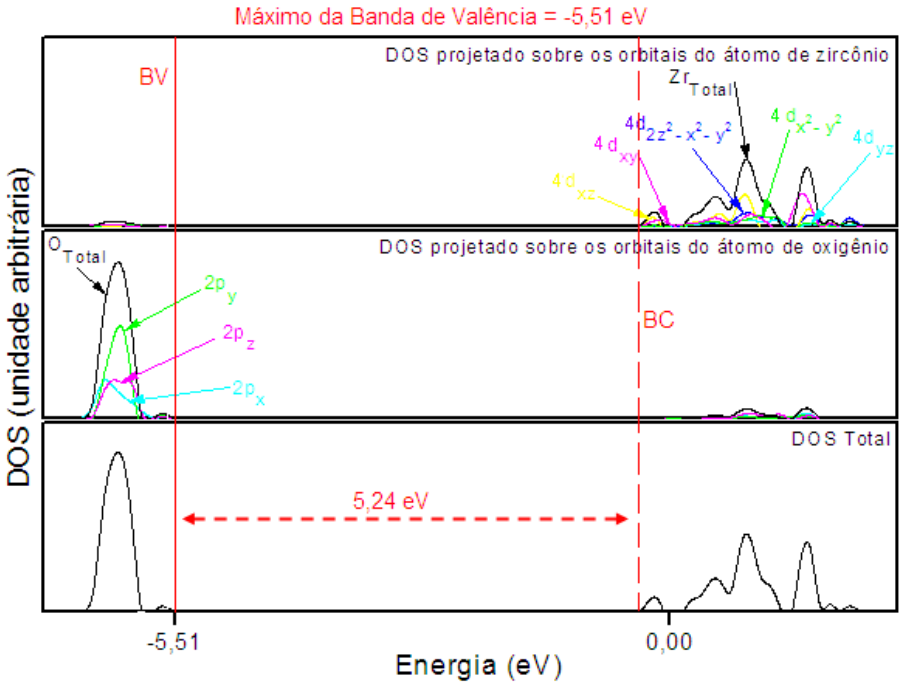


Figura 47 – Densidade de Estados (DOS) para a superfície (110) terminada em O do SZ para o funcional híbrido B3PW com o conjunto de bases (1).

A análise da densidade de estado nos permite observar que as maiores contribuições eletrônicas para a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) são principalmente derivadas dos orbitais atômicos dos átomos de O e do Zr, respectivamente, para as três terminações.

Nas Figuras 45, 46 e 47 é visível a contribuição de todos os orbitais atômicos 2p dos átomos de oxigênio para a BV e praticamente todos os orbitais atômicos 4d dos átomos de Zr apresentam uma contribuição similar para a BC.

Capítulo 6

PROPRIEDADES

FOTOLUMINESCENTES DO $BaZrO_3$

6. PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DO $BaZrO_3$

O objetivo desse capítulo é apresentar um modelo computacional a partir de observações experimentais que indicam que o $BaZrO_3$ é fotoluminescente à temperatura ambiente, o qual apresenta um grau de ordem-desordem estrutural. Nesse sentido, pretendemos discutir a respeito de quais são os principais fatores que induzem a fotoluminescência. Este estudo é parte de uma colaboração teórica-experimental com o Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) – Departamento de Química da UFSCar.

6.1 Introdução

A fotoluminescência (FL) foi observada pela primeira vez à temperatura ambiente em materiais desordenados em uma amostra de silício poroso (Canham, 1990).

A FL é um fenômeno quântico e, a fim de observá-lo, deve haver certos estados localizados na região proibida (*gap*). Estados localizados podem existir em cristais se uma determinada quantidade de vacâncias de oxigênio ou impurezas estão presentes na estrutura (Cavalcante, Longo *et al.*, 2008). É conhecido que, os estados intermediários existem em *perovskitas* (ABO_3) se existirem *clusters* [BO_5] - [BO_6] ou [AO_{11}] - [AO_{12}] com uma desordem estrutural (Longo, Orhan *et al.*, 2004; Longo, Cavalcante *et al.*, 2008; Moreira, Mambrini *et al.*, 2008). Além disso, foi demonstrado recentemente que ocorre FL em nanopartículas cristalinas de $CaTiO_3$ com formação de *clusters* [TiO_6] (Moreira, Paris *et al.*, 2009). Estes resultados têm um papel importante na formação de pares elétron-buraco. Da mesma forma, foi

relatado a emissão de FL azul-verde em cristais de $BaZrO_3$ à temperatura ambiente, como resultado de distorções estruturais (Moreira, Andres, Varela *et al.*, 2009). Um desafio importante é descobrir quais são os defeitos intermediários produzidos e as propriedades eletrônicas que levam à intensa emissão de FL.

Kan *et al.* (Kan, Terashima *et al.*, 2005) concluíram que a deficiência de oxigênio no $SrTiO_3$ (ST) é uma causa para a emissão de fotoluminescência azul à temperatura ambiente. No entanto, existem na literatura vários artigos que explicam as condições favoráveis para a emissão de FL em materiais que apresentam um grau de ordem-desordem (Pontes, Longo *et al.*, 2003).

Zhang *et al.* (Zhang, Yin *et al.*, 2001; Zhang, Yu *et al.*, 2003) demonstraram que nanopartículas desordenadas na superfície são responsáveis pela FL verde à temperatura ambiente. Orhan *et al.* (Orhan, Pontes *et al.*, 2005), utilizando-se de cálculos *ab initio*, estudaram a emissão da FL e encontraram dois tipos de deformações no $SrTiO_3$: uma baseada em $SrTiO_3$ com desordem estrutural e outra na deficiência de Sr-O ($Sr_{1-x}TiO_{3-x}$), concluindo que uma emissão mais intensa de FL é obtida pela desordem estrutural no material.

Cavalcante e co-autores realizaram um estudo teórico e experimental baseados em pó de $BaZrO_3$, observando a FL verde à temperatura ambiente (Cavalcante, Longo *et al.*, 2008). Relataram que a presença de defeitos na estrutura são resultantes de defeitos inerentes produzidos por vacâncias de oxigênios.

Muitas vezes baseados em cálculos de primeiros princípios, podemos obter informações importantes sobre as propriedades eletrônicas e estruturais de sólidos e auxiliar na interpretação de resultados experimentais.

O conhecimento das estruturas em nível atômico é o primeiro passo para uma compreensão do comportamento do material e a dificuldade de acesso a essa

estrutura limita a nossa capacidade de investigar plenamente a química e a física do sistema.

Mesmo com os notáveis avanços na capacidade computacional das últimas décadas, os sistemas computacionais disponíveis no momento não permitem acesso a tal grau de complexidade. Por isso adotamos aqui um modelo alternativo simples, mas que vem complementar determinados aspectos dos resultados existentes na literatura.

Com os resultados das técnicas experimentais, bem como cálculos teóricos com informações essenciais sobre a estrutura dos materiais, novos fenômenos estruturais de âmbito local, intermediário e de longo alcance começam a ser estudados. Uma estrutura de curto alcance descreve o arranjo em que os átomos se juntam para formar os *clusters* dos cristais. Por exemplo, os materiais tipo *perovskita* ABO_3, formam *clusters* de coordenação 12 [AO_{12}] e *clusters* de coordenação 6 [BO_6].

Medidas de raio-X (XANES), na ordem de curto alcance, apontou para dois tipos de *clusters* para o átomo B, [BO_5] pirâmide de base quadrada e [BO_6] octaedro em ordem-desordem estrutural (Longo, Cavalcante *et al.*, 2008). A estrutura ordenada foi relacionada à presença de *clusters* [BO_6] e a desordenada à presença de *clusters* [BO_5]. Em outro caso, os resultados de refinamento Rietvield de amostras bem ordenadas de $CaTiO_3$ apontou mudanças na ordem de alcance intermediário entre os *clusters* [BO_6] gerando distorções entre os ângulos formados por eles (Moreira, Paris *et al.*, 2009).

Com isso, a simulação computacional aliada a resultados experimentais formam, juntos, uma importante ferramenta para a compreensão das características

e sistemas complexos, como é o caso das propriedades eletrônicas e estruturais que induzem a FL.

6.2 Modelo e Método

Nessa seção, apresentamos os resultados da simulação baseada na teoria do funcional de densidade (DFT) juntamente com o funcional B3LYP, para investigar propriedades eletrônicas da estrutura cúbica do BZ.

Os modelos descritos são baseados em observações experimentais de raio-X que indicam a coexistência de dois tipos de ambientes, *clusters*, ao redor do formador Zr, [ZrO_5] e [ZrO_6] e também indicam distorções entre os ângulos formados pelos respectivos *clusters.*

O conjunto de funções de base utilizado foi o descrito no Capítulo 4 por (2), 9763-311(d31)G para o átomo de Ba, HAYWSC_311d31G para o átomo de Zr e 4111d11G para o átomo de O.

O valor experimental do parâmetro de rede considerado foi ***a*** = 4,19 Å e o otimizado 4,23 Å (Tabela 5).

A partir do parâmetro de rede otimizado, construímos uma supercélula de dimensão 1 x 1 x 2 para representar quatro modelos periódicos (Figuras 48 a 51):

(a) A estrutura $BaZrO_3$ ordenada (*BZ-o*), onde cada átomo de Zr é rodeado por seis átomos de O formando dois clusters [ZrO_6] na forma de pirâmide com base quadrada;

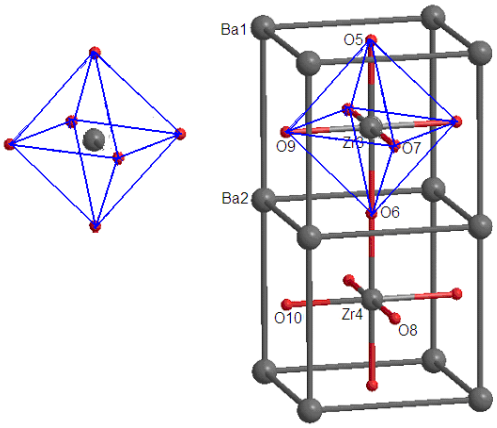


Figura 48: Supercélula 1x1x2 para o modelo *BZ-o* com o *cluster* [ZrO_6] na forma de pirâmide de base quadrada em destaque.

(b) A estrutura desordenada do BZ (*BZ-*α), gerada por um deslocamento de 5 em 5 graus do átomo O6 na direção [010] até se atingir o ângulo máximo de deslocamento conservando a estrutura do *cluster* [ZrO_6]. Este deslocamento resulta em 140^o para o ângulo de ligação Zr4 - O6 - Zr3. Este modelo pode representar dois *clusters*, [ZrO_6], octaedro distorcido;

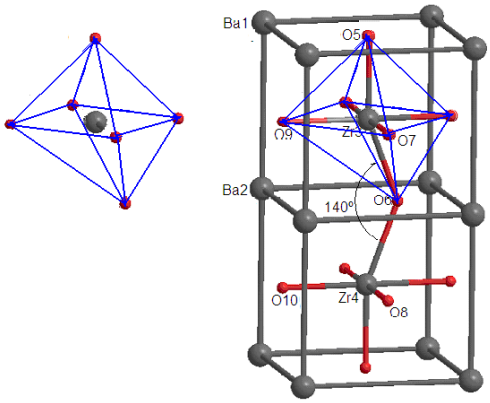


Figura 49: Supercélula 1x1x2 para o modelo *BZ-*α com o *cluster* [ZrO_6] na forma de octaedro distorcido em destaque.

(c) O modelo desordenado de BZ (*BZ-d*) é representado pelo deslocamento do átomo Zr3 de 0,4Å na direção [001]. Este modelo desordenado pode ser designado por um octaedro perfeito [ZrO_6] e por uma pirâmide com base quadrada [ZrO_5];

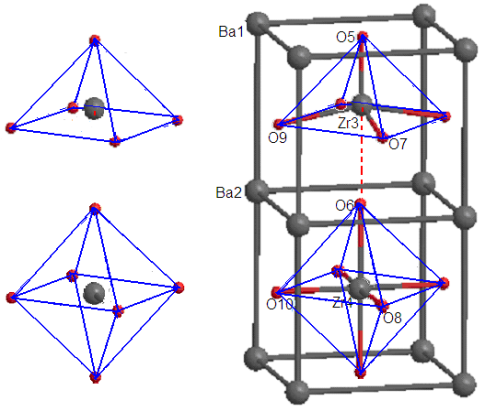


Figura 50: Supercélula 1x1x2 para o modelo *BZ-d* com os *clusters* [ZrO_6] na forma de octaedro perfeito e [ZrO_5] na forma de uma pirâmide de base quadrada.

(d) O modelo desordenado (*BZ-*α *d*) é obtido através das desordens simultâneas causadas nos modelos (*BZ-*α) e (*BZ-d*).

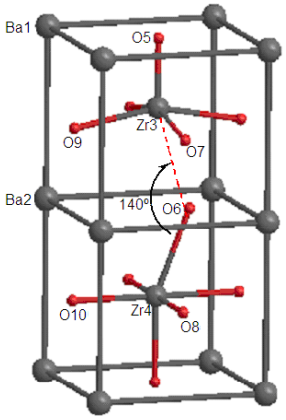


Figura 51: Supercélula 1x1x2 para o modelo *BZ-*α *d* com o *cluster* [ZrO_6] na forma de octaedro distorcido e [ZrO_5] na forma de uma pirâmide de base quadrada.

6.3 Procedimentos Experimentais

Esta seção apresenta de maneira sucinta o processo de síntese e as medidas experimentais obtidas pelo Dr. Mario Lúcio Moreira no LIEC – Departamento de Química da UFSCar.

Amostras de BZ foram sintetizadas da seguinte forma: 0,05 mol de ($BaCl_2.2H_2O$) (Aldrich) e $ZrOCl_8.8H_2O$ (Aldrich) foram dissolvidos e destilados, e foram co-precipitados por 6 $mol.L^{-1}$ KOH (Merck), sob agitação constante. As soluções foram transferidas a uma autoclave de teflon acoplada a um forno de microondas (MAH) operando em 2,45 GHz, com 800W de limite de potência por 10 (BZ10), 20 (BZ20), 40 (BZ40), 80 (BZ80) e 160 min (BZ160) com uma taxa de aquecimento de 140 ^oC / min.

O pó branco foi lavado várias vezes até alcançar o pH neutro e seco por 12 horas. As amostras foram caracterizadas por difração de raio-X (XRD), coletados em um intervalo de 10 a 120° no modo 2θ em um difratometro Rigaku-Rotalex de anodo rotatório, modelo DMax/2500PC, usando radiação CuKα. Caracterizações morfológicas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM Supra 35^{Tm}). UV-vis a absorção de absorbância óptica foi realizada com equipamento Varian Cary 5G.

A resposta da propriedade fotoluminescente do material obtido foi analisada em comprimentos de onda de excitação da ordem de 350 a 415 nm, empregando-se um espectrômetro Jobin-Yvon, modelo U1000, e/ou um monocromador Jarrel-Ash Monospec 27 associado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R446 sob uma excitação provida por um laser de Kriptônio (Coherent Innova) operando a 200 mW. A espectroscopia de luminescência associada a outras técnicas de caracterização estrutural permite uma avaliação do grau de ordem e desordem imposta ao sistema durante a síntese e processamento. As emissões fotoluminescentes foram tratadas como uma técnica de caracterização e como uma propriedade dos compostos. Assim associada diretamente às absorções de ultravioleta e visível foi possível avaliar o comportamento óptico/estrutural dos sistemas em estudo.

6.4 Resultados e Discussão

Os dois tipos de desordem na estrutura cristalina periódica foram abordados a partir dos cálculos *ab initio*, representados pelos modelos *BZ-α, BZ-d e BZ-αd.*

As simulações teóricas não refletem a realidade exata de pó, mas fornecem um esquema interessante, sugerindo os efeitos da deformação estrutural sobre a estrutura eletrônica.

Desta forma, do ponto de vista teórico, para analisar as diferenças na estrutura eletrônica, é conveniente analisar a estrutura de bandas e a densidade eletrônica, que indicam a contribuição de estados eletrônicos nas bandas de valência e bandas de condução.

As Figuras 52 e 53 mostram a estrutura de bandas e o DOS para os modelos *BZ-o, BZ-α, BZ-d e BZ-αd*.

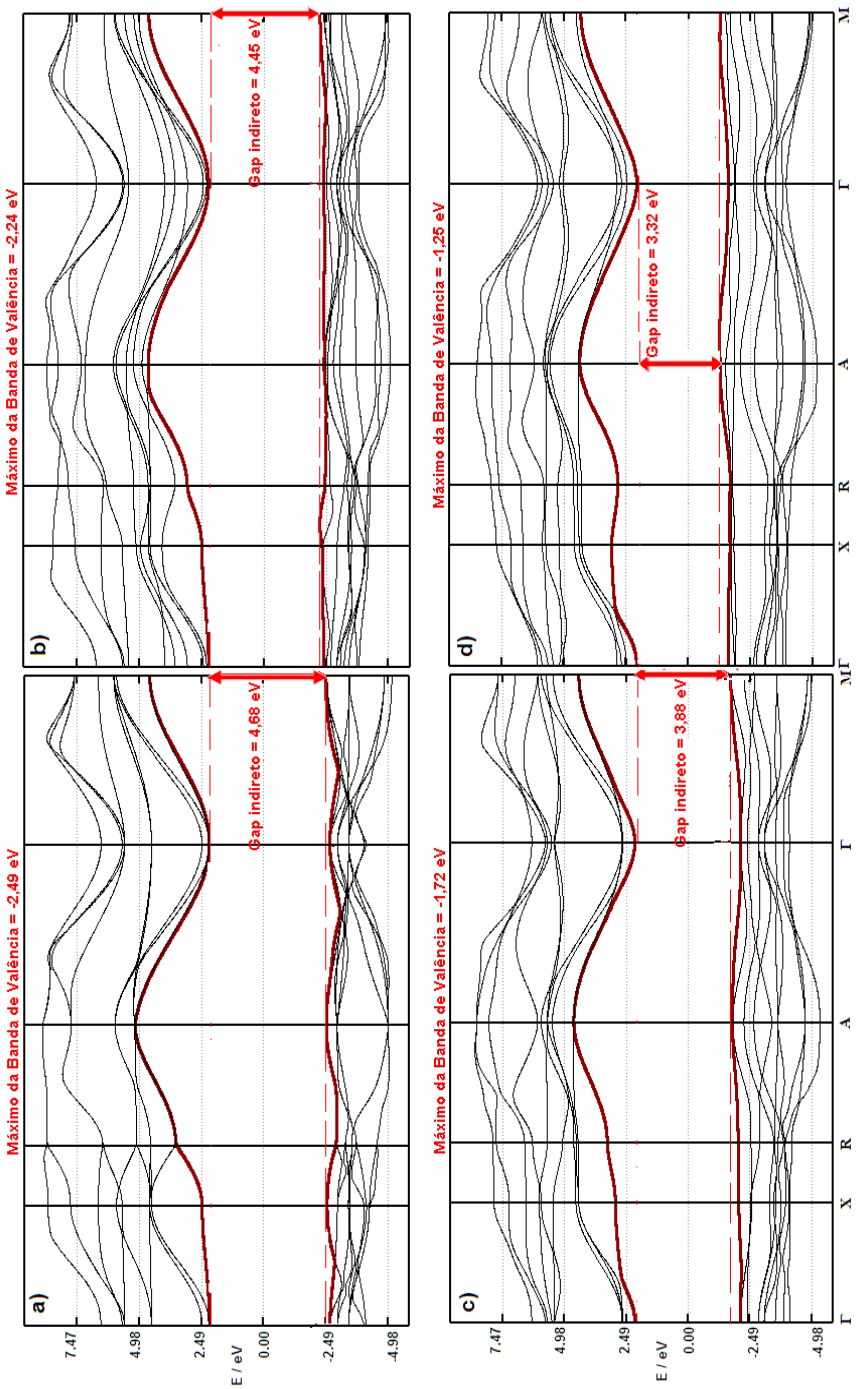


Figura 52: Estrutura de Bandas para os Modelos: a) *BZ-o* ; b) *BZ-α*; c) *BZ-d* e d) *BZ-αd.*

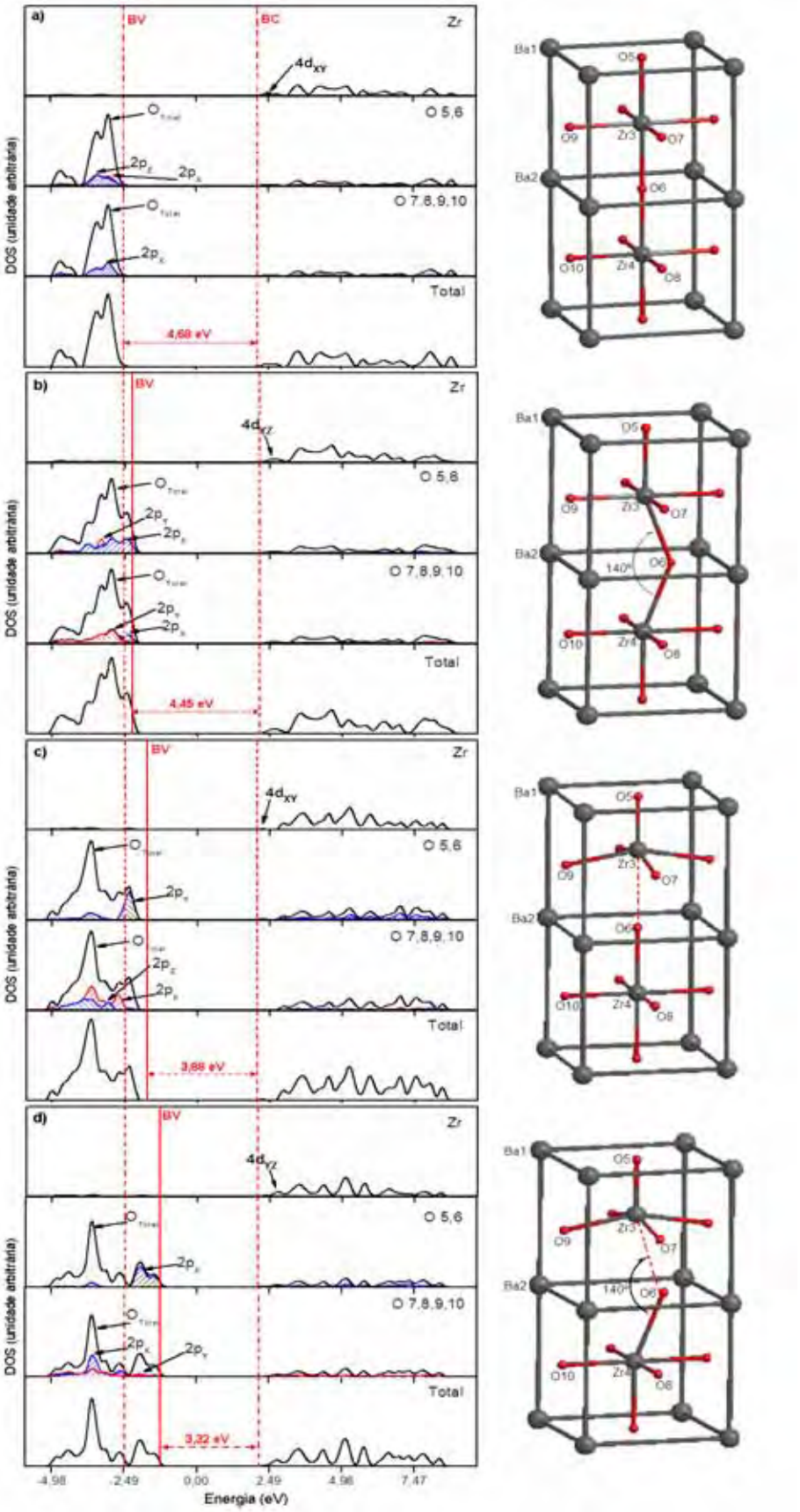


Figura 53: DOS para os Modelos: a) *BZ-o* ; b) *BZ-*α*.;* c) *BZ-d* e d) *BZ-*α *d.*

Para o modelo de *BZ-o*, o topo da banda de valência (BV) ocorre no ponto *M* e o mínimo da banda de condução no ponto *Γ*, resultando em um *gap* indireto de 4,68 eV. Esse valor é menor que o valor observado experimentalmente por Robertson, 5,33 eV (Robertson, 2000) e também menor que o reportado neste trabalho (ver Tabela 25). A análise do DOS indica que os orbitais 2p dos átomos de oxigênio são os que mais contribuem para a BV e os orbitais 4d dos átomos de Zr para a BC.

Para o modelo *BZ-*α é observado um *gap* indireto de 4,45 eV entre os pontos *M* - *Γ* , ou seja, um *gap* 0,23 eV menor que no sistema ordenado. Uma análise do DOS indica a contribuição dos orbitais $2p_x$ dos átomos de O para a BV e dos orbitais $4d_{yz}$ átomos Zr para a BC.

No modelo *BZ-d*, o *gap* também é indireto de 3,88 eV entre os pontos *M* - *Γ*, (0,8 eV menor que no sistema ordenado). Os orbitais $2p_y$ dos átomos O5 e O6 são os que apresentam maior contribuição para a BV.

Para o modelo desordenado *BZ-*α *d*, a simulação mostra um *gap* de 3,32 eV, um valor muito menor que do modelo ordenado (1,36 eV), porém agora entre os pontos *A* - *Γ*.

Comparando todos os modelos com relação ao *gap*, pode-se observar a seguinte ordem: *gap(BZ-*α *d)* < *gap(BZ-d)* < *gap(BZ-*α*)* < *gap(BZ-o)*. Estes resultados indicam que os níveis localizados gerados reduzem o *gap* e que o efeito da desordem na rede está associado à presença dos *clusters* $[ZrO_5]$ e $[ZrO_6]$ levando à emissão da FL.

Os valores dos *gaps* experimentais obtidos para as amostras preparadas pelo método de co-precipitação e assistidas pelo método hidrotermal de microondas

(HM) por 10, 20, 40, 80 e 160 minutos e os valores dos *gaps* teóricos calculados são resumidos na Tabela 25.

Tabela 25: Descrição dos *gaps* (eV) teóricos obtidos para os modelos: *BZ-o*; *BZ-*α *;* *BZ-d* e *BZ-*α *d* e dos *gaps* experimentais.

	BZ-o	*BZ-*α	*BZ-d*	*BZ-*α *d*	BZ_{Exp}
Γ - Γ	4,86	4,60	4,29	3,68	BZ10 4,78
X - Γ	4,75	4,56	4,21	3,75	BZ20 4,89
R - Γ	5,12	4,87	4,18	3,76	BZ40 4,98
A - Γ	4,71	4,63	3,96	**3,32**	BZ80 4,99
M - Γ	**4,68**	**4,45**	**3,88**	3,36	BZ160 4,99

Relacionando a tendência de crescimento dos valores dos *gaps* teóricos com os experimentais, podemos associar a estrutura *BZ-*α *d* com o BZ10 obtido experimentalmente, pois os valores de seus *gaps* foram os menores, indicando um alto grau de desordem. O modelo *BZ-o* pode ser associado ao BZ80 e ao BZ160, indicando uma estrutura ordenada e os modelos *BZ-*α e *BZ-d* podem ser associados ao BZ40 e BZ20, respectivamente, caracterizando certo grau de ordem-desordem estrutural.

O valor do *gap* está relacionado com a absorção da energia de fótons de acordo com a seguinte Equação 25 e com o método de Wood e Tauc.

$$h\upsilon\alpha \propto \left(h\upsilon - E_g^{opt}\right) \tag{25}$$

onde α é a absorbância, h é a constante de Planck, é υ a freqüência, e E_g^{opt} é o *gap*. Os valores de *gap* para amostras BZ10 e BZ20 são 4,78 e 4,89 eV,

respectivamente, que são menores do que os *gaps* do BZ40, BZ80 e BZ160: 4,98, 4,99 e 4,99 eV, respectivamente.

O decréscimo do *gap* nos valores experimentais pode ser atribuído a defeitos na estrutura, que dão origem aos níveis de energia intermediários em *gaps* de modelos desordenados. Estes resultados mostram que o *gap* é controlado pela relação ordem-desordem estrutural. Neste sentido, estes resultados indicam que o BZ10 e BZ20 são amostras mais desordenadas. O *gap* observado indica apenas a presença de defeitos e, consequentemente, os níveis eletrônicos localizados na região proibida, mas não pode indicar os defeitos estruturais que estão ligados a eles. Para isso propõem-se modelos teóricos que dão uma visão interessante sobre o efeito de diversos defeitos estruturais na estrutura eletrônica e, consequentemente, o *gap* do material.

Padrões de DRX das amostras tratadas de 10 a 160 minutos, correspondentes à BZ10 a BZ160, respectivamente, são apresentados na Figura 54, que também relata a ordem de longo alcance de células unitárias do BZ formado por octaedros [ZrO_6] e dodecaedros [BaO_{12}].

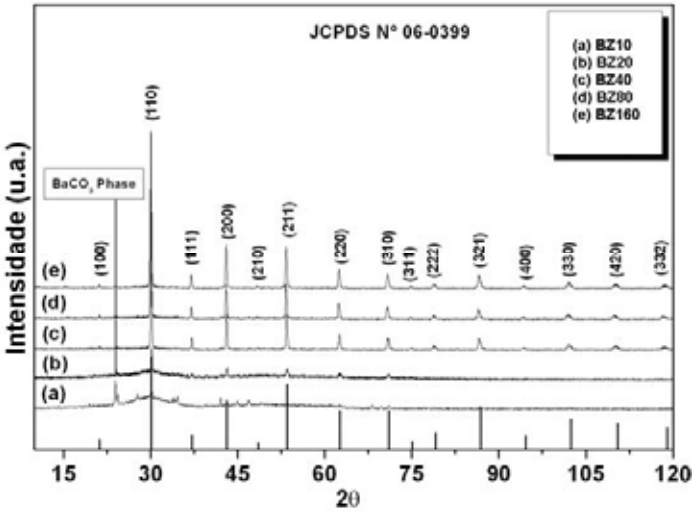


Figura 54: Difratogramas de raios X do BZ (a) BZ10, (b) BZ20, (c) BZ40, (d) BZ80 e (e) BZ160 min.

A estrutura do BZ40, BZ80 e BZ160 pode ser identificada com a ficha cristalográfica nº JCPDS 06-0399, grupo espacial *Pm3m* . No entanto, a baixa cristalinidade observada no DRX da amostra BZO10 e BZO20 indicam que o processo de cristalização permanece incompleto. Estes resultados estão em concordância com as medidas de UV-vis que indicam que BZO10 e BZO20 são estruturas mais desordenadas.

O tamanho e a forma dos cristais BZ podem ser vistos nas imagens da Figura 55. Visualizamos formas compostas por 12 faces hexagonais associadas a 6 faces quadradas.

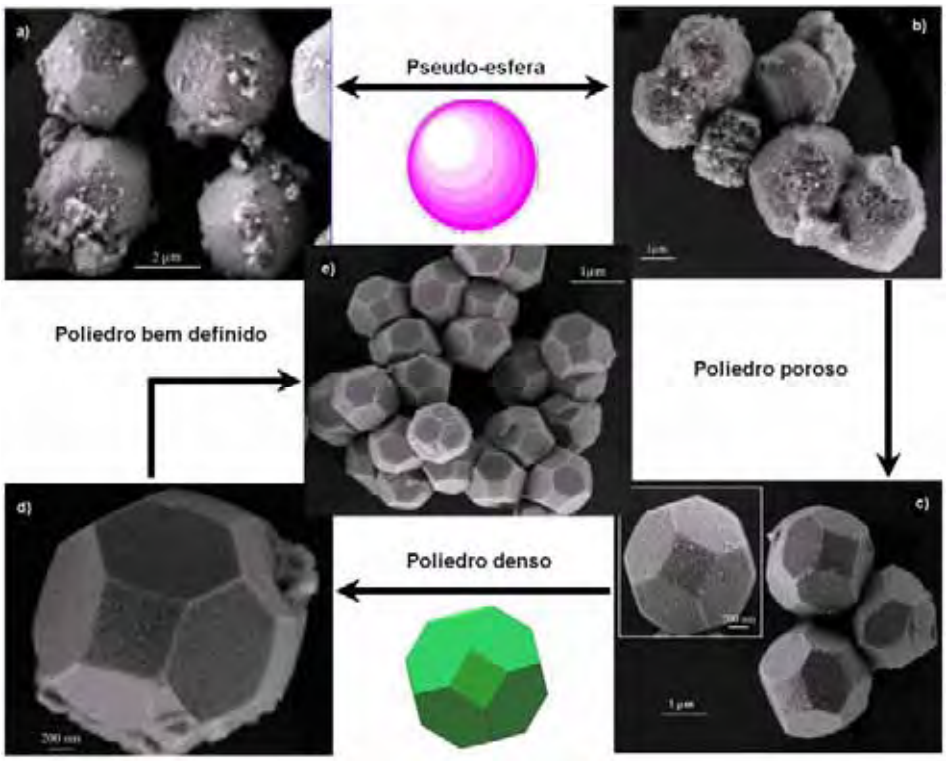


Figura 55: Imagens: (a) Pseudo-esfera; b) e c) Poliedro Poroso; d) Poliedro Denso e e) Poliedro bem definido

Para estudar a distribuição de carga em relação aos *clusters* [ZrO_5] e [ZrO_6] calculamos a distribuição de carga de *Mulliken* para os diferentes modelos (Tabela 26).

Tabela 26: Cargas de *Mulliken* |e| para os respectivos modelos

	BZ-o	***BZ-α***	***BZ-d***	***BZ-α d***
Ba1	1,96	1,96	1,94	1,94
Ba2	1,96	1,93	1,96	1,93
Zr3	2,99	2,99	2,87	2,86
Zr4	2,99	2,99	2,98	2,98
O5	-1,65	-1,63	-1,50	-1,50
O6	-1,65	-1,71	-1,62	-1,68
O7	-1,65	-1,62	-1,65	-1,63
O8	-1,65	-1,62	-1,66	-1,61
O9	-1,65	-1,64	-1,65	-1,65
O10	-1,65	-1,64	-1,66	-1,65
[ZrO_6]	-1,96	-1,94	-1,90	-1,87
[ZrO_5]	-	-	-1,18	-1,17
[$Ba1O_{12}$]	-1,34	-1,39	-1,33	-1,40
[$Ba2O_{12}$]	-1,34	-1,42	-1,31	-1,41

As cargas para os *clusters* foram calculadas segundo as expressões (Figura 56):

$$\text{Carga para o } \textit{cluster}\ [ZrO_6] = Zr4 + O8 + O10 + \frac{1}{2}O5 + \frac{1}{2}O6 \qquad (26)$$

$$\text{Carga para o } \textit{cluster}\ [ZrO_5] = Zr3 + O7 + O9 + \frac{1}{2}O5 \qquad (27)$$

Carga para o *cluster* $[BaO_{12}] = Ba + O6 + \frac{1}{2}O7 + \frac{1}{2}O8 + \frac{1}{2}O9 + \frac{1}{2}O10$ (28)

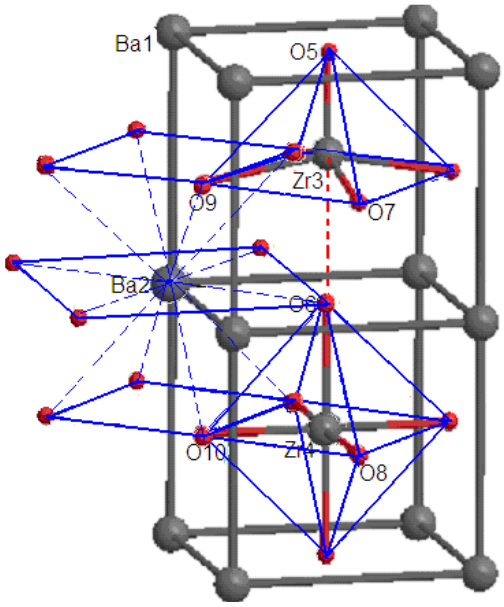


Figura 56: Ilustração dos clusters $[ZrO_5]$, $[ZrO_6]$ e $[BaO_{12}]$.

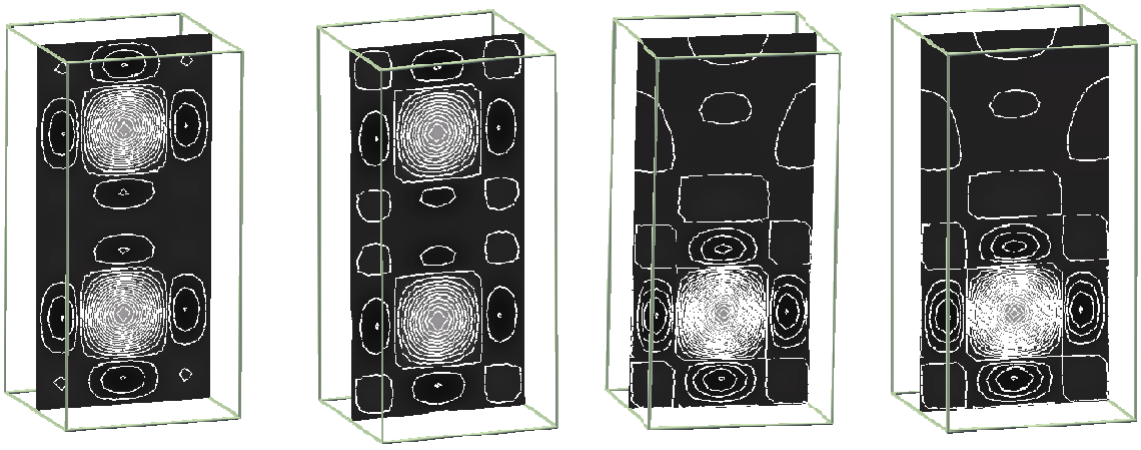
Observando as cargas individuais dos átomos não é possível encontrar grandes diferenças na distribuição eletrônica, mas quando analisamos as cargas dos *clusters* $[ZrO_6]$, $[ZrO_5]$, $[Ba1O_{12}]$ e $[Ba2O_{12}]$ observam-se algumas alterações (Tabela 26).

De um modo geral, os *clusters* $[ZrO_6]$ e $[ZrO_5]$ diminuem sua carga quando passam do modelo *BZ-o* até *BZ-*α *d*.

Quando ocorre deslocamento do átomo O6, percebe-se uma maior alteração nas cargas dos *clusters* $[Ba1O_{12}]$ e $[Ba2O_{12}]$ e quando ocorre deslocamento do átomo Zr3 essas alterações não são tão evidenciadas. Portanto, observa-se que as estruturas desordenadas possuem uma assimetria que leva a uma diferença de cargas entre os *clusters* $[ZrO_5]$ e $[ZrO_6]$ sugerindo uma polarização, esta diferença aponta para uma redistribuição de cargas no sistema.

Essas diferenças também podem ser evidenciadas quando observamos o mapa de densidade eletrônica (Figura 57).

A densidade eletrônica para os estados ordenado e desordenado está representada na Figura 57. O acréscimo de ligações geradas pelos deslocamentos é um modo do programa de visualização ilustrar a diferença de posição dos átomos de Zr e O em relação ao BZ ordenado. (Figuras 57: (a), (b), (c) e (d)). Os resultados de densidade eletrônica podem ser interpretados devido à forma de isolíneas de densidade eletrônica. Se o plano direcional possui isolíneas de densidade eletrônica que contornam átomos diferentes é um indício qualitativo do caráter covalente da ligação, entretanto, se a densidade eletrônica é baixa e o plano direcional não possui isolíneas comuns, mas sim centradas nos núcleos atômicos, a ligação tem caráter qualitativo predominantemente iônico.



(a) (b) (c) (d)

Figura 57: Mapa de Densidade Eletrônica para os Modelos: a) *BZ-o* ; b) *BZ-*α*;* c) *BZ-d* e d) *BZ-*α *d.*

Associando os resultados encontrados teoricamente aos dados experimentais é possível indicar a origem das distorções na estrutura BZ. Assim,

também é possível propor a origem da emissão FL verde desses sistemas cristalinos representado na Figura 58.

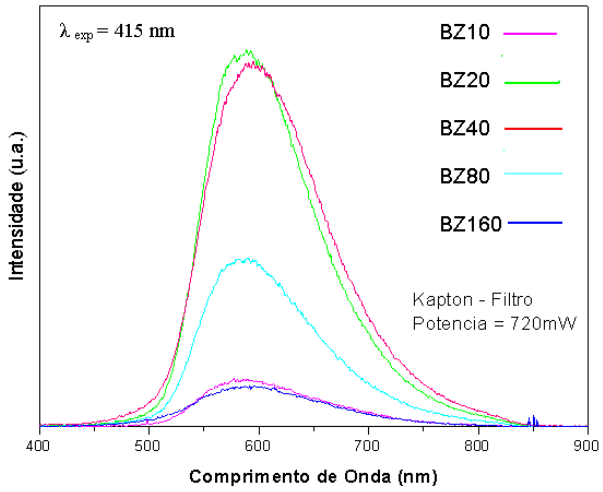


Figure 58: Espectros de emissão fotoluminescente do BZ cristalino em diferentes tempos sob a excitação coerente de 415 nm à temperatura ambiente.

Os pós de BZ com alto grau de desordem estrutural (BZ10) e com alto grau de ordem estrutural (BZ160), praticamente não apresentaram fotoluminescência e o pó de BZ80 apresentou baixa emissão de fotoluminescência. Assim uma maior emissão FL ocorreu no BZ20 e no BZ40, que possuía certo grau de ordem-desordem estrutural.

O centro da emissão FL é de cerca de 590 nm (2,0 eV), na região verde do espectro visível e é muito menor que os *gaps* medidos e calculados para a estrutura cristalina cúbica BZ.

Capítulo 7

CONCLUSÕES

7. CONCLUSÕES

As conclusões decorrentes deste trabalho utilizando a teoria do funcional de densidade aplicada a modelos periódicos com os funcionais híbridos B3LYP, B3PW para o BZ e para o SZ são descritas a seguir:

Em relação aos parâmetros de rede, o funcional que apresentou os melhores resultados para o BZ foi o B3LYP e para o SZ foi o B3PW.

Ao analisar a estrutura de bandas para o *bulk* vimos que os valores calculados para o *gap* do SZ e BZ estão em boa concordância com resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura, sendo que tanto para o BZ como para o SZ o *gap* foi indireto entre os pontos *R* - *Γ* e de 4,85 eV e 4,89 eV, respectivamente.

Com relação à superfície (001) do BZ, concluímos que a estrutura terminada em BaO é mais estável que a superfície terminada em ZrO_2, devido ao fato de apresentar menor energia de superfície. A superfície (001) do SZ apresenta o mesmo comportamento, ou seja, a estrutura terminada em SrO apresenta maior estabilidade.

A análise da estrutura eletrônica desta superfície também foi feita e os resultados foram bem satisfatórios. Para o BZ, o *gap* foi indireto entre os pontos *M* - *Γ* e para o SZ, o *gap* foi direto *Γ* - *Γ* para a terminação SrO e indireto *M* - *Γ* para a terminação ZrO_2.

De uma forma comparativa, observa-se que os valores encontrados para os *gaps* das superfícies (001) e (110) para o BZ e o SZ são menores que os valores encontrados para seus respectivos *bulks*, exceto para a superfície (110) com

terminação em O tanto para o BZ como para o SZ, onde encontramos um *gap* superior ao do *bulk*.

Com relação à superfície (110) do BZ, concluímos que a estrutura terminada em O é mais estável que as superfícies terminadas em Ba e em ZrO devido ao fato de apresentar menor energia de superfície. Para a superfície (110) do SZ observamos a mesma ordem de estabilidade.

Em relação a todas as superfícies com suas respectivas terminações analisadas do BZ, podemos concluir que a superfície mais estável foi a (001) terminada em BaO e, em relação ao SZ, encontramos o mesmo comportamento.

Na análise da estrutura eletrônica da superfície (110) para o BZ, o *gap* foi indireto entre os pontos *X* - *Γ* considerando as terminações ZrO e O e direto *Γ* - *Γ* para a terminação Ba. Para o SZ o *gap* foi direto *Γ* - *Γ* para a terminação Sr e indireto *X* - *Γ e X'* - *Γ* para as terminações ZrO e O, respectivamente.

O estudo dos modelos desordenados foi importante para elucidar alguns dos fatores que influenciam o fenômeno da fotoluminescência em *perovskitas*. Ao introduzirmos um defeito na rede cristalina notamos uma modificação na estrutura de bandas, diminuindo o *gap* do material. Esse comportamento gera uma diferença de cargas entre os *clusters* $[ZrO_5]$, $[ZrO_6]$ e $[BaO_{12}]$. A presença desses defeitos pode gerar níveis eletrônicos não degenerados essenciais para o fenômeno da fotoluminescência.

De modo geral, os resultados apresentados tiveram uma boa concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura, comprovando que a simulação computacional se mostra útil para confirmar, predizer e tentar compreender fenômenos físicos em ciências dos materiais. Esta é uma ferramenta que pode auxiliar os experimentalistas no desenvolvimento de novos materiais.

Capítulo 8

PERSPECTIVAS FUTURAS

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

O avanço e o crescimento do uso dos computadores e centros de informática bem como o desenvolvimento de programas e equipamentos têm atraído um grande número de pesquisadores para tratar problemas da matemática, química e da física.

Os cálculos teóricos, já se aplicam a sistemas de médio e grande porte, com qualidade e precisão bastante satisfatória, e estão diretamente relacionados com o desenvolvimento da informática.

O uso de técnicas computacionais é uma peça fundamental e que muito influencia a química do amanhã, deste ponto de vista, os cálculos mecânico quânticos estão se mostrando como componentes fundamentais nos programas experimentais.

Assim sendo, a química teórica vem desempenhando um importante papel no avanço científico e tecnológico do país, bem como é uma excelente área de aplicação e desenvolvimento da matemática aplicada e computacional.

Do ponto de vista especifico do objeto de estudo deste trabalho, fica claro que a elaboração de modelos de cristais e superfícies que sejam capazes de simular, predizer e confirmar propriedades previamente observadas abre as portas para o estudo e desenvolvimento de novos materiais, como exemplo, o estudo de interfaces de peroviskitas só é possível quando dominamos completamente a técnica de modelos de superfícies.

REFERÊNCIAS

Ahrens, M. e J. Maier. Thermodynamic properties of BaCeO3 and BaZrO3 at low temperatures. Thermochimica Acta, v.443, n.2, Apr, p.189-196. 2006.

Ahuja, R., L. Fast*, et al.* Elastic and high pressure properties of ZnO. Journal of Applied Physics, v.83, n.12, Jun, p.8065-8067. 1998.

Araújo, J. C. D., Moreira, E.L., Moraes, V.C.A., Andrade, M.C.De, Pereira, F.R., Assis, J.T.De. Análise Microestrutural com o Refinamento de Rietveld de Amostras de $BaTiO_3$ Produzidas pela Síntese de Reação no Estado Sólido. Instituto politecnico - UERJ. 2007.

Athawale, A. A., A. Chandwadkar*, et al.* A rapid hydrothermal synthesis route for nanocrystalline SrZrO3 using reactive precursors. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, v.119, n.1, May, p.87-93. 2005.

Azad, A. M., S. Subramaniam*, et al.* On the development of high density barium metazirconate (BaZrO3) ceramics. Journal of Alloys and Compounds, v.334, Feb, p.118-130. 2002.

Baker, J. D. e M. C. Zerner. Charge-Dependent Hamiltonian for 1st-Row and 2nd-Row Atomic Properties. Journal of Physical Chemistry, v.94, n.7, p.2866-2872. 1990.

Bando, H., Y. Aiura*, et al.* Scanning tunneling spectroscopy analysis with a triangular inverse transfer matrix and its application to reduced SrTiO3 (110) surface. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v.114, Mar, p.313-317. 2001.

Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior. Physical Review A, v.38, n.6, p.3098-3100. 1988.

Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys, v.98, p.5648. 1993.

Beltran, A., J. Andres*, et al.* Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for TiO2/SnO2/TiO2 and SnO2/TiO2/SnO2 composite systems. Journal of Physical Chemistry A, v.112, n.38, p.8943-8952. 2008.

Bilc, D. I., Et Al. . Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides. Physical Review B, v.77, p.16. 2008.

Bilc, D. I. e D. J. Singh. Frustration of tilts and A-site driven ferroelectricity in KNbO3-LiNbO3 alloys. Physical Review Letters, v.96, n.14. 2006.

Bunge, A. V. Introdução à Química Quântica: Editora Edgard Blücher Ltda. 1977

Cai, M. Q., Z. Yin*, et al.* Electronic structure of the ferroelectric-layered perovskite bismuth titanate by ab initio calculation within density functional theory. Chemical Physics Letters, v.399, n.1-3, Nov, p.89-93. 2004.

Canham, L. T. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers. Appl. Phys. Lett., v.57, n.10, Sep 3, p.1046-1048. 1990.

Carrasco, J., F. Illas*, et al.* First-principles calculations of the atomic and electronic structure of F centers in the bulk and on the (001) surface of SrTiO3. Physical Review B, v.73, n.6, Feb. 2006.

Catlow, C. R. A., J. D. Gale*, et al.* Recent Computational Studies in Solid-State Chemistry. Journal of Solid State Chemistry, v.106, n.1, p.13-26. 1993.

Cavalcante, L. S., V. M. Longo*, et al.* Experimental and theoretical correlation of very intense visible green photoluminescebce in $BaZrO_3$ powders. Journal of Applied Physics, v.103. 2008.

Chen, Z. X., Y. Chen*, et al.* DFT study on ferroelectricity of BaTiO3. Journal of Physical Chemistry B, v.105, n.24, p.5766-5771. 2001.

Chen, Z. X., Y. Chen*, et al.* Comparative study of ABO(3) perovskite compounds. 1. ATiO(3) (A = Ca, Sr, Ba, and Pb) perovskites. Journal of Physical Chemistry B, v.106, n.39, p.9986-9992. 2002.

Chen, Z. X., C. G. Liu*, et al.* Theoretical investigation on BaTiO3 with periodic density functional theory BLYP method. Chemical Physics, v.270, n.2, p.253-261. 2001.

Cohen, R. E. Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides. Nature, v.358, n.6382, Jul, p.136-138. 1992.

Coronel, A., Mazzoni, A.D., Aglietti, E.F. Preparación y Sinterizado de Polvos Cerámicos de BaZrO3. Jornadas SAM - CONAMET - AAS. 2001.

Damjanovic, D. Piezoelectric properties of perovskite ferroelectrics: Unsolved problems and future research. Annales De Chimie-Science Des Materiaux, v.26, n.1, p.99-106. 2001.

Darden, T. A., L. Bartolotti*, et al.* Selected new developments in computational chemistry. Environmental Health Perspectives, v.104, p.69-74. 1996.

De Lazaro, R. C., E. Longo*, et al.* Structural and electronic properties of PbTiO3: Density functional theory applied to periodic models. Quimica Nova, v.28, n.1, Jan-Feb, p.10-18. 2005.

De Lazaro, S., E. Longo*, et al.* Structural and electronic properties of PbTiO3 slabs: a DFT periodic study. Surface Science, v.552, n.1-3, Mar, p.149-159. 2004.

De Lazaro, S. R., P. R. De Lucena*, et al.* Pb1-xCaxTiO3 solid solution (x=0.0, 0.25, 0.50, and 0.75): A theoretical and experimental approach. Physical Review B, v.75, n.14, Apr. 2007.

Deligny, D. e P. Richet. High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO3 and SrZrO3 perovskites. Phys. Rev. B, v.53, n.6, Feb, p.3013-3022. 1996.

Dewar, M. J. S. e W. Thiel. Ground-States of Molecules .38. Mndo Method - Approximations and Parameters. Journal of the American Chemical Society, v.99, n.15, p.4899-4907. 1977.

Dewar, M. J. S., E. G. Zoebisch*, et al.* The Development and Use of Quantum-Mechanical Molecular-Models .76. Am1 - a New General-Purpose Quantum-Mechanical Molecular-Model. Journal of the American Chemical Society, v.107, n.13, p.3902-3909. 1985.

Dovesi, R., V. R. Saunders*, et al.* CRYSTAL98 User's Manual. Torino: University of Torino. 1998

Eglitis, R. I. First-principles calculations of BaZrO3 (001) and (011) surfaces. Journal of Physics-Condensed Matter, v.19, n.35. 2007.

Eglitis, R. I., Heifets, E., Kotomin, E.A., Maier, J., Borstel, G. Materials Science in Semiconductor Processing. v. 5 p.129-134. 2003.

Eglitis, R. I., S. Piskunov*, et al.* Ab initio study of the SrTiO3, BaTiO3 and PbTiO3 (001) surfaces. Ceramics International, v.30, n.7, p.1989-1992. 2004.

Enterkin, J. A., A. K. Subramanian*, et al.* A homologous series of structures on the surface of SrTiO3(110). Nature Materials, v.9, n.3, p.245-248.

Evarestov, R. A., A. V. Bandura*, et al.* Calculations of the electronic structure of crystalline SrZrO3 in the framework of the density-functional theory in the LCAO approximation. Physics of the Solid State, v.47, n.12, p.2248-2256. 2005.

Evarestov, R. A., E. A. Kotomin*, et al.* Comparative density-functional LCAO and plane-wave calculations of LaMnO3 surfaces. Physical Review B, v.72, n.21, Dec. 2005.

Evarestov, R. A., V. P. Smirnov*, et al.* Local properties of the electronic structure of cubic SrTiO3, BaTiO3 and PbTiO3 crystals, analysed using Wannier-type atomic functions. v.127, n.6, Aug, p.423-426. 2003.

Fazzio, A. C., S.; Vianna, J. D. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional. 2004

Giordano, L., G. Pacchioni*, et al.* Electronic structure and magnetic moments of Co-4 and Ni-4 clusters supported on the MgO(001) surface. SURF SCI, v.473, n.3, Feb 20, p.213-226. 2001.

Goniakowski, J., J. M. Holender*, et al.* Phys. Rev. B, v.53, p.957. 1996.

Grinberg, I., V. R. Cooper*, et al.* Oxide chemistry and local structure of PbZrxTi1-xO3 studied by density-functional theory supercell calculations. Physical Review B, v.69, n.14. 2004.

Hamprecht, F. A., A. J. Cohen*, et al.* Development and assessment of new exchange-correlation functionals. Journal of Chemical Physics, v.109, n.15, p.6264-6271. 1998.

Heifets, E., R. I. Eglitis*, et al.* First-principles calculations for SrTiO3(100) surface structure. Surface Science, v.513, n.1, Jul, p.211-220. 2002.

Heifets, E., W. A. Goddard*, et al.* Ab initio calculations of the SrTiO3 (110) polar surface. Physical Review B, v.69, n.3, Jan. 2004.

Ho, J., E. Heifets*, et al.* Ab initio simulation of the BaZrO3 (001) surface structure. Surface Science, v.601, p.490-497. 2007.

Hohenberger, G., G. Tomandl*, et al.* Inhomogeneous Conductivity in Varistor Ceramics - Methods of Investigation. Journal of the American Ceramic Society, v.74, n.9, Sep, p.2067-2072. 1991.

Jaffe, J. E., N. M. Harrison*, et al.* Ab-Initio Study of Zno (101(Bar)0) Surface Relaxation. Physical Review B, v.49, n.16, Apr, p.11153-11158. 1994.

Jones, R. O. e O. Gunnarsson. Density-Functional Formalism - Sources of Error in Local-Density Approximations. Physical Review Letters, v.55, n.1, p.107-110. 1985.

Kan, D. S., T. Terashima*, et al.* Blue-light emission at room temperature from Ar+-irradiated SrTiO3. Nature Materials, v.4, n.11, Nov, p.816-819. 2005.

Kennedy, B. J. e C. J. Howard. High-temperature phase transitions in SrZrO3. Phys. Rev. B, v.59, n.6, p.4023-4027. 1999.

Khenata, R., M. Sahnoun*, et al.* First-principle calculations of structural, electronic and optical properties of BaTiO3 and BaZrO3 under hydrostatic pressure. Solid State Communications, v.136, n.2, Oct, p.120-125. 2005.

Kohn, W. e L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, v.140, n.4A, p.1133-&. 1965.

Kokalj, A. XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities. J. Mol. Graph., v.17, n.3-4, p.176. 1999.

Krieger, J. B., Y. Li*, et al.* Systematic Approximations to the Optimized Effective Potential - Application to Orbital-Density-Functional Theory. Physical Review A, v.46, n.9, p.5453-5458. 1992.

Kumar, H. P., C. Vijayakumar*, et al.* Characterization and sintering of BaZrO3 nanoparticles synthesized through a single-step combustion process. Journal of Alloys and Compounds, v.458, n.1-2, p.528-531. 2008.

Lee, C., W. Yang*, et al.* Development of the Coll-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev. B, v.37, p.785. 1988.

Longo, E., E. Orhan*, et al.* Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba0.5Sr0.5TiO3: photoluminescent properties and structural disorder. Phys. Rev. B, v.69, p.125115. 2004.

Longo, V. M., L. S. Cavalcante*, et al.* Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO3 powders. Applied Physics Letters, v.90, n.9, Feb. 2007.

Longo, V. M., L. S. Cavalcante*, et al.* Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO3: Joint experimental and theoretical study. Acta Materialia, v.56, n.10, p.2191-2202. 2008.

Marana, N. L., V. M. Longo*, et al.* Electronic and structural properties of the (10(1)over-bar0) and (11(2)over-bar0) ZnO surfaces. Journal of Physical Chemistry A, v.112, n.38, p.8958-8963. 2008.

Matar, S. F. e M. A. Subramanian. Calculated electronic properties of the mixed perovskite oxides: CaCu3T4O12 (T=Ti, Cr, Mn, Ru) within the DFT. Materials Letters, v.58, n.5, p.746-751. 2004.

Moller, C. e M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. Physical Review, v.46, n.7, p.0618-0622. 1934.

Moreira, M. L., J. Andres*, et al.* Photoluminescent behavior of SrZrO3/SrTiO3 multilayer thin films. Chemical Physics Letters, v.473, n.4-6, p.293-298. 2009.

Moreira, M. L., J. Andres*, et al.* Synthesis of Fine Micro-sized BaZrO3 Powders Based on a Decaoctahedron Shape by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method. Crystal Growth & Design, v.9, n.2, p.833-839. 2009.

Moreira, M. L., G. P. Mambrini*, et al.* Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO3 Nanoparticles. Chemistry of Materials, v.20, n.16, p.5381-5387. 2008.

Moreira, M. L., E. C. Paris*, et al.* Structural and optical properties of CaTiO3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. Acta Materialia, v.57, n.17, p.5174-5185. 2009.

Murphy, R. B., D. M. Philipp*, et al.* Frozen orbital QM/MM methods for density functional theory. Chemical Physics Letters, v.321, n.1-2, p.113-120. 2000.

Muscat, J., A. Wander*, et al.* On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. Chem. Phys. Lett., v.342, n.3-4, p.397-401. 2001.

Nelder, J. A. e R. Mead. A Simplex-Method for Function Minimization. Comput. J., v.7, n.4, p.308-313. 1965.

Orhan, E., F. M. Pontes*, et al.* Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films. Journal of the European Ceramic Society, v.25, n.12, p.2337-2340. 2005.

Pavao, A. C., J. R. S. Santos*, et al.* Ab initio calculation of magnetism in Fe, Co and Ni. Molecular Simulation, v.35, n.4, p.287-291. 2009.

Perdew, J. P. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. Physical Review B, v.23, n.10, p.5048-5079. 1981.

Perdew, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation-Energy of the Inhomogeneous Electron-Gas. Physical Review B, v.33, n.12, Jun, p.8822-8824. 1986.

Perdew, J. P., K. Burke*, et al.* Generalized gradient approximation made simple. Physical Review Letters, v.77, n.18, p.3865-3868. 1996.

Perdew, J. P., S. Kurth*, et al.* Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation (vol. 82, Pg. 2544, 1999). Physical Review Letters, v.82, n.25, p.5179-5179. 1999.

Perdew, J. P. e Y. Wang. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation-Energy. Physical Review B, v.45, n.23, Jun 15, p.13244-13249. 1992.

Piskunov, S., E. Heifets*, et al.* Bulk properties and electronic structure of SrTiO3, BaTiO3, PbTiO3 perovskites: an ab initio HF/DFT study. Comput. Mater. Sci., v.29, n.2, Feb, p.165-178. 2004.

Pizani, P. S., E. R. Leite*, et al.* Photoluminescence of disordered ABO(3) perovskites. Applied Physics Letters, v.77, n.6, Aug, p.824-826. 2000.

Pontes, F. M., S. H. Leal*, et al.* Structural phase evolution of strontium-doped lead titanate thin films prepared by the soft chemical technique. J. Mater. Res., v.18, n.3, p.659-663. 2003.

Pontes, F. M., E. Longo*, et al.* Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO3 thin films obtained by chemical solution deposition. Mater. Chem. Phys., v.77, n.2, p.598-602. 2003.

Pontes, F. M., C. D. Pinheiro*, et al.* Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO3 amorphous thin films prepared by the chemical route. Journal of Luminescence, v.104, n.3, Jul, p.175-185. 2003.

Pontes, F. M., C. D. Pinheiro*, et al.* The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO3. Mater. Chem. Phys., v.78, n.1, Feb 3, p.227-233. 2003.

Pureur, P. Estado Sólido. Porto Alegre. 2001. 229 p.

R., D., V. R. Saunders*, et al.* CRYSTAL03 User's Manual. Torino: University of Torino 2003.

Robertson, J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. Journal of Vacuum Science & Technology B, v.18, n.3, May-Jun, p.1785-1791. 2000.

Rodriguez, J. A., A. Etxeberria*, et al.* Structural and electronic properties of PbTiO3, PbZrO3, and PbZr0.5Ti0.5O3: First-principles density-functional studies. Journal of Chemical Physics, v.117, n.6, Aug 8, p.2699-2709. 2002.

Ross, N. L., R. J. Angel*, et al.* Perovskite Materials. MRS Simposia: Material Research Society, 2002. D2.4.1 p.

Sambrano, J. R., V. M. Longo*, et al.* Electronic and structural properties of the (001) SrZrO3 surface. Journal of Molecular Structure-Theochem, v.813, n.1-3, p.49-56. 2007.

Sambrano, J. R., E. Orhan*, et al.* Theoretical analysis of the structural deformation in Mn-doped BaTiO3. Chemical Physics Letters, v.402, n.4-6, Feb 4, p.491-496. 2005.

Schwarz, K., P. Blaha*, et al.* Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. Computer Physics Communications, v.147, n.1-2, p.71-76. 2002.

Scott, J. F. e C. A. P. Dearaujo. Ferroelectric Memories. Science, v.246, n.4936, Dec 15, p.1400-1405. 1989.

Sensato, F. R., Custodio, R., Longo, E., Beltrán, A., Andrés, J. . Catalysis Today., v.85, p.145-152. 2003.

Smith, A. J. e A. J. E. Welch. Some Mixed Metal Oxides of Perovskite Structure. Acta Crystallographica, v.13, n.8, p.653-656. 1960.

Soledade, L. E. B., E. Longo*, et al.* Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO3 - the influence of acceptor-type dopants. Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process., v.75, n.5, p.629-632. 2002.

Souza, I. A., A. Z. Simoes*, et al.* Photoluminescence at room temperature in disordered Ba(0.50)Sr(0.)5(0)(Ti0.80Sn0.20)O-3 thin films. Applied Physics Letters, v.88, n.21, May. 2006.

Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods .1. Method. Journal of Computational Chemistry, v.10, n.2, Mar, p.209-220. 1989.

Szabo, A. O., N. S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Nova York. 1996. 466 p.

Terki, R., H. Feraoun, *et al.* Full potential calculation of structural, elastic and electronic properties of BaZrO3 and SrZrO3. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, v.242, n.5, Apr, p.1054-1062. 2005.

Thiel, W. e A. A. Voityuk. Extension of the Mndo Formalism to D-Orbitals - Integral Approximations and Preliminary Numerical Results. Theoretica Chimica Acta, v.81, n.6, Feb, p.391-404. 1992.

Thiel, W. e A. A. Voityuk. Extension of MNDO to d orbitals: Parameters and results for the second-row elements and for the zinc group. Journal of Physical Chemistry, v.100, n.2, Jan, p.616-626. 1996.

Van Voorhis, T. e G. E. Scuseria. A never form for the exchange-correlation energy functional. Journal of Chemical Physics, v.109, n.2, p.400-410. 1998.

Vosko, S. H., L. Wilk, *et al.* Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin-Density Calculations - a Critical Analysis. Canadian Journal of Physics, v.58, n.8, p.1200-1211. 1980.

Wang, Y. X., M. Arai, *et al.* First-principles study of the (001) surface of cubic BaZrO3 and BaTiO3. Appl. Phys. Lett., v.88, n.9, Feb, p.091909. 2006.

Wang, Y. X., M. Arai, *et al.* First-principles study on the (001) surface of cubic PbZrO3 and PbTiO3. Surface Science, v.585, n.1-2, Jul, p.75-84. 2005.

Wang, Y. X., W. L. Zhong, *et al.* First principles study on the ferro electricity of the perovskite ABO(3) ferroelectrics. Chinese Physics, v.11, n.7, Jul, p.714-719. 2002.

Xie, Y., H. T. Yu, *et al.* First-principles investigation of stability and structural properties of the BaTiO3 (110) polar surface. Journal of Physical Chemistry C, v.111, p.6343-6349. 2007.

Yamanaka, S., K. Kurosaki, *et al.* Thermochemical and thermophysical properties of alkaline-earth perovskites. Journal of Nuclear Materials, v.344, n.1-3, Sep 1, p.61-66. 2005.

Zhang, A. Y., M. K. Lu, *et al.* Novel photoluminescence of SrZrO3 nanocrystals synthesized through a facile combustion method. Journal of Alloys and Compounds, v.433, n.1-2, May, p.L7-L11. 2007.

Zhang, M. S., Z. Yin, *et al.* Study of structural and photoluminescent properties in barium titanate nanocrystals synthesized by hydrothermal process. Solid State Communications, v.119, n.12, p.659-663. 2001.

Zhang, M. S., J. Yu*, et al.* Microstructures and photoluminescence of barium titanate nanocrystals synthesized by the hydrothermal process. Journal of Materials Processing Technology, v.137, n.1-3, Jun, p.78-81. 2003.

Zhong, W., D. Vanderbilt*, et al.* Phase-Transitions in Batio3 from First Principles. Physical Review Letters, v.73, n.13, Sep, p.1861-1864. 1994.