



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

Propriedades eletrônicas, estruturais e espectroscópicas do *Bulk* e superfícies do BaSnO_3 modelados computacionalmente por teoria de funcional de densidade.

JOÃO PESSOA
FEVEREIRO DE 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

Propriedades eletrônicas, estruturais e espectroscópicas do *Bulk* e superfícies do BaSnO₃ modelados computacionalmente por teoria de funcional de densidade.

Thiago Marinho Duarte ^(1, 2)

Defesa de projeto apresentada ao Centro de Ciência e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título Doutor em Química

Orientadores

Prof^a Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos (DQ-UFPB-João Pessoa, Paraíba, Brasil)

Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano (DM-UNESP, Bauru, São Paulo, Brasil)

¹Bolsista CAPES

²Bolsista CAPES/DGPU (Supervisão Prof. Dr. Juan Andres Bort – Universitat Juame I, Espanha)

JOÃO PESSOA
FEVEREIRO DE 2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

D812p Duarte, Thiago Marinho.

Propriedades eletrônicas, estruturais e espectroscópicas do Bulk e superfícies do BaSnO₃ modelados computacionalmente por teoria de funcional de densidade. / Thiago Marinho Duarte. - João Pessoa, 2020.

197 f. : il.

Orientação: Iêda Maria Garcia dos Santos.

Coorientação: Julio Ricardo Sambrano.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. BaSnO₃. 2. DFT. 3. Superfícies. 4. Morfologia. 5. Adsorção. 6. Água. I. Santos, Iêda Maria Garcia dos. II. Sambrano, Julio Ricardo. III. Título.

UFPB/BC

Propriedades eletrônicas, estruturais e espectroscópicas do bulk e superfícies do BaSnO₃ modelado computacionalmente por teoria de funcional densidade.

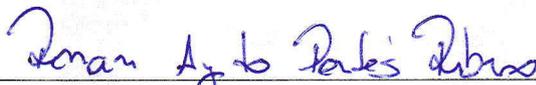
Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Thiago Marinho Duarte e aprovada pela banca examinadora em 05 de fevereiro de 2020.



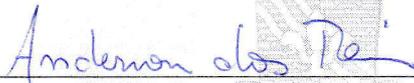
Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano
2º. Orientador



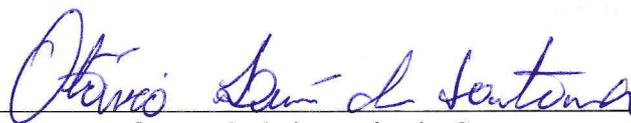
Dr. Renan Augusto Pontes Ribeiro
Examinador



Prof. Dr. Anderson dos Reis Albuquerque
Examinador



Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Examinador



Prof. Dr. Otávio Luis de Santana
Examinador

Dedicatória

*Aos meus pais e Madrinha Francisca que
sempre me apoiaram e acreditaram em mim.
Além de tudo são minha fonte de inspiração.*

In memoriam Flavio Roberto e Simão Cunha

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, que trouxe luz em todos os momentos de escuridão e por nunca me abandonou, tornou-me capaz de seguir em frente e por sua infinita misericórdia e benção.

Aos meus Pais, Dona Selma e Seu Floriano que com muito amor e dedicação sempre estiveram ao meu lado. São meus exemplos e meu amor maior.

Minha Madrinha Francisca que sempre foi uma incentivadora e acreditou em mim.

Nem mesmo no melhor sonho. Poderia imaginar que chegaria, onde cheguei. Entre tantas escolhas e experiências que tive, estou aqui. Por isso, gostaria agradecer a todos que direta ou indiretamente construíram comigo essa trajetória.

Pra mim, desde 2007 observo uma crescente evolução pessoal e profissional, em mim. Mas, a chegada ao LACOM pode ser considerado um grande marco, pois foi a partir daquela oportunidade que a evolução se tornou exponencial. Fica aqui o eterno agradecimento à Professora Ieda e ao Professor Ary que me abriram as portas e apresentaram o mundo da pesquisa e seguiram meus tutores durante toda essa jornada e muito me ensinaram e ensinam.

De 2015 em diante, surge uma sequência de portas que poderiam se abrir, caso as escolhesse. Então, mudei o objeto de estudo e forma com a qual me relacionaria com ele. Fui estudar modelagem e simulação computacional de materiais do tipo Perovskita sob a batuta do Prof. Julio Sambrano também conhecido como “Julius” entre os fies seguidores do LSM. Entre um cálculo e outro, entre idas e vindas a Bauru, contando todas as visitas lá se vão uns 7 meses, se a memória não me trair de muitos cafés, histórias e risadas, *Chopp Black* no *happy hour*. Agradeço por toda paciência e empenho durante a confecção desse trabalho, além da parceria firmada. O que posso dizer? Só posso dizer que sou grato por toda estrutura disponibilizada, pelos ensinamentos, disponibilidade, paciência de orientar a distância.

Por meio destes, surgiu a oportunidade de realizar um estágio sanduiche pelo programa CAPES/DGPU na Universidade Jaume I em Castellon de la Plana em 2017, sob orientação do Professor Juan Manuel Andrés Bort, Prof. Armando Beltran, e da Prof^a. Lourdes Gracia Edo da Universidade de Valência. Agradeço a todos pela recepção, atenção e por todos conhecimentos compartilhados.

Gostaria agradecer aos professores com compuseram a banca de qualificação e aos membros internos: Prof. Otávio Santana, Prof. Gerd Bruno e Prof^a. Karen Calcida Weber pelas contribuições e colaborações para a evolução do trabalho. Aos membros

externos do exame de defesa: Prof. Anderson Reis pelas contribuições e disponibilidade em sanar dúvidas e “trocar ideias” e ao Prof. Carlos Alberto Paskocimas pelas colaborações.

Agradeço a todos os componentes do LSM e que contribuiriam de alguma forma Prof. Prescila e colaboradora de trabalho, ao Guilherme Fabris que por diversas vezes me acolheu em sua casa e sempre deu suporte, Matheus, Eduardo, Jesus. Em especial a Naiara Marana, além de uma amiga é uma irmã que a ciência me deu e que sempre se mostrou paciente, atenciosa e disponível seja para recepcionar-me e/ou ajudar-me desenvolvimento deste trabalho.

Por falar em irmãos, não os tenho de sangue. Mas a ciência proporcionou momentos que me fazem dizer os são de coração: Antônio Filho, por ter tido a oportunidade de conhece-lo, por todas as histórias compartilhadas e por convivido contigo. André Menezes, é aquele cara sempre presente,

Marisa Carvalho, foi aquela luz no fim do túnel ou um anjo da guarda. Mesmo que ela não quisesse. Sabe quando as coisas tendem a dá errado? Dão errado. E ela me ajudou muito mesmo. Não imagina que construiria o carinho que tenho por ela. Até porque, nosso primeiro encontro, quando ela foi me buscar no aeroporto não foi dos melhores. Ela sabe disso e sabe muito mais do carinho, respeito e afeto que tenho por ela. Por tudo que vivemos e compartilhamos, por isso é minha irmã também.

Renan Ribeiro foi uma grata surpresa na minha vida e até hoje apesar de toda a distância mantemos contato. Engraçado, sempre que nos encontramos, recordamos todas as histórias vividas, entre altos e baixos para ambos os lados, que parece que foi ontem que vivemos isso, dá impressão que faz uma vida, mas na verdade tem 3 anos de irmandade. Sou grato por tudo.

Não dá pra esquecer de Adriano Alencar, Marinaldo Almeida, e Jairo França estes me conhecem de longa data e sempre foram grandes incentivadores, grandes amigos e acima disso, irmãos.

A vida acadêmica ela é cíclica, complexa principalmente quando se fala de relações interpessoais, cheia de altos e baixos e de idas e vindas. Para se ter ideia passei mais tempo longe de casa do que em casa. Por isso, aprendi a fazer isso mesmo parecendo que ali não era meu lugar. Sim, ali era meu lugar, porque eu queria estar ali. Por isso, quero agradecer a todos que direta ou indiretamente tornaram esse processo de crescimento viável.

Minha Tia e Madrinha Geia, meu Tio Adão e os primos Alan, Luan e Luana por sempre ter me recebido com as portas abertas todas as vezes que parecia estar fora de casa. Mas, na verdade sempre estive em casa.

Grande Marcos Pequeno, secretário sempre disponível e solícito.

Em especial a todos os amigos do LACOM e que me acompanharam em todos os momentos do mestrado ao doutorado Luzia Castro, Arnayra Sayonara, Laís Chantelle, Juliana Kelly, Cleibson, Suellen, Ana Rita, Alex Meireles, Kleber, Kiko, Anderson, Maristela, Gracy, Léo, Wanderson, Mariana, e aos demais que compõe o NEP-LACOM.

Thalyta Campos Formiga, namorada, incentivadora, apoiadora, presente e carinhosa, sempre entendeu minhas demandas e compromissos.

Aos órgãos de fomento e especificamente à CAPES/DGPU pela bolsa no Brasil e do estágio sanduiche e ao PROCAD pelos auxílios financeiros, as instituições parceiras e aos colaboradores, sou grato a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização e desenvolvimento deste trabalho:



Sumário

Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Siglas e Abreviaturas.....	xiii
Resumo.....	xiii
Abstract.....	xiv
Capítulo 1. - INTRODUÇÃO.....	15
Capítulo 2. - OBJETIVOS.....	15
2.1 - Objetivo Geral.....	15
2.1.1 - <i>Objetivos específicos</i>	15
Capítulo 3. – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1. – A estrutura dos materiais sólidos cristalinos.....	16
3.1.1 – <i>A relação entre Rede Reciproca e Zona de Brillouin</i>	19
3.1.2 – <i>Estrutura eletrônica de cristais periódicos</i>	22
3.1.3 – <i>Densidade de estados</i>	26
3.2 – A teoria do Funcional de Densidade (DFT) aplicada a materiais do Estado Sólido.....	29
3.2.1. – <i>Os princípios da metodologia DFT</i>	31
3.2.2. – <i>A teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)</i>	32
3.2.3. – <i>Funcionais LDA e GGA</i>	35
3.2.4. – <i>Funcionais Híbridos</i>	37
3.2.5. – <i>Os sistemas periódicos e as funções de base</i>	38
2.3.7.1. – Orbitais do tipo Gaussianas e Slater.....	39
2.3.7.2. – Classificação do Conjunto Bases.....	40
2.3.7.3. – Sistemas periódicos e o método HF-SCF-LCAO.....	41
3.3 – A estrutura da Perovskita BSO.....	43
Capítulo 4. - ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS, MECÂNICAS E VIBRACIONAIS DO BaSnO ₃	53
4.1 – Introdução.....	53
4.2 – Seleção do modelo computacional e do sistema.....	55
4.3 – Resultados e Discussão.....	57
4.3.1 – <i>Otimização dos conjuntos de base e dos parâmetros estruturais do BSO</i>	57
4.3.2 – <i>Propriedades eletrônicas do BSO</i>	59
4.3.3 – <i>Propriedades elásticas do BSO</i>	63
4.3.4 – <i>Frequências vibracionais do BSO</i>	65
4.4. – Conclusões.....	67
Capítulo 5. – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NAS PROPRIEDADES DO BSO.....	69
5.1. – Introdução.....	69
5.1.2. – <i>Método Teórico e Modelo Computacional</i>	70

5.2. – Resultados e Discussão	71
5.2.1. – Otimização das diferentes estruturas de BSO	71
5.2.2. – Estudo estrutural do BSO e as Equações de Estado	74
5.2.3. – Propriedade vibracionais do IV e RAMAN	78
5.2.4. – Propriedades Eletrônicas dos sistemas BSO submetidos as pressões de 0 a 30 GPa.	88
5.3. – Conclusões	90
Capítulo 6. - ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DAS SUPERFÍCIES (0 0 1), (0 1 1) E (1 1 1) DO BSO	91
6.1. – Superfícies da Perovskita de BSO.	91
6.1.1. – Introdução	91
6.2. – Método computacional	96
6.3. – Resultados e discussão	97
6.3.1. – Estudo dos Modelos de superfície (0 0 1) do BSO	97
6.3.2. – Estudo dos Modelos de superfície plano (0 1 1).	111
6.3.3. – Estudos do Modelos de superfície plano (1 1 1).	124
6.4. – Conclusões	130
Capítulo 7. – ESTUDO MORFOLÓGICO DO BSO	133
7.1 – Introdução	133
7.1.1 – O sistema cúbico ABO₃ - BSO	136
7.2 – Seleção do modelo computacional e do sistema	137
7.3. – Conclusões	141
Capítulo 8. – ESTUDO DO MECANISMO DE INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE H₂O COM A SUPERFÍCIE (0 0 1) do BSO	143
8.1. – O Processo adsortivo do BSO no plano (0 0 1).	143
8.1.1. – Introdução	143
8.2. – Aspectos e método teórico	147
8.3. – Resultados e discussão	149
8.4. – Conclusões	160
CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVA DE TRABALHO FUTURO	161
APÊNDICE	162
Capítulo 4	162
Capítulo 5	165
Capítulo 6	178
BIBLIOGRAFIA	180

Lista de Figuras

- Figura 1** – Representação esquemática das redes de Bravais. Painel esquerdo, de cima para baixo: cristais em uma (1D), duas (2D) e três dimensões (3D). A unidade de estrutura básica (base) é repetida em cada sítio da rede de Bravais. No painel direito: escolha não-unívoca da célula primitiva. É possível esboçar diferentes formas de células primitivas para uma rede 2D. No fundo à esquerda: um quadrado. Na parte inferior direita: um romboedro. Acima: um segundo romboedro com laterais de diferentes tamanhos [31].17
- Figura 2** – A construção da célula de Weigner-Seitz. Em cima, o caso de uma rede quadrada, conforme apresentado na Fig. 1. E abaixo o caso mais geral de uma rede 2D oblíqua [31].18
- Figura 3** – Zona de Brillouin da estrutura cúbica. Caminho $\Gamma - X - M - \Gamma - R - X|M - R$ [35, 36].22
- Figura 4** – Esquema (I) hipotético da organização espacial dos átomos de hidrogênio. Esquema (II) na hipótese que o sistema estivesse submetido a pressão ambiente.23
- Figura 5** – Estrutura de bandas semi-empírica $E(\psi(k))$ para uma cadeia de hidrogênios em uma dimensão, com distância de 3 Å, 2 Å e 1 Å. A forma da função de onda estendida é indicada por diferentes k-points, Γ (a esquerda), $k = \pi/2a$ (meio) e X (na direita). [37]25
- Figura 6** – Estrutura de bandas semiempírica $E(\psi(k))$ para uma cadeia de hidrogênios em uma dimensão, com distância de 3 Å, 2 Å e 1 Å. A forma da função de onda estendida é indicada por diferentes k-points, Γ (a esquerda), $k = \pi/2a$ (meio) e X (na direita). Incluindo a densidade de estados para as respectivas distâncias. Adaptado [37].28
- Figura 7** – Uma função de base GTO-1S modelada por uma combinação linear de três GTOs (STO-3G)[43].40
- Figura 8** – Fluxograma das etapas realizadas pelo método HF-SCF-LCAO em sistemas moleculares [43, 47, 49, 55, 75].42
- Figura 9** – Fluxograma das etapas realizadas pelo método HF-SCF-LCAO praticado pelo software CRYSTAL em sistemas moleculares [43, 47, 49, 55, 75].43
- Figura 10** – (a – d) A estrutura da Perovskita de BaSnO_3 . (e) Representação de uma pequena camada de Sn-O. (f) Representação da camada no plano ac. É possível notar que a origem da unidade celular foi deslocada para coincidir com o Ba ao invés de coincidir com Sn como apresentado em (b). (adaptado [77]).44
- Figura 11** – Célula primitiva (a) e convencional (b) do BSO cúbico.53
- Figura 12** – a) Erro percentual calculado para os parâmetros de rede e energia de *band gap* com o conjunto de base Baranek (*standart*). b) e com o conjunto de base Baranek otimizado para os funcionais PBE0 e PBESOL0. Valores experimentais: parâmetro de rede $a = 4,1168 \text{ \AA}$ [76] e *band gap* 3,1 eV [84].58
- Figura 13** – (a) Estrutura de Bandas e (b) DOS do bulk de BaSnO_360
- Figura 14** – Isosuperfície do potencial eletrostático com densidade de carga do *bulk* do BSO ao nível DFT/PBESOL0: Isosuperfície em 2D corresponde a $0,01|e|/\text{\AA}^3$61
- Figura 15** – Mapa de densidades de cargas por Mulliken do *bulk* do BSO ao nível DFT/PBESOL0.62

Figura 16 – Análise topológica QTAIM do bulk de BSO: (a) Laplaciano de densidade eletrônica, (b) densidade de energia cinética, (c) função da localização eletrônica.	63
Figura 17 – Modos ativos no infravermelho. As setas apontam na direção do movimento e estão em escala relativa.	66
Figura 18 – Representação do bulk do BSO e suas diferentes fases: cúbico Pm_3m (a), romboédrico R_3m (b), tetragonal I_4/mcm (c) e ortorrômbico $Pbnm$ (d).	72
Figura 19 – Correlação entre as energias e os volumes dos diferentes sistemas de BSO simulados nos diferentes funcionais (a). Correlação entre as energias e os volumes (sem os valores de I_4/mcm -PBESOL0) (b).	73
Figura 20 – EOS de Energia Total x Volume de todos os sistemas BSO simulados comparado com sistema BSO Pm_3m	76
Figura 21 – a) Diagrama de energia de Gibbs versus pressão das fases estudadas de BSO. A estrutura cúbica Pm_3m é o ponto de referência (Pc). A transição de fase sobre pressão entre as fases Pm_3m e R_3m exibido em b), A transição de fase entre as fases Pm_3m para $Pbnm$ e I_4/mcm é exibida em c), e a transição de fase entre R_3m , $Pbnm$ e I_4/mcm é exibida em d). .	77
Figura 22 – Espectro Raman do BSO calculado sob pressão de 0 a 30 GPa. (a) R_3m , (b) I_4/mcm e (c) $Pbmm$	78
Figura 23 – Espectro Raman direcional calculado para o single-crystal do BSO ($\lambda = 1900 \text{ nm}/298,15 \text{ K}$) a 0 GPa para as estruturas i) R_3m , ii) I_4/mcm e iii) $Pbmm$	81
Figura 24 – Espectro infravermelho do BSO simulado em diferentes estruturas, calculados nas pressões de 0 a 30 GPa: a) Pm_3m ; b) R_3m ; c) I_4/mcm ; d) $Pbmm$	83
Figura 25 – Espectro de infravermelho do BSO Pm_3m simulado a 0 GPa.	84
Figura 26 – Espectro de infravermelho do BSO R_3m simulado a 8,98 GPa e a representação de todos os modos vibracionais ativos.	85
Figura 27 – Espectro de infravermelho do BSO I_4/mcm simulado a 16,90 GPa e a representação de todos os modos vibracionais ativos.	86
Figura 28 – Espectro de infravermelho do BSO $Pbnm$ simulado a 16,40 GPa e a representação de todos os modos vibracionais ativos.	87
Figura 29 – Estrutura de Bandas e PDOS do BSO cúbico simulado a 0 GPa.	88
Figura 30 – Estrutura de Bandas e DOS projetado dos átomos para a) BSO (R_3m) a 8,98 GPa, b) BSO (I_4/mcm) a 16,90 GPa e c) BSO $Pbnm$ a 16,40 GPa.	89
Figura 31 – Modelos propostos para os slabs no plano (0 0 1) do BaSnO_3 : simétrica e não estequiométrica com terminações BaO (a) e SnO_2 (b); assimétrica e estequiométrica (c).	98
Figura 32 – Energia superficial para os <i>slabs</i> não-estequiométricos com terminações BaO (preto) e SnO_2 (vermelho) em relação a distância no eixo Z.	100
Figura 33 – Energia superficial para os <i>slabs</i> estequiométricos e a distância entre a primeira camada e a última do <i>slab</i> relaxado e não-relaxado.	100
Figura 34 – Esquema da superfície (0 0 1) com terminação BaO e a representação do fenômeno de recombinação da superfície (<i>surface rumpling</i>) e das distâncias interplanares Δd_{1-2} e Δd_{2-3}	103

Figura 35 – Estrutura de Bandas dos <i>slabs</i> não estequiométricos com terminações BaO (a), SnO ₂ (b) e <i>slab</i> estequiométrico (c).	105
Figura 36 – DOS total e projetada para os <i>slabs</i> não-estequiométricos BaO (a), SnO ₂ (b) e assimétrico (c).	106
Figura 37 – DOS total e projetada para os <i>slabs</i> não-estequiométricos BaO (a), SnO ₂ (b) e assimétrico (c).	107
Figura 38 – Mapa de densidade de carga do <i>slab</i> não-estequiométricos com terminações a)-BaO e b)-SnO e <i>slabs</i> estequiométrico c)- BaO-SnO sob diferentes vistas: i, iv e vii) - lateral, ii, v, viii) - perpendicular, iii, vi, ix) - vista superior.	108
Figura 39 – Mapas de densidade eletrônica do <i>slab</i> a) estequiométrico com terminação BaO e b) não-estequiométrico com terminação SnO.	110
Figura 40 – Modelos propostos para a superfície (0 1 1) do BaSnO ₃ com terminações O ₂ -BaSnO ₃ (a), - SnO ₂ (b) e -Ba(c).	112
Figura 41 – Modelos propostos e de partida para a superfície (0 1 1) do BSO; estrutura não-estequiométrica com terminação O ₂	113
Figura 42 – Modelos propostos para a superfície (0 1 1) do BaSnO ₃ ; estruturas estequiométricas baseadas na remoção parcial de átomos de O, identificados como SnO(a), SnO (b) e SnO (c).	114
Figura 43 – Correlação entre energia superficial e distância no eixo z para os <i>slabs</i> não estequiométricos no plano (0 1 1) de acordo com as seguintes terminações: a)- Ba e SnO b) BaO e Sn.	115
Figura 44 – Correlação entre a energia superficial e distância no eixo z para os <i>slabs</i> não-estequiométricos de acordo com as seguintes terminações: a) SnO _(a) (vermelho), b) SnO _(b) (azul) e c) SnO _(c) (verde).	116
Figura 45 – Estrutura de bandas dos <i>slabs</i> com terminação -SnO ₂ (a) e terminação -SnO (b), (c) e (d).	119
Figura 46 – DOS total e projetada para as estruturas com terminação -SnO ₂ (a) e terminação - SnO (b-d).	120
Figura 47 – DOS total e projetada por camadas para as estruturas com terminação -SnO ₂ (a) e terminação -SnO (b-d).	121
Figura 48 – Mapa de densidade eletrônica – plano (0 1 1): vistas laterais do <i>slab</i> (a e b) e vista superior (c).	123
Figura 49 – Mapa de densidade eletrônica – plano (0 1 1): vistas laterais do <i>slab</i> (a) e vista superior (b).	123
Figura 50 – Modelo proposto para a superfície (1 1 1) do BaSnO ₃ estrutura estequiométrica.	124
Figura 51 – Correlação entre a energia superficial e distância no eixo z para os <i>slabs</i> não-estequiométricos.	124
Figura 52 – Modelos propostos para a superfície (1 1 1) do BaSnO ₃ ; estruturas não-estequiométricas baseadas na remoção parcial de átomos de O. a) <i>slab</i> com terminação BaO ₃ , b) <i>slab</i> com terminação Sn.	125

- Figura 53** – Correlação entre a energia superficial e a distância no eixo z para os *slabs* não-estequiométricos com terminações BaO₃ (preto) e Sn (vermelho).126
- Figura 54** – Modelos propostos para a superfície (1 1 1) do BaSnO₃: estruturas estequiométricas baseadas na remoção de átomos de O. a) *slab* com terminação BaO₂ b) *slab* com terminação BaO e c) *slab* com terminação Ba.127
- Figura 55** – Modelos propostos para a superfície (1 1 1) do BaSnO₃: estruturas estequiométricas baseadas na remoção de átomos de O. a) *slab* com terminação SnO₂ b) *slab* com terminação SnO e c) *slab* com terminação Sn.....128
- Figura 56** – Modelo de Wulff do *bulk* de BSO em que as superfícies são estruturas simétricas e não-estequiométricas.140
- Figura 57** – Modelo de Wulff do *bulk* de BSO em que as superfícies são estruturas assimétricas e estequiométricas.140
- Figura 58** – Diagrama de morfologia do *bulk* de BSO141
- Figura 59** – Modelos das interações da superfície de BSO com a molécula de H₂O148
- Figura 60** – Ilustração do processo de otimização da molécula de água. a) posição inicial da molécula em relação a superfície (0 0 1) do BSO, b) posição da molécula de água após o processo de otimização e c) vista lateral da estrutura após otimização.151
- Figura 61** – Mapa de densidade de cargas de Mulliken da molécula de água interagindo com a superfície do BSO (0 0 1).154
- Figura 62** – Mapa de densidade de carga 3D da molécula de água interagindo com a superfície do BSO (0 0 1).155
- Figura 63** – Átomos selecionados para o estudo das linhas de pontos críticos (LCPs) na estrutura relaxada do BSO (0 0 1) com uma molécula de água adsorvida.156
- Figura 64** – Análise topológica QTAIM da superfície do BSO (0 0 1) sem (a) e com adsorção de uma molécula de água (b): (i) Laplaciano de densidade eletrônica (ii), Densidade de energia cinética e (iii) função da localização eletrônica.157
- Figura 65** – i) Estrutura de bandas e ii) densidade de estados total e projetada sobre os átomos da superfície (0 0 1) do BSO sem a molécula de água adsorvida a), com a molécula de água adsorvida b).159
- Figura S.66** – a) Diagrama de Energia de Gibbs versus pressão das fases estudadas de BSO. A estrutura cúbica Pm_3m é o ponto de referência (Pc).b) transição com BSO R_3m , c) transição de fase com BSO I_4/mcm e em d) transição de fase com com BSO $Pbnm$ (EOS de Birch-Murnaghan).167
- Figura S.67** – a) Diagrama de Energia de Gibbs versus pressão das fases estudadas de BSO. A estrutura cúbica Pm_3m é o ponto de referência (Pc).b) transição com BSO R_3m , c) transição de fase com BSO I_4/mcm e em d) transição de fase com com BSO $Pbnm$ (EOS de Piorer-Tarantola).168
- Figura S.68** – a) Diagrama de Energia de Gibbs versus pressão das fases estudadas de BSO. A estrutura cúbica Pm_3m é o ponto de referência (Pc).b) transição com BSO R_3m , c) transição de fase com BSO I_4/mcm e em d) transição de fase com com BSO $Pbnm$ (EOS de Vinet).169

Figura S.69 – Espectro Raman do BSO no sistema R_3m em diferentes pressões e dividido em regiões.....	169
Figura S.70 – Espectro Raman do BSO no sistema I_4/mcm em diferentes pressões e dividido em regiões.....	170
Figura S.71 – Espectro Raman do BSO no sistema $Pbmm$ em diferentes pressões e dividido em regiões.....	170
Figura S.72 – Raman direcional calculado para o single-crystal do BSO R_3m (λ - 1900 nm e 298,15 K) a i) 0 Gpa e ii) 8,98 GPa.....	171
Figura S.73 – Raman direcional calculado para o single-crystal do BSO I_4/mcm (λ - 1900 nm e 298,15 K) a i) 0 Gpa e ii) 16,90 GPa.....	172
Figura S.74 – Raman direcional calculado para o single-crystal do BSO $Pbmm$ (λ - 1900 nm e 298,15 K) a i) 0 Gpa e ii) 16,40 GPa.....	173
Figura S.75 – Estrutura de bandas e DOSS do <i>bulk</i> de BSO a 0GPa: a) R_3m , b) I_4/mcm e c) $Pbmm$	177
Figura S.76 – Modelos propostos para a superfície (1 1 1) do BaSnO ₃ : estruturas estequiométricas baseadas na remoção de átomos de O. a) <i>slab</i> com terminação BaO ₂ b) <i>slab</i> com terminação BaO e c) <i>slab</i> com terminação Ba.....	178
Figura S.77 – Modelos propostos para a superfície (1 1 1) do BaSnO ₃ : estruturas estequiométricas baseadas na remoção de átomos de O. a) <i>slab</i> com terminação BaO ₂ b) <i>slab</i> com terminação BaO e c) <i>slab</i> com terminação Ba.....	179

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Funções de valência externa otimizadas α_{sp} e α_d do conjunto de base selecionado.	58
Tabela 2 – Relação das cargas calculadas de Ba, Sn e O (todas as cargas são dados em $ e $)..	62
Tabela 3 – Tabela de propriedades extraídas a partir da análise QTAIM	63
Tabela 4 – Constantes elásticas C_{ij} (GPa) e <i>bulk modulus</i> B_0 (GPa).	65
Tabela 5 – Modos ativos no infra-vermelho (IV) e as frequências para todos os funcionais e conjuntos de base otimizados com os funcionais PBE0 e PBESOL0.	67
Tabela 6 – Dados teóricos e experimentais dos parâmetros de célula do BSO simulados para as diferentes fases usando o funcional o PBE0.	73
Tabela 7 – Valores estruturais da célula unitária e do poliedro de BaO e SnO atribuídos ao BSO simulado nas pressões de 0 a 30 GPa.	75
Tabela 8 – Resultados das energias de clivagem E_S^U ($J.m^{-2}$), energias de relaxamento E_{rel} ($J.m^{-2}$) e energia de superfície $E_S(i)$, onde (i) denota o slab -BaO e -SnO ₂ da superfície não-estequiométrica.	99
Tabela 9 – Deslocamentos relativos (δ_z - %) de todos átomos que compõem os <i>slabs</i> simétricos e assimétrico em relação a posição de origem.	102
Tabela 10 – Percentual de relaxamento da superfície (0 0 1) do BSO para as estruturas não-estequiométricas e estequiométrica.	104
Tabela 11 – Distância Å das ligações Ba-O e Sn-O que compõem a superfície, populações de <i>Overlap</i> (em $m e $) e distribuição de cargas Q (em $ e $) para o <i>bulk</i> e os <i>Slabs</i> não-estequiométrico (-BaO e -SnO) e estequiométrico.	110
Tabela 12 – Propriedades topológicas dos <i>slabs</i> BSO com terminação -BaO e -SnO, pontos críticos de ligação, cargas de Bader e volume atômico (em unidade atômica).	111
Tabela 13 – Resultados das energias de clivagem E_S^U ($J.m^{-2}$), de relaxamento $E_{rel}(i)$ ($J.m^{-2}$) e de superfície $E_S(i)$ ($J.m^{-2}$), onde (i) denota a terminação BaO e Sn para a superfície (0 1 1) não-estequiometria.	116
Tabela 14 – Resultados das energias de clivagem E_S^U ($J.m^{-2}$) para as terminações -O _(a) , -O _(b) e -O _(c) propostas para a superfície (0 1 1) do BSO.	117
Tabela 15 – Índice de deslocamento dos átomos que compõem os <i>slabs</i> estequiométricos e com terminação -O Δ_z (%), em relação a posição de origem.	118
Tabela 16 – Percentual de relaxamento da superfície (0 1 1) do BSO para as estruturas estequiométricas com terminação -SnO.	118
Tabela 17 – Comprimento (Å) das ligações Ba-O, Sn-O, O-O que compõem as camadas da superfície, populações de <i>overlap</i> P (em $m e $) em parênteses e distribuição de cargas Q (em $ e $) para as terminações -SnO(a), -SnO(b) e -SnO(c) da superfície (0 1 1) estequiométrica.	122

Tabela 18 – Energias de clivagem E_S^U (J.m ⁻²), de relaxamento $E_{rel}(i)$ (J.m ⁻²) e de superfície $ES(i)$, onde (<i>i</i>) denota as terminações BaO ₂ , BaO, Ba e SnO, SnO ₂ , SnO ₃ , para a superfície (1 1 1) não-estequiométrica.	128
Tabela 19 – Energias de clivagem E_S^U (J.m ⁻²), energias de relaxamento $E_{rel}(i)$ (J.m ⁻²) e de superfície $E_S(i)$, onde (<i>i</i>) denota Sn e BaO ₃ da superfície (1 1 1) não-estequiométrica.	129
Tabela 20 – Energias de clivagem E_S^U (J.m ⁻²) e de superfície, $E_S(i)$, onde (<i>i</i>) denota a terminação BaO ₃ -Sn da superfície (1 1 1) estequiométrica.	129
Tabela 21 – Principais condições de síntese do BSO por diferentes métodos	137
Tabela 22 – Levantamento bibliográfico de estudos relacionados a morfologia de outros materiais cúbicos.	137
Tabela 23 – Energia de superfície dos <i>slabs</i> não-estequiométricos e simétricos gerados a partir do <i>bulk</i> de BSO.	139
Tabela 24 – Energia de distorção E_{dist} , kJ. mol ⁻¹ , adsorção E_{ads} , kJ. mol ⁻¹ e <i>band gap</i> E_{gap} , eV	150
Tabela 25 – Entalpia de adsorção a 0 e 298 K (kJ.mol ⁻¹).....	151
Tabela 26 – Parâmetros estruturais do poliedro que compõe o sítio adsorptivo da superfície do BSO e do BSO-H ₂ O.	152
Tabela 27 – Parâmetros estruturais do poliedro que compõe o sítio adsorptivo da superfície do BSO e do BSO-H ₂ O.	154
Tabela 28 – Propriedades topológicas do BSO@H ₂ O nos pontos críticos de ligação, cargas de Bader e volume atômico (em unidade atômica) em relação aos átomos que estão envolvidos no processo adsorptivo.	158
Tabela S.29 – Dados teóricos e experimentais dos parâmetros de célula do BSO simulados para as diferentes fases usando o funcional o B3LYP.	165
Tabela S.30 – Dados teóricos e experimentais dos parâmetros de célula do BSO simulados para as diferentes fases usando o funcional o PBE0.	165
Tabela S.31 – Valores de Comprimento de ligação e volume de poliedro atribuídos ao BSO <i>Pm3m</i> simulado nas pressões de 0 GPa até 30 GPa.	165
Tabela S.32 – Valores de Comprimento de ligação e volume de poliedro atribuídos ao BSO <i>R3m</i> simulado nas pressões de 0 GPa até 30 GPa.	166
Tabela S.33 – Valores de Comprimento de ligação e volume de poliedro atribuídos ao BSO <i>I4mcm</i> simulado nas pressões de 0 GPa até 30 GPa.	166
Tabela S.34 – Valores de Comprimento de ligação e volume de poliedro atribuídos ao BSO <i>Pbnm</i> simulado nas pressões de 0 GPa até 30 GPa.	167
Tabela S.35 – Valores dos modos vibracionais do espectro Raman (cm ⁻¹) do BSO <i>R3m</i> em diferentes pressões.	174
Tabela S.36 – Valores dos modos vibracionais do espectro Raman (cm ⁻¹) do BSO <i>I4/mcm</i> em diferentes pressões.	174

Tabela S.37 – Valores dos modos vibracionais do espectro Raman (cm^{-1}) do BSO $Pbnm$ em diferentes pressões.	174
Tabela S.38 – Área e largura a meia altura (FWHM - <i>Full-Width Half-Maximum</i>) das bandas que compoem o Espectro de Infravermelho simulado para o the BSO Pm_3m sob diferentes pressões com o funcoinal PBE0.....	175
Tabela S.39 – Área e largura a meia altura (FWHM - Full-Width Half-Maximum) das bandas que compoem o Espectro de Infravermelho simulado para o the BSO R_3m sob diferentes pressões com o funcoinal PBE0.....	175
Tabela S.40 – Área e largura a meia altura (FWHM - Full-Width Half-Maximum) das bandas que compoem o Espectro de Infravermelho simulado para o the BSO I_4/mcm sob diferentes pressões com o funcoinal PBE0.	175
Tabela S.41 – Área e largura a meia altura (FWHM - Full-Width Half-Maximum) das bandas que compoem o Espectro de Infravermelho simulado para o the BSO $Pbnm$ sob diferentes pressões com o funcoinal PBE0.	176

Lista de Siglas e Abreviaturas

ABO	Aproximação de Bohr-Oppernheimer
BCP	Bond crítica point
BSO	BaSnO ₃
SSO	SrSnO ₃
B1WC	Funcional híbrido (com um parâmetro híbrido combinado um funcional de troca WC com 16% de troca HF e funcional de correlação PWGGA).
B3PW	Funcional híbrido (com três parâmetros Becke's combinado com uma correlação não local PWGGA).
B3LYP	Funcional híbrido (com três parâmetros Becke's combinado com uma correlação não local LYP (Lee-Yang-Parr)).
bulk	Seio da matéria condensada
BZ	<i>Brillouin Zone</i> (Zona de Brillouin)
CB	<i>Conduction band</i> (Banda de Condução)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional de Densidade)
EOS	<i>Equation of States</i> (Equação de Estados)
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> Aproximação de Gradiente Generalizado)
GTO	<i>Gaussian-Type Orbitals</i> (Orbitais do tipo Gaussianas)
HSE06	Funcional híbrido (um funcional HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) que se utilizada de potenciais de Coulomb).
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg e Kohn
KS	Kohn e Sham
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i> (Combinação Linear de Orbitais Atômicos)
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximação da Densidade Local)
PBE0	Funcional híbrido (com funcional PBE XC com 25% de troca HF).
PBEsol0	Funcional híbrido (com funcional PBEsol XC com 25% de troca HF).
PC	Ponto Crítico
P(DOS)	<i>Projected Density of States</i> (Densidade de Estados Projetada)
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximação da Densidade Local)
SCF	<i>Self Consistent Field</i> (Campo auto-consistente)
SOGGAXC	Funcional híbrido (que combina o funcional SOGGA para a troca e o funcional PBE para correlação).
STO	<i>Slater-Type Orbitals</i> (Orbitais do tipo Slater)
VB	<i>Valence band</i> (Banda de Valência)
WC1LYP	Funcional híbrido (com um parâmetro híbrido combinado um funcional de troca WC com 16% de troca HF e funcional de correlação LYP).
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules

Resumo

As Perovskitas baseadas em estanho são materiais promissores devido as suas propriedades físicas e químicas que são governadas por características eletrônicas e estruturais do bulk e de suas respectivas superfícies. Tais propriedades permitem que o BaSnO_3 (BSO) possa ser aplicado como sensor de gás, fotocatalisador, condutor ótico transparente, entre outras aplicações. Estudos experimentais têm revelado que a estrutura cúbica do BSO é a mais estável termodinamicamente. No entanto, estannatos desta classe de materiais podem adotar estruturas polimorfas, tais como tetragonal, romboédrica e ortorrômbica. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi modelar e simular computacionalmente as principais propriedades do BSO na fase cúbica aplicando a Teoria do Funcional de Densidade tendo em consideração a influência da metodologia aplicada na descrição das propriedades. Além da estrutura cúbica, as fases polimórficas do BSO foram avaliadas sobre alta pressão (0 a 30 GPa), com objetivo de investigar a possibilidade de obtenção de outras fases do BSO. As equações de Estado (EOS) Murnaghan, Birch-Murnaghan, Poirier-Tarantola e Vinet foram usadas para determinar as relações energia-volume e pressão-volume para as diferentes estruturas a $T = 0$ K. A EOS de Murnaghan indicou que as transições de fase cúbica \rightarrow tetragonal \rightarrow romboédrica \rightarrow ortorrômbica ocorrem a 8,98, 16,40 e 16,90 GPa, respectivamente, indicando a possibilidade de obtenção de outras fases para o BSO. Na segunda etapa, as superfícies estequiométricas e não estequiométricas (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1) do BSO foram estudadas quanto a energia de superfície e estabilidade. A superfície não estequiométrica mais estável é a (0 0 1) com terminação SnO, enquanto as superfícies estequiométricas (0 0 1) e (0 11) podem existir simultaneamente. Esta condição teve implicação direta na morfologia do cristal que foi analisado pela Construção de *Wulff* e possibilitou a construção de um mapa morfológico desta estrutura. Finalmente, a superfície estequiométrica (001) com a terminação BaO foi selecionada para aplicações como catalisador da água, levando em consideração a interação e possível dissociação da molécula de água sobre tal superfície. A partir do estudo da orientação e sítio da adsorção da água, verificou-se que a água interage com a superfície do BSO através do hidrogênio. No entanto, as análises topológicas mostraram que a ligação química foi quebrada entre o hidrogênio que interage com a superfície e o oxigênio da água. Esses dois átomos têm interação, uma ligação de hidrogênio, mas a ligação química está quebrada. Por outro lado, o hidrogênio adsorvido e o oxigênio superficial do BSO formam uma ligação química e, a partir da análise da estrutura de bandas e densidade dos estados, confirma-se a interação e quebra da molécula de água. Esses resultados corroboram com a proposta da ionização da molécula de água na superfície do material, que representa um processo de hidroxilação e, do ponto de vista experimental, torna-se um aspecto ainda mais relevante no tratamento de corantes e processos de descoloração.

Palavras-chaves: BaSnO_3 , DFT, Superfícies, Morfologia, Adsorção, Água.

Abstract

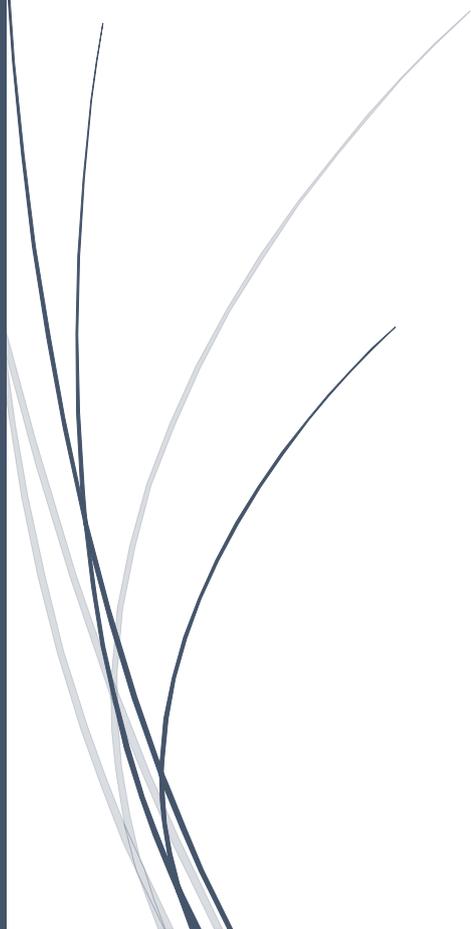
Tin-based Perovskites are promising materials due to their physical and chemical properties that are governed by the electronic and structural characteristics of the bulk and their respective surfaces. Such properties allow BaSnO_3 (BSO) to be applied as gas sensor, photocatalyst, transparent optical conductor, among other applications. Experimental studies have revealed that the cubic structure of BSO correspond to the thermodynamic ground state. However, tin-based perovskites may adopt polymorphic structures such as tetragonal, rhombohedral and orthorhombic. In this sense, the main aim of this work is the theoretical study of the main properties of BSO in the cubic phase applying the Density Functional Theory, taking into account the influence of the applied methodology in the property's description. Besides the cubic structure, the polymorphic phases of BSO were evaluated under high pressure (0 to 30 GPa), aiming to investigate the possibility to obtain other BSO phases. The Murnaghan, Birch-Murnaghan, Poirier-Tarantola and Vinet equations of state (EOS) were used to determine the energy-volume and pressure-volume relationships for the different structures at $T = 0$ K. Murnaghan's EOS indicated that the transitions of cubic phase \rightarrow tetragonal \rightarrow rhombohedral \rightarrow orthorhombic occur at 8.98, 16.40 and 16.90 GPa, respectively, indicating the possibility of obtaining other phases for BSO. In the second step, the stoichiometric and nonstoichiometric surfaces (0 0 1), (0 1 1) and (1 1 1) of BSO were studied as regard the surface energy and stability. The most stable non-stoichiometric surface is the SnO-terminated (0 0 1), while stoichiometric (0 0 1) and (0 1 1) surfaces may exist simultaneously. This condition had a direct implication in the crystal morphology that was analyzed by the Wulff Construction and allowed the construction of a morphological map for this material. Finally, the stoichiometric surface (0 0 1) with the BaO termination was selected for applications as a water catalyst, taking into account the interaction and possible dissociation of the water molecule on such a surface. From the study of the orientation and site of water adsorption, it was found that water interacts with the surface of BSO through hydrogen. However, topological analysis has shown that the chemical bond has been broken between the surface-interacting hydrogen and the oxygen in the water. These two atoms interact from a hydrogen interaction, but the chemical bond is broken. On the other hand, the adsorbed hydrogen and the superficial oxygen of BSO form a chemical bond and, from the analysis of the band structure and density of states, the interaction and water splitting were confirmed. These results corroborate the proposed ionization of the water molecule on the BSO surface, which represents a hydroxylation process and, from an experimental point of view, becomes an even more relevant aspect concerning dye treatment and discoloration processes.

Keywords: BaSnO_3 , DFT, Surfaces, Morphology, Dissociation, Water.



Capítulo 1

Introdução



Capítulo 1. - INTRODUÇÃO

Os catalisadores contribuem de forma significativa no nosso cotidiano por serem empregados atualmente em diversos processos químicos, passando pela confecção de materiais e/ou de dispositivos que atuam como eliminadores de compostos ou substâncias que são nocivas à saúde e ao meio ambiente [1, 2]. Estes dispositivos podem atuar em motores de combustão interna para reduzir e/ou minimizar os efeitos produzidos na atmosfera por alguns contaminantes, como os óxidos de nitrogênio (NO_x) e de carbono (CO_x) e hidrocarbonetos resultantes da combustão incompleta de combustíveis fósseis [2]. Por isso, desde o século XX é crescente a produção em larga escala e o desenvolvimento de novos catalisadores, isso impulsionou a indústria e centros de pesquisa em buscar sempre novas técnicas para sua produção visando sua obtenção com o maior rendimento possível.

Óxidos mistos com estrutura do tipo Perovskita são considerados catalisadores valiosos por serem facilmente sintetizados a um baixo custo e com estabilidade térmica elevada em altas temperaturas, principalmente quando comparados à catalisadores de metais nobres suportados [3].

Pertencente à família das Perovskitas com fórmula ABO_3 , o estanato de bário (BaSnO_3 - BSO) apresenta estrutura cúbica em temperatura ambiente, com grupo espacial $Pm\bar{3}m-O_h^1$ (nº 221). Os átomos de bário (Ba) ocupam os sítios divalentes A^{2+} e os átomos de estanho (Sn) ocupam os sítios tetravalentes (B^{4+}) [4, 5]. O BSO é apontado como um material muito importante e versátil devido as suas propriedades físicas, incluindo supercondutividade a alta temperatura, transparência óptica, ferroeletricidade, piezoeletricidade, atividade fotocatalítica e fotoelétrica, seja na forma pura ou dopada [5–14]. No âmbito da fotocatalise, a Perovskita de BSO tem sua aplicação voltada especialmente para *splitting* da água e fotodegradação de corantes orgânicos. Algumas publicações e trabalhos desenvolvidos pelo grupo NEP-LACOM indicam a sua versatilidade e potencialidade [15, 16].

É crescente a busca em aliar dados experimentais com técnicas de modelagem e simulação computacional com o objetivo de prever e explicar resultados obtidos por meio de pesquisas experimentais [17–20]. Contudo, a tarefa não é simples: ao estudar estes sistemas é preciso aliar a disponibilidade de programas que sejam capazes de prever

as propriedades desejadas com razoável exatidão a um custo computacional acessível. Por isso, o desenvolvimento de métodos computacionais baseados na Química Quântica é crescente e essencial. A partir dessa evolução os dados obtidos permitirão uma avaliação quantitativa de propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas cada vez mais complexos. Esse processo é acompanhado do surgimento de computadores cada vez mais robustos. Logo, esta aliança vem se mostrando bastante útil pois os trabalhos teóricos, muitas vezes, auxiliam os trabalhos experimentais no desenvolvimento e na compreensão dos mecanismos de funcionamento de catalisadores, células solares, capacitores, sensores de gases, entre outros.

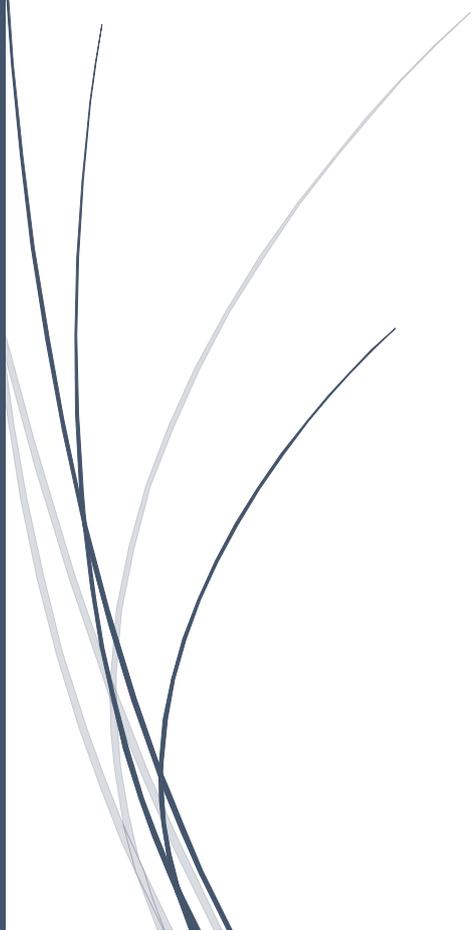
Nesta área de pesquisa, observa-se que o *bulk* do BSO é bastante estudado teoricamente, onde são avaliadas propriedades estruturais e eletrônicas [12, 13, 21–25], como também os defeitos [5, 10, 26–28]. Porém, poucos estudos versam sobre a propriedade que as superfícies do BSO podem apresentar [29, 30], quanto aos defeitos e sua atividade catalítica. O presente trabalho tem como foco exibir um amplo estudo de modelagem e simulação computacional do *bulk* do BSO cúbico e dos seus polimorfos sob pressão, das propriedades de superfície e morfológicas do BSO cúbico, selecionar um modelo de superfície e, finalmente, testá-lo no processo dissociativo da água via metodologia DFT.

Este trabalho foi estruturado em sete capítulos: 1 – Introdução, 2 – Fundamentação Teórica, 3 – Objetivos, 4 – Estudo das Propriedades Estruturais, Eletrônicas, Mecânicas e Vibracionais do BaSnO₃, 5 – Influência da Pressão nas Propriedades do BSO, 6 – Estudo Morfológico do BSO, 7 – Estudo do Mecanismo de Absorção da Molécula de H₂O na Superfície (0 0 1) do BSO, acompanhado das perspectivas de trabalho e de um apêndice.

No Capítulo 1 são exibidos os pontos que revelam a importância de se estudar os catalisadores, principalmente da família das Perovskita, suas aplicações e como as ferramentas computacionais podem auxiliar nessa tarefa, destacando-se o DFT e o software CRYSTAL como uma solução robusta para se obter propriedades físico-químicas de interesse. O Capítulo 2 versa sobre os objetivos que devem ser alcançados por este trabalho. Para o Capítulo 3, são descritos resumidamente os principais fundamentos que permitiram conhecer e caracterizar o sólido cristalino por meio do método DFT, destacando-se aspectos e propriedades eletrônicas e estruturais. Norteados por estes aspectos fundamentais foram calculado e exibidos os resultados que tratam as

propriedades eletrônicas e estruturais do *bulk* de BSO cúbico, da transição de fase entre o BSO e seus respectivos polimorfos sob pressão; do BSO cúbico foram simulados as propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies pertencentes a família do plano $[0\ 0\ l]$, também foi proposto um diagrama morfológico do BSO que resume as contribuições das superfícies avaliadas e, por fim foi estudado o processo de interação da molécula de água com a superfície $(0\ 0\ 1)$ do BSO, esses estudos são exibidos nos capítulos de 4 a 7. Ao fim desta tese são apresentadas as considerações finais e perspectivas futuras deste trabalho, os apêndices com dados adicionais e a bibliografia.

Capítulo 2 *Objetivos*



Capítulo 2. - OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo a modelagem computacional do catalisador BaSnO_3 , inicialmente realizando um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas do *bulk* de BSO, expandindo para o estudo de superfícies e aspectos que podem influenciar estruturalmente e morfologicamente o processo de adsorção da molécula de H_2O .

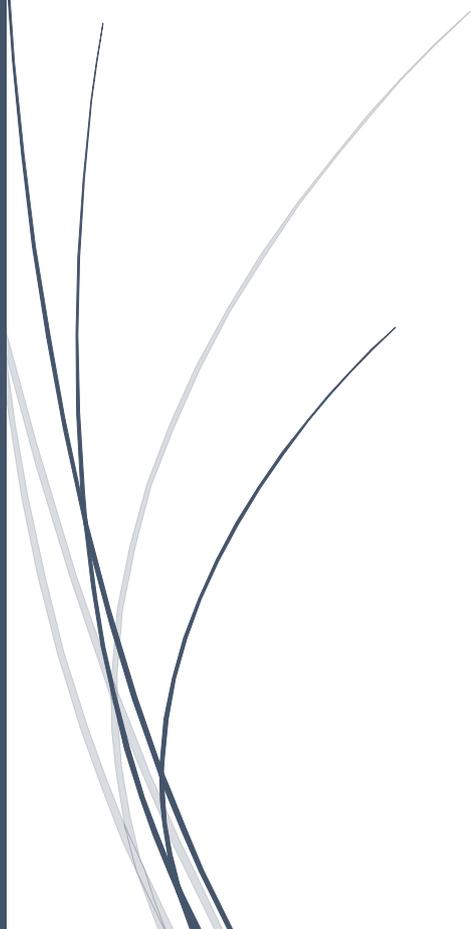
2.1.1 - *Objetivos específicos*

- Propor o melhor nível de teoria para descrever o modelo computacional para o BaSnO_3 em função da escolha do conjunto de funções de base e do funcional a ser utilizado para os cálculos DFT;
- Avaliar as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do *bulk* do BaSnO_3 ;
- Estudo do BSO sob pressão;
- Desenvolver modelos para o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies do BaSnO_3 nos planos (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1);
- A partir das energias de superfície estudar os efeitos da estabilidade nos planos para formação da célula de *Wulff*;
- Simular e entender os processos reacionais e de adsorção nas superfícies da Perovskita com a molécula de H_2O para a formação de radicais.



Capítulo 3

Fundamentação Teórica



Capítulo 3. – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

É crucial para o amplo entendimento químico dos compostos inorgânicos no estado sólido, como ligas, sais metálicos simples, grafeno, pigmentos inorgânicos, nanomateriais, zeólitas e supercondutores sob altas temperaturas, o estudo e a descrição das estruturas destes sólidos. Por isso, alguns fundamentos precisam ser abordados para a melhor compreensão dos fenômenos estudados.

Neste capítulo serão apresentados os principais aspectos que norteiam os estudos químicos e quântico. Os principais conceitos utilizados na caracterização e compreensão serão descritos, tais como: espaço recíproco, teorema de Bloch, estrutura e teoria de bandas e densidade de estados, Equação de Estados (EOS), morfologia de *Wulff*. Também serão levantados na bibliografia outros métodos e softwares computacionais empregados no estudo do *bulk*, da superfície e de defeitos na Perovskita de BSO e em outros materiais com estruturas semelhantes.

3.1. – A estrutura dos materiais sólidos cristalinos

A estrutura dos sólidos cristalinos é composta por uma disposição atômica única que se repete, de tal maneira que se torna possível formar um cristal de um elemento ou composto. Ao montar uma matriz tridimensional de infinitos pontos, forma-se uma rede de pontos que é cercada de maneira idêntica pelos pontos vizinhos. Ao se associar uma ou mais unidades de estruturas idênticas, que podem ser escolhidas de várias maneiras, mas que preferivelmente se define pelo o conjunto com menor número de átomos e que exibe a maior simetria, forma-se a estrutura chamada célula unitária [2].

Mesmo que seja comum descrever as células unitárias por suas formas, é mais correto descrevê-las pela presença ou ausência de simetria. Assim, por exemplo, se uma célula unitária tem quatro eixos tríplices que se cruzam, ela deve ter forma cúbica; o inverso não se aplica necessariamente e a célula unitária pode ser fortuitamente cúbica, mas não ter as três simetrias nos arranjos atômicos.

Os aspectos levantados até o momento permitem racionalizar, em escala macroscópica, que um cristal pode ser definido como um sólido que é limitado por planos com ângulos específicos, cuja composição química deve ser uniforme. Tal interpretação quanto à estrutura dos materiais é advinda da descoberta e avanços nos estudos da difração de raio-X, no século XX.

Cada sistema que forma um cristal pode ser associado a uma célula primitiva compatível com os grupos de pontos pertencentes a esse sistema. Existem alguns tipos de redes que são definidas por células primárias, mas existem outros tipos de redes, baseadas em células não-primitivas ou convencionais, que também são compatíveis com alguns dos sistemas de cristal, mas não podem estar relacionadas aos já vistos. As 14 redes espaciais possíveis com base em células primitivas e não-primitivas são chamadas “Redes de Bravais”.

Define-se uma rede local de pontos que permite a descrição geométrica do material, incluindo a posição, a orientação e a distinção dos átomos, como um conjunto de pontos geométricos infinitos, organizados regular e periodicamente no espaço [31].

Após a seleção da rede se escolhe uma origem arbitraria (\mathbf{O}). Escolhe-se um segundo átomo localizado nas vizinhanças da origem, identificado por meio de um vetor (\mathbf{a}_1) que liga os pontos partindo da origem \mathbf{O} . O procedimento se repetirá para a construção de mais dois vetores (\mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3) de modo que os átomos vizinhos sejam distintos daquele que formou o vetor \mathbf{a}_1 definindo-se de modo que se define uma rede tridimensional representada por vetores, segundo a Eq. 1:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3. \quad \text{Equação 1}$$

onde n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros.

A equação (1) serve para localizar as posições de rede onde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são chamados vetores primitivos de translação. Sua direção relativa, orientação e tamanho determinam o tipo específico de rede de Bravais. As redes de Bravais não variam em relação a translações rígidas de um vetor de rede.

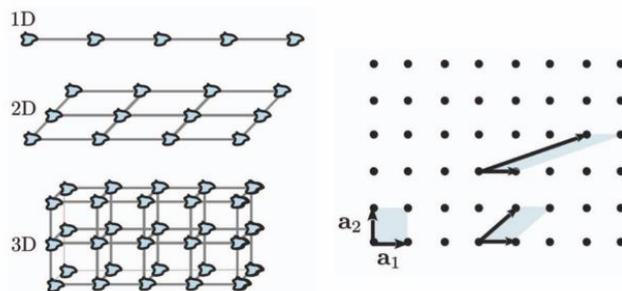


Figura 1 – Representação esquemática das redes de Bravais. Painel esquerdo, de cima para baixo: cristais em uma (1D), duas (2D) e três dimensões (3D). A unidade de estrutura básica (base) é repetida em cada sítio da rede de Bravais. No painel direito: escolha não-unívoca da célula primitiva. É possível esboçar diferentes formas de células primitivas para uma rede 2D. No fundo à esquerda: um quadrado. Na parte inferior direita: um romboedro. Acima: um segundo romboedro com laterais de diferentes tamanhos [31].

A partir da Fig. 1 é possível observar que a expressão matemática da célula primitiva de um sólido é uma ferramenta muito útil para estudar esses sólidos. Para isso, deve-se traçar a partir da base e de uma linha identificada como \mathbf{a}_i , com $i = 1, 2$ e 3 , um plano paralelo para determinar os dois \mathbf{a}_j restantes, onde $i \neq j$:

$$V_c = |(\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3|. \quad \text{Equação 2}$$

No caso representado na Fig. 1, em que se tem as células primitivas 1D, 2D (quadrado) e 3D (cubo), replicadas, uma ao lado do outra, as células primitivas não deixam espaços vazios ou não produzem um superposicionamento. Assim sendo, um cristal real pode ser identificado pela apresentação da célula primitiva ou da base, permitindo a identificação dos diferentes átomos dentro da célula primitiva.

Existe uma correspondência entre o conceito de rede local, célula primitiva e uma rede de Bravais. Porém, outra abordagem também é conhecida quanto à célula primitiva, denominada célula de *Wigner-Seitz*. Para a sua construção escolhe-se arbitrariamente um ponto, que será a origem O . Considerando os vetores R da equação 1, determina-se todos os pontos que possam formar a rede partindo da origem escolhida. Posteriormente, traçam-se planos perpendiculares aos vetores e que os cortem na metade criando uma região, chamada de *Dirichlet*, célula de *Wigner-Seitz* ou Célula de *Voronoi*, que é gerada em torno da origem e é delimitada pelos planos conforme é apresentada na Fig. 2 [32].

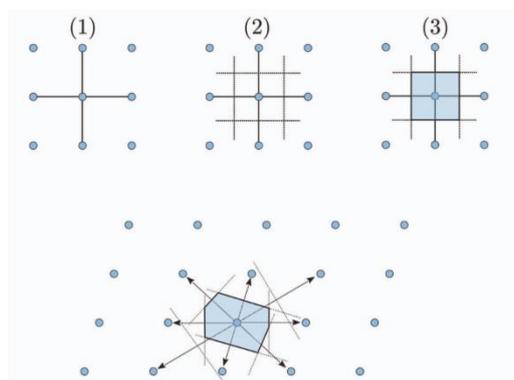


Figura 2 – A construção da célula de *Wigner-Seitz*. Em cima, o caso de uma rede quadrada, conforme apresentado na Fig. 1. E abaixo o caso mais geral de uma rede 2D oblíqua [31].

O conceito de célula de *Wigner-Seitz* é importante, pois qualquer operação de simetria aplicada a rede, ao se manter um ponto da rede fixa, não altera a célula *Wigner-Seitz*. Então, este é sempre a célula primitiva e coincide com a rede de Bravais quando esta rede é retangular e primitiva. A célula de *Wigner-Seitz* delimita o espaço recíproco da célula, convencionalmente conhecida como a primeira zona de *Brillouin*.

3.1.1 – A relação entre Rede Recíproca e Zona de Brillouin

A periodicidade espacial das redes de Bravais permite que qualquer função que descreva tal fenômeno possa ser expressa como uma transformada de Fourier e limitando o estudo a uma porção finita e reduzida do espaço [31].

Ao construir uma rede cristalina é possível descreve-la por meio de uma representação chamada de espaço recíproco, também conhecido como espaço k , onde é possível descrever às propriedades de simetria que estas apresentam. Tal propriedade torna possível racionalizar que uma função qualquer, que descreva uma rede de Bravais com periodicidade, por meio da transformada de Fourier, reduz o estudo a uma porção finita no espaço.

É preciso expandir a discussão e entender o que é uma rede recíproca partindo do princípio da necessidade de identificar os vetores, neste caso denominados de \mathbf{G} , que correspondem ao momento espacial de vetores diretos \mathbf{R} (Eq. 3), dada pela combinação dos vetores primitivos e um vetor de translação. Ao usar este último é possível encontrar, a partir de um ponto na rede, qualquer outro ponto equivalente na rede.

Para atingir esta descrição é preciso considerar o modelo de onda plana dada pela função $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$. Desta forma, procura-se todos os vetores \mathbf{G} que são capazes de relacionar periodicamente a função de onda plana com respeito às translações por meio do vetor de rede \mathbf{R} , ou seja:

$$e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \forall \mathbf{R} \mapsto e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = 1. \quad \text{Equação 3}$$

Os vetores que satisfazem a Eq. 3 são descritos por:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad \text{Equação 4}$$

Para provar tal afirmação, considere o delta de *Kronecker* [33] $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{i,j}$, que pode ser comparado aos vetores:

$$\mathbf{G} = r_1 \mathbf{b}_1 + r_2 \mathbf{b}_2 + r_3 \mathbf{b}_3. \quad \text{Equação 5}$$

com r_1 , r_2 e r_3 assumindo números inteiros relativos que apresentam a seguinte propriedade:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(n_1 r_1 + n_2 r_2 + n_3 r_3). \quad \text{Equação 6}$$

Ambas as equações satisfazem a condição exposta pela Eq. 3. Em conclusão, todos os vetores \mathbf{G} gerados a partir da Eq. 5 são o momento no espaço que corresponde ao espaço real, definidos pelos vetores de rede diretos \mathbf{R} . Ainda é preciso provar que estes vetores são únicos. Se um vetor \mathbf{G} existe de uma forma diferente de Eq. 5, isso deve ser expresso como uma superposição de b_i , mas assumindo coeficientes não inteiros r_i , $i = 1, 2$ e 3 . Mas se esse fosse o caso, seria possível encontrar a partir de Eq. 6, valores inteiros n_1 , n_2 e n_3 para os quais $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} \neq 1$, contradizendo assim a Eq. 3.

Ao definir o que é a rede recíproca é possível compreender que tipos de propriedades podem ser obtidas. Partindo das definições apresentadas das equações 3 a 5 expressam-se as propriedades a seguir:

- O volume da célula elementar na rede recíproca é $V_r = |(\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3) \cdot \mathbf{b}_1|$. A partir da Eq. 4, é possível definir que $V_r = (2\pi)^3/V_c$. Assim, o produto dos volumes celulares das redes diretas e recíprocas é uma constante, ou seja, os volumes são complementares. Isto é esperado como uma propriedade geral das operações de transformada de Fourier.
- O conjunto de funções $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$, identificado por diferentes vetores \mathbf{G} , são ortogonais dentro de uma célula elementar da estrutura direta. De fato:

$$\int_{V_c} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int_{V_c} e^{i\mathbf{G}'' \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad \text{Equação 7}$$

sendo \mathbf{G} , \mathbf{G}' e \mathbf{G}'' vetores na rede recíproca. Inserindo $\mathbf{r} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3$, com u , v e $w \in [0,1)$, e usando \mathbf{G} a partir da Eq. 8, obtém-se:

$$\int_{V_c} e^{i\mathbf{G}'' \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = V_c \int_0^1 du \int_0^1 dv \int_0^1 dw e^{i2\pi(r_1 u + r_2 v + r_3 w)}. \quad \text{Equação 8}$$

Aqui, V_c é uma resultante jacobiana a partir da mudança de variáveis $(x, y, z) \rightarrow (u, v, w)$. A integral da Eq. 8 só desaparece na seguinte condição: $r_1 + r_2 + r_3 = 0$

- O conjunto de funções $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ também é completo, como resultado da expansão de Fourier de funções periódicas na rede direta. A sua essência é descrita se $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \forall \mathbf{R}$, quando $f(\mathbf{r})$ pode ser expandida como

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad \text{Equação 9}$$

$$C_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad \text{Equação 10}$$

De acordo com a teoria das séries de Fourier, a convergência é pontual, uniforme ou em média, dependendo das propriedades de $f(\mathbf{r})$. Assim, é possível indicar o que vem a ser a rede recíproca, facilmente demonstrada aplicando mais uma vez a construção da Eq. 4 para os vetores no lugar de \mathbf{r} . Como uma consequência imediata, a função $f(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \forall \mathbf{G}$ pode ser expressa como uma expansão de Fourier de acordo com:

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} C_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}}, \quad \text{Equação 11}$$

$$C_{\mathbf{R}} = \frac{1}{V_r} \int_{V_r} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad \text{Equação 12}$$

Foi dito que a primeira Zona de *Brillouin* (BZ) corresponde à construção da célula de *Wigner-Seitz* que geralmente é definida pelo espaço recíproco, ou espaço \mathbf{k} . A construção de *Wigner-Seitz* é normalmente usada para isso por causa de sua propriedade de exibir todas as simetrias presentes na rede e, do mesmo modo, apresentar o menor volume de estados \mathbf{k} . Contudo, especialmente para sistemas de baixa simetria, como são os casos de sistemas triclinicos e monoclinicos, esta construção desajeitada é desnecessária. Em tais casos, a célula unitária convencional pode ter vantagens, pois é mais simples de visualizar e, portanto, menos propensa a erros [34].

Para um dado sistema é possível determinar um vetor \mathbf{q} arbitrário no espaço recíproco como sendo:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}, \quad \text{Equação 13}$$

onde \mathbf{k} se encontra dentro da primeira Zona de *Brillouin* e \mathbf{G} é um vetor da rede recíproca [31].

A Zona de *Brillouin* da estrutura cúbica do BaSnO_3 é apresentada pela Fig. 3, sendo possível perceber os pontos de alta simetria contidos na zona irreduzível e os

caminhos que ligam estes pontos que recebem nomenclatura específica de acordo com a posição e a simetria da BZ.

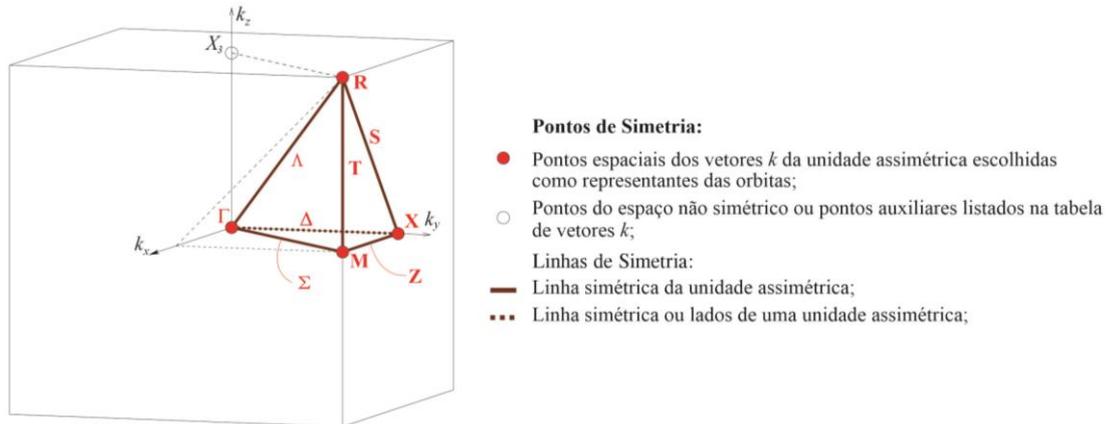


Figura 3 – Zona de Brillouin da estrutura cúbica. Caminho $\Gamma - X - M - \Gamma - R - X | M - R$ [35, 36].

3.1.2 – Estrutura eletrônica de cristais periódicos

A maioria dos conceitos que tratam da teoria de bandas introduzem os estados eletrônicos de um composto cristalino e que estão relacionados com a natureza periódica do sólido. Contudo, tal teoria pode ser aplicada a uma simples partícula pois ela pode ser obtida a partir de outras partes do hamiltoniano que formam o composto cristalino. Por exemplo, é possível obter a estrutura de bandas de um sólido e as propriedades magnéticas a partir de termos que descrevem o hamiltoniano cujos autovalores são organizados em bandas [32].

Para descrever a maioria das propriedades cristalinas faz-se necessário apontar a natureza infinita do sistema. Em uma extensão da definição da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO -*Linear Combination of Atomic Orbitals*) em sólidos, serão considerados um grande número de funções de base e o laborioso trabalho com matrizes grandes na solução do problema do autovalor. Mesmo que se tome a simetria translacional e as funções de *Block* (Eq. 14):

$$\psi^k(\mathbf{r}) = e^{(ik \cdot \mathbf{r})w(\mathbf{r})}. \quad \text{Equação 14}$$

que são usadas para formar um conjunto representativo e que são as bases para as representações irredutíveis do grupo de translação, o problema ganha dimensão fatorial, problemas n de dimensão m , onde n representa o número de representações irredutíveis (IRs) do grupo de translação (TG) e m o número de funções de base dentro da célula unitária.

O cálculo da estrutura de bandas é resultante do espectro de autovalores obtido a partir de um método computacional (*Hartree-Fock*, Teoria do Funcional da Densidade ou outros formalismos) que possibilite resolver o problema da função de onda eletrônica de um sólido periódico. Vale destacar a diferença no estudo de um caso molecular de um sólido. No caso do sólido, a simetria é um aspecto fundamental para identificar cada orbital cristalino (OC) (que se equivale aos orbitais moleculares, MO) distinguindo-os da seguinte forma, um \mathbf{k} deve representar um grupo irreduzível de translação para o qual OC pertence e um n que ordene os autovalores, $\varepsilon_n^{\mathbf{k}}$, que estão relacionados aos OC, dados por \mathbf{k} : $\psi_n^{\mathbf{k}}$.

Para ilustrar a generalização da formação de um orbital cristalino, propõe-se imaginar um sistema em uma dimensão, ou seja, sistemas pequenos e simples, infinitos e unidimensionais que facilitam a visualização das possíveis contribuições, e que não deixa de estar presente na física dos sólidos bi e tridimensionais. Por exemplo, uma cadeia de átomos de H espaçados igualmente (Fig. 4 a). Porém, intuitivamente seria possível pensar qual a condição necessária para a formação de pares de H₂, ou seja, existem uma distância na qual os átomos de hidrogênio devem estar para formar moléculas de hidrogênio, conforme Fig. 4.

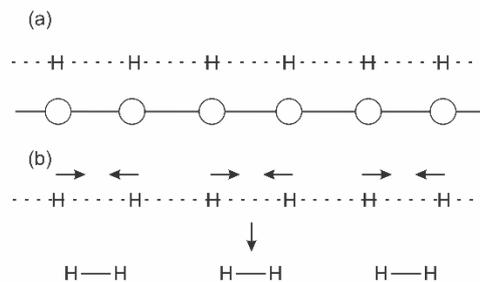


Figura 4 – Esquema (I) hipotético da organização espacial dos átomos de hidrogênio. Esquema (II) na hipótese que o sistema estivesse submetido a pressão ambiente.

Cada átomo de hidrogênio não varia fazendo um movimento de translação (Fig. 4) e varia entre 1 e infinito. Este movimento se caracteriza pela posição na cadeia em termos do vetor translação T [37], onde cada translação é um múltiplo da distância interatômica a ($T = n \cdot a$) e cada um dos átomos de H contribui com um orbital 1s simples, representado como ϕ_n . A soma de Bloch passa por todos os orbitais atômicos:

$$\psi_N^k = \sum_{n=1}^N e^{ikna} \phi_n, \quad 0 \leq |k| \leq \frac{\pi}{2}, \quad \text{Equação 15}$$

e, devido a k ser um produto escalar variável, ψ_N^k é uma função facilmente avaliada. A partir de agora a função ψ_N^k será escrita como $\psi(k)$ [37]. Na zona central Γ , com $k = 0$, onde a função exponencial se equivale a unidade, o orbital é dado por:

$$\psi(0) = \sum_{n=1}^N \phi_n = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \dots \quad \text{Equação 16}$$

O mesmo vale para qualquer valor de k de $2\pi/a$, $4\pi/a$ e assim por diante. Estes pontos fora da primeira zona de Brillouin são energeticamente idênticos aquele que permanece dentro. Para $k = \pi/a$ (e também $3\pi/a$, $5\pi/a..$), na borda da zona X , o orbital do cristal é:

$$\psi\left(\frac{\pi}{a}\right) = \sum_{n=1}^N e^{i\pi n} \phi_n = -\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 + \dots, \quad \text{Equação 17}$$

com a alternância dos sinais mais e menos para os orbitais atômicos. A média da primeira zona de Brillouin, a $k = \pi/2a$ (e também $5\pi/2a$, $9\pi/2a..$), se encontra:

$$\psi\left(\frac{\pi}{2a}\right) = \sum_{n=1}^N e^{i\pi n/2} \phi_n = \sum_{n=1}^N i^n \phi_n = i\phi_1 - \phi_2 - i\phi_3 + \phi_4 + i\phi_5 + \dots \quad \text{Equação 18}$$

Uma função de onda complexa, assim como aquele valor k negativo correspondente a $-\pi/2a$, que é:

$$\psi\left(-\frac{\pi}{2a}\right) = \sum_{n=1}^N e^{-i\pi n/2} \phi_n = \sum_{n=1}^N (-i)^n \phi_n = -i\phi_1 - \phi_2 + i\phi_3 + \phi_4 - i\phi_5 + \dots, \quad \text{Equação 19}$$

Devido a $\psi(\pi/2a)$ e $\psi(-\pi/2a)$ apresentarem a mesma energia (teorema de *Kramers*), combinações lineares podem ser feitas, por adição:

$$\psi_+ \equiv \psi\left(\frac{\pi}{2a}\right) + \psi\left(-\frac{\pi}{2a}\right) \sim -\phi_2 + \phi_4 - \phi_6 + \phi_8 - \phi_{10} \dots, \quad \text{Equação 20}$$

e por subtração:

$$\psi_- \equiv \psi\left(\frac{\pi}{2a}\right) - \psi\left(-\frac{\pi}{2a}\right) \sim \phi_1 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_7 + \phi_9 \dots, \quad \text{Equação 21}$$

a função da Eq. 20 possui fator complexo i (não mostrado!). O significado químico-físico reside no quadrado da função, que é real. O importante é que as novas funções ψ_+ e ψ_- possuem a mesma energia das funções originais, e são mais facilmente tratáveis. Se

usarmos agora algum Hamiltoniano explícito, as energias desses orbitais de cristal podem ser exatamente avaliadas de acordo com

$$E(k) = \frac{\langle \psi(k) | \mathcal{H} | \psi(k) \rangle}{\langle \psi(k) | \psi(k) \rangle} \quad \text{Equação 22}$$

A Fig. 5 mostra a estrutura de bandas para a cadeia de átomos de hidrogênio na primeira zona de *Brillouin* obtidos com método de *Hückel*. As três bandas apresentadas nesta figura representam três propostas diferentes de espaçamentos para a cadeia de hidrogênio. Note-se que apenas os valores positivos de k são geralmente fornecidos, e a energia da banda, $E(\psi(k))$, consiste no curso de k valores quantificados para cada $\psi(k)$. Embora os valores que k pode adotar sejam restritos, o número de valores é bastante grande, ou seja, o elevado número de células unitárias por cristal é o que possibilita, $E(\psi(k))$ varia de forma quase contínua.

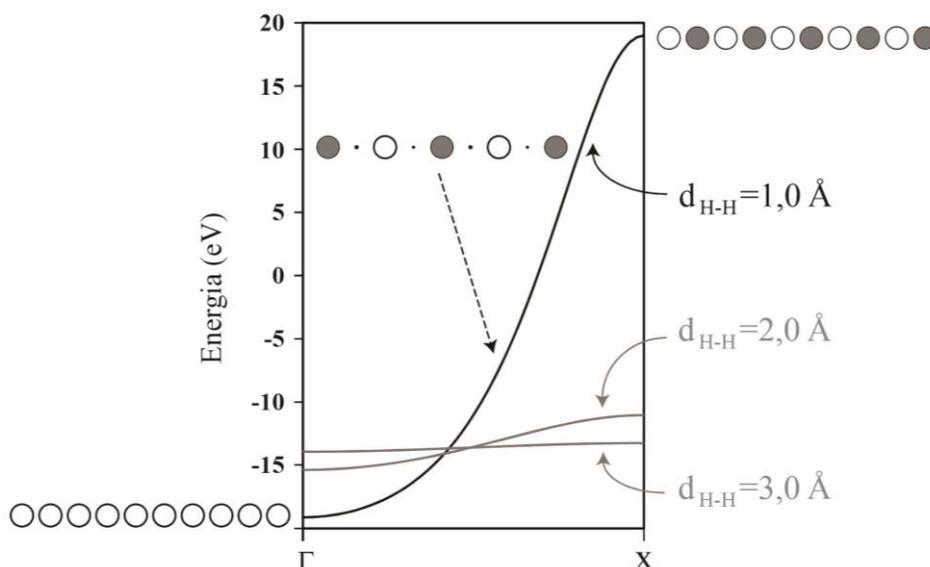


Figura 5 – Estrutura de bandas semi-empírica $E(\psi(k))$ para uma cadeia de hidrogênios em uma dimensão, com distância de 3 Å, 2 Å e 1 Å. A forma da função de onda estendida é indicada por diferentes k -points, Γ (a esquerda), $k = \pi/2a$ (meio) e X (na direita). [37]

Os orbitais característicos $\psi(0)$, a esquerda, $\psi(\pi/2a)$, no meio, e (π/a) , a direita na figura, permitem uma simples interpretação em termos da superposição interatômica. A banda atinge sua menor energia para $k = 0$, o ponto Γ . Esta forte estabilização resulta da ligação em fase de todos os orbitais atômicos, e é apenas o análogo unidimensional da energia mais baixa σ_g da função de onda da molécula de H_2^+ . A $k = \pi/2$, o ponto X , a função de onda de um elétron é de alta energia porque todos os orbitais estão fora de fase, e a interação é inteiramente antiligante, similar ao de alta energia σ_g^* da função de onda

de H_2^+ , refletindo o número máximo de nodos (mudando o sinal de ψ) de átomo em átomo. Ao incluir a superposição interatômica no cálculo, a desestabilização excede claramente a estabilização energética, assim como para H_2^+ . A parte de cima e a de baixo da banda não são totalmente simétricas em termos de energia. No meio da zona, onde $k = \pi/2 a$, o orbital do cristal é essencialmente não-ligante (e a energia é média) porque há um coeficiente de orbital atômico zero em cada segundo átomo.

A principal causa da não mudança ocorre quando a distância interatômica é alterada: com maiores distâncias H-H, as interações e a dispersão da banda tornam-se menores, ou seja, a diferença energética entre a maior/menor energia $\psi(k)$ diminui. Quando a distância interatômica diminui, a dispersão aumenta. Isso também é equivalente à molécula H_2 , embora, como um cálculo numérico mostrará, a dispersão é duas vezes maior se comparada com o caso molecular.

Como princípio básico, a dispersão das bandas é proporcional a força da ligação da interação átomo-átomo entre as unidades celulares, sendo proporcional a integral de superposição. A integral de superposição $S_{\mu\nu}$ cresce com a diminuição da distância interatômica e depende do tipo de orbitais envolvidos, aumentando na seguinte ordem: $s - s > p - p > d - d > f - f$.

Nota-se que a fórmula de Bloch, ilustrada acima, que serviu para a construção da função $\psi(k)$ para um valor de k qualquer, não depende do orbital envolvido. As mudanças do sinal apresentadas resultam do pré-fator exponencial. Assim, o teorema de Bloch depende apenas de alguma solução da equação de Schrödinger e isso permite inferir que tal situação pode ser aplicada em outro orbital atômico ou, igualmente, um orbital molecular.

3.1.3 – Densidade de estados

Mesmo que o teorema de Bloch seja considerado uma ferramenta útil para eliminar problemas oriundos das condições de contorno através da transformada de Fourier, analisar a função $\psi(k)$ dada pela dependência dos orbitais k de um cristal é uma tarefa bastante difícil. Os motivos são os seguintes: primeiro, o caminho função $\psi(k)$ não pode depender de k . Em segundo lugar, esboçar uma visualização gráfica de uma banda por meio de orbitais não é uma tarefa fácil, pois $\psi(k)$ pode (e irá) adotar valores complexos, ou seja, orbitais moleculares também podem ser construídos a partir de

orbitais atômicos complexos (ex.: $p_{-1}, p_0, p_1 \rightarrow p_x, p_y, p_z$), embora combinações lineares reais possam ser obtidas a partir de conjuntos de funções $\psi(k)$ degeneradas.

Em termos da estrutura eletrônica de sólidos, faz-se necessário o uso de uma ferramenta que represente todo o sistema e torne a estrutura eletrônica clara, seja por meio do espaço real ou recíproco.

Dados experimentais, oriundos da cristalografia de raios-X, podem auxiliar na observação da densidade de elétrons $\rho(\vec{r})$, a qual pode ser calculada por meio das coordenadas r do espaço real com um certo grau de precisão se os orbitais $\psi(k, r)$ do cristal forem conhecidos. A justificativa vem do fato que a densidade de carga é dada pelo quadrado da função de onda resultante.

Vale a pena ressaltar que a maioria dos estudos de estrutura eletrônica voltados para sólidos utilizam métodos baseados em densidade de carga. Em algumas ocasiões a cristalografia pode, por meio de refinamentos da estrutura do cristal, baseados nas densidades atômicas, auxiliar na observação da ligação química, mesmo que desconsiderando totalmente a deformação da densidade eletrônica. Mesmo diante disso, ainda assim os dados coletados são bastante aceitáveis. Porém, a análise de dados experimentais da densidade eletrônica em termos de deformação da densidade requer um esforço matemático considerável. As mudanças na função $\rho(\vec{r})$ não podem ser excessivamente grandes quando as ligações químicas se estabelecem; o vínculo químico é pequeno e é por isso que a abordagem LCAO é tão bem-sucedida na geração de orbitais moleculares e de cristais.

Por outro lado, uma abordagem que viabiliza uma forma de resolver a situação deliberadamente sacrifica todas as informações relacionadas à direção para produzir tais indicadores resolvidos por energia, e a estratégia prossegue da seguinte forma: se estivéssemos interessados no número de níveis de um elétron em um intervalo infinitamente pequeno de energia dE , a densidade de estados $P(E)$ se comporta como o gradiente recíproco da estrutura de bandas [53]. Para o caso unidimensional, isso é:

$$P(E) \sim \left(\frac{dE}{dk}\right)^{-1} \sim v(k)^{-1}. \quad \text{Equação 23}$$

A densidade de estados (ou DOS) é uma função auxiliar útil, obtida a partir do inverso da inclinação da banda que se estuda. Em outras palavras, quanto mais íngreme for a banda, menor é a DOS ou, de forma equivalente, quanto mais plana for a banda,

maior será a DOS. Também é possível inferir que a DOS é inversamente proporcional a velocidade v dos elétrons na banda. Assim, se uma DOS é muito estreita a banda é extremamente plana, fazendo surgir a compressão do orbital atômico devido a não superposição de orbitais com os átomos vizinhos. Portanto, os elétrons que ocupam tal orbital (banda) não podem se mover facilmente pelo cristal e são lentos. Uma DOS que é grande devido a uma banda que se apresenta muito íngreme indica, por outro lado, um elétron que se move rapidamente devido ao forte acoplamento interatômico. Tal definição da DOS pode ser facilmente generalizada para os casos em que a estrutura seja 2D e 3D sem quaisquer alterações qualitativas no seu significado.

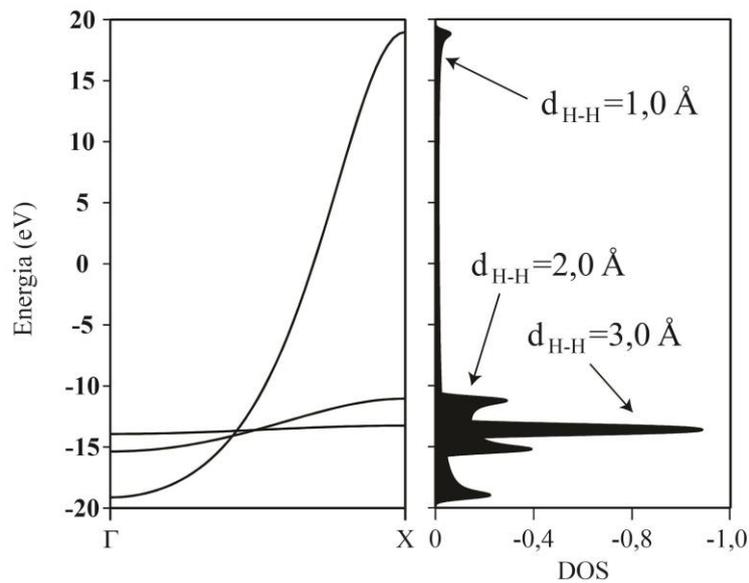


Figura 6 – Estrutura de bandas semiempírica $E(\psi(k))$ para uma cadeia de hidrogênios em uma dimensão, com distância de 3 Å, 2 Å e 1 Å. A forma da função de onda estendida é indicada por diferentes k-points, Γ (a esquerda), $k = \pi/2a$ (meio) e X (na direita). Incluindo a densidade de estados para as respectivas distâncias. Adaptado [37].

Conforme já foi apresentado para a estrutura de bandas do hidrogênio em 1D, agora é possível analisar a DOS para os três casos de espaçamento atômico (Fig. 6). Para apresentar a DOS se tornou hábito plotar $P(E)$, a quantidade dependente, em função de E . Porém, é aconselhável reconhecer a relação inversa entre $P(E)$ e $E(\psi(k))$ de tal modo que $P(E)$ seja plotada no eixo das abcissas. Tal observação não impede que $P(E)$ evolua com o espaço k , sendo particularmente útil no caso de sistemas com mais de uma dimensão. Neste exemplo, observa-se na distância de 1,0 Å para H-H (banda mais íngreme) que a DOS sai da condição de menor energia e atinge o ponto mais alto.

Para sistemas mais complexos, como no caso de materiais reais (3D), avalia-se a equação de Schrödinger dependente de k para todos os pontos k representativos na zona de Brillouin. Existem diferentes maneiras de atingir esse objetivo, e duas rotas têm sido

particularmente bem-sucedidas. A primeira estratégia visa encontrar um conjunto de pontos K espaciais que são característicos da simetria de cristal; a segunda simplesmente corta toda a zona de Brillouin em muitos tetraedros pequenos [82].

Quando tudo isso é feito, o valor numérico da DOS no seu nível mais alto ocupado é característico das propriedades de transporte do material. O comportamento metálico será encontrado apenas com o desaparecimento do *band gap* e DOS finitos. Um *band gap* largo ($E_g > 2,0$ eV) entre os níveis ocupados e desocupados indica propriedades de materiais isolantes. Quando há apenas uma estreita lacuna (em torno de 2,0 eV), a ativação térmica de alguns elétrons partindo da região ocupada da DOS para a região da DOS desocupada induzirá o que é chamado de comportamento semicondutor [37].

3.2 – A teoria do Funcional de Densidade (DFT) aplicada a materiais do Estado Sólido

Encontrar uma solução que descreva a estrutura e a dinâmica de sistemas multieletrônicos como um simples átomo, todos os tipos de moléculas (de dímeros a proteínas) bem como sistemas mesoscópicos (*clusters* e sólidos, incluindo estruturas em camadas, superfícies e quasi-cristais) não é uma tarefa simples, uma vez que deve-se definir uma função matemática que descreva tal solução, que tem dependência com spin e de três coordenadas esféricas para cada elétron, o que dizer quando se trata de estruturas multieletrônicas. O método do funcional de densidade (DFT – *Density Functional Theory*) é considerado um método bastante satisfatório para encontrar essa solução, A evolução, ao longo dos anos, do *hardware* e de diferentes códigos viabilizaram a prática e a realização de comparações sistemáticas com dados experimentais com uma precisão, muitas vezes excelente, o que permitiu que o método DFT ganhasse cada vez mais destaque. Este é um método que se tornou bem-sucedido na previsão de estruturas cristalinas, espectros de fônons, energias de formação, estruturas de banda, propriedades de transporte iônico, potenciais de ionização, propriedades supercondutoras, energias de excitação, e assim por diante. E além de tudo agregou economia computacional aos cálculos [42–46].

A introdução do método DFT é um exemplo da evolução dos estudos e da modelagem computacional, especialmente depois de reconhecer a necessidade de superar o uso de funcionais que dependiam de aproximação local e introduzir funções que de um modo ou outro passaram a introduzir a ideia que a densidade como um gradiente ou a inclusão do laplaciano da densidade, o que permitiu no campo da química quântica Catalisadores a base de BaSnO₃ modelados computacionalmente por método DFT

computacional que essa teoria se tornasse um instrumento eficaz, capaz de tratar sistemas moleculares maiores e que tendem a se aproximar do real. Contudo, um sistema real é muito mais complexo que um sistema ideal. Pois, nenhum sistema pode ser descrito ou tratado como a representação do todo mediante os métodos da Química Quântica disponíveis. Provavelmente, um estudo que se aproxime do real não seja possível, mesmo que o modelo proposto seja estudado de forma isolada, devido as simplificações introduzidas pelos métodos. Tudo isso conduz a seguinte ideia, o estudo da estrutura eletrônica e as diversas propriedades, por exemplo, que podem ser expressas a partir de um sistema só podem ser abordadas mediante a apresentação de modelo que se aproximam da realidade da qual se pretende investigar.

Um dos primeiros códigos empregado no estudo de materiais no estado sólido foi desenvolvido no fim da década de 80 (CRYSTAL88) [47, 48] evoluindo versão a versão (92, 95, 98, 03, 06, 09 e 14) até a 2017, lançada recentemente. O CRYSTAL-17 é um *software* que permite o estudo de propriedades de muitos tipos de compostos caracterizados por periodicidade em 1D (polímeros quasi-lineares e nanométricos), 2D (monocamadas, slabs) ou 3D (cristais, soluções sólidas, substitutivamente sistemas desordenados) [49]. Assim ao combinar softwares computacionais robustos e estudos teóricos (físico-químico) com estudos experimentais, torna-se possível expandir os estudos no desenvolvimento de materiais já conhecidos, bem como propor novos. O projeto “*crystal*” atualmente conta com a sua versão comercial mais nova o CRYSTAL-17 que trata de sistemas 0D (moléculas e clusters) e periódicos em 1D (polímeros, hélices e nanotubos), 2D (slabs), e 3D (cristais).

O código CRYSTAL computa a estrutura eletrônica de sistemas periódicos com o método *Hartree-Fock* (originalmente) e com método DFT por meio de partículas simples usando a função de *Block*. Um aspecto bastante interessante do código é que os orbitais dos cristais são expandidos como combinações lineares do átomo central com funções do tipo Gaussianas. Outra característica interessante é como este código explora localmente o espaço real por meio de poderosas técnicas de triagem. Cálculos restritos (*shell* fechado) e não restritos (spin polarizado) podem ser realizados com conjuntos de bases para todos os elétrons (*all electrons*) ou apenas para os elétrons de valência (pseudopotenciais) de núcleos efetivos. É possível encontrar uma variedade de funcionais híbridos com as mais diversas naturezas e com implementação bastante eficiente,

passando pelo mais conhecido que é B3LYP e por expansões como o PBE0 que tem um desempenho bastante satisfatório com baixo custo [49, 50].

Dentre as propriedades que podem ser investigadas em sólidos cristalinos por meio de simulações DFT se destacam: a otimização de estruturas de mínimo e de transição, frequências harmônicas vibracionais no ponto Γ (espectroscopia Raman e do infravermelho) e anarmônicas X-H, dispersão de fônons e obtenção de parâmetros termodinâmicos, espectros de reflectância, equação de estados E-V, fator de estrutura, tratamento de estruturas sólidas, tratamento de defeitos pontuais, estados excitados, obtenção de estrutura de bandas e densidade de estados, mapas de densidade de carga e potencial eletrostático, propriedades magnéticas e dielétricas, entre outras.

3.2.1. – *Os princípios da metodologia DFT*

A mecânica quântica é baseada na equação de Schrödinger que depende de uma função de onda para descrever um dado sistema de interesse. Esta é uma função de onda bastante complexa, uma vez que depende do spin e de coordenadas espaciais para descrever N elétrons envolvidos no caso de átomos multi-eletrônicos, ou seja, são $4N$ variáveis (três são responsáveis pela descrição espacial e uma pelo comportamento do spin). A simplificação do espaço, tornando-o apenas dependente de três coordenadas x , y e z pode tornar a tarefa menos complexa. Este é o princípio básico do DFT, considerar a existência da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ em cada ponto \mathbf{r} , que conduz à possibilidade de determinar as propriedades de interesse no estado fundamental de um átomo, molécula ou cluster [42].

A densidade eletrônica é uma observável física bastante interessante, pois, conhecendo os formalismos da mecânica quântica, é possível construir o operador Hamiltoniano e mostrar as autofunções que a descrevem. Se o hamiltoniano depende apenas das posições atômicas e do número atômico do núcleo e do número total de elétrons, tal dependência pode ser expressa na forma de densidade eletrônica, desde que integrada em todo espaço, dada pelo número total de elétrons N

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{Equação 24}$$

Além disso, se o núcleo é considerado efetivamente como uma carga pontual, isso reflete diretamente nas posições atômicas, pois devem corresponder ao local máximo da densidade eletrônica (correspondendo ao cuspe máximo), resta agora para especificar

completamente o Hamiltoniano, a atribuição do número atômico nuclear. Dessa forma pode-se mostrar que esta informação também está disponível a partir da densidade, pois para cada núcleo A está localizado em um máximo de densidade de elétrons \mathbf{r}_A ,

$$\left. \frac{\partial \bar{\rho}(r_A)}{\partial r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(r_A) \quad \text{Equação 25}$$

onde Z é o número atômico do núcleo A , r_A é distancia radial a partir de A , e $\bar{\rho}$ é a densidade esférica média.

Tal abordagem não é a mais simples do ponto de vista do formalismo. Estes argumentos indicam que dada uma densidade conhecida, pode-se formar o operador Hamiltoniano, resolver a equação de Schrödinger e determinar as funções de onda e os autovalores da energia [42].

Este é um exemplo, dos primeiros esforços da comunidade científica na tentativa de imitar algumas propriedades de um sólido, que em geral são sistemas infinitos para que tais propriedades sejam apreciáveis. Os modelos de DFT, baseado na simplificação do espaço, viabilizou o seu uso generalizado para o estudo de materiais no estado sólido de maneira vantajosa. Hohenberg e Kohn (1964) propuseram e provaram a existência de dois teoremas para estabelecer a DFT como uma metodologia química quântica legítima e com isso levaram o DFT a outro patamar no estudo da matéria no estado sólido [51].

3.2.2. – A teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)

Gatti *et al.* [38, 39] estendeu a Teoria Quântica de átomos em Moléculas (QTAIM – *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) desenvolvida por Bader *et al* [40], para o estudo de cristais, onde se analisam as propriedades eletrônicas, como a densidade, e outras propriedades topológicas, como as ligações. A nova abordagem permitiu utilizá-la como uma valiosa ferramenta que permite a melhor compreensão de algumas propriedades físico-químicas, como o processo adsortivo e formação de novas ligações.

Define-se, a partir do princípio da ação mínima, que toda matéria é composta por sistemas que interagem abertamente entre si, e os átomos podem ser definidos pela topologia que a sua densidade eletrônica apresenta [41]. Deste modo, na QTAIM um átomo pode ser definido como um sistema que apresenta a capacidade de compartilhar energia e sua densidade eletrônica.

A QTAIM é útil pois viabilizou determinar os pontos críticos na ligação (BCP – *Bond Critical Point*) o que possibilita analisar de forma mais racional como ocorre uma interação química. Por exemplo, o ponto crítico (PC) na densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) é o ponto onde o gradiente de densidade é nulo ($\nabla\rho(r) = 0$). Em outras palavras, o BCP tem como função indicar o ponto de sela no campo escalar da densidade eletrônica, onde se tem um mínimo local ao longo da direção entre a ligação átomo-átomo e dois máximos nas direções perpendiculares.

Ao redor do PC a $\rho(\vec{r})$ pode ser definida como em expansão de segunda ordem na série de Taylor de $\rho(\vec{r})$ sobre \vec{r} . Por sua vez, a matriz Hessiana da ρ pode ser definida como o conjunto de nove derivadas de segunda ordem da $\rho(\vec{r})$, real e simétrica, podendo ser diagonalizada para se obter o conjunto de autovalores (λ) e seus respectivos autovetores associados, correspondendo assim à três curvas principais de $\rho(\vec{r})$, que permitem, identificar os pontos de máximo e de mínimo na densidade de carga. Dentro desta abordagem o PC é denotado pelos seguintes índices: ω , o número de curvaturas não nulas, e σ , a diferença entre autovalores negativos e positivos. Ao estudar o PC de uma estrutura cristalina, os vetores são assim classificados a partir desses índices (w, σ).

A análise do parâmetro w possibilita identificar a estabilidade de um PC: $w = 3$, corresponde a uma estrutura bem definida e energeticamente estável; o $w < 0$ indica um ponto instável ou degenerado, o qual a partir de um pequeno deslocamento nuclear, que perturba a $\rho(r)$, faz com que essa degenerescência seja perdida, tornando este ponto estável com $w = 3$.

Quando w é igual 3, só é possível observar 4 PCs (λ_i , com $i = 1 - 3$):

- Se (3, -3), então as curvaturas apresentadas pelas $\rho(\vec{r})$ no PC são todas negativas e $\rho(\vec{r})$ tem valor máximo local em \vec{r} ;
- Se (3, -1), apresenta-se duas curvaturas negativas e a $\rho(\vec{r})$, no PC, tem valor máximo local em r_c em um plano definido por dois eixos associados. A terceira curvatura é positiva e $\rho(\vec{r})$ tem mínimo ao longo do eixo perpendicular ao plano (ponto de sela);
- Se (3, +1), apresentam-se duas curvaturas positivas e a $\rho(\vec{r})$, no PC, tem valor mínimo local em r_c em um plano definido por dois eixos associados. A terceira curvatura é negativa e $\rho(\vec{r})$ tem máximo ao longo do eixo perpendicular ao plano (ponto de sela);
- Se (3, +3), todas as curvas são positivas e a $\rho(\vec{r})$ é um mínimo local.

Estas informações possibilitam que, a partir de propriedades não-observáveis da estrutura eletrônica (em especial, a função de onda) seja possível caracterizar propriedade estruturas observáveis. Os PCs de $\rho(\vec{r})$ com $w = 3$ são atribuídos ao estudo dos núcleos (3, -3), ligações (3, -1), anéis (3, +1) e *cages* (3, +3). No presente trabalho, justifica-se o uso dos PCs (3, -1) devido ao tipo de estruturas que descrevem o *bulk* do BSO e das superfícies estudadas.

É possível, matematicamente, determinar a concentração local de carga relativa aos pontos vizinhos ao redor do PC a partir das propriedades do Laplaciano de $\rho(\vec{r})$, $\nabla^2\rho(\vec{r})$. Ao assumir valores menores que zero, o laplaciano indica interação compartilhada (ligação covalente), e ao assumir valores maiores que zero, indica uma interação iônica, repulsivas ou de van der *Waals*.

Além dessas propriedades, é possível avaliar no PC a densidade de energia cinética ($G(\vec{r})$) e de energia potencial ($V(\vec{r})$), que são, respectivamente, sempre positivas e negativas. A natureza de uma dada ligação é função da densidade de energia eletrônica total ($H(\vec{r})$) e seu valor é negativo, indicando um acúmulo da densidade eletrônica no PC estudado. E com o Teorema Virial mais todos esses parâmetros é possível relacioná-los de tal modo:

$$0,25\nabla^2\rho(\vec{r}) = V(\vec{r}) + 2G(\vec{r}) = H(\vec{r}) + G(\vec{r}) \quad \text{Equação 26}$$

A elepticidade é outra propriedade que é útil e que determina a forma da ligação ($\varepsilon = (\lambda_1/\lambda_2) - 1$) e descreve como a densidade está localizada, acumulada, em dado plano. Logo:

- Se $\varepsilon \cong 0$, a ligação tem forma cilíndrica e indica que a ρ é localizada e tem características de ligação iônica ou covalente polar;
- Se $\varepsilon \cong 1$, a ligação tem forma elíptica e indica que a ρ é “espalhada” entre os dois atratores e tem características de uma ligação covalente não-polar.

Desta forma, é possível racionalizar e interpretar quanto à natureza dos tipos de ligações.

- a) Se o Laplaciano e $H(\vec{r})$ forem negativos e a razão entre $V(\vec{r})/G(\vec{r}) > 2$, existe um excesso de energia potencial no PC e a natureza da ligação é covalente;
- b) Se o Laplaciano assume valor positivo, onde este valor é próximo de zero e a razão entre $V(\vec{r})$ e $G(\vec{r})$ seja $1 < V(\vec{r})/G(\vec{r}) < 2$, então a ligação tem caráter transitório;

- c) Se o Laplaciano e $H(r)$ assumirem valores positivos e a razão $V(\vec{r})/G(\vec{r}) < 1$, devido a dominância da energia potencial no PC, então a natureza da ligação é iônica, ligação de hidrogênio ou interação de *Van der Waals*.

Os dados que são gerados a partir do QTAIM geram uma gama de interpretações mais próximas da realidade, que convencionou-se denominar de “intuição química”, ao analisar propriedades atômicas, principalmente quando se compara com a análise populacional de Mulliken.

3.2.3. – Funcionais LDA e GGA

O termo aproximação de densidade local (Local Density Approximation – LDA) foi originalmente usado para descrever qualquer teoria de funcional de densidade em que qualquer que seja o valor de E_{xc} a qualquer posição \mathbf{r} pode ser encontrada exclusivamente a partir do valor de ρ que é um valor simples da posição verdadeira e que seja um valor único em todas as posições e, de outra forma, pode ser extremamente mal comportada [51].

Na proposta feita por Kohn e Sham, o funcional LDA apresenta algumas limitações ao ser aplicado em sistemas reais e que não se comportam de forma semelhante ao gás homogêneo de elétrons, pois em sistemas reais a densidade eletrônica sofre variações consideráveis. Portanto, o modelo indicado pelo método DFT se torna útil pois é um único sistema em que os potenciais de troca e correlação apresentam forma muito precisa. E assim é possível expressar a energia de correlação e troca E_{xc} como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad \text{Equação 27}$$

Onde $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de correlação e troca de uma partícula de um gás com densidade e quantidade de elétrons uniforme $\rho(\vec{r})$. Na LDA é possível rescrever o termo de correlação e troca como

$$e_{xc}^{LDA}(\rho) = e_x(\rho) + e_c(\rho) \quad \text{Equação 28}$$

Onde a energia de $e_x(\rho)$ por uma partícula é

$$e_x(\rho) = -\frac{0,458}{r_s} \quad \text{Equação 29}$$

E o termo $e_c(\rho)$ que se refere à correlação eletrônica foi estimado por Ceperley e Alder [52, 53]

$$e_c(\rho) = -\frac{0,44}{r_s + 7,8} \quad \text{Equação 30}$$

r_s descreve o raio da esfera que equivale ao volume por elétron da condução [51]

$$e_c(\rho) = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) \rho \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{Equação 31}$$

A LDA é frequentemente usada para descrever sistemas em que o spin da densidade eletrônica não precisa ser considerado, ou seja, trata-se de sistemas de camada fechada em que todos os elétrons do sistema estão emparelhados. Nestas condições, o spin pode ser descrito como:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}) \quad \text{Equação 32}$$

No caso de um sistema de camada aberta, em que o número de elétrons desemparelhados não é o mesmo, é preciso estender o modelo LDA, que recebe o nome de *aproximação local da densidade de spin (Local Spin-Density Approximation – LSDA)*, expressa por

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad \text{Equação 33}$$

E ao estender o modelo, ou seja, é preciso entender que para o funcional LDA a E_{xc} é dada por uma aproximação puramente local, existe assim a necessidade de uma informação suplementar para que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ seja dada em função de um gradiente de densidade $\nabla\rho(\vec{r})$, na tentativa de retratar uma densidade eletrônica real, ou seja não é uniforme, apresenta-se uma ligeira variação

$$E_{xc}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{xc}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla\rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla\rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\vec{r} + \dots \quad \text{Equação 34}$$

A Eq. 35 é uma expansão de Taylor, em que a densidade uniforme (LDA) seria expressa pelo primeiro termo e parâmetros σ e σ' , representam respectivamente os spins α e β . Este funcional é conhecido como aproximação de expansão do gradiente (GEA –

Gradient Expansion Approximation). Porém para manter o significado físico foi desenvolvido outro funcional denominado de gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*) e expressos por

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad \text{Equação 35}$$

A aproximação GGA considera a densidade $\rho(r)$ no ponto (r) , e como diferencial o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(r)$ neste mesmo ponto, em que a densidade de energia de troca e correlação é dada [54–56]. Neste caso específico, existem diferentes parametrizações para $e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ e conseqüentemente existem diferentes funcionais. Os funcionais de troca mais comuns são BECKE [57] (funcional de Becke 1998), PBE [54] (Perdew-Becke-Ernezerhof), PBEsol [58] (Um funcional PBE aplicado ao estudo de sólidos) e os funcionais de troca mais conhecidos LYP [59] (Lee-Yang-Parr), PBE, PBESOL e PWGGA [60] (Perdew-Wang).

3.2.4. – Funcionais Híbridos

Os funcionais híbridos são bastante difundidos, ao se estudar sistemas sólidos, e são assim chamados por misturar o funcional GGA com o método Hartree-Fock. Os funcionais híbridos têm como principal desafio manter a simplicidade computacional alinhado a uma exatidão mais confiável. A função de correlação e troca E_{xc}^{HF} que é tratada como uma combinação linear do funcional de troca do método Hartree-Fock e funcionais de troca e correlação da densidade eletrônica. Neste ponto, é importante destacar que o método DFT pode ser considerado um método semi-empírico, uma vez que os coeficientes tratados por este método têm ajustes previstos por dados termoquímicos, em que o coeficiente E_{xc}^{HF} foi parametrizado e permite prever os valores de *band gap* de um sólido de interesse.

Destaca-se na química computacional, os funcionais B3LYP [59, 61], expressos por

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad \text{Equação 36}$$

onde E_x^{GGA} e E_c^{GGA} são aproximações oriundas do funcional GGA e que apresenta parâmetros empíricos $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$. E o funcional PBE0 é descrito como

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_x^{HF} + \frac{3}{4} E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad \text{Equação 37}$$

onde E_x^{HF} é a energia do funcional de correlação e troca exata Hartree-Fock, E_x^{PBE} e E_c^{PBE} é a energia de correlação e troca do funcional, respectivamente.

Outros funcionais híbridos são conhecidos, como o B3PW [62–65], B1WC [61], B97H [66], PBE0-13 [67], PBE0 [68], conhecida como uma versão híbrida do funcional PBEXC com 25% de funcional de troca Hartree-Fock, e PBESOL0 [68], que também é uma versão híbrida, mas do funcional PBESOLXC e com o mesmo percentual de Hartree-Fock e WC1LYP [9].

Existe também outra modalidade de funcionais, que inclui um termo de dependência em função da distância elétron-elétron na parte descrita pelo método HF com correções de curta, média e longa distâncias, respectivamente. Os resultados propostos por esses funcionais são satisfatórios a citar alguns exemplos: HSE06 [54] e HSEsol [69]; HISS; LC-wPBE [70], LC-wPBEsol [71], LC-wBLYP [72], LC-wB97X [73].

3.2.5. – Os sistemas periódicos e as funções de base

Na tentativa de resolver a equação de Schrödinger, o método *ab initio* por exemplo, lança mão de aproximações que em alguns casos não recorrem a dados experimentais e em outros casos faz uso de dados experimentais, como uma orientação ao modelo computacional, em vez de entrar diretamente no procedimento computacional [43].

Uma das aproximações mais comuns introduzida nos métodos DFT é o conjunto de base (basis set), que tem uma função interessante, pois se o conjunto de base (função) é completa se torna possível expandi-la em uma função desconhecida deixando a característica de uma função aproximada, como no caso de representar um orbital molecular. Quando um conjunto de base finito é usado, apenas as coordenadas do OM ao longo dos eixos correspondem as funções de bases selecionadas. Ao selecionar uma base é preciso que esta apresente um tamanho satisfatório para que não ocorra a perda de informações importantes e tampouco tamanho que a torne impraticável do ponto de vista computacional, além disso os diferentes tipos influenciam na exatidão dos resultados. Comumente se escolhe uma base finita descrita por funções bem estabelecidas e que se adapte ao sistema de interesse tornando possível encontrar soluções próximas dos OM.

2.3.7.1. – Orbitais do tipo Gaussianas e Slater

É possível classificar em dois tipos de funcionais de base usados para cálculos de estrutura eletrônica: *Slater Type Orbitals* (STO) e *Gaussian Type Orbitals* (GTO). Os orbitais STO têm a função descrita conforme a Eq. 38.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad \text{Equação 38}$$

Onde N , $Y_{l,m}$, r e ζ (zeta) são respectivamente uma constante de normalização, funções dos harmônicos esféricos, distância radial e um parâmetro ajustável para cada STO de modo a minimizar a energia atômica [43].

As GTO [43] por sua vez são descritas em termos de coordenadas polares ou cartesianas como mostra a Eq. 39.

$$\begin{aligned} \chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) &= NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \\ \chi_{\zeta,n,l,m}(x, y, z) &= Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \end{aligned} \quad \text{Equação 39}$$

e neste caso a soma l_x , l_y , e l_z determina os tipos de orbitais, que são os orbitais p . Os orbitais d e f podem ser escritos e representados por funções esféricas o que reduz problemas de dependência linear para conjuntos de bases muito grandes.

A dependência exponencial (r^2) da base GTO a torna inferior a base STO. Primeiramente, no núcleo uma GTO tem inicialização em zero, ao contrário da STO que tem um “cuspe”, este efeito reflete diretamente em problemas de comportamento perto do núcleo. Quando uma GTO decai muito rapidamente à medida que se afasta do núcleo, quando comparada a uma STO, e a função de onda se torna mal representada, e se observa a “cauda” desta função. Na Fig. 7, é apresentado como uma 1-STO pode ser modelado por uma combinação linear de três GTOs, e que conseqüentemente gera um outro tipo de base chamada de GTO contraída (Contracted GTO – CGTO).

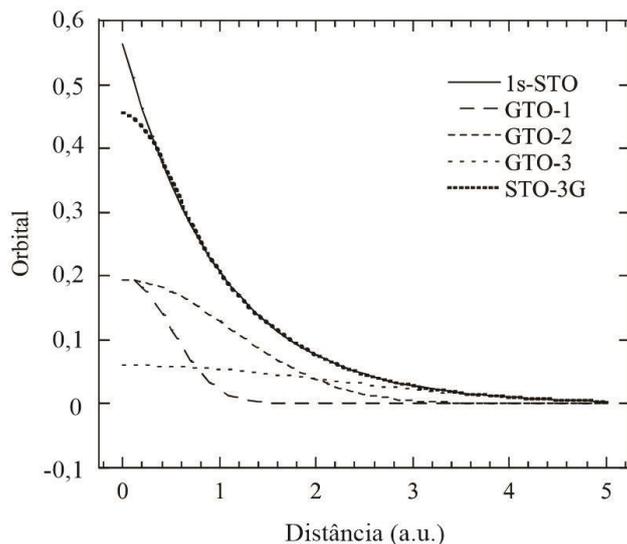


Figura 7 – Uma função de base GTO-1S modelada por uma combinação linear de três GTOs (STO-3G)[43].

Mesmo que seja necessário utilizar um número considerável de funções base do tipo GTO, a facilidade com que as integrais são calculadas compensa. E por isso, quando se trata de eficiência computacional, as GTOs são eleitas e utilizados quase que totalmente como funções de base em cálculos de estrutura eletrônica. Este conjunto de base é conhecido como STO-3g [43].

2.3.7.2. – Classificação do Conjunto Bases

Em algumas ocasiões, a forma como um conjunto de base é representada depende da maneira como este foi vinculado ao programa em uso. Portanto, reconhecer a função de base e a localização dos núcleos torna-se uma etapa importante para saber o número de funções que pode ser utilizada. É possível destacar que considerando a variedade de conjunto, dentre os mais conhecidos pode-se citar a de Pople e Dunning. No âmbito da química do estado sólido, os conjuntos de base podem ser revisados e otimizados de acordo com o ambiente químico que os átomos se encontram. Portanto, as funções contraídas podem ser representadas de forma diferente, onde o número de funções contraídas (*s/sp/d/f*) podem ser representadas, por exemplo, para o elemento de B (boro) como 621/21/1 ou 6(s) 2(s) 1(s) 2(sp) 1(sp) 1(d), o que indica por meio das letras e os números, as camadas e a quantidade de funções GTO primitivas, respectivamente [74].

2.3.7.3. – Sistemas periódicos e o método HF-SCF-LCAO

Admitindo-se um sistema monoelétrônico, onde \hat{H} é o hamiltoniano eletrostático, e que se baseia na aproximação Born-Oppernheimer, onde as soluções de equação são chamadas de orbitais cristalinos, e são obtidas a partir da combinação linear de funções de Bloch monoelétrônicas (Eq. 38),

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j c_{jn}(\mathbf{k}) \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{Equação 40}$$

onde os coeficientes c_{jn} podem ser determinados. Sabendo que a função de Bloch (Eq. 41) na base pode ser escrita na forma de uma equação matricial (Eq. 42):

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) &= E_n(\mathbf{k})\Psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{k}) && \text{Equação 41} \\ \mathbf{H}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k}) &= \mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k})\mathbf{E}(\mathbf{k}) && \text{Equação 42} \end{aligned}$$

onde o tamanho de todas as matrizes é igual ao número de funções de Bloch na base e $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ é a matriz de overlap, o que justifica a não ortogonalidade do conjunto de base. $\mathbf{C}(\mathbf{k})$ é o coeficiente da matriz, que é limitado pela condição de ortonormalização (\mathbf{I} é a identidade da matriz):

$$\mathbf{C}(\mathbf{k})\mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{C}^\dagger(\mathbf{k}) = \mathbf{1} \quad \text{Equação 43}$$

Para representar as funções de Bloch (Eq. 43) é possível selecionar os orbitais atômicos (OA) e ondas planas de forma satisfatória. Ambas as possibilidades são equivalentes, em princípio, ao considerar um conjunto de base infinito, mas não são equivalentes na prática, quando se leva em consideração um conjunto de base finito. No caso, quando se trata de OA o seu uso é indicado quando se pretende descrever cristais e suas reações químicas. Em situações em que o sistema apresenta elétrons livres (sistemas de camada aberta) ou sistemas que apresentam caráter condutores não é apreciável utilizá-los e sim, substituí-los por funções de onda do tipo planas.

No *software* CRYSTAL, o método empregado para resolver a equação Schrödinger é semelhante em muitos aspectos aos desenvolvidos em códigos moleculares com base no uso de conjuntos de base gaussianos. Para encontrar autovalores e autovetores de Hartree-Fock em uma molécula se faz necessário seguir as seguintes etapas conforme ilustra o fluxograma abaixo (Fig. 8).

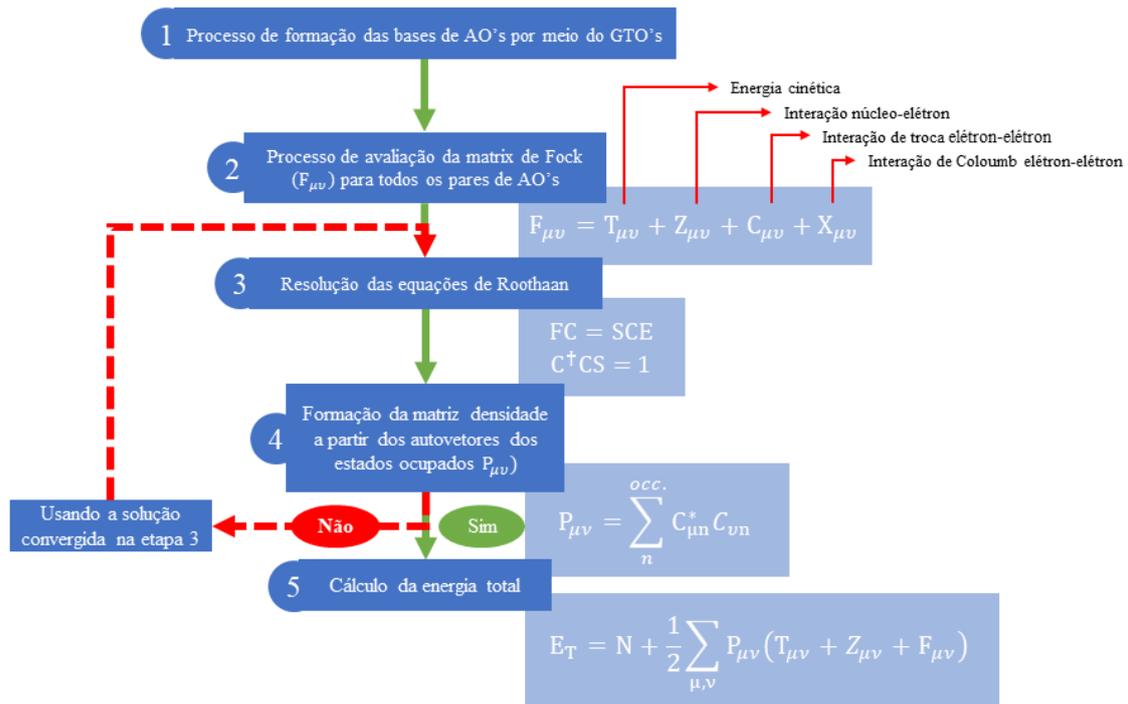


Figura 8 – Fluxograma das etapas realizadas pelo método HF-SCF-LCAO em sistemas moleculares [43, 47, 49, 55, 75].

Devido ao cálculo das contribuições elétron-elétron em F na etapa 2 é preciso envolver matrizes densidade conhecidas, e as equações de Roothaan são resolvidas de forma iterativa repetindo-se as etapas 2 a 4 até atingir a auto consistência.

Ao se estudar sistemas periódicos o programa CRYSTAL segue o diagrama HF-SCF-LCAO apresentado na Fig. 9.

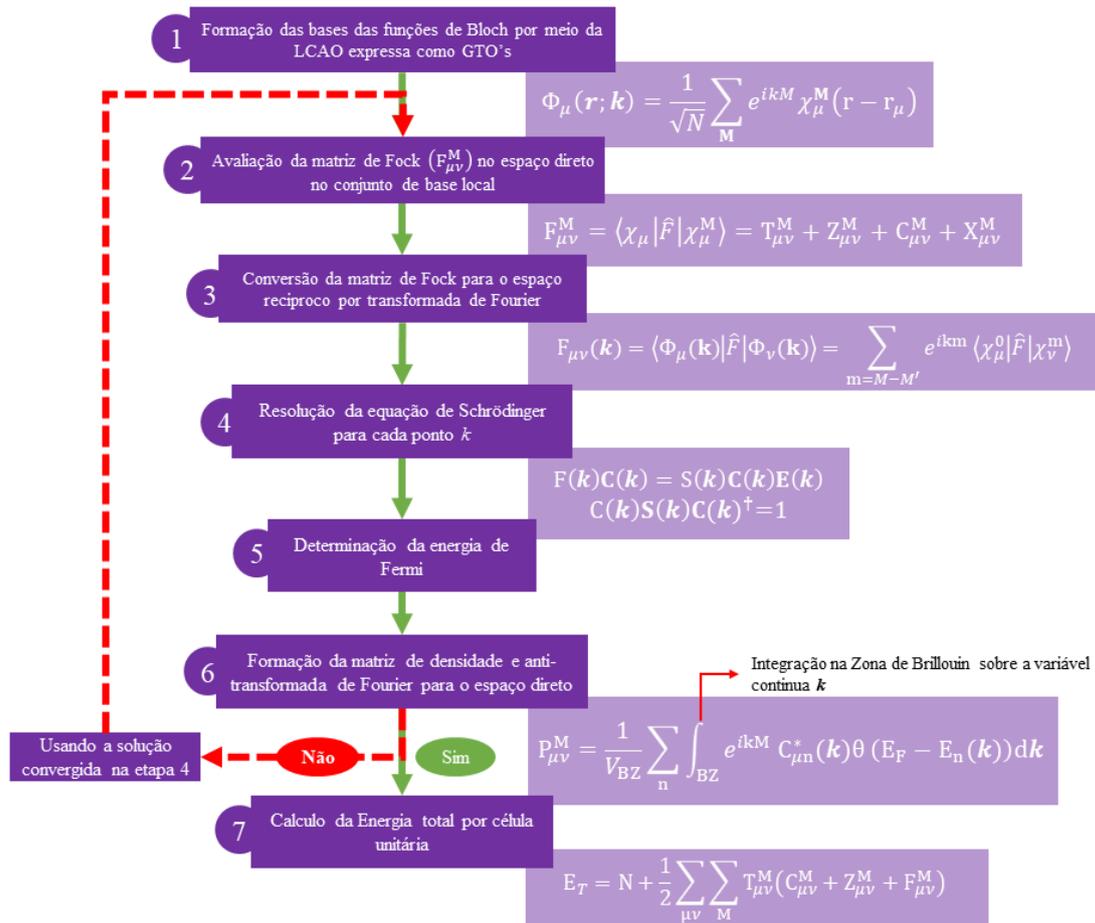


Figura 9 – Fluxograma das etapas realizadas pelo método HF-SCF-LCAO praticado pelo software CRYSTAL em sistemas moleculares [43, 47, 49, 55, 75].

Nas etapas 2 a 6, o programa interage de forma auto consistente. De modo, que dois aspectos são levados em consideração para permitir a sua aplicação ao estudo de sólidos: a primeira delas, para calcular a matriz no espaço direto, que envolve múltiplas somas de vetores em todo espaço direto infinito; e a integração no espaço recíproco.

3.3 – A estrutura da Perovskita BSO

A estrutura da Perovskita é bastante estudada, com fórmula geral ABX_3 . Apresenta como unidade primitiva a estrutura cúbica, mostrada na Fig. 10 (a-f), onde é possível apontar as duas possibilidades de desenhar a estrutura do BSO: (a) os átomos de Sn ocupam vértices do cubo (coordenadas 0, 0, 0), os átomos de Ba ocupam o centro do cubo (0,5; 0,5; 0,5) e os átomos de O ocupam os centros das arestas (0,5; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0,5); (b) os átomos de Ba ocupando os vértices, o Sn ocupando o centro do cubo e os O os centros das faces. O ambiente de coordenação do octaedro de Sn é possível de ser visto em (c) e (d) e as distancias interatômicas podem ser medidas. A distância

experimental entre Sn-O é 2,0584 Å. O átomo de Ba é equidistante dos doze átomos de oxigênio que estão a sua volta e a distância entre Ba-O é igual a 2,9110 Å [76].

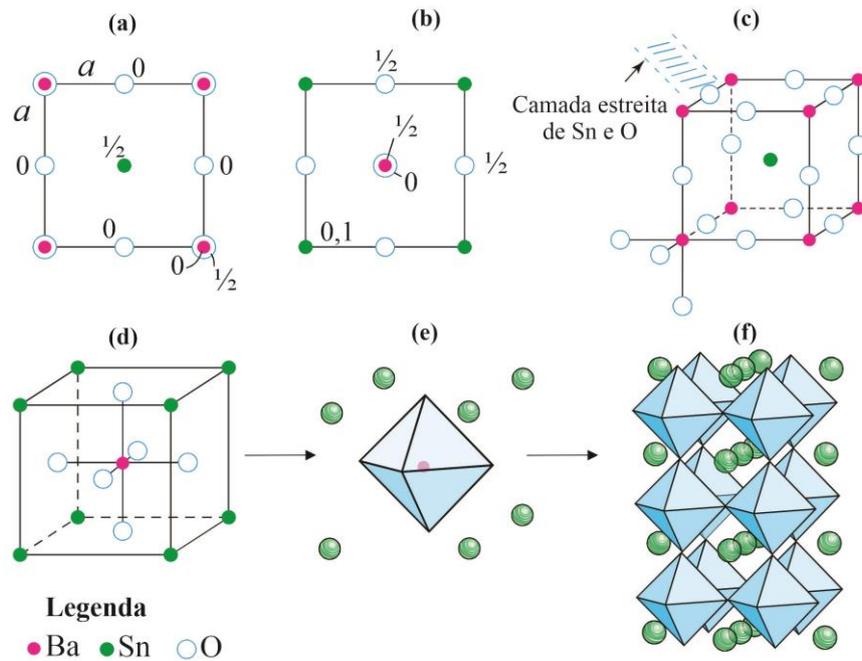


Figura 10 – (a – d) A estrutura da Perovskita de BaSnO₃. (e) Representação de uma pequena camada de Sn-O. (f) Representação da camada no plano ac. É possível notar que a origem da unidade celular foi deslocada para coincidir com o Ba ao invés de coincidir com Sn como apresentado em (b). (adaptado [77]).

A estrutura da Perovskita de BSO é composta por octaedros de SnO₆ (Fig. 10 (c) e (d)) que compartilham vértices onde o átomo Ba ocupa os interstícios da estrutura assumindo coordenação 12. Cada um destes octaedros compartilha o vértice com um outro octaedro, formando um arranjo linear Sn-O-Sn conforme pode ser observado na estrutura 3D (Fig. 10 (f)). Os átomos que ocupam os sítios A tem coordenação 12 e são maiores que aqueles que ocupam o sítio B e tem coordenação 8. Desta forma, a estrutura Perovskita pode apresentar além da estrutura cúbica, descrita até o presente momento, estruturas que apresentam um certo grau de distorção e estruturas pseudo-cúbicas. As estruturas distorcidas, que apresentam uma simetria inferior, geralmente são alcançadas a partir do processo de resfriamento da estrutura cúbica obtida a alta temperatura. Estas distorções estão associadas à forma como os diferentes íons podem ocupar os sítios A ou B, oferecendo uma variedade de possibilidades de ordenação de cátions.

Capítulo 4

Estudo das Propriedades Estruturais, Eletrônicas, Mecânicas e Vibracionais do BaSnO₃.



Capítulo 4. - ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS, MECÂNICAS E VIBRACIONAIS DO BaSnO₃

Este capítulo tem como objetivo avaliar o melhor nível de teoria, funcional e funções de base que melhor descrevam as propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas e vibracionais do BaSnO₃, aplicando-se a Teoria da Densidade do Funcional (Density Functional Theory –DFT). Dentre os funcionais analisados, o funcional PBE0 e PBESOLO apresentaram valores de *band gap* e parâmetro de rede mais próximos dos resultados experimentais e, no intuito de melhorar os resultados obtidos, foram otimizadas as funções de base, especificamente os coeficientes dos orbitais *sp* e *d* mais externos. Foram analisados os resultados de densidade de estados, estrutura de banda, constante elástica e modos ativos de infravermelho (IV). Os resultados obtidos foram comparados com outros dados mecânico-quânticos calculados e comparados a dados experimentais.

4.1 – Introdução

As Perovskita de Estanatos e de metais alcalinos terrosos ASnO₃ (A = Ca, Sr, and Ba) são materiais importantes para uma variedade de aplicações, como na indústria eletrônica, principalmente devido à facilidade de modificação de suas propriedades químicas e físicas [78], mas também devido a sua estabilidade em altas temperaturas [79]. Estes estanatos tem sido aplicados no desenvolvimento de sensores químicos [80], capacitores estáveis [81] e em sistemas de foto-eletrólise da água [82, 83]. O BaSnO₃ (BSO) é um material semiconductor de tipo n (Fig. 11), que normalmente é relatado como tendo um *band gap* de 3,1 eV [84, 85] e é estável a temperaturas até 1000 °C [79, 86].

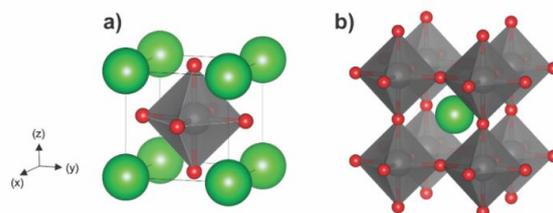


Figura 11 – Célula primitiva (a) e convencional (b) do BSO cúbico.

Existem muitos métodos para sintetizar uma Perovskita, como a reação de estado sólido [2, 87–89], hidrotermal [90–92], sol-gel modificado [14] e o mais popular nos últimos tempos, o método hidrotermal e solvotermal assistido por micro-ondas [93, 94]. Este último demonstrou eficiência no processamento de muitos compostos. Em geral, o desempenho fotocatalítico real dos materiais semicondutores depende de muitos fatores, como morfologia do material, tamanho de partícula, área de superfície e estão relacionados aos métodos e condições de preparação [95].

Do ponto de vista experimental, de acordo com Prodjosantoso *et al.* [76], que estudaram o sistema Ba_{1-x}SrSnO₃ obtido a partir do método de síntese do estado sólido, o

parâmetro de rede, a , de BaSnO₃ é 4,1168 Å. Liu *et al.* [85] indicaram em seu levantamento bibliográfico que o *bulk* do BSO pode exibir o valor de parâmetro $a = 4,1163$ Å e que é próximo do mostrado no trabalho de Smith *et al.* [96], $a = 4,117 \pm 0,002$ Å, que usou o método do estado sólido para obtê-lo. Por outro lado, os dados teóricos obtidos para a mesma Perovskita cúbica (BaSnO₃) utilizando a aproximação generalizada do gradiente (GGA) e a aproximação da densidade local (LDA) subestimaram ou superestimaram o parâmetro de rede a , de acordo com Moreira *et al.* (4,142 Å (GGA); 4,045 Å (LDA)) [97] e Bouhemadou *et al.* (4,1916 Å (GGA); 4,059 Å (LDA)) [98], bem como Wang *et al.* (4,1236 Å) [99] que realizaram um estudo semi-empírico.

Moreira *et al.* [97] também simulou a estrutura de banda eletrônica, a densidade de estados (DOS), a função dielétrica, absorção óptica e o espectro infravermelho. Os valores calculados indicam valores de *band gap* indireto iguais a ($R \rightarrow \Gamma$) 1,51 eV (LDA) e 0,74 eV (GGA), que são muito menores do que o valor experimental (3,1eV) [84].

Soleimanpour e Kanjouri [100] calcularam as propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas da perovskita cúbica BaSnO₃ usando o nível de teoria DFT baseada em Onda Plana Linearizada Adequada – Potencial total (FP-LAPW). Os efeitos de troca e correlação são levados em consideração usando um GGA e um potencial de Becke-Johanson modificado independente do orbital acoplado com GGA. O *band gap* calculado é indireto ($R \rightarrow \Gamma$) e igual a 2,65 eV. Esta modificação foi a melhor abordagem para modelar a diferença de bandas. Além disso, analisaram a contribuição entre as bandas para as propriedades ópticas utilizando a estrutura de banda e a densidade de estados.

Bouhemadou e Haddadi [98] realizaram cálculos *ab-initio* para investigar as propriedades estruturais, elásticas, eletrônicas e térmicas. As interações de elétrons de valência com núcleos de íons foram representadas pelo pseudo-potencial ultra-soft do tipo Vanderbilt e o potencial de correlação de troca foi utilizado com a LDA, bem como o GGA. Eles descobriram que os intervalos de banda indiretos ($R \rightarrow \Gamma$) eram 0,9722 eV (LDA) e 0,070 eV (GGA).

Segundo os dois artigos de Singh *et al.* [101, 102], o *band gap* calculado do BaSnO₃, obtido pelo FP-LAPW, é de 3,0 eV e 3,18 eV, respectivamente. Wang *et al.* [93] encontraram o valor de *band gap* igual a 0,75 eV para o método DFT. Usando o funcional HSE06, implementado no código VASP, Kim *et al.* [103] apresentaram um *band gap* teórico de 2,48 eV.

Observando os trabalhos anteriormente citados, mais uma vez fica evidente que um dos passos mais importantes na precisão dos cálculos DFT é a escolha do funcional. Também é sabido que alguns funcionais são capazes de prever razoavelmente as estruturas, mas às vezes subestimam o *band gap*, como GGA e LDA, e outros funcionais que o descrevem bem e muitas vezes podem superestimar o parâmetro de rede. Existem vários estudos comparativos dedicados a avaliar a exatidão do funcional na previsão das propriedades estruturais e eletrônicas das moléculas e dos sólidos [104–107]. A principal conclusão é que nenhum dos funcionais disponíveis pode descrever todas as propriedades eletrônicas, estruturais, mecânicas e vibracionais dos sistemas estudados ao mesmo tempo, com igual exatidão. Além disso, o resultado de cada propriedade depende fortemente do conjunto de base utilizado.

Nesse sentido, o objetivo do presente capítulo é estudar com precisão a influência de sete grupos de funcionais híbridos e a combinação de vários grupos de bases disponíveis *all-electron* e pseudo-potencial em cálculos teóricos. Portanto, torna-se necessário um estudo sistemático sobre o desempenho de diferentes conjuntos de base e a possível necessidade da otimização do conjunto de base selecionado (funções de expansão e compressão que as descrevem), tendo em vista a possibilidade que os resultados que venham a ser obtidos possam descrever melhor as propriedades do BaSnO₃.

As simulações foram feitas para obter conhecimento das propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas e vibracionais relacionadas à escolha do método (função/base) e serão discutidas em termos de capacidade de reproduzir dados experimentais, com prioridade para os parâmetros de rede e o *band gap*. Um cálculo preciso desses parâmetros é um passo fundamental nas simulações aplicadas à química de estado sólido.

Uma análise teórica foi feita para encontrar a densidade de estados (DOS), a estrutura de bandas, as constantes elásticas e os modos ativos de infravermelho (IR). Estes resultados foram comparados com os cálculos mecânico-quânticos já relatados e com dados experimentais disponíveis.

4.2 – Seleção do modelo computacional e do sistema

As simulações do *bulk* de BaSnO₃ foram realizadas a partir do emprego de funcionais híbridos diferentes: B3LYP [59, 62], B1WC [61], B3PW [62–65], PBE0 [68], PBESOL0 [68], SOGGAXC [108], WC1LYP [109], implementados no *software* CRYSTAL14 [110]. Este código usa um conjunto de base como funções tipo gaussiana

para representar orbitais cristalinos como uma combinação linear de funções de Bloch definidas em termos de funções locais (orbitais atômicos). Uma visão geral dos algoritmos utilizados na introdução da DFT na implementação do CRYSTAL é apresentada por Towler e colaboradores [48]. Um passo importante no processo do cálculo, é que a escolha de funcionais se mostrem bem-sucedidos, de modo que estes descrevam propriedades eletrônicas de moléculas e cristais de forma satisfatória com elevada exatidão e menor custo computacional [111].

Os átomos de bário, estanho e oxigênio foram descritos pelos seguintes conjuntos de bases: G_HbarWk-31 (1d) G_baranek [112], ECP28MDF-411 (51d) G_baranek [113] e 8-411 (1d) G baranek [113], respectivamente. Estes conjuntos de base foram utilizados para simulações computacionais dos sistemas BaZrO₃, SnTiO₃ e CsTaO₃, e estão disponíveis na biblioteca dos conjuntos de base do *software* CRYSTAL (<http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>)[114]. Estes conjuntos de base foram escolhidos porque também foram utilizados para outras famílias de Perovskita. No entanto, outra combinação disponível de conjuntos de base para átomos de Ba, Sn e O foi testada e avaliada anteriormente.

No sentido geral, não é preciso desenvolver um conjunto de base do "ponto zero", ou seja, desenvolver um conjunto para cada tipo de átomo que o usuário utilize, porque muitos conjuntos de base já estão disponíveis na biblioteca CRYSTAL. Geralmente os conjuntos de base tem suas funções eletrônicas otimizados para outros sistemas, portanto existe a possibilidade de realizar uma nova otimização para adaptar as funções que descrevem essa base para o novo sistema em estudo. Logo, seleciona-se os expoentes e/ou coeficientes de contração e as funções de valência mais externas e que devem ser re-otimizados.

Por outro lado, uma nova otimização do conjunto de base nem sempre é efetiva, sendo possível ocorrer a piora nos resultados. Neste sentido, será demonstrado que este é um passo importante antes de fazer simulações computacionais de estado sólido.

O que se segue é uma descrição da otimização dos coeficientes das funções de valência mais externas α_{sp} e α_d , de modo a minimizar a energia total da estrutura em função dos parâmetros experimentais. O algoritmo de Powell foi usado para executar o procedimento de otimização das funções do conjunto de base até atingir a convergência de 10^{-6} hartree.

Os cálculos foram controlados por cinco parâmetros α_i , com $i = 1-5$, que mantêm o nível de precisão na avaliação das integrais bi-eletrônicas. Estes parâmetros representam a superposição e penetração para as integrais de Coulomb, a superposição para as integrais de troca de HF e de pseudo-superposição, de forma que as contribuições de dois elétrons são negligenciadas se a sobreposição entre as funções atômicas for inferior a esses parâmetros. Foi utilizado um conjunto adicional de cinco parâmetros (α^{-i}) ajustados para -7, -7, -7, -7 e -14, e o fator de empacotamento das redes de pontos k de Pack-Monkhorst e Gilat foi definido como 100 na zona irreduzível de Brillouin.

4.3 – Resultados e Discussão

4.3.1 – Otimização dos conjuntos de base e dos parâmetros estruturais do BSO.

A Fig. 12 (a) exibe a avaliação do percentual de erro para os valores de parâmetro de rede e energia de *band gap* quando a estrutura do BaSnO₃ foi otimizada utilizando o conjunto de base *standard* de Baranek, onde foram testados todos os funcionais híbridos.

Os resultados indicam a superestimação dos parâmetros de rede experimental em 0,32% a 1,9% para todos os funcionais, sendo que no caso do PBESOL0 o valor obtido é mais próximo do valor experimental (0,07 %). Contudo, foi observado que todos os funcionais subestimam o valor de energia de *band gap* entre -12,29 % a -85,16 % e, em particular, os funcionais PBE0 e PBESOL0 subestimam menos, 11,29 % e -21,61 %, respectivamente.

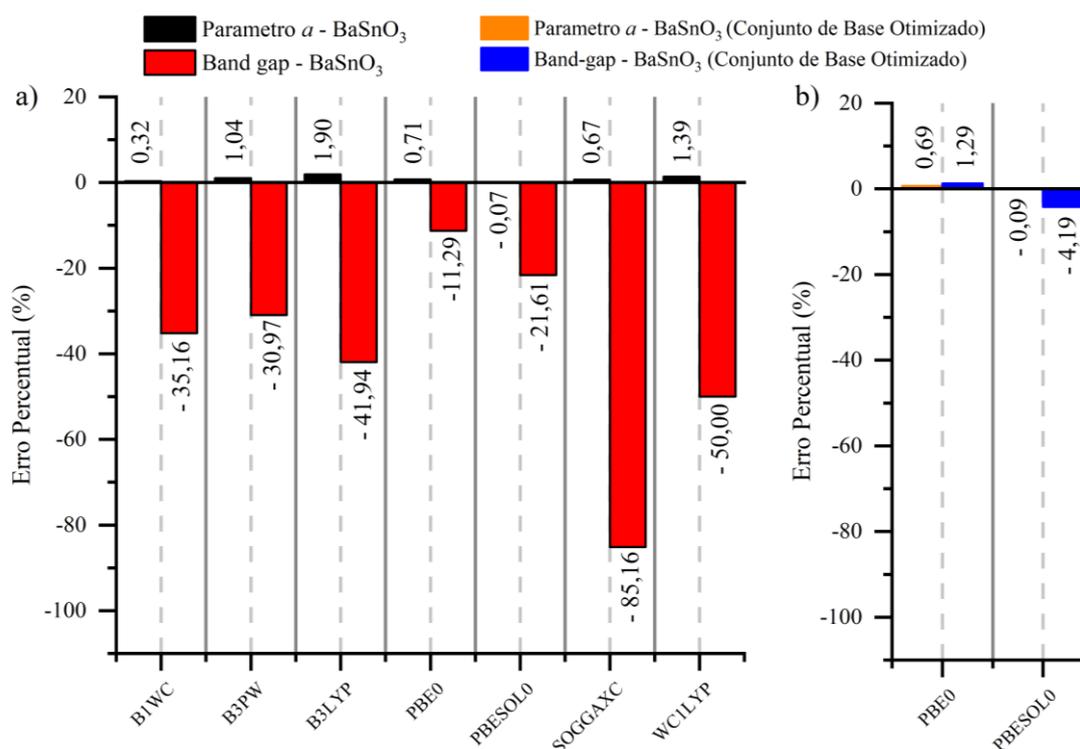


Figura 12 – a) Erro percentual calculado para os parâmetros de rede e energia de *band gap* com o conjunto de base Baranek (*standart*). b) e com o conjunto de base Baranek otimizado para os funcionais PBE0 e PBESOLO. Valores experimentiais: parâmetro de rede $a = 4,1168 \text{ \AA}$ [76] e *band gap* 3,1 eV [84].

Baseado em qual funcional apresentou melhor aproximação do valor experimental de energia de *band gap* e parâmetro de rede, buscou-se otimizar os coeficientes das funções dos orbitais α_{sp} e α_d do conjunto de base selecionado, sendo os funcionais PBE0 e PBESOLO selecionados (Fig. 12 (b)). Apesar de o funcional PBESOLO gerar bons resultados de parâmetros de rede, foi mais inexato no resultado de *band gap*, tornando necessário otimizar o conjunto de base com este funcional. Os resultados dessas otimizações são apresentados na Tabela 4.1, e a descrição completa está disponível em anexo.

Tabela 1 – Funções de valência externa otimizadas α_{sp} e α_d do conjunto de base selecionado.

	Ba*	Sn*	O*	Ba [112]	Sn [113]	O [113]
PBE0	α_{sp}	0,2122485	0,9782922	0,4528085	0,217351	0,9800857
		-	0,2199999	0,1485983	-	0,2036470
		0,3355518	0,3157988	0,6000000	0,323392	0,3201681
PBESOLO	α_{sp}	0,2114822	0,9800795	0,4529083	-	-
		-	0,2199998	0,1482566	-	-
		0,3333274	0,3180610	0,6000768	-	-

Após a otimização, foi observado que os parâmetros de rede são muito próximos dos valores antes da otimização, e o *band gap* apresentou melhora de valor comparando ambos os funcionais, PBE0 e PBESOL0 (ver Fig. 2 (b)). Ademais, mesmo com o conjunto de base com coeficientes otimizados com o funcional SOGGAX não apresentou bons resultados (Tabela 4S.1).

A otimização dos coeficientes do conjunto de base com o funcional PBESOL0 se mostrou efetiva, mantendo o parâmetro de rede, $a = 4,11 \text{ \AA}$, praticamente inalterado e obteve uma melhoria considerável no cálculo de energia do *band gap*, o subestimando em $\sim 4\%$ (2,97 eV). Por outro lado, a otimização dos coeficientes do conjunto de base com PBE0 apresentou os seguintes valores: $a = 4,15 \text{ \AA}$ e *band gap* de 3,13 eV. Observa-se que após a otimização dos coeficientes o erro *band gap* atribuído ao valor calculado diminuiu, o que cominou em uma melhora considerável, mas o parâmetro estrutural calculado permaneceu pior quando comparado com o conjunto de base otimizado com PBESOL0.

Portanto, com base nos resultados que mostram a melhor aproximação do parâmetro de rede e *band gap*, foram calculados a DOS, a estrutura da banda, as constantes elásticas e as análises do espectro IV usando o funcional PBE0.

4.3.2 – Propriedades eletrônicas do BSO

A Fig. 13 representa a estrutura da banda e a DOS total e projetado sobre os átomos do BaSnO₃. O máximo da banda de valência (VB), coincidente com a origem, está localizado no ponto R e a parte de mínimo da banda de condução (CB) está localizada no ponto Γ . Portanto, o *band gap* calculado é indireto, com valor igual a 3,14 eV. Esse valor é apenas 0,03 eV maior do que o valor experimental.

Outros trabalhos baseados em simulações computacionais com o mesmo nível de teoria (DFT) com conjunto de base do tipo ondas planas, como no trabalho de Moreira *et al.* [115], que usando o software CASTEP, testou os funcionais LDA-CAPZ e GGA-PBE obtiveram um *band gap* de 1,01 e 0,74 eV para o *bulk* do BSO. Wang *et al.* [93] obtiveram um *band gap* de 3,16 eV com o funcional PBE. Stanislavchuk *et al.* [27] calcularam um *band gap* igual a 2,83 eV com o funcional o funcional GGA-PBE. Por sua vez, Monserat *et al.* [116], com o *software* VASP, testaram quatro funcionais, dos quais um é híbrido: PBEsol, PBE, HSE e PBE0, obtendo *band gaps* respectivamente iguais a 1,30, 1,02, 0,66 2,73 e 3,44 eV.

Em outro trabalho, Lee *et al.* [117] propuseram o teste de dois *softwares*, o VASP e o CRYSTAL 09, os quais tem seus conjuntos de base fundamentados sobre diferentes métodos, por ondas planas e por gaussianas, respectivamente. Os cálculos indicaram ao usar os funcionais LDA-PZ e PBE-GGA por meio do código VASP, os valores de *band gap* ~1,18 e ~1,74 eV, e o funcional B3LYP com o código CRYSTAL o valor passou para ~3,14 eV.

Os valores destacados exibem um certo distanciamento entre si e a aos dados experimentais levantados. É preciso recordar, que mesmo baseados no mesmo nível de teoria, estes trabalhos foram desenvolvidos com conjuntos de base e programas diferentes. Estes trabalhos servem para validar o esforço do presente trabalho, frente a confecção de um *benchmark* de valores atingidos com boa correlação (parâmetro de rede e *band gap*). A maioria dos valores estão subestimados em relação ao valor exibido na Fig. 13 ($E_g = 3,98$ eV), e calculado com os coeficientes mais externos α_{sp} e α_d do conjunto de base de Baranek otimizado, com o funcional PBESOL0. Os valores mais próximos do valor de *band gap* calculado neste trabalho foram aqueles realizados com os funcionais híbridos.

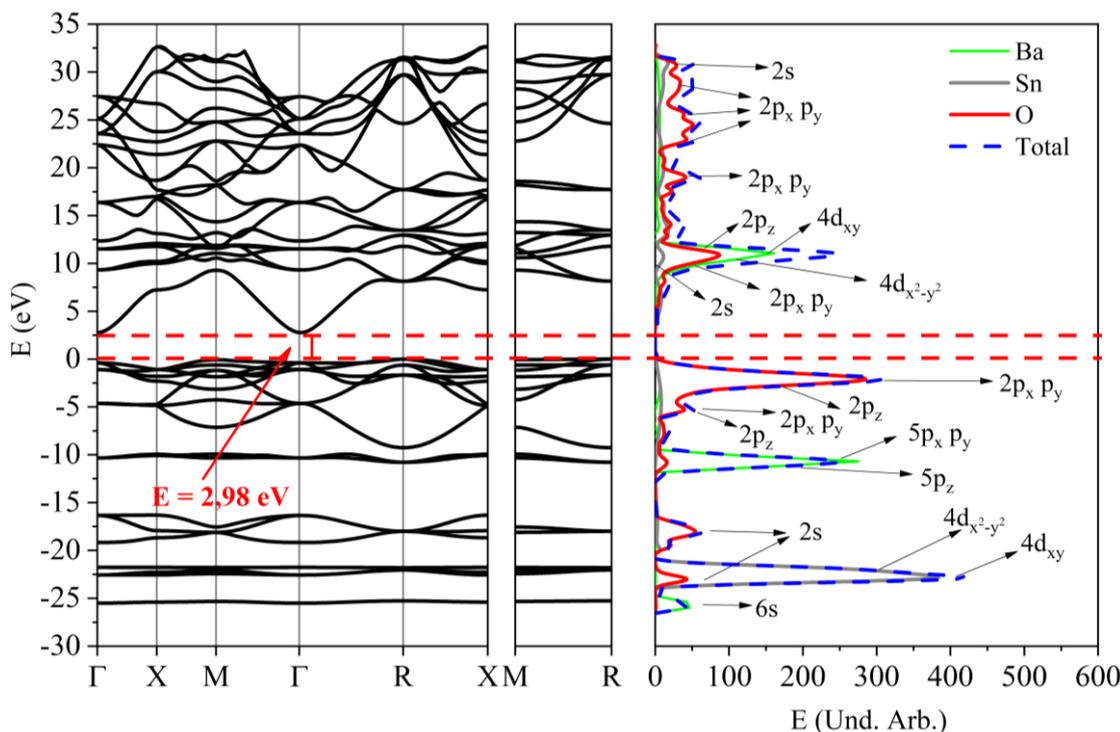


Figura 13 – (a) Estrutura de Bandas e (b) DOS do bulk de BaSnO₃.

Uma análise dos principais componentes dos orbitais atômicos (OA) das bandas selecionadas indica que a parte superior da BV é predominantemente formada por orbitais atômicos de oxigênio $2p_x p_y$ e $2p_z$, $5p_x p_y$ e $5p_z$, de Ba em uma posição intermediária, e de

orbitais atômicos $4d_{x^2-y^2}$ e $4d_{xy}$ do Sn. Esses orbitais são separados da CB por um *gap* indireto, composto por dois estados de energia diferentes. O primeiro é devido aos orbitais atômicos do O ($2p_x p_y$ e $2p_z$) e o segundo é devido aos orbitais atômicos de Ba ($4d_{x^2-y^2}$ e $4d_{xy}$).

Analisando o octaedro de SnO₆, observa-se no mapa de densidade gerado (Fig. 14) que a distribuição de carga entre os átomos de Sn e O é descrita por nuvens eletrônicas referentes a ligação covalente. Esses mapas são obtidos a partir da diferença de densidade de carga entre os íons sólidos e os átomos isolados. Dessa forma, a região em vermelho indica um acúmulo de carga, resultante da polarização da ligação entre os átomos que compõem a ligação covalente. Por outro lado, a região em azul indica uma baixa tendência de polarização quando comparado ao átomo isolado. Entre os átomos de Ba e O se não observa interação entre as densidade de carga, inferindo-se que a interação entre eles é do tipo eletrostática.

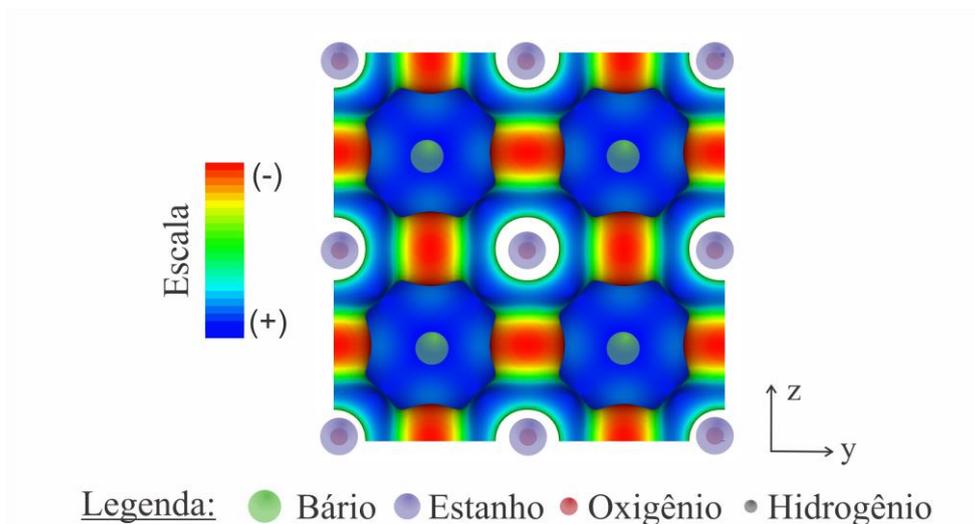


Figura 14 – Isosuperfície do potencial eletrostático com densidade de carga do *bulk* do BSO ao nível DFT/PBESOL0: Isosuperfície em 2D corresponde a $0,01|e|/\text{Å}^3$.

A Fig. 15 representa o mapa de densidade de carga para o *bulk* do BSO sob as seguintes perspectivas: a) corte perpendicular ao plano (0 0 1) e b) no plano do *bulk* de BSO. É possível observar que a tendência da ligação covalente entre Sn-O é respeitada e entre o Ba e O o caráter é basicamente de uma ligação iônica, corroborando com os dados já obtidos anteriormente.

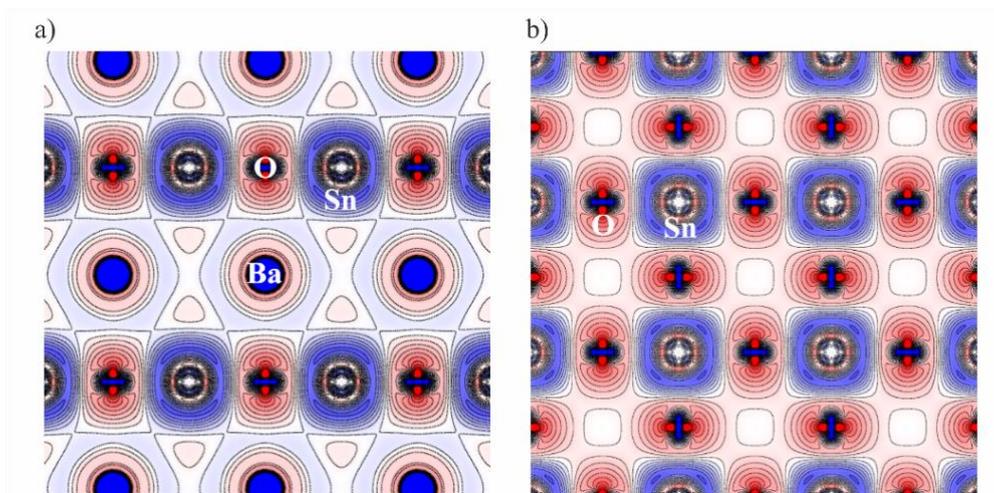


Figura 15 – Mapa de densidades de cargas por Mulliken do *bulk* do BSO ao nível DFT/PBESOL0.

Dados teóricos indicam que o comprimento de ligação do Sn-O na estrutura octaédrica é de 2,07 Å, enquanto que da ligação Ba-O a ligação é de 2,93 Å. Utiliza-se a expressão “população de *overlap*” (P, em m|e) para estimar o quanto os orbitais atômicos se combinam, no caso entre os átomos de Sn e O é igual a 154 m|e| e entre os átomos de Ba e O foi de 25 m|e|. As cargas de Mulliken foram 1,84 |e|, 2,07 |e| e -1,31 |e|, para os átomos de Ba, Sn e O, respectivamente. Estes valores mostram que a ligação Ba-O possui maior caráter iônico, enquanto que a ligação Sn-O possui um caráter covalente [4, 83].

Tabela 2 – Relação das cargas calculadas de Ba, Sn e O (todas as cargas são dados em |e|).

Sistema	Átomos	Mulliken	QTAIM
BaSnO ₃	Ba	1,84	2,35
	Sn	2,07	2,58
	O	-1,31	-1,21

Pelas cargas atômicas de Mulliken e QTAIM, atribuídas aos respectivos átomos exibidos na Tabela 4.2, observa-se que as cargas de oxigênio se distanciam do valor nominal de carga $q = -2,0$. Da mesma forma, os átomos de Ba e Sn exibem variação nos valores de carga nominal. Tal efeito pode ser atribuído a forma com a qual eles se coordenam com o íon de oxigênio.

Na Fig. 16 são mostrados os mapas de análise topológica pela teoria QTAIM para os octaedros Ba(SnO) e SnO₆ no *bulk* do BSO na Fig. 16 (i)-(vii), respectivamente, são mostrados os mapas da análise da densidade eletrônica se dá nos pontos críticos (BCPs (3,-1)) das ligações. Os dados mostram que a interação entre Ba e O é do tipo eletrostática e que a ligação entre o Sn-O é covalente.

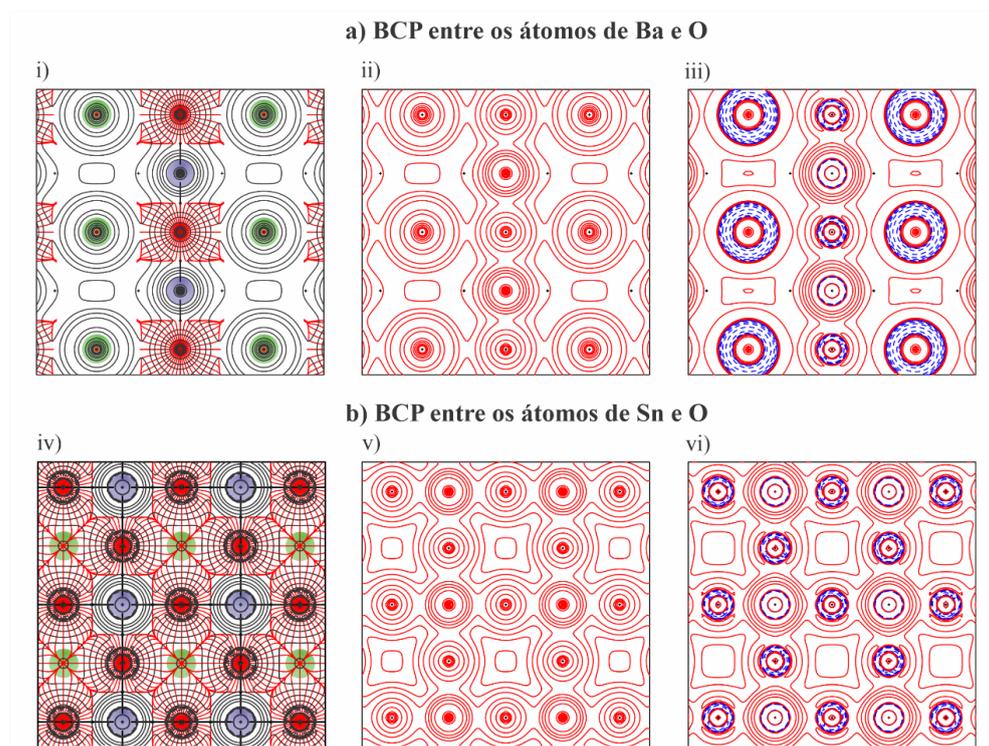


Figura 16 – Análise topológica QTAIM do bulk de BSO: (a) Laplaciano de densidade eletrônica, (b) densidade de energia cinética, (c) função da localização eletrônica.

Os resultados do ponto crítico (BCP), das propriedades topológicas e densidade de cargas do *bulk* do BSO foram coletados e apresentados na Tabela 4.3. É possível verificar que os dados da Tabela abaixo corroboram com a tendência e a classificação das interações apresentada na Fig. 6.

Tabela 3 – Tabela de propriedades extraídas a partir da análise QTAIM

BCP (-3, -1)	$d_{(BCP)}$	$RHO_{(\rho)}$	$\nabla^2\rho$	$ V /G$	$H/\rho(r)$
Ba-O	2,909	0,22	0,78	0,001229	0,023413
Sn-O	2,057	0,92	4,17	0,02142	0,000000

Os resultados exibidos na Tabela 4.3 indicam como e qual a natureza da ligação química formada por meio da densidade eletrônica dos átomos de Ba, Sn e O. Ao analisar o BCP entre Ba-O e Sn-O conclui-se que são formadas ligações com natureza iônica e covalente, respectivamente.

4.3.3 – Propriedades elásticas do BSO

Além das propriedades eletrônicas e estruturais de um material, suas propriedades mecânicas podem fornecer informações importantes. Compreender as propriedades elásticas de um material é crucial porque elas controlam a resposta a forças externas,

determinando o desempenho do material e seu potencial para possíveis aplicações. A partir das constantes elásticas podem ser determinados o *bulk modulus*, o cisalhamento e módulo de Young. Essas propriedades são difíceis de quantificar experimentalmente, especialmente para materiais em nanoescala.

Vários estudos teóricos foram feitos avaliando as constantes elásticas [105, 118, 119], porém, até onde se sabe, não existem medidas experimentais de constantes elásticas para a fase cúbica do BaSnO₃.

A partir dos parâmetros de rede otimizados do BaSnO₃, as constantes elásticas foram calculadas usando uma expansão de Taylor de segunda ordem em função das componentes de deformação. No caso de um sistema cúbico, existem apenas três constantes a serem determinadas, C_{11} , C_{12} e C_{44} . A primeira constante expressa a distorção na direção da coordenada cartesiana x , a segunda representa a deformação simultânea ao longo dos eixos x e y , mantendo-se constante na direção da cartesiana z . A última representa uma deformação simultânea nos planos xOz e yOz , e pode ser interpretada como um cisalhamento constante. O *bulk modulus*, B_0 , para um sistema cúbico, pode ser calculado usando a expressão:

$$B_0 = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}. \quad \text{Equação 44}$$

Não há um método exclusivo para determinar o *bulk modulus*. Uma maneira consiste em estimar através de várias formulações da equação de estado [120–124]. Ao aplicar uma destas fórmulas é possível estimar o *bulk modulus* de maneira alternativa e mais simples. Este modelo ainda permite que seja comparada com outras estratégias de simulação computacional.

A Tabela 4.4 mostra os valores calculados para os funcionais PBE0 e PBESOL0 e outros resultados teóricos relatados. Uma avaliação dos sete resultados obtidos com funcionais híbridos (Tabela 4.S2 – no anexo) mostram que C_{11} , C_{12} e C_{44} variam de 261,76 a 319,53 GPa, de 80,39 a 95,09 GPa, e de 101,13 a 114,86 GPa, respectivamente.

Tabela 4 – Constantes elásticas C_{ij} (GPa) e bulk modulus B_0 (GPa).

	Constantes de Elasticidade			
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_0^b
PBE0 ^a	296,33	89,13	111,07	158,20
PBESOL0 ^a	319,53	95,09	114,86	169,91
GGA [97]	251,0	82,3	98,1	139,0
LDA [98]	358,5	93,5	110,3	182,0
GGA [98]	285,2	68,5	84,3	140,7
GGA [100]	-	-	-	146
Exp.[81]	-	-	-	145,8

^a Neste trabalho com o conjunto de base otimizado, ^b calculado a partir da Eq. 45

Ao comparar as constantes C_{11} , C_{12} e C_{44} , Tabela 4.4, foi possível atribuir ao funcional PBE0 a melhor concordância com os resultados GGA relatados [97, 98, 100] do que com os resultados reportados de LDA [98] e que estes são subestimados em relação aos dados produzidos pelo funcional PBESOL0. No entanto, o PBESOL0 mostra uma concordância razoável com os resultados do funcional LDA [98]. O mesmo comportamento é observado para os valores de B_0 . As diferenças entre os valores calculados são atribuídas à escolha do funcional e como as funções que descrevem átomos se adaptaram a estrutura (Tabela 4.2). Pequenas alterações nas dimensões das células unitárias podem interferir diretamente nas propriedades elásticas exibidas, o que pode ter relação direta com o nível de cálculo usado [125].

4.3.4 – Frequências vibracionais do BSO

Em uma estrutura cristalina, os átomos podem deslocar-se em torno de suas posições de equilíbrio. Portanto, a dinâmica desses movimentos pode fornecer conhecimento sobre propriedades químicas e físicas importantes. A análise dos modos vibracionais e suas frequências correspondentes são importantes para a predição da estabilidade estrutural, dos espectros vibracionais e das propriedades termodinâmicas. As frequências foram calculadas no ponto Γ usando as segundas derivadas numéricas das energias totais.

A estrutura cúbica possui modos normais com a representação irreduzível $3F_{1u} + F_{2u}$ [126]. Três modos F_{1u} degenerados são ativos no infravermelho (IR) e correspondem ao modo “fônon acústico” e F_{2u} está inativo no IR e corresponde a um modo opticamente “silencioso”.

A Tabela 4.5 mostra os modos IR calculados e as frequências teóricas, além de outros dados teóricos e experimentais, e a Fig. 417 representa um espectro de infravermelho e a atribuição da dinâmica na estrutura cristalina. Os resultados para outros funcionais são mostrados na Tabela 4.S3 (informações suplementares).

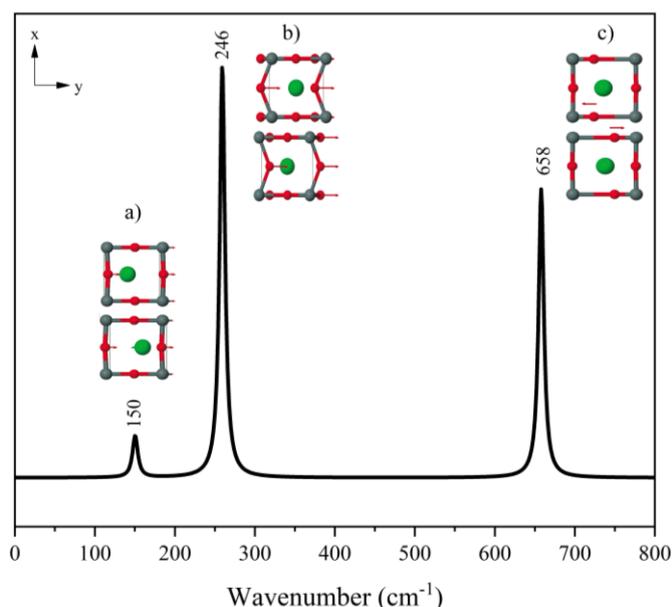


Figura 17 – Modos ativos no infravermelho. As setas aponta na direção do movimento e estão em escala relativa.

De acordo com o espectro IV teórico do BaSnO₃, o pico de absorção em $\sim 246 \text{ cm}^{-1}$ é o mais intenso pode ser atribuído ao movimento de inclinação angular nas ligações Sn-O-Sn ao longo no eixo $-y$ com variação angular na ligação O-Sn-O ao longo dos eixos $-z$ (Fig. 17 (b)). O modo apresentado na faixa de $\sim 155 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído ao movimento de translação ascendente e descendente dos átomos de Ba correspondente ao SnO₃ (modo externo) ao longo dos eixos $-x$, $-y$ e $-z$ (Fig. 17 (a)). O modo vibracional a $\sim 685 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibrações de alongamento / compressão da ligação Sn-O ao longo dos eixos x , y e z [88, 126–131] (Fig. 17 (c)). Os resultados calculados são consistentes com os resultados experimentais médios apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 5 – Modos ativos no infra-vermelho (IV) e as frequências para todos os funcionais e conjuntos de base otimizados com os funcionais PBE0 e PBESOL0.

IR	F _{1u} (cm ⁻¹)		F _{2u} (cm ⁻¹) ^c	
PBE0 ^a	145,81	255,11	632,80	242,81
PBESOL0 ^a	150,38	24599	657,96	259,33
B3LYP ^b	131,81	241,84	591,51	226,98
B1WC ^b	145,19	247,13	648,94	230,59
B3PW ^b	140,27	248,28	625,87	233,37
PBE0 ^b	146,01	257,81	632,24	244,06
PBESOL0 ^b	150,19	247,71	658,59	261,48
SOGGAXC ^b	137,93	215,30	625,76	197,80
WC1LYP ^b	134,30	240,30	613,57	221,83
HSE06 [103]	131,3	253,6	620,6	237,5
Exp. [88]	-	-	640	-
Exp. [127]	~ 150	~ 420	~ 735	-
Exp. [126]	-	-	629	-
Exp. [128]	-	-	640	-
Exp. [129]	-	-	630	-
Exp. [131]	-	-	626	-
Exp. [130]	-	-	627	-
Exp. (média)	150	420	632	-

^a Resultados obtidos a partir dos conjuntos de base otimizados. ^b Resultados obtidos sem a otimização do conjunto de base. ^c Modo inativo.

4.4. – Conclusões

As simulações via DFT foram realizadas usando sete funcionais híbridos diferentes com um conjunto de base Baranek. O algoritmo de Powell foi utilizado para realizar a otimização do expoente mais externo do conjunto funções de base dos átomos de Ba, Sn e O.

A otimização das funções de valência α_{sp} e α_d do conjunto de base de Baranek usando os funcionais PBE0 e PBESOL0 praticamente não alteraram os valores atribuídos ao parâmetro de rede do BSO, quando comparado a referência experimental. Contudo, a otimização produz uma melhoria considerável nos valores de *band gap* atribuídos aos dois funcionais.

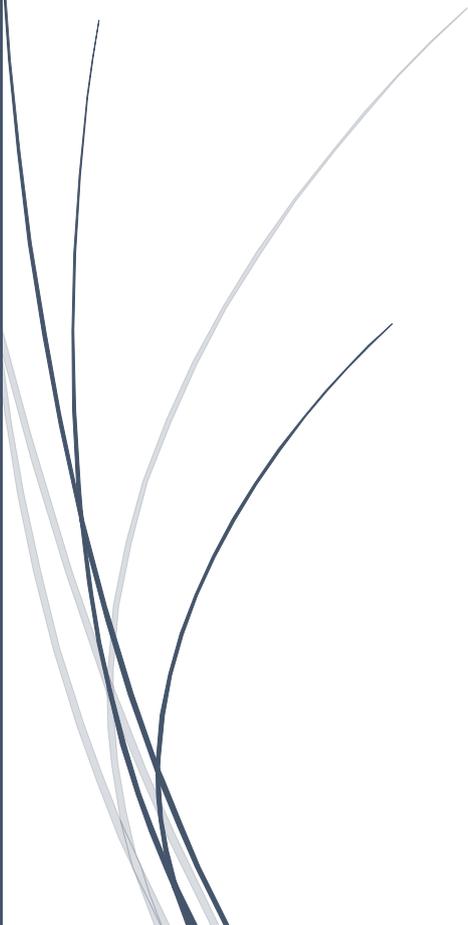
Embora não existam medidas experimentais disponíveis para comparação das constantes elásticas e do *bulk modulus* (B_0), os dados apresentados concordam

razoavelmente com outros resultados teóricos da literatura. Os modos IR calculados mostram um bom acordo com os resultados experimentais.

Espera-se que esta metodologia possa ser aplicada para outros estudos teóricos, como os de superfícies, interfaces, defeitos e processos de dopagem em BaSnO₃.

Capítulo 5

Influência da Pressão nas Propriedades do BSO.



Capítulo 5. – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NAS PROPRIEDADES DO BSO.

O efeito da pressão isostática (0-30 GPa) nas propriedades estruturais e eletrônicas do BaSnO₃ foi considerado para diferentes fases: cúbico ($Pm\bar{3}m$), tetragonal (I_4/mcm), ortorrômbico ($Pbnm$) e romboédrico (R_3m). As equações de estado de Murnaghan, Birch-Murnaghan, Poirier-Tarantola e Vinet foram avaliadas para determinar a relação entre volume-energia e pressão-volume das diferentes fases a $T = 0$. Além disso, foi desenvolvida uma análise detalhada para determinar como os resultados teóricos são dependentes dos métodos computacionais. Os resultados indicam que as propriedades dos polimorfos de BSO simulados tendem a um comportamento que pode corroborar com dados experimentais quando disponíveis, principalmente para o sistema cúbico que é a fase mais estável em condições ambiente. Para a fase cúbica do BSO não existem, relatos ou dados experimentais na literatura. As previsões apontadas neste capítulo podem servir de guia para avaliar os efeitos que a pressão hidrostática pode exercer, seja no modelo real ou ideal do BSO.

5.1. – Introdução

O BaSnO₃ (BSO) é uma Perovskita com estrutura cúbica em condições ambiente [126]. Por outro lado, em condições ambiente, CaSnO₃ (CSO) e SrSnO₃ (SSO) são ortorrômbicos, com o grupo espacial $Pbnm$. Essas estruturas se diferem do BSO devido à inclinação entre os octaedros de SnO₆ situados no eixo $-z$ e no plano $-xy$ [132]. O grau de distorção do poliedro nessas estruturas é avaliado em função da natureza química dos cátions A e B, bem como das condições de pressão e temperatura [133]. Por exemplo, alguns materiais apresentam mudanças de fase dependentes da temperatura, como observado para SSO e BaCeO₃, que apresentam as seguintes transições: $Pnma \rightarrow Imma \rightarrow I_4/mcm \rightarrow Pm\bar{3}m$ e $Pnma \rightarrow Imma \rightarrow R_3c \rightarrow Pm\bar{3}m$, respectivamente [134–140].

Sabe-se que, sob pressão, os padrões das ligações dos materiais podem ser significativamente alterados, o que pode levar à formação de novas fases cristalinas com propriedades físico-químicas não acessíveis em condições ambiente. Como também, pode não mudar de fase e, em um determinado intervalo de pressão, alterar as propriedades físico-químicas [141]. Portanto, uma visão mais profunda das propriedades mecânicas da Perovskita de BSO sob pressão é uma questão importante não apenas para pesquisas fundamentais, mas também para eventuais aplicações tecnológicas deste composto. Para investigar o decréscimo drástico do volume provocada por uma pressão externa, é interessante explorar regiões de energia intermolecular, onde se descreve distâncias interatômicas menores e que em muitas técnicas experimentais não conseguem distingui-las. Para a interpretação das interessantes propriedades estruturais, dinâmicas e químicas nessa região, incluindo transformações de fase induzidas por pressão, simulações via a DFT podem ser usadas para obter informações valiosas, já que algumas dessas características são

difíceis de serem determinadas experimentalmente. Nosso grupo está envolvido em uma linha de pesquisa dedicada ao estudo do efeito da pressão em óxidos ternários complexos, como o espinélio normal de $MgAl_2O_4$, espinélio inverso de Zn_2SnO_4 [142], $CaSO_4$ [143], $AgVO_3$ [144], Ag_2MoO_4 [145], ZnV_2O_6 [146] e também o ZnO (wurtzita) [147].

No presente capítulo, são relatados os resultados sistemáticos das propriedades estruturais, eletrônicas, estabilidade relativa e dinâmica do BSO em uma faixa de pressão de 0 a 30 GPa, usando três funcionais diferentes. A influência de diferentes parametrizações do funcional de correlação de troca (B3LYP, PBE0 e PBESOL0) nas propriedades investigadas é discutida em detalhes, e os resultados são comparados com os dados experimentais disponíveis. Estes funcionais e os respectivos coeficientes das funções de valência α_{sp} e α_d otimizadas são oriundas do estudo realizado no Capítulo 4 [21]. Foram avaliadas em função das compressibilidades as possíveis transformações de fase, analisadas por meio das respectivas equações de estado (EOS) de Murnahan, Birch-Murnaghan, Piorer-Tarantola e Vinet, além da determinação do *bulk modulus* em função das correspondentes transições. A estrutura eletrônica, incluindo a densidade de estados (DOS) e estruturas de banda, são analisadas.

5.1.2. – Método Teórico e Modelo Computacional

Com base na estrutura de BSO cúbico ($Pm\bar{3}m$) [21, 76] e em condições ambiente [126, 132, 133] foram propostas as seguintes estruturas como possíveis fases estáveis para BSO, romboédrico (R_3m) [148], tetragonal (I_4/mcm) [134] e ortorrômbico ($Pbnm$) [149]. Todas as estruturas foram otimizadas considerando os seguintes funcionais híbridos B3LYP, PBE0 e PBESOL0. Os valores de parâmetros de rede e volume calculados foram comparados aos dados da literatura, quando disponíveis. O estudo da influência da pressão foi realizado no intervalo de 0 a 30 GPa, com um passo de 5 GPa.

Os diferentes valores iniciais de parâmetros de rede a , b e c foram escolhidos com base em dados da literatura e são propostas estruturais nas quais o BSO assume ($Pm\bar{3}m$) e poderia assumir (R_3m), (I_4/mcm) e ($Pbnm$), considerando os funcionais B3LYP, PBE0 e PBESOL0, conforme exibido na Tabela 5.6 e 5S.27 e 28.

Os gráficos de energia em função do volume foram considerados segundo a equação de estado de Murnaghan (EOS) [120]. De acordo com esta equação, o *bulk modulus* (B_0) varia linearmente com a pressão, de acordo com as equações (43) e (44).

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V}{B'_0 - 1} \quad \text{Equação 46}$$

onde V_0 e E_0 são os parâmetros de volume mínimo simulados no vácuo. A EOS de Murnaghan em função do volume é calculada de acordo com a equação (44).

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad \text{Equação 47}$$

5.2. – Resultados e Discussão

5.2.1. – Otimização das diferentes estruturas de BSO

As estruturas de partida do BSO estão ilustradas na Fig. 18. Para o BSO tetragonal, os dados cristalográficos foram derivados do artigo de Glerup *et al.* [134], que avaliaram a dependência estrutural de SrSnO_3 com a temperatura de síntese sendo o grupo pontual (I_4/mcm) observado na sequência de transições de fase do SrSnO_3 , que exhibe o grupo pontual ($Pbnm$) em temperatura ambiente. Beurmann *et al.* [149] obtiveram experimentalmente diferentes estruturas para o sistema ($Pbnm$) $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) variando a estequiometria dos cátions A e B e indicaram a existência de uma transição de fase. Kwe *et al.* [148] estudaram as estruturas das três fases do BaTiO_3 por difração de nêutrons e refinamento de *Rietveld* usando difração de raios X e observaram que ocorrem pequenas distorções da simetria cúbica. A 393 K, entre 278 e 183 K e abaixo de 183 K são detectadas as transições de fase para as estruturas tetragonal, ortorrômbica e romboédrica, respectivamente. Entre as estruturas, o grupo (R_3m) foi considerado o mais estável.

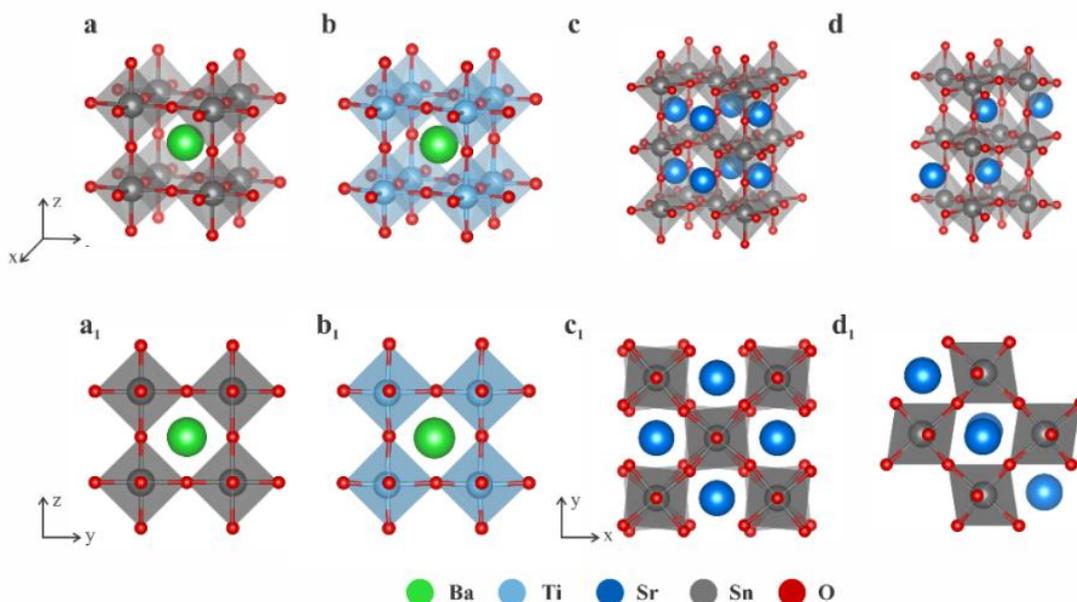


Figura 18 – Representação do *bulk* do BSO e suas diferentes fases: cúbico ($Pm\bar{3}m$) (a), romboédrico (R_3m) (b), tetragonal (I_4/mcm) (c) e ortorrômbico ($Pbnm$) (d).

O efeito dos diferentes funcionais na descrição dos parâmetros estruturais dos modelos de BSO foi avaliado, de acordo com a variação dos valores de energia comparando diferentes funcionais híbridos, como mostrado na Fig. 19 (a). A partir desta análise, escolheu-se o funcional PBE0 como o mais confiável. Por exibir, a melhor tendência em descrever as propriedades estruturais entre os sistemas de BSO sob pressão propostos. Espera-se que cada funcional estime um valor de energia dada a capacidade que cada um tem de descrever as propriedades eletrônicas e estruturais dos modelos propostos. Observe-se ainda que cada funcional possui uma faixa de variação dos valores de volume, B3LYP entre 71 e 73 Å³, PBE0 entre 63 e 73 Å³, e PBESOL0 63 e 72 Å³, como pode ser visto na Fig. 19 (b). Contudo, o único sistema conhecido experimentalmente e que apresenta-se como fase estável sob condições ambientais para composição Ba, Sn e O é a fase cúbica [76]. Esse fato sugere uma dependência da escolha do funcional, a energia de otimização do sistema e do volume do sistema, como mostrado na Fig. 19 (b).

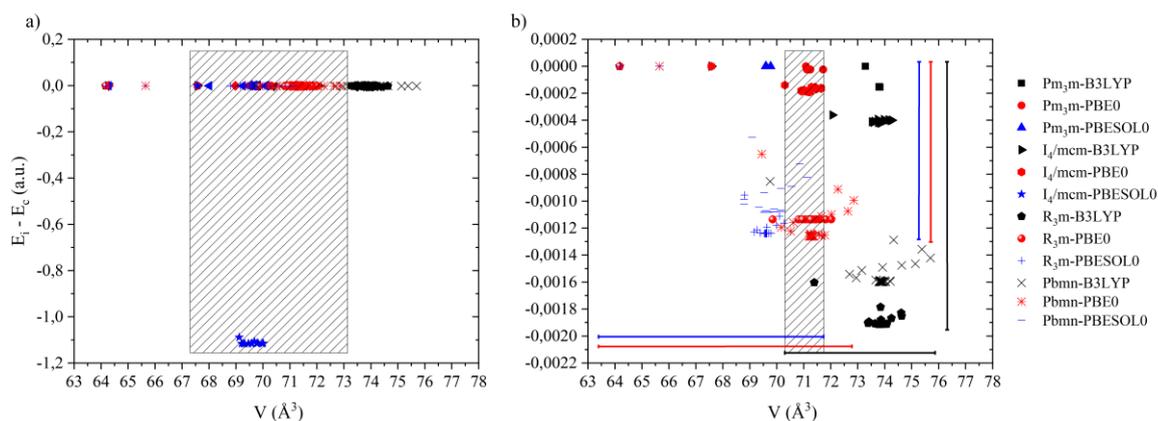


Figura 19 – Correlação entre as energias e os volumes dos diferentes sistemas de BSO simulados nos diferentes funcionais (a). Correlação entre as energias e os volumes (sem os valores de I_4/mcm -PBESOLO) (b).

A concentração de pontos que aferem a variação da energia de otimização (E_c) para os sistemas $Pm\bar{3}m$ e (E_i) para os demais sistemas R_3m , I_4/mcm e $Pbnm$ está localizada entre volumes de 70 \AA^3 e 72 \AA^3 (área hachurada) e isto sugere que o melhor funcional a ser testado durante o estudo das equações de estado é PBE0 (Fig. 19 (b)). Observa-se que, em relação a esta região os funcionais B3LYP e PBESOLO, em alguns casos subestima e/ou sobrestima o volume das fases propostas. De acordo com os parâmetros de rede ($a = 4,17 \text{ \AA}$) e volume ($v \cong 70 \text{ \AA}^3$) que são conhecidos para o BSO $Pm\bar{3}m$ o funcional PBE0 é, de fato, bom candidato para descrever estrutural e eletronicamente todas as fases [76]. Sabe-se também que o valor do *band gap* experimental do BSO $Pm\bar{3}m$ é de 3,1-4 eV [84].

Tabela 6 – Dados teóricos e experimentais dos parâmetros de célula do BSO simulados para as diferentes fases usando o funcional o PBE0.

	BSO ($Pm\bar{3}m$)	BTO	BSO ($P4mm$)	SSO	BSO (I_4/mcm)	SSO	BSO ($Pbnm$)	BTO	BSO (R_3m)	BSO
	[76]	[21]	[150]	NT	[134]	NT	[134]	NT	[150]	NT
a	4,117	4,145	4,000	4,146	5,755	5,861	5,708	5,862	5,654	5,863
b	-	-	-	-	-	-	5,704	5,862		
c	-	-	4,018	4,146	8,161	8,295	8,066	8,295	6,954	7,181

BSO – BaSnO₃; BTO – BaTiO₃; SSO – SrSnO₃; NT – Neste Trabalho

Os modelos de BSO simulados nas estruturas propostas a 0 Gpa, isto é, na ausência de pressão, apresentaram a seguinte variação de parâmetros de rede otimizados ($\Delta_x = \Delta_{x_{otim}} - x_{inicial}$, onde $x = a, b$ e c), a partir das cartas ICSD: para o sistema (I_4/mcm), 1,84 e 1,64% de diferença para os parâmetros Δ_a e Δ_c respectivamente; para ($Pbnm$), 1,8, 2,7 e 2,8% de diferença para os parâmetros Δ_a , Δ_b e Δ_c respectivamente; para (R_3m), 3,7 e 3,3% de diferença para os parâmetros Δ_a e Δ_c , respectivamente. Os parâmetros

de rede experimentais e teóricos são apresentados na Tabela 5.6, indicando um processo de relaxação estrutural dos modelos propostos no presente trabalho.

5.2.2. – Estudo estrutural do BSO e as Equações de Estado

As equações de estado (EOS) avaliam a relação entre volume-energia e pressão-volume, o que permite descrever o comportamento das diferentes estruturas de BSO sob pressão. É possível expressar esse fenômeno pelas equações de estado de Murnaghan [120], Birch-Murnaghan [121], Poirier-Tarantola [123] e Vinet [124]. De acordo com dados já discutidos selecionou-se o funcional PBE0 para resolução das equações de estado.

As diferentes estruturas dos modelos simulados para o BSO podem ser distinguidas pela simetria de seus poliedros, conforme exibido na Tabela 7 e nas Tabelas S.29 a S.32 no apêndice. Por exemplo, na estrutura cúbica de BaSnO_3 (Fig. 18 (a)), conhecida como ideal, os átomos de Ba são coordenados com 12 átomos de oxigênio (BaO_{12}) e os átomos de estanho coordenados com 6 átomos de oxigênio (SnO_6), conforme a Tabela S.29 [21, 150]. Na estrutura romboédrica (Fig. 18 (b)), os átomos de Ba também formam dodecaedro (BaO_{12}), enquanto o átomo de estanho é coordenado em cinco átomos de oxigênio (SnO_5) com poliedros distorcidos, Tabela S.30 [148]. Na estrutura tetragonal (I_4/mcm) (Fig. 18 (c)) e na estrutura ortorrômbica (Fig. 18 (d)) os átomos de Ba são coordenados por 8 átomos de oxigênio formando um octaedro (BaO_8), enquanto o átomo de estanho é coordenado para cinco átomos de oxigênio (SnO_5) formando poliedros distorcidos para ambos os átomos, Tabela S.31 [134] e S.32 [149].

A pressão simulada sobre o sistema tem implicação direta na compactação dos poliedros que constituem o material e no volume do monocristal, ou seja, a medida que a pressão aumenta existe a tendência de redução da liberdade de movimento do átomo de Ba em relação ao poliedro de SnO_6 e o processo de distorção entre os poliedros é menos pronunciado. Com isso, tem-se o desaparecimento da inclinação entre os octaedros de SnO_6 (efeito *tillting*).

Tabela 7 – Valores estruturais da célula unitária e do poliedro de BaO e SnO atribuídos ao BSO simulado nas pressões de 0 a 30GPa.

Estrutura	Pressão	Célula Unitária			Poliedro			B_0 (GPa)				
		Volume (Å ³)	Parâmetro de Rede (Å)	B'_0	Ba-O (Å) (1)	Sn-O (Å) (2)	$\theta_{Sn-O-Sn}$					
$(Pm\bar{3}m)$	*	69,77*	4,11*	4,54	2,91*	2,05*	180	158,23				
	0GPa	71,23	4,14		2,93	2,07						
	5GPa	69,16	4,10		2,90	2,05						
	10GPa	67,39	4,07		2,88	2,03						
	15GPa	65,88	4,03		2,86	2,02						
	20GPa	64,51	4,01		2,84	2,01						
	25GPa	63,26	3,98		2,82	1,99						
	30GPa	62,13	3,96		2,80	1,98						
(I_4/mcm)	*	270,30*	$a = b = 5,76$ $c = 8,16$	4,54	3,03 (1)* 2,88 (2)*	2,05 (1)* 2,04 (2)*	179,87	168,67				
	0GPa	284,93	$a = b = 5,86$ $c = 8,29$		2,93 (1) 2,93 (2)	2,07 (1) 2,07 (2)						
	5GPa	276,66	$a = b = 5,80$ $c = 8,21$		2,90 (1) 2,90 (2)	2,05 (1) 2,05 (2)						
	10GPa	269,30	$a = b = 5,75$ $c = 8,14$		2,88 (1) 2,88 (2)	2,03 (1) 2,04 (2)						
	15GPa	263,50	$a = b = 5,71$ $c = 8,08$		2,86 (1) 2,86 (2)	2,02 (1) 2,02 (2)						
	20GPa	258,01	$a = b = 5,67$ $c = 8,02$		2,84 (1) 2,83 (2)	2,00 (1) 2,01 (2)						
	25GPa	252,99	$a = b = 5,63$ $c = 7,97$		2,82 (1) 2,82 (2)	1,99 (1) 1,99 (2)						
	30GPa	248,49	$a = b = 5,60$ $c = 7,92$		2,80 (1) 2,80 (2)	1,98 (1) 1,98 (2)						
	$(Pbnm)$	*	262,59		$a = 5,70$ $b = 5,71$ $c = 8,07$	4,54			2,90* 2,71* 2,62* 2,61*	1,89* 2,19* 2,04* 2,07	180	157,90
		0GPa	285,01		$a = b = 5,86$ $c = 8,30$				2,94 2,93 2,87 2,80	2,06 2,06 2,03 2,02		
5GPa		276,62	$a = b = 5,80$ $c = 8,21$	2,91 2,90	2,06 2,05							
10GPa		269,52	$a = b = 5,75$ $c = 8,14$	2,88 2,87	2,04 2,03							
15GPa		263,52	$a = b = 5,71$ $c = 8,08$	2,86 2,85	2,02							
20GPa		258,01	$a = b = 5,67$ $c = 8,02$	2,84 2,83	2,01							
25GPa		252,98	$a = b = 5,63$ $c = 7,97$	2,82 2,81	2,01							
30GPa		248,46	$a = b = 5,60$	2,80	1,98							
(R_3m)		*	192,52*	$a = b = 5,86$ $c = 8,30$	4,53		2,83 (1)* 2,77 (2)*	2,14 (1)* 1,88 (2)*	180	158,14		
		0GPa	213,79	$a = b = 5,86$ $c = 7,18$			2,77 (1) 2,83 (2)	2,07 (1) 2,07 (2)				
	5GPa	207,51	$a = b = 5,81$ $c = 7,11$	2,93 (1) 2,93 (2)		2,07 (1) 2,07 (2)						
	10GPa	202,15	$a = b = 5,76$ $c = 7,05$	2,93 (1) 2,93 (2)		2,07 (1) 2,07 (2)						
	15GPa	197,64	$a = b = 5,71$ $c = 6,99$	2,93 (1) 2,93 (2)		2,07 (1) 2,07 (2)						
	20GPa	193,51	$a = b = 5,67$ $c = 6,94$	2,93 (1) 2,93 (2)		2,07 (1) 2,07 (2)						
	25GPa	189,75	$a = b = 5,64$ $c = 6,90$	2,93 (1) 2,93 (2)		2,07 (1) 2,07 (2)						
	30GPa	186,35	$a = b = 5,60$ $c = 6,86$	2,98 (1) -		1,98 (1) -						

*Informações obtidas a partir das cartas ICSD: $(Pm\bar{3}m)$ – 153532; (I_4/mcm) – 188149; $(Pbnm)$ – 97432; (R_3m) - 73628

Os dados de P-V-E foram plotados de acordo com Murnaghan EOS para obter o *bulk modulus* à pressão ambiente (B_0) e as pressões derivadas (B'_0), que são exibidos na Tabela 5.7. De acordo com esses dados, foram obtidos valores semelhantes de *bulk modulus*, todos

eles com valores altos, indicando com isso que os sistemas ficam mais compactos e menos maleáveis. Até onde se sabe, não há investigações experimentais no BSO para comparação, mas existem estudos com outros sistemas.

Beltran *et al.*[145] propuseram o estudo de transições de fase e propriedades eletrônicas do Ag_2MoO_4 . Os autores utilizaram outra curva EOS, a segunda ordem de Birch-Murnaghan, e obtiveram valores de $B_0 = 86,7\text{GPa}$ e $B'_0 = 5,7$, indicando que os compostos BSO são mais rígidos que os BSO simulados.

A energia total em função do volume para as estruturas estudadas é exibida na Fig. 20. Não há variação significativa da energia total dos sistemas otimizados em relação aos respectivos volumes e às diferentes estruturas.

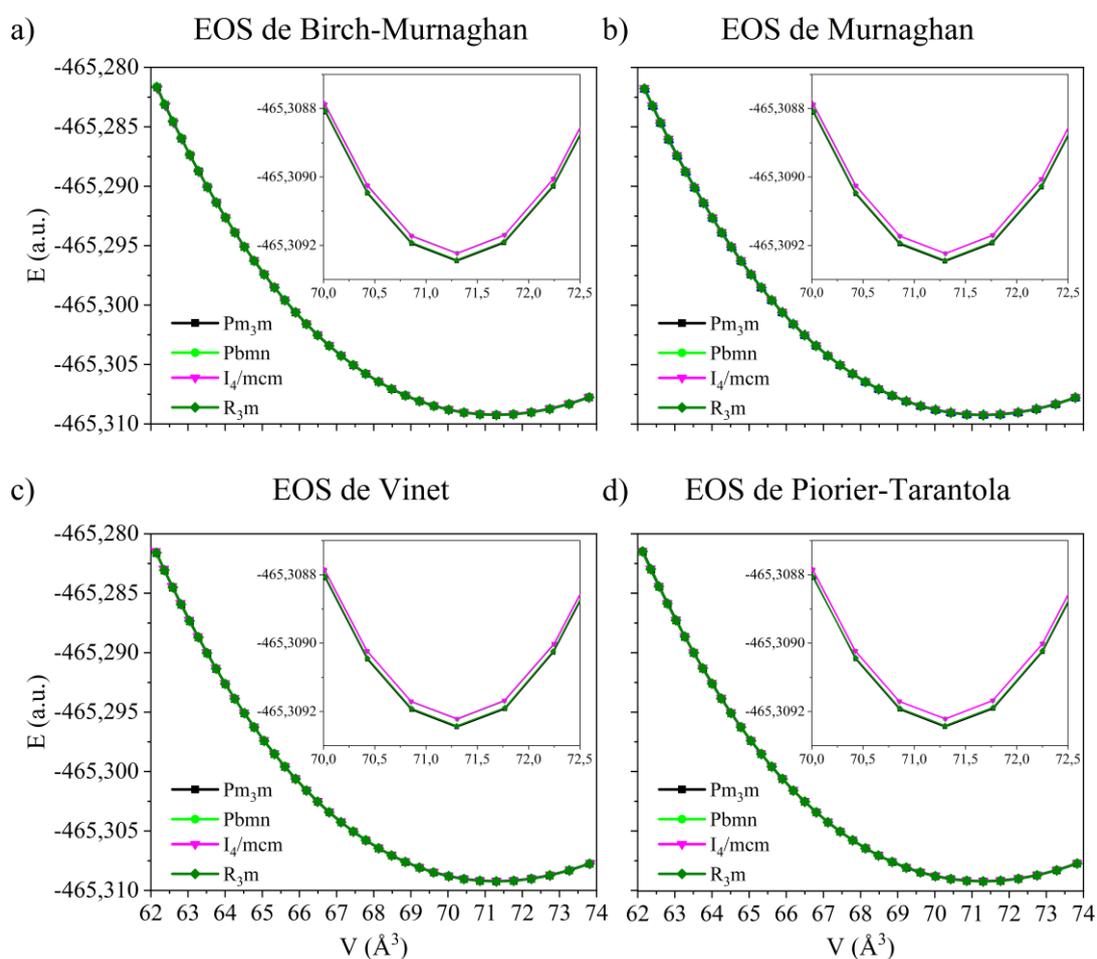


Figura 20 – EOS de Energia Total x Volume de todos os sistemas BSO simulados comparado com sistema BSO ($Pm_{\bar{3}m}$).

Os dados coletados e ilustrados nas Fig. 21 e Fig. S-66 a 68 indicam que a EOS de Murnaghan foi a mais consistente no processo da descrição da transição de fases. Por outro lado, essa variação é mais perceptível quando a energia livre de Gibbs é calculada comparando a energia coletado do BSO $Pm_{\bar{3}m}$ e os demais modelos foram avaliados em

função da pressão submetida, como mostra a Fig. 21. É possível observar que alguns dados dos sistemas propostos cruzam a linha do sistema cúbico, que é a referência (G_c) com valor zero de ΔG para todas as pressões.

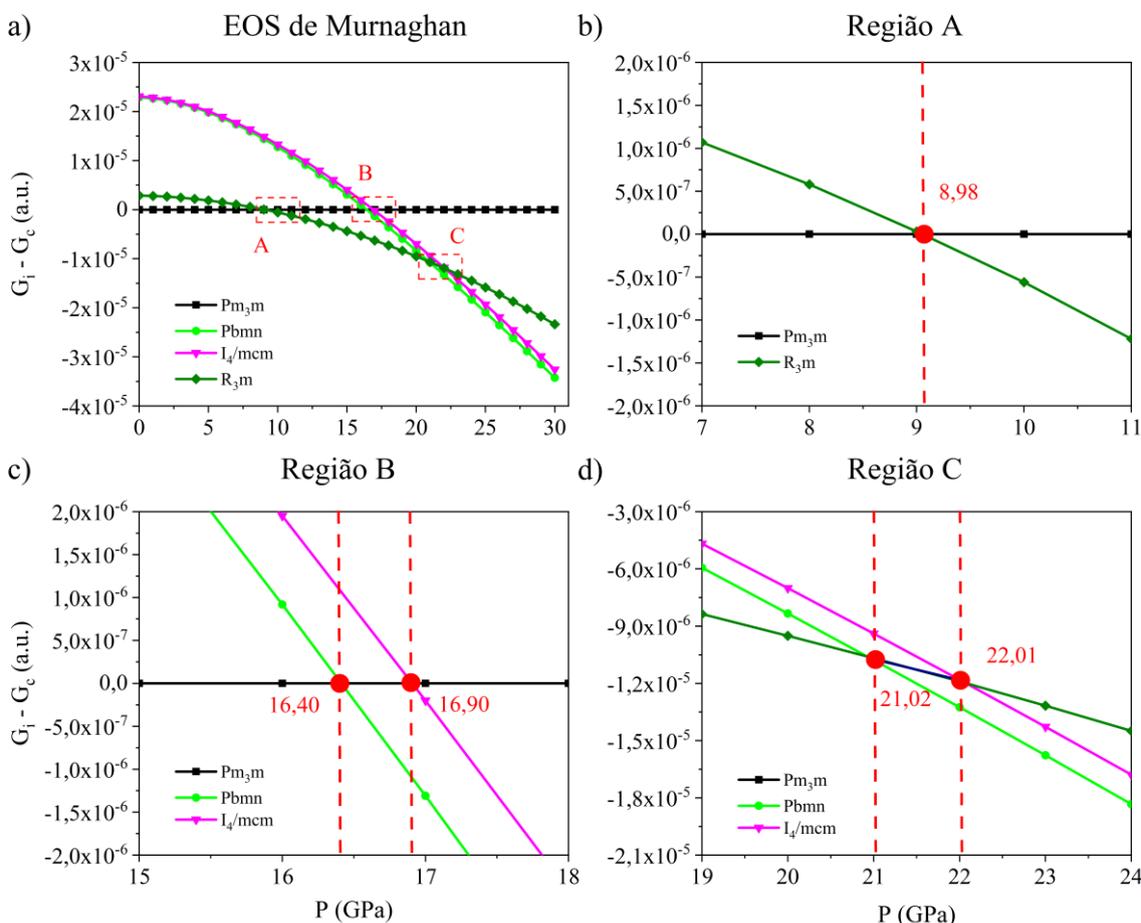


Figura 21 – a) Diagrama de energia de Gibbs versus pressão das fases estudadas de BSO. A estrutura cúbica $Pm\bar{3}m$ é o ponto de referencia (P_c). A transição de fase sobre pressão entre as fases $Pm\bar{3}m$ e R_3m exibido em b), A transição de fase entre as fases $Pm\bar{3}m$ para $Pbnm$ e I_4/mcm é exibida em c), e a transição de fase entre R_3m , $Pbnm$ e I_4/mcm é exibida em d).

De acordo com a Fig. 21 (a), existem três regiões com possíveis pontos de transições de fase devido a variações da pressão, conforme detalhado nas Fig. 21.b, c e d. O sistema R_3m do BSO mostra pontos de convergência com o BSO ($Pm\bar{3}m$) a 8,98 GPa (Fig. 21 (b)). Por sua vez, os sistemas BSO $Pbnm$ e I_4/mcm têm pontos de convergência com o BSO $Pm\bar{3}m$ em 16,40 e 16,90 GPa (Fig. 21 (c)), respectivamente. Pode-se propor que a estrutura R_3m se estabilizou primeiro que as $Pbnm$ e I_4/mcm , respectivamente. Na Fig. 21 (d) é possível observar dois pontos de transição com a evolução da pressão e com menor energia à 21 e 22 GPa, indicando que o BSO I_4/mcm e $Pbnm$ possuem dois pontos de interseção com o BSO R_3m , respectivamente.

5.2.3. – Propriedade vibracionais do IV e RAMAN

As propriedades espectroscópicas das diferentes estruturas (R_3m , I_4/mcm e $Pbnm$) foram avaliados em função da pressão. A análise das frequências vibracionais dos três sistemas indicou que a pressão alterou as interações entre os átomos, bem como gerou uma deformação dos poliedros nessas estruturas e, como consequência, os espectros IR e Raman também mudaram em função da pressão.

Os espectros Raman das estruturas simuladas nas pressões entre 0 e 30 GPa são ilustrados nas Fig. 22 e 23, respectivamente. O espectro total de Raman das três estruturas pode ser decomposto em seis componentes de direção, cada um correspondendo a um elemento independente do tensor de polarização, que são representações irredutíveis de um grupo de simetria [105].

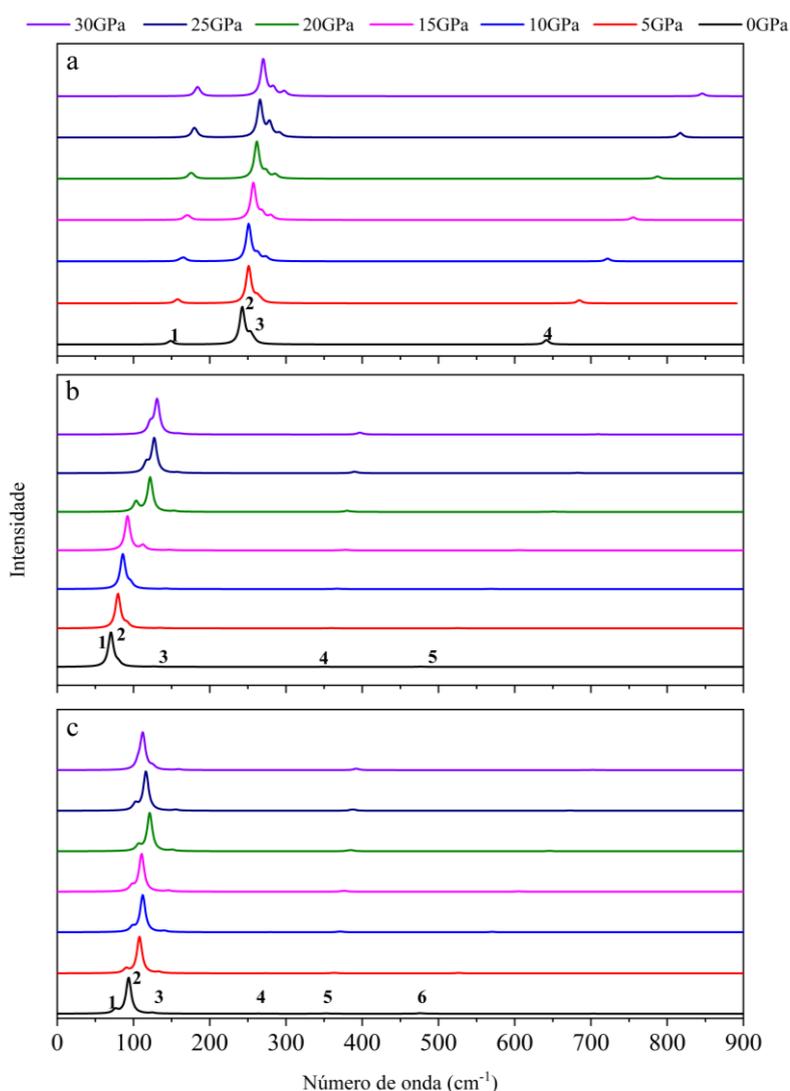


Figura 22 – Espectro Raman do BSO calculado sob pressão de 0 a 30 GPa. (a) R_3m , (b) I_4/mcm e (c) $Pbmm$.

Os espectros Raman de BSO com estrutura R_3m a 0 GPa (Fig. 22 (a)) indicam a presença de quatro bandas, que podem ser compostas por sete modos de vibração ativos (#1 a #7) entre 150 e 650 cm^{-1} . A primeira banda a 150 cm^{-1} consiste em dois modos vibracionais (#1 e #2), atribuídos aos movimentos de polarização da vibração do octaedro SnO_6 em relação ao átomo Ba (modos A_1 e E). A segunda e terceira bandas, entre 240 e 260 cm^{-1} , são compostas por três modos vibracionais (#3, #4, #5), correspondentes aos modos E, A_1 e E, e são atribuídos aos modos de flexão das ligações de O-Sn-O (movimentos assimétricos) e ligações Sn-O-Sn (movimentos simétrico e assimétricos), respectivamente. A quarta banda, localizada em 650 cm^{-1} consiste de dois modos vibracionais (#6 e #7) atribuídos aos modos A_1 e E, respectivamente, e estão relacionados aos modos de estiramento das ligações Sn-O-Sn (movimentos simétricos e assimétricos). À medida que a pressão sobre os sistemas aumenta, os modos #3, #4 e #5 começam a ficar mais intensos.

O espectro Raman do BSO com estrutura I_4/mcm sob pressão é ilustrado na Fig. 22 (b). A 0 GPa são identificados sete modos vibracionais dando origem a cinco bandas no espectro. Os dois primeiros modos (#1 e #2) são atribuídos aos modos A_{1g} e E_g e que dão origem a duas bandas em 70 e 80 cm^{-1} , atribuídos a movimentos assimétricos e simétricos de flexão da ligação O-Sn-O. Dois outros modos vibracionais (#3 e #4) são atribuídas aos modos E_g e A_{1g} , respectivamente, e dão origem à terceira banda em 128 cm^{-1} , relacionados ao movimento de deslocamento entre o átomo de Ba e ao octaedro de SnO_6 . A quarta banda, em torno 350 cm^{-1} , foi atribuída ao movimento simétrico e assimétrico de flexão da ligação O-Sn-O, correspondendo aos modos #5 (B_{2g}) e #6 (E), respectivamente. O último modo (#7) foi atribuído ao modo B_{1g} , que descreve os movimentos de estiramento da ligação Sn-O e dá origem à banda em 480 cm^{-1} . Com o aumento da pressão, o BSO I_4/mcm apresenta uma subdivisão na região da banda mais larga do espectro Raman e, a partir 15 GPa, uma terceira banda de menor intensidade fica mais evidente à medida que a pressão aumenta. Além disso, é possível observar uma quebra de simetria na região da primeira banda que até a pressão de 15 GPa é composta apenas por modos que descrevem movimentos de flexão da ligação O-Sn-O, por exemplo. Por outro lado, quando a pressão submetida ao sistema supera os 15 GPa, a primeira banda deste sistema passa a ser composta também por modos de polarização entre Ba- SnO_6 .

Os espectros Raman de BSO com estrutura $Pbnm$ são exibidos na Fig. 22 (c). Em 0 GPa são observadas seis bandas, que podem ser atribuídas a 24 modos ativos de vibração entre 70 e 770 cm^{-1} . As bandas 1, 2 e 3 foram atribuídas aos modos de deformação das

ligações O-Sn-O (movimento assimétrico) no plano xy ($\#1 (B_{1g}), \#2 (A_g)$) e no eixo z ($\#3 (B_{3g})$), a ~ 76 , ~ 96 , e $\sim 102 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, enquanto a banda atribuída ao movimento simétrico, $\#6 (A_g)$, é observada em $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$. Além disso, essas bandas podem ser devidas a diferentes modos relacionados aos movimentos de polarização entre o octaedro de SnO_6 e o átomo de Ba: os modos assimétricos no plano ($\#4, \#8 (B_{3g})$ e $\#5, \#7 (A_g)$) em 103 e 125 cm^{-1} , e o modo fora do plano ($\#9 (B_{2g})$) a 125 cm^{-1} , e o modo simétrico fora do plano de baixa intensidade ($\#10 (B_{1g})$), a 145 cm^{-1} . Uma banda de baixa intensidade ($n^\circ 4$) foi identificada entre 255 e 285 cm^{-1} e atribuída a quatro modos vibracionais, que descrevem os modos de deformação em gangorra das ligações O-Sn-O, descritos como modos assimétricos no plano ($\#11 (B_{3g}), \#12 (A_g)$) e os fora do plano ($\#13 (B_{2g})$ e $\#14 (B_{1g})$). A banda 5 é observada entre 350 e 460 cm^{-1} devido a modos assimétricos que descrevem os movimentos das ligações O-Sn-O e relacionados ao movimento no plano ($\#15 (B_{2g})$) e fora do plano ($\#16 (A_g)$ e $\#17 (B_{3g})$). A banda 6 é observada entre 475 e 481 cm^{-1} devido a três modos, que descrevem o movimento axial de estiramento da ligação Sn-O, todos eles classificados como assimétricos ($\#19 (B_{2g}), \#20 (B_{1g})$ e $\#21 (A_g)$).

Os modos ($\#18 (B_{3g}), \#22 (B_{1g}), \#23 (B_{3g})$ e $\#24 (B_{2g})$) são todos ativos e com baixa intensidade e foram designados, respectivamente, para movimentos de deformação em tesoura das ligações O-Sn-O, com uma banda em 400 cm^{-1} , e movimentos de estiramento das ligações Sn-O (movimento no plano e fora do plano), com bandas localizadas em 700 , 750 e 768 cm^{-1} . Os três últimos são simétricos. O BSO $Pbnm$ apresenta um deslocamento das bandas 1, 2 e 3 no espectro Raman em função da pressão até 25 GPa e a partir deste ponto observa-se a inversão de intensidade entre as bandas 1 e 2. No caso das bandas 4, 5 e 6, elas tendem a se deslocar para regiões mais distantes do espectro à medida que a pressão aumenta, o que é melhor observado a partir da Fig. S.67-69, devido aos movimentos da ligação Sn-O-Sn estarem cada vez mais limitados pela influência da pressão.

Os componentes direcionais dos monocristais também foram avaliados (Fig. 23 (i-iii)) e estão relacionados à polarizabilidade dos diferentes sistemas em 0 GPa . Todos os espectros foram descritos em função de seis componentes direcionais (a - f). Cada direção é representada de acordo com a seguinte descrição: os espectros azul, cinza, laranja e vermelho representam a simulação da intensidade relativa de cada componente, enquanto a

linha preta representa as bandas cujas atribuições foram normalizadas para observar os modos de baixa energia.

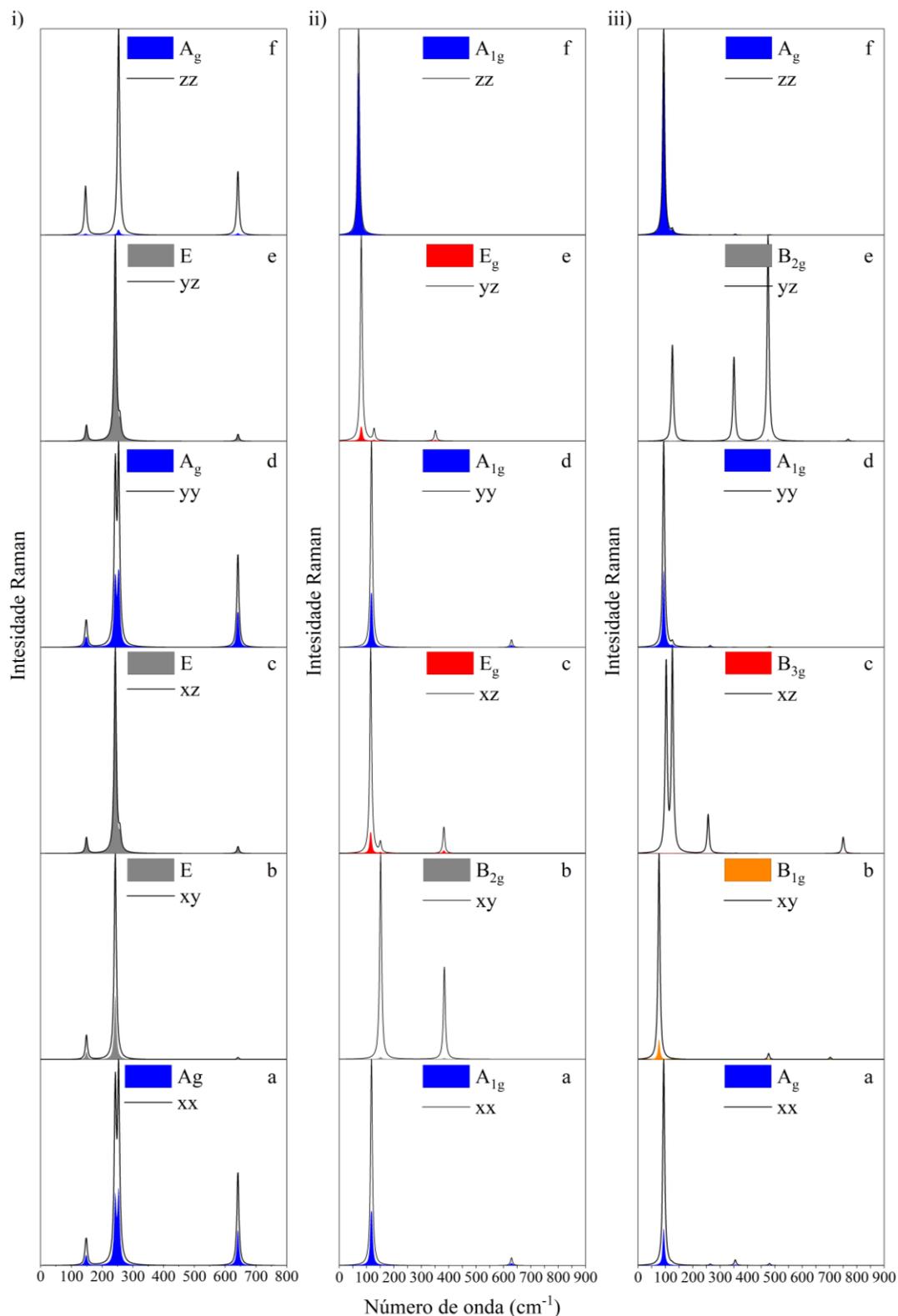


Figura 23 – Espectro Raman direcional calculado para o *single-crystal* do BSO ($\lambda = 1900\text{nm}/298.15\text{ K}$) a 0 GPa para as estruturas i) R_3m , ii) I_4/mcm e iii) ($Pbmm$).

O espectro Raman direcional do BSO com estrutura R_3m tem os componentes diagonais $-xx$, $-yy$ e $-zz$ devido ao fônon A_g (espectro azul) e os componentes não-diagonais $-xy$, $-xz$ e $-yz$ devido ao fônon E (espectro cinza), Fig. 23 (i). Para a banda mais intensa, os componentes não-diagonais $-xz$ e $-xy$ tem a maior contribuição conforme pode ser vista na Fig. 23 (i). Por outro lado, os componentes diagonais trazem uma tendência maior para alterar o perfil de intensidade da banda em função da pressão [151], como indicado pela comparação dos espectros em 0 e 8,98 GPa, Fig. S.70 (i) e (ii), respectivamente.

Os componentes direcionais do BSO com estrutura I_4/mcm são ilustrados na Fig. 23 (ii) e indicam que o fônon A_{1g} deve ser atribuído aos componentes $-xx$, $-yy$ e $-zz$, enquanto os componentes não-diagonais xy , xz e yz estão relacionados aos fônons B_{2g} e E_g , respectivamente. Para o fônon B_{2g} foi observada uma intensidade muito baixa, o que indica que esse componente é menos polarizável. Os resultados também indicam que a polarizabilidade dos componentes não-diagonais e diagonais aumenta. A maior influência da pressão é observada para o componente $-zz$, conforme indicado pela comparação dos espectros em 0 e 16,90 GPa, Fig. 71 (i) e (ii), respectivamente.

Os espectros simulados do monocristal do BSO com estrutura de $Pbmm$ são exibidos na Fig. 23 (iii). Os componentes diagonais $-xx$, $-yy$ e $-zz$ são atribuídos ao modo A_g , enquanto os não-diagonais $-xx$, $-yy$ e $-zz$ são conferidos aos fônons B_{1g} , B_{3g} e B_{2g} , respectivamente. Mesmo após a normalização, o último não apresenta intensidade apreciável no espectro. A região das bandas 1 e 2 Fig. 23 (iii) tem uma maior contribuição dos componentes diagonais, o que indica essa região sofre maior influência da pressão.

Em relação à contribuição, os componentes diagonais são os mais intensos e que determinam o perfil da banda, enquanto os componentes perpendiculares apresentam menor intensidade. Contudo, o componente $-xz$ é o mais intenso (72 (i) e (ii), respectivamente) da estrutura BSO $Pbmm$. Esses dados estão de acordo com os obtidos para a CaSnO_3 Perovskita [105] e indicam como cada direção responde em função da variação de pressão e qual apresentará maior resposta.

Os espectros de IR das diferentes estruturas são expostos na Fig. 24. Três bandas são observadas para todos os modelos propostos e para cada região é possível atribuir diferentes movimentos estruturais: a região 1 está relacionada ao deslocamento entre os átomos de Ba e octaedro de SnO_6 ; a região 2 é atribuída aos movimentos de flexão entre os octaedros de

SnO₆; e a região 3 é conferida a movimentos axiais de alongamento equatorial dentro do octaedro de SnO₆.

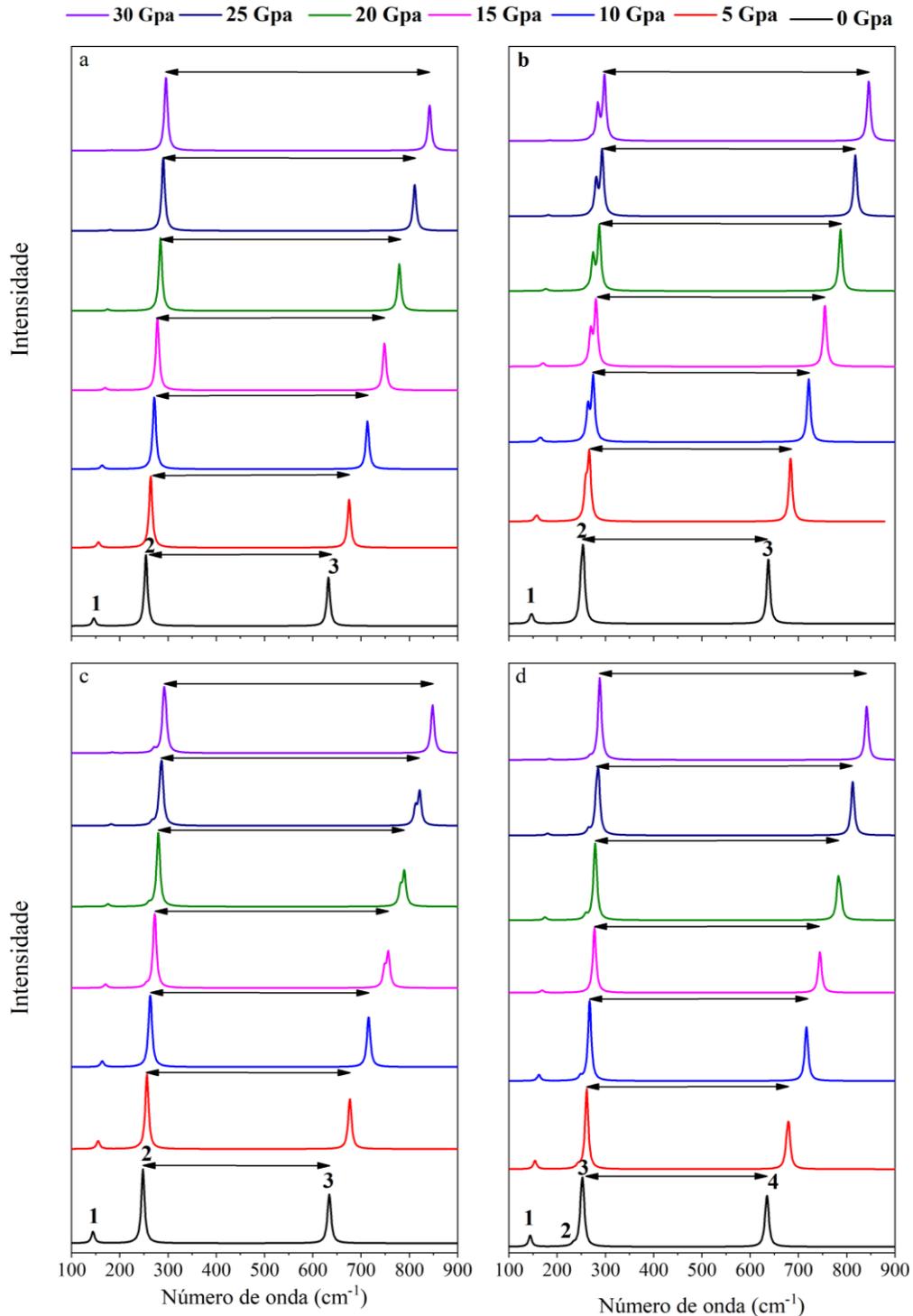


Figura 24 – Espectro infravermelho do BSO simulado em diferentes estruturas, calculados nas pressões de 0 a 30 GPa: a) ($Pm\bar{3}m$); b) (R_3m); c) (I_4/mcm); d) ($Pbmm$).

Comportamentos similares foram observados no perfil do espectro infravermelho das estruturas $Pm\bar{3}m$, R_3m , I_4/mcm e $Pbmm$, à medida que a pressão simulada foi aumentando (ver Fig. 24 a-d). A intensidade da banda 1 diminuiu com o aumento da pressão

e um desvio para as bandas 2 e 3 ocorreu em função da pressão com um deslocamento maior para a banda 3. O desvio das bandas pode indicar um encurtamento das ligações Sn-O e Ba-O e, conseqüentemente, a geração de estruturas mais compactas quando comparadas aos valores mostrados na estrutura BSO em 0 GPa. As bandas 1, 2 e 3 tendem a ficar mais largas e a diminuir quando são observados os valores de área apresentada para cada banda e largura a meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) para cada uma das pressões simuladas (consulte as tabelas S38 a 41 no apêndice). A principal diferença entre os espectros das diferentes estruturas do BSO está relacionada ao maior número de modos de vibração em cada região, dependendo da pressão simulada (Fig. 25-29). Este comportamento foi avaliado para todas as estruturas em diferentes pressões: $Pm\bar{3}m$ a 0Gpa, R_3m a 8,98 Gpa, I_4/mcm a 16,90 GPa e $Pbnm$ a 16,40 GPa. Segundo a Murnagham EOS, todos eles são estáveis.

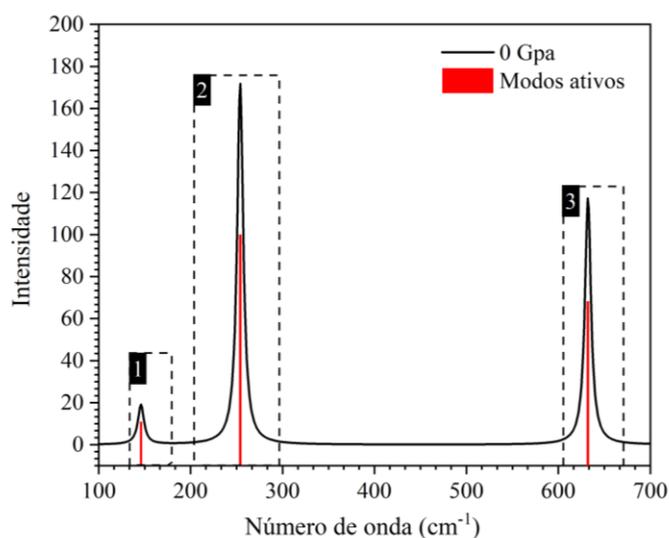


Figura 25 – Espectro de infravermelho do BSO ($Pm\bar{3}m$) simulado a 0 GPa.

As propriedades de simetria da estrutura $Pm\bar{3}m$ são descritas de acordo com a representação irredutível $\Gamma_{red} = 3F_{1\mu} \oplus F_{2\mu}$. Os três modos $F_{1\mu}$ são degenerados e ativos no espectro IR, enquanto o $F_{2\mu}$ é um modo inativo acústico no espectro IR, considerado como um modo óptico silencioso. A Fig. 25 mostra os modos de vibração dos espectros de infravermelho. A banda situada em $\sim 146 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo vibracional de movimento de translação (para cima e para baixo) dos átomos de Ba em relação ao octaedro de SnO_6 nos três eixos ($-x, -y$ e $-z$); a banda em torno de $\sim 255 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao movimento de flexão na ligação Sn-O-Sn ao longo do eixo $-y$ com variação angular ao longo do eixo z ; a banda localizada em aproximadamente $\sim 633 \text{ cm}^{-1}$ corresponde aos

modos vibracionais de estiramento e compressão da ligação Sn-O ao longo dos eixos ($-x - y e -z$).

As propriedades de simetria da estrutura R_3m podem ser descritas de acordo com a representação irreduzível $\Gamma_{red} = 4E \oplus 3A_1$, com quatro modos E degenerados e três modos A_1 não-degenerados no espectro IR, todos eles considerados como modos ativos. O espectro de IR simulado do BSO romboédrico a 8,98 GPa é exibido na Fig. 26.

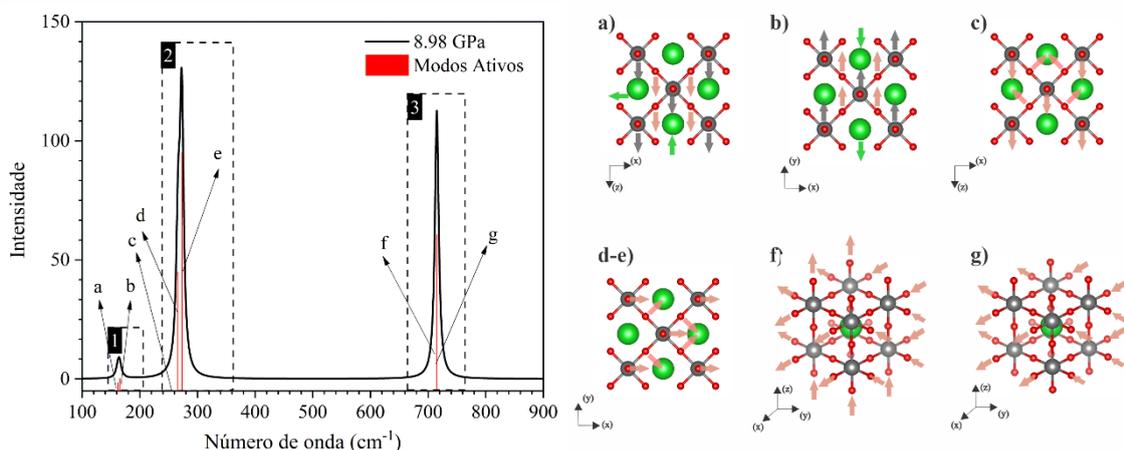


Figura 26– Espectro de infravermelho do BSO (R_3m) simulado a 8,98Gpa e a representação de todos os modos vibracionais ativos.

Os modos vibracionais correspondentes à região 1, posicionados a aproximadamente 160 cm^{-1} (Fig. 26 - modos a e b), estão relacionados à vibração do octaedro SnO_6 no eixo $-z$, associada ao deslocamento dos átomos de Ba ao longo do eixo $-x$ para o modo a, enquanto que o modo b pode ser atribuído à vibração entre o octaedro SnO_6 e átomo de Ba em direções opostas, atribuído aos modos vibracionais A_1 e E, respectivamente. Para a banda de 272 cm^{-1} , que corresponde à região 2, é possível observar três modos de vibração com diferentes valores de comprimento de onda (Fig. 26), sendo atribuídos a eles os movimentos de flexão da ligação O-Sn-O axial e no plano $-xz$, em que o modo c descreve movimentos assimétricos e os modos d e e, por sua vez, descrevem movimentos simétricos nos planos $-xz$ e $-yz$, correspondendo aos modos E, A_1 e E, respectivamente. A Região 3, observada em 715 cm^{-1} , foram atribuídos os modos A_1 (modo f) e E (modo g) que compõem os movimentos de vibração relacionados ao alongamento das ligações Sn-O no eixo $-z$ e no plano $-xy$, respectivamente

A representação irreduzível para a estrutura I_4/mcm é $\Gamma_{red} = 3A_{2u} \oplus 5E_u$, com cinco modos E_u degenerados e três modos A_{2u} não-degenerados, todos ativos no espectro IV (Fig. 27). Os modos vibracionais correspondentes à região 1, a aproximadamente 150 cm^{-1} , são atribuídos aos movimentos do octaedro SnO_6 ao longo do eixo $-z$ (modo a

– A_{2u}) e ao longo dos eixos $-x$ e $-y$ (modo $b - E_u$) associado ao deslocamento dos átomos de Ba na direção oposta. Para a banda em $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$, região 2, é possível indicar a presença de quatro modos vibracionais, responsáveis pela deformação do octaedro SnO_6 por meio de deformações angulares das ligações O-Sn-O do octaedro SnO_6 (Fig. 27 - modos c , d e modo e são atribuídos aos modos E_u , A_{2u} e E_u). O modo f (região 2) pode estar relacionado à deformação do octaedro SnO_6 ou ao efeito de inclinação entre os octaedros por meio de deformações angulares da ligação Sn-O-Sn do octaedro SnO_6 atribuído ao modo E_u . Finalmente, a banda composta em $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$ é composta pelos modos g e h , que são atribuídos ao alongamento da ligação Sn-O ao longo dos eixos $-y$ e $-z$ e no plano $-xy$, respectivamente, atribuídos A_{2u} e E_u .

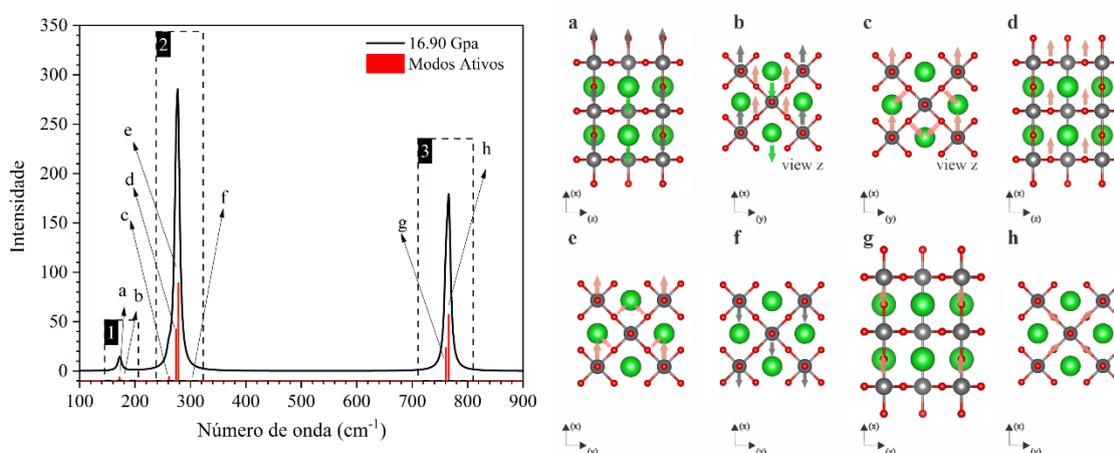


Figura 27 – Espectro de infravermelho do BSO (I_4/mcm) simulado a 16,90 GPa e a representação de todos os modos vibracionais ativos.

A representação irreduzível dos modos descritos para a estrutura $Pbnm$ é $\Gamma_{red} = 9B_{1u} \oplus 9B_{2u} \oplus 7B_{3u}$. A estrutura possui nove modos B_{1u} degenerados, dos quais cinco são ativos IV e quatro são modos acústicos (silencioso); nove modos não-degenerados B_{2u} , cinco são ativos IV e quatro são modos acústicos; dos sete modos B_{3u} não-degenerados, apenas um modo é inativo no espectro IV.

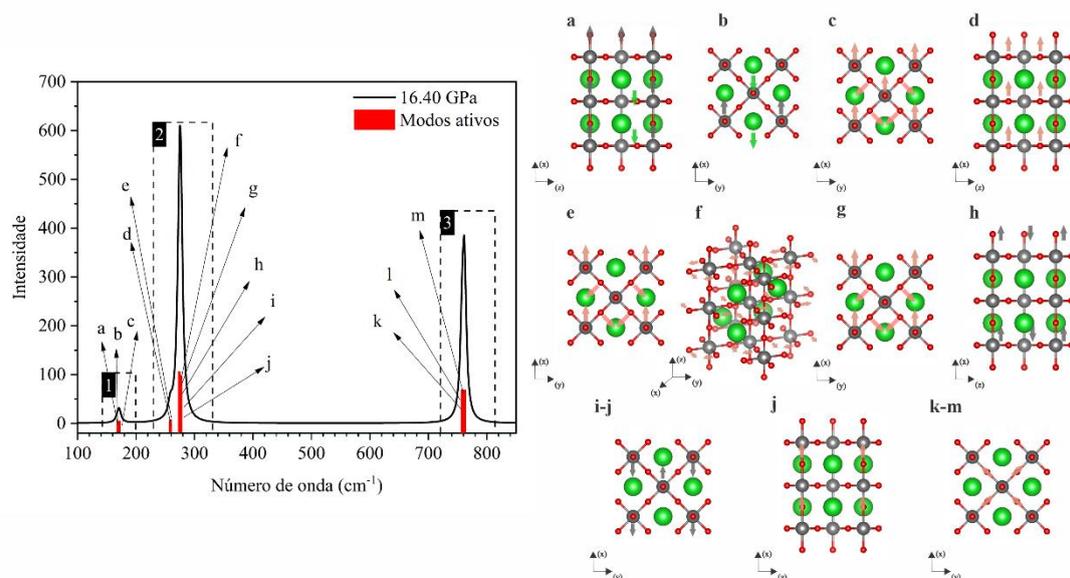


Figura 28 – Espectro de infravermelho do BSO ($Pbnm$) simulado a 16,40 GPa e a representação de todos os modos vibracionais ativos.

O espectro de IV do BSO em 16,40 GPa é exibido na Fig. 28. A *região 1* do espectro, em aproximadamente 170 cm^{-1} , exibe os modos a (B_{3u}), b e c (B_{2u} e B_{1u}) que são atribuídos ao movimento dos tradutores vibracionais do octaedro SnO_6 (ao longo do eixo $-x$ e do plano $-xy$ e ao deslocamento dos átomos de Ba na direção oposta. Na banda a $\sim 276\text{ cm}^{-1}$, que corresponde à região 2 do espectro, é possível observar a presença de sete modos vibracionais com diferentes valores de comprimento de onda e as seguintes atribuições: os modos d e e - movimentos de deflexão angular da ligação $\text{O} - \text{Sn} - \text{O}$ nos planos $-xy$ (B_{2u}) e $-xz$ (B_{1u}) na base do octaedro (movimento assimétrico); modos f, g, h, i e j na Fig. 28 - movimentos de deflexão angular da ligação $\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn}$ na direção dos planos $-xy$ (B_{1u}) e $-xz$ (B_{2u}) pertencentes à base do octaedro (movimento assimétrico) e movimentos de torção da ligação Sn-O-Sn no octaedro SnO_6 no plano $-xy$ (B_{2u}) e no plano $-xz$ (B_{1u}) (movimento simétrico); movimentos de torção axial da ligação O-Sn-O no octaedro SnO_6 no eixo $-z$ (B_{3u}); modos *k*, *l* e *m* Fig 28 - movimento de alongamento da ligação $\text{O} - \text{Sn} - \text{O}$ na direção do eixo $-z$ (B_{3u}); e movimento de alongamento da ligação $\text{O} - \text{Sn}$ perpendicular e simétrica (B_{2u}); e assimétrica (B_{1u}) no plano $-xy$.

Sabe-se que a estrutura tende a se tornar mais compacta quando são aplicadas pressões mais altas. Esse processo de compressão das estruturas BSO ($Pm\bar{3}m$, R_3m , I_4/mcm and $Pbnm$) é evidente, considerando a ordem e o comprimento da ligação Ba-O e Sn-O e o comprimento da ligação e o volume do poliedro, conforme indicado pelos dados apresentados na Tabela 7 e Tabelas S.29 a 32, simulados a diferentes pressões.

5.2.4. – Propriedades Eletrônicas dos sistemas BSO submetidos as pressões de 0 a 30 GPa.

A estrutura da banda e o PDOS atômico para o BSO cúbico a pressão zero são expostos na Fig. 29. Observa-se um *band gap* indireto com energia a igual a 3,13 eV. Estes dados serviram para comparar com os demais calculados em função da pressão.

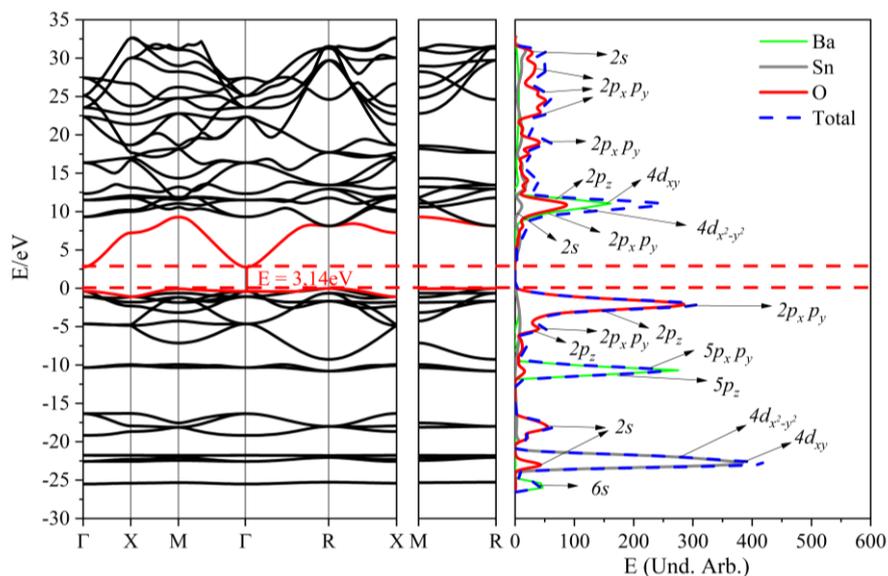


Figura 29 – Estrutura de Bandas e PDOS do BSO cúbico simulado à 0 GPa.

A estrutura de banda e o PDOS atômico projetado para BSO com estrutura tetragonal (I_4/mcm) a 16,90 GPa, estrutura romboédrica a 8,98GPa e estrutura ortorrômbica a 16,40 GPa são os sistemas que exibem pontos de transição de fase e são ilustrados nas Fig. 30 (a), (b) e (c), respectivamente. A estrutura tetragonal de BSO (I_4/mcm) apresenta um valor de *band gap* direto no ponto Γ de 3,95 eV. Para a estrutura romboédrica do BSO o *band gap* indireto é de 3,48 eV. Finalmente, o BSO ortorrômbico em 16,40 GPa apresenta um valor de *band gap* direto de 3,98 eV no ponto Γ .

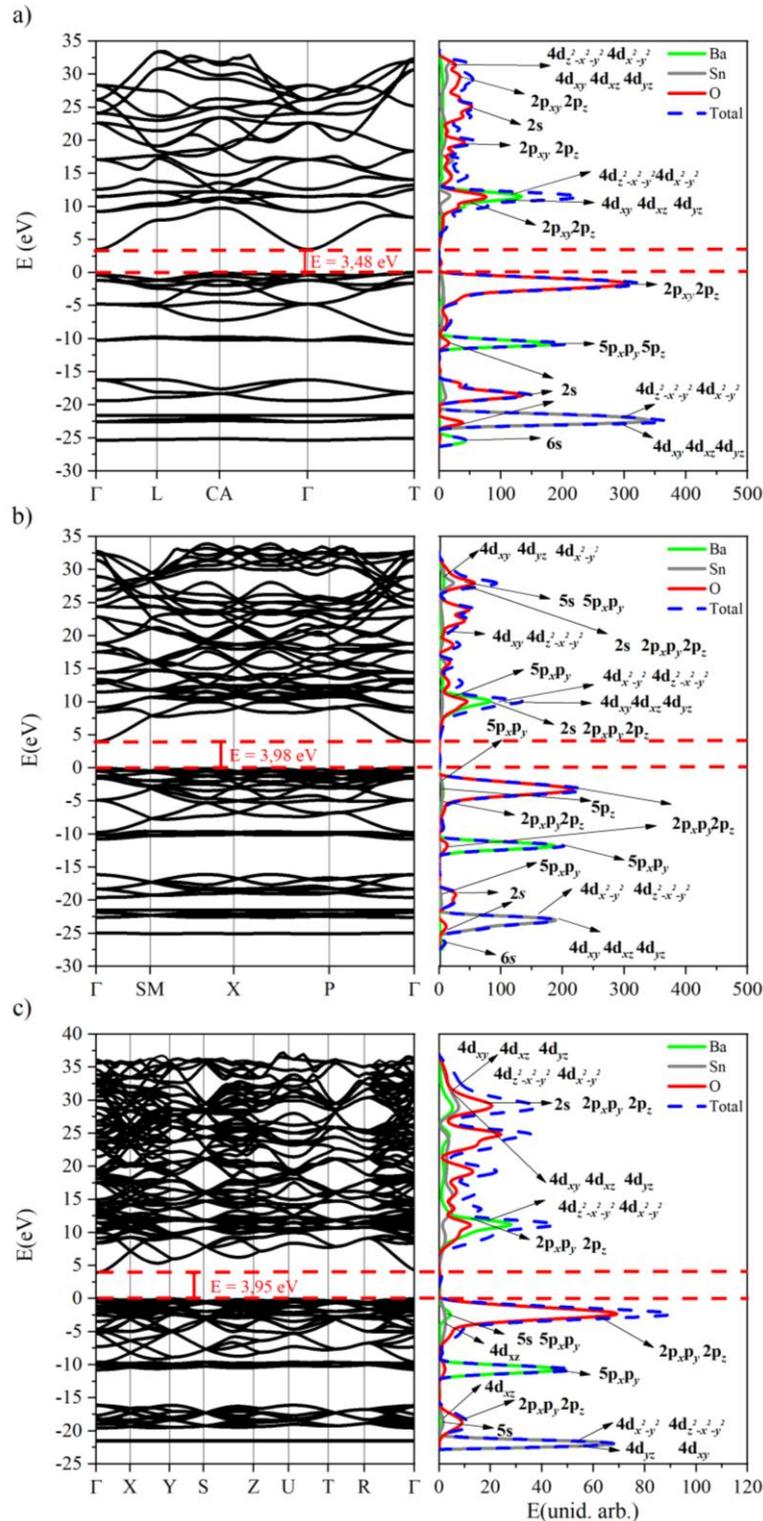


Figura 30 – Estrutura de Bandas e DOS projetado dos átomos para a) BSO (R_3m) à 8,98 GPa, b) BSO (I_4/mcm) à 16,90 GPa e c) BSO ($Pbnm$) à 16,40 GPa.

As energias de *band gap* na pressão zero para as estruturas I_4/mcm , R_3m e $Pbnm$ são 2,76 eV, conforme mostrado nas Fig. S.73 a-c, respectivamente, no apêndice. A energia do *band gap* aumenta em função da pressão, devido a um maior grau de compressão dos sistemas, nessa condição os orbitais atômicos estão cada mais próximos [152].

Esse comportamento está de acordo com os dados do PDOS, apresentados nas Fig. 30. (a), (b) e (c). Os orbitais atômicos correspondentes às bandas selecionadas (em vermelho) indicam que o VB é formado predominantemente por orbitais 2p dos átomos de O, 4d do átomo de Ba e uma pequena contribuição de orbitais 5p de Sn. À medida que a pressão aumenta, as estruturas de banda dos sistemas respondem à variação de volume e as bandas ficam mais próximas do VB, bem como dos orbitais atômicos correspondentes dos átomos de Ba e O observados no PDOS. Os sistemas simulados sob pressões diferentes de zero apresentaram valores mais altos e variaram de 44,20, 26,08 e 43,11%, para as estruturas de BSO I_4/mcm , R_3m e $Pbnm$, respectivamente.

5.3. – Conclusões

De acordo com os dados da variação da energia em função do volume obtidos para os sistemas, as transições de fase entre os sistemas $Pm\bar{3}m$ para R_3m , $Pbnm$ e I_4/mcm ocorrem em 8,98 GPa, 16,40 GPa e 16,90 GPa, respectivamente. Um deslocamento dos modos vibracionais, bem como uma maior distância entre as bandas, foi observado nos espectros de IV sob pressão (Fig. 24 (a) a (d)), o que é consistente com as transições de fase previstas pela simulação. Além disso, é possível indicar que a compressão das células BSO simuladas influencia os valores de *band gap* dos modelos propostos, à medida que os orbitais atômicos dos átomos Ba e O se aproximam do topo da banda de valência (BV) em comparação com os sistemas simulados em 0 GPa. Acreditamos que todos os resultados obtidos neste capítulo podem auxiliar de forma comparativa na obtenção de resultados futuros em trabalhos experimentais, podendo assim comprovar nossas previsões.

Capítulo 6

***ESTUDO DAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS
DAS SUPERFÍCIES (0 0 1), (0 1 1) E
(1 1 1) DO BSO.***



Capítulo 6. - ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DAS SUPERFÍCIES (0 0 1), (0 1 1) E (1 1 1) DO BSO.

Neste capítulo são definidos os modelos das superfícies (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1) do BaSnO₃ com terminações simétricas e não estequiométricas e assimétricas e estequiométricas com o objetivo de caracterizar o nível de relaxamento superficial, as energias superficiais e as suas respectivas estruturas eletrônicas. Com relação à superfície (0 0 1) foi possível propor duas estruturas caracterizadas, respectivamente, pelas terminações Ba-O, Sn-O e Ba-O/Sn-O. Por outro lado, para as superfícies (0 1 1) e (1 1 1) a proposição de modelos passa por um processo de construção seja pela remoção ou adição de átomos de Ba, Sn e O. Tal estratégia permite propor, em alguns casos, que os modelos se reestruturam em ambientes químicos adequados e estequiométricos. Esta estratégia permite superar dificuldades impostas muitas vezes pela polaridade característica da estrutura, como é o caso das superfícies (0 1 1) e (1 1 1). Para a superfície (0 1 1) foi possível propor modelos com terminações BaO, Sn e O, onde os resultados indicam que estas superfícies são as mais estáveis. No caso da superfície (1 1 1) as terminações Sn e BaO₃ são as mais estáveis. A reestruturação, ou seja, recombinação superficial na superfície (0 0 1) é a menor entre as superfícies. O que implica em baixos valores de energia superficial para superfícies (0 0 1) não estequiométrica e para as superfícies (0 0 1) e (0 1 1) estequiométricas, indicando que são as mais estáveis.

6.1. – Superfícies da Perovskita de BSO.

6.1.1. – Introdução

Os filmes finos de Perovskita com estruturas ABO₃ são amplamente empregados nos mais diversos setores tecnológicos, incluindo a catálise, a microeletrônica e substratos para supercondutores [153]. Além disso, as propriedades físicas e químicas relacionadas às superfícies dos materiais são completamente diferentes quando comparadas ao *bulk* [30, 154]. É crescente o número de trabalhos teóricos voltados a investigação de superfícies por meio da DFT [155–158], incluindo estudos relativos ao relaxamento ou reorganização atômica do plano (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1) e que também analisam as energias de superfície e as propriedades eletrônicas.

Eglitis *et al.* estudaram a superfície (0 0 1) do BaZrO₃ [155] e CaZrO₃ [159] por meio de cálculos DFT e observou que a primeira e terceira camadas formadas respectivamente, pelos átomos de BaO e CaO se movem para o interior da estrutura, e os átomos de ZrO₂ relaxam para fora da estrutura da superfície, durante o processo de otimização das posições atômicas. Além disso, observou-se que os átomos de Ba e Ca são que mais relaxam, quando comparados com o átomo de Zr.

Zhang *et al.* [160] apontaram em seus estudos que o relaxamento dos átomos metálicos das terminações SrO e TiO₂ da superfície (0 0 1) do SrTiO₃ é mais significativa

que dos átomos de oxigênio, o que reflete diretamente em um deslocamento para fora do plano do átomo de Sr. O maior relaxamento fica a cargo dos átomos de superfície enquanto que os átomos mais internos apresentam valores de relaxamento que foram negligenciados.

Iles *et al.* [154] apresentaram um estudo relativo a processo de reconstrução de superfícies no plano (0 0 1) de estruturas ABO_3 ($A = Sr$ e Ba $B = Ti$ e Zr). Foi possível observar a existência de uma maior contração entre os planos no sistema $SrZrO_3$ (001) e as terminações AO apresentaram a maior taxa de reorganização (*rumbling*), enquanto que, entre todas as terminações ideais, a BO_2 do sistema $BaTiO_3$ mostrou as relaxações mais visíveis. Também está bem estabelecido que o ânion relaxa para fora e o cátion para dentro em relação à posição da camada média. Estes elementos podem ajudar no entendimento do comportamento da diferença de polarização iônica., uma vez que estudos experimentais destacam a versatilidade do BSO quando depositado em substratos orientados, formando assim filmes finos de óxido metálico orientados que permitem uma melhora considerável nas propriedades estruturais e eletrônicas [161–163].

O número de estudos voltados para a superfície (0 0 1) de materiais do tipo ABO_3 é elevado quando comparado com os planos (0 1 1) e (1 1 1) como, por exemplo, $BaZrO_3$ e $ATiO_3$ ($A = Ba, Ca, Pb$ e Sr). Estas superfícies são menos investigadas devido às complexas estruturas polares que apresentam. Contudo, as publicações que se voltam ao estudo da superfície de $BaSnO_3$ (0 0 1) são escassas e oferecem poucas informações quanto a sua estrutura [30], sem mencionar os outros planos que compõem a estrutura do material e que não foram estudados. Outro aspecto que não é levado em consideração consiste no fato de que as superfícies podem ser construídas seguindo ou não a estequiometria do *bulk*, o que pode conferir à superfície o caráter assimétrico ou simétrico.

Sambrano *et al.* [164] analisaram as propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies do $SrZrO_3$ com terminações assimétricas e simétricas aplicando teoria DFT e o funcional B3LYP. Os resultados obtidos indicam que a reestruturação nas superfícies com terminação SrO é maior que na ZrO_2 e que a superfície com terminação ZrO_2 é a mais estável.

De modo geral, espera-se que as Perovskitas com estrutura ABO_3 apresentem na sua superfície (0 0 1) um comportamento bastante semelhante ao do *bulk*, pois ao avaliar o nível de relaxamento dos átomos que compõem as três primeiras camadas, observa-se

que os metais que formam as terminações da superfície AO e BO₂ relaxam mais que os átomos de oxigênio. E em termos de energia de superfície é esperado que o plano (0 0 1) apresente o menor valor quando comparado com os planos (0 1 1) e (1 1 1), ou seja, a superfície (0 0 1) é mais estável que as demais citadas [29]. Tal fato justifica que a superfície mais estudada é a (0 0 1).

Investigações teóricas sobre a natureza da superfície BaSnO₃ (0 0 1), apresentadas por Slassi *et al.* [30], podem servir como parâmetro comparativo, uma vez que as estruturas simétricas e não estequiométricas terminadas em BaO e SnO₂ foram estudadas. As propriedades da superfície do BSO foram calculadas via DFT e o conjunto de funções de base foi descrito pelo método de ondas planas, implementado no código computacional Quantum ESPRESSO e a energia de correlação-troca foi tratada pelo funcional LDA.

Há poucos estudos relacionados as superfícies (0 1 1) e (1 1 1) a nível DFT, onde se buscam dados relacionados a estrutura atômica e eletrônica. Tal dificuldade pode estar relacionada à complexidade de modelar superfícies que são eletronicamente carregadas, ou seja, quando se corta o cristal nestes planos, tais apresentarão momento de dipolo infinito perpendicular a superfície, o que as tornam instáveis [153]. Permitir com que a superfície se reconstrua, ou seja, retirar parte dessa instabilidade por meio da criação de novas ligações, torna-se uma saída a ser considerada [47]. Além disso, o problema de polaridade da superfície pode ser resolvido por meio da remoção de átomos que compõem a superfície estudada [153]. Deste modo, é possível obter cortes das estruturas com estequiometria adequada e energeticamente mais favoráveis que as estruturas precursoras, compensando o momento de dipolo macroscópico perpendicular com superfícies assimétricas [165]. Mesmo apresentando certo grau de dificuldade quanto à modelização das mesmas, as superfícies (0 1 1) e (1 1 1) com caráter polar apresentam propriedades físico-químicas interessantes, pois permitem o desenvolvimento de filmes finos, de dispositivos eletrônicos de interface e catalisadores [166].

Wang *et al.* [167] estudaram a superfície polar (1 1 0) do SrTiO₃ por meio de microscopia de escaneamento por tunelamento e espectroscopia de Raio-X fotoeletrônica, nas seguintes condições: pressão de 10⁻¹ mbar e tubo de radiação K α de Mg com passo de 20 eV. Foram obtidas estruturas reconstruídas monofásicas nas condições (5x1), (4x1), (2x8) e (6x8), onde o processo evolutivo entre as fases pode ser ajustado reversivelmente por meio da quantidade de Sr/Ti por *sputtering* de Ar⁺ seguido de calcinação em ultra vácuo. Em outro estudo realizado por Wang e colaboradores [168], além de se utilizar das

técnicas experimentais citadas, realizaram de cálculos DFT para propor modelos estruturais de *clusters* com vacâncias. Os cálculos foram feitos com o código VASP (*Vienna Ab Initio Simulations Package*) e o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Quatro terminações diferentes podem ser obtidas a partir da superfície (1 1 1) do BSO: duas estequiométricas, com terminações SrO₃ e Ti, e duas não estequiométricas, com terminações SrO₂ e TiO. Após uma breve descrição computacional foi calculado a energia de superfície e analisado o grau de relaxamento da superfície, as distorções nos poliedros e as propriedades eletrônicas das terminações estequiométricas e não-estequiométricas [169].

Enterkin *et al.* [170] lançaram mão de cálculos DFT para interpretar os dados experimentais de difração por transmissão de elétrons e por imagens de microscopia de tunelamento a estrutura 3x1 da superfície (0 1 1) do SrTiO₃ indicando que consistiria seis anéis ou oito tetraedros de TiO₄ que compartilham vértices.

Wang *et al.* [171] propuseram o estudo sistemático da superfície (0 1 1) do BaTiO₃ e avaliaram a estabilidade termodinâmica de cinco diferentes terminações compostas por BaTiO, TiO, Ba, O₂ e O. Tal estudo foi realizado usando o programa VASP com cálculos DFT e funcional GGA. Concluíram, por meio de potenciais químicos, que a terminação composta por O₂ é instável e que as demais terminações podem ser estáveis. Dessa forma, caso exista uma superfície rica em átomos de Ba, ambas as superfícies podem coexistir em materiais policristalinos.

Bottin *et al.* [172] investigaram as propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies (0 1 1) polares estequiométricas e não-estequiométricas do SrTiO₃ com terminações SrTiO, O₂ e TiO, Sr, O. Foram avaliadas as energias de superfície e clivagem das cinco terminações, admitindo que condições químicas possam garantir uma atmosfera rica em átomos de oxigênio e estrôncio e foi possível propor, a partir dos dados obtidos, que nestas condições alguns *slabs* do plano (0 1 1) podem ser tão estáveis quanto as terminações TiO₂ e SrO. Em especial, a terminação TiO é a mais estável em condições onde há falta de átomos de Sr e a terminação -Sr em condições de disponibilidade de átomos de Sr e O.

Eglitis *et al.* [29, 173, 174] realizaram um amplo estudo da superfície de outros materiais com estrutura Perovskita, a citar BaTiO₃, SrTiO₃ e PbTiO₃, no plano (0 0 1) e (0 1 1). Neste trabalho propõe-se o estudo da superfície (0 0 1) e (0 1 1) de um material semelhante, o BaZrO₃, avaliando o índice de relaxamento e de reorganização (*rumpling*)

das terminações BaO, ZrO₂ e -Ba, -ZrO e -O, respectivamente. O estudo foi baseado em cálculos DFT e nos respectivos funcionais de troca, utilizando-se do método Becke combinado com funcionais de correlação não-locais de Perdew e Wang.

Em outro estudo, Eglitis e Vanderbilt [175], por meio da descrição híbrida de troca e correlação, apresentaram resultados de cálculos quanto ao relaxamento e energias superficiais, além de avaliar como se comportam as ligações das terminações estudadas nas superfícies (0 0 1) e (0 1 1) da perovskita de CaTiO₃. Para a superfície (0 0 1) foram consideradas as terminações apolares CaO e TiO₂, e para a superfície (0 1 1) as terminações Ca-, TiO- e O- polares, todas não-estequiométricas. Observou-se que na superfície (0 0 1) com terminação CaO todos os átomos da camada superior relaxam para o interior da superfície, e a para a terminação TiO₂ as maiores relaxações são atribuídas aos átomos da segunda camada. Ao comparar o *rumpling* superficial, ressaltou-se que a referente à terminação CaO é muito maior que a terminação TiO₂. No entanto, em termos de energia de superfície apresentam valores próximos 0,94 e 1,13 eV/célula, respectivamente. Ao estudar o plano (0 1 1) e as diferentes terminações, atribuiu-se as energias superficiais de 1,86, 1,91 e 3,13 eV/célula para as terminações O-, Ca- e TiO-, respectivamente.

Eglitis *et al.* [173], por meio de cálculos DFT com o programa CRYSTAL, empregando o funcional de correlação não-local de Perdew e Wang (B3PW) e conjunto de funções de base do tipo Gaussianas, apresentaram resultados relativos ao índice de relaxamento e *rumpling* da superfície (0 0 1) do BaTiO₃ com terminações BaO e TiO₂ e superfície (0 1 1) e as respectivas terminações Ba-, TiO-, O-. Neste caso, indicou-se que existe a possibilidade de coexistirem as superfícies (0 0 1) e (0 1 1) na Perovskita de BaTiO₃ com terminação O.

Outros estudos remetem a investigações experimentais quanto as superfícies (1 1 1) de perovskitas de SrTiO₃ [176], [177] nos quais propôs que poderiam apresentar dois tipos de terminações, compostas basicamente por SrO₃ e Ti.

Eglitis [178] propôs, em outro trabalho expandir a discussão em torno das superfícies da perovskita de BaZrO₃ e apresentou resultados relativos a cálculos de relaxamento de superfície e energia para a superfície polar (1 1 1) usando o funcional híbrido B3LYP. Foram analisados nesse estudo as terminações não-estequiométricas Zr- e BaO₃, indicando que são terminações menos estáveis que as previstas para o plano (0 0 1) - BaO e ZrO₂, de acordo com os dados de energia de superfície obtidos.

Liu *et al.* [158], por meio do método de pseudopotencial *ultrasolf* de onda plana, baseado em LDA, construiu as superfícies (1 1 1) da Perovskita CaTiO_3 com terminações estequiométricas e não-estequiométricas e determinou as energias de corte da superfície, energia potencial e as caracterizou eletronicamente. Indicaram que as superfícies estequiométricas são mais instáveis que as não estequiométricas e que a estratégia de alterar a estequiometria das superfícies para compensar problemas relativos à polarização das mesmas foi eficaz. Ao simular ambientes com disponibilidade de átomos de O e Ca, apenas as terminações TiO_2 e CaO podem ser obtidas.

Yiu *et al.* [169] estudaram as propriedades estruturais e eletrônicas da superfície apolar (0 0 1) e as polares (0 1 1) e (1 1 1) do SrTiO_3 . Os cálculos foram realizados usando a DFT com o funcional de correlação-troca e aproximações de gradiente generalizado Perdew-Burke-Ernzerhof implementados no programa VASP. Observou-se superfície (0 0 1) foi a que apresentou a menor energia daquelas analisadas. A energia de superfície da terminação Ti é menor que em relação a terminação SrO_3 (1 1 1) e um pouco maior que a terminação O_2 (0 1 1). As terminações estequiométricas de SrTiO_3 nas superfícies (0 1 1) e (1 1 1) têm energias maiores que as não-estequiométricas. As terminações TiO e SrO_2 da superfície (1 1 1) de SrTiO_3 apresentaram energias de superfície relativamente menores, quando comparadas com as terminações TiO e Sr da superfície (0 1 1).

Das superfícies (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1), destaca-se a primeira em número de estudos voltados a sua caracterização, possivelmente devido a sua estabilidade e menor complexidade em modelá-la. As demais, por sua vez, são superfícies carregadas e isso implica em cuidados extras para modelá-las. Por isso, o objetivo do presente capítulo é apresentar um detalhado estudo das estruturas estequiométrica e não-estequiométrica que compõem as superfícies (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1) do BSO via metodologia DFT. A partir desta construção investigar as propriedades estruturais e eletrônicas das superfícies que compõem o *bulk* do BSO. Os resultados serão discutidos em termos da densidade de estados, estruturas de bandas e distribuição de cargas. Tal abordagem pode viabilizar a descrição do papel das superfícies e o tipo de morfologia que o BSO pode apresentar [157].

6.2. – Método computacional

Os cálculos das superfícies (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1) do BaSnO_3 (BSO) foram desenvolvidos com DFT, implementado no código computacional CRYSTAL14 [49].

Nestas condições foi proposto o estudo destas estruturas estequiométrica e não-estequiométrica. Foram mantidos os conjuntos de base com os coeficientes otimizados obtidos em trabalho prévio, conforme descrito no Capítulo 4. O funcional escolhido foi o PBESOL0 por apresentar resultados estruturais e eletrônicos bastante satisfatórios ao simular o *bulk*.

As propriedades eletrônicas foram analisadas por meio de diagramas de Densidade de Estados (DOS) e projetada (PDOS), mapas de densidade eletrônica e potencial eletrostático, cargas atômicas e análise topológica obtida pela teoria de átomos em moléculas (AIM). Para construir os diagramas das estruturas de banda, os DOS e os mapas de cargas se utilizou o programa XcrysDen [179].

6.3. – Resultados e discussão

6.3.1. – Estudo dos Modelos de superfície (0 0 1) do BSO

Uma vez que a estrutura de *bulk* foi otimizada, três possibilidades de *slabs* podem ser construídas, sendo duas delas simétricas e a outra assimétrica, onde se alternam camadas de BaO e SnO₂. As estruturas simétricas apresentaram terminações correspondentes a (a) BaO e (b) SnO₂, conforme mostrado na Fig. 31.

Por outro lado, conforme se observa na Fig. 31 (c), o *slab* assimétrico inicia a camada com uma terminação (BaO) e se finda com outra (SnO₂). Em todos os casos, os *slabs* são periódicos na direção do plano *xOy*, mas são finitos na direção do eixo *-z*. Os modelos propostos podem variar de tamanho e gerar estruturas com um grande número de camadas. É muito importante propor modelos que sejam representativos das estruturas. No entanto, estruturas com uma grande quantidade de átomos, quase sempre, se constitui em um empecilho para a construção do modelo computacional. Por isso, é preciso testar a consistência dos modelos propostos, observando como a energia superficial dos modelos variam em função do número de camadas.

No modelo proposto na Fig. 31(a) e (b) as superfícies (0 0 1) do BSO são simétricas e constituídas por quinze camadas, onde se alternam camadas de BaO e SnO₂, e apresentam, respectivamente, as seguintes estequiometrias: Ba₈Sn₇O₂₂ e Ba₇Sn₈O₂₃. Por outro lado, o *slab* assimétrico (ver Fig. 31(c)) apresenta dezesseis camadas, iniciado pela terminação BaO e finalizado com a terminação SnO₂, apresentando estequiometria igual a Ba₈Sn₈O₂₄.

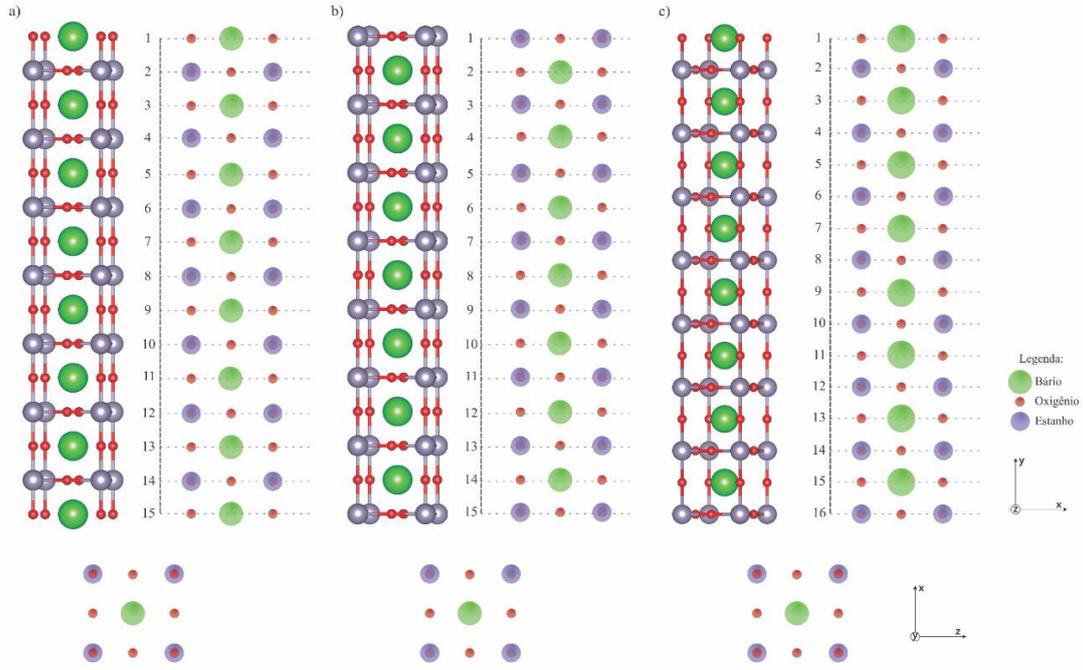


Figura 31 – Modelos propostos para os slabs no plano (0 0 1) do BaSnO₃: simétrica e não estequiométrica com terminações BaO (a) e SnO₂ (b); assimétrica e estequiométrica (c).

Devido a sua extensão ao longo do eixo z , é preciso selecionar o número de camadas em cada superfície a fim de que o modelo proposto seja representativo. Nesse sentido, a partir da Eq. 45 se propõe calcular a energia de clivagem (E_S^U), conforme sugerido pelo trabalho de Helfets *et al.* [180, 181], e também estimar a energia de relaxamento, $E_{rel}(i)$, dada pela Eq. 46, e que permite determinar a energia para cada uma das terminações possíveis. Nas Eqs. 46 e 47, $E_{slab}(i)$ é a energia do *slab* após o relaxamento, e E_S é a energia de superfície, dada pela Eq. 48, que computa a soma das energias de clivagem e relaxamento, onde as letras (u) e (i) designam as terminações que não relaxaram (U - *unrelaxed*) e as terminações envolvidas no modelo proposto BaO e SnO₂, respectivamente [164]. Tal abordagem é utilizada para as superfícies não-estequiométricas e simétricas.

$$E_S^U(i) = \frac{1}{4S} [E_{slab}^U(i) + E_{slab}^U(i) - nE_{bulk}] \quad \text{Equação 48}$$

$$E_{rel}(i) = \frac{1}{2} [E_{slab}(i) - E_{slab}^U(i)] \quad \text{Equação 49}$$

$$E_S(i) = E_S^U(i) + E_{rel}(i) \quad \text{Equação 50}$$

Para avaliar a energia de clivagem da superfície estequiométrica utilizou-se a Eq. 48, onde S é a área da superfície, $E_{slab}(i)$ é a energia total do *slab*, i identifica a

terminação estudada, n corresponde ao número de unidades do *bulk* dentro da superfície e E_{bulk} é a energia total por unidade do *bulk* [182].

$$E_S = \frac{1}{2S} (E_{slab}(i) - n \cdot E_{bulk}) \quad \text{Equação 51}$$

A Tabela 8 apresenta os resultados para os cálculos das energias de clivagem, relaxamento da superfície para as superfícies não-estequiométricas com 3, 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas e a superfície estequiométrica com 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16 camadas. Os resultados indicam que a energia de clivagem é praticamente constante por toda a sua extensão a partir da superfície com cinco camadas. Os valores apresentados de energia de superfície sugerem que a terminação SnO₂ é mais estável que a terminação BaO (Fig. 32).

Tabela 8 – Resultados das energias de clivagem E_S^U (J.m⁻²), energias de relaxamento $E_{rel}(i)$ (J.m⁻²) e energia de superfície $E_S(i)$, onde (i) denota o slab -BaO e -SnO₂ da superfície não-estequiométrica.

n	3	4	5	6	7	8	9
Estrutura não estequiométrica							
Nº de camadas	3	5	7	9	11	13	15
E_S^U	0,400825	0,99362	0,399362	0,399362	0,399362	0,399362	0,399241
$E_{rel}(BaO)$	0,337819	0,426539	0,442016	0,442869	0,442626	0,442382	0,442382
$E_{rel}(SnO_2)$	0,036195	0,075802	0,08153	0,082261	0,082139	0,082139	0,082139
$E_S(BaO)$	0,73868	0,82964	0,84144	0,84226	0,84203	0,84179	0,84177
$E_S(SnO_2)$	0,43698	0,47533	0,48100	0,48155	0,48156	0,48154	0,48150
Estrutura estequiométrica							
Nº de camadas	4	6	8	10	12	14	16
$E_S(BaO - SnO_2)$	1,36476	1,37001	1,37037	1,37063	1,37064	1,37052	1,37035

É preciso ter cuidado ao avaliar o modelo proposto dos *slabs* não-estequiométricos, uma vez que a comparação em termos de estabilidade entre as duas terminações está baseada em modelos com números diferentes de átomos. Por meio da Fig. 32, também é possível sugerir que o modelo aceitável para descrever a estrutura da superfície pode estar compreendido entre o intervalo de 12 a aproximadamente 30 Å, tendo em vista a ordem de convergência da energia superficial nos dois *slabs* estudados. Desta forma, foi utilizado o modelo com sete camadas e com n igual a 5, com aproximadamente 12 Å de extensão no eixo z para descrever a geometria e relaxamento da superfície.

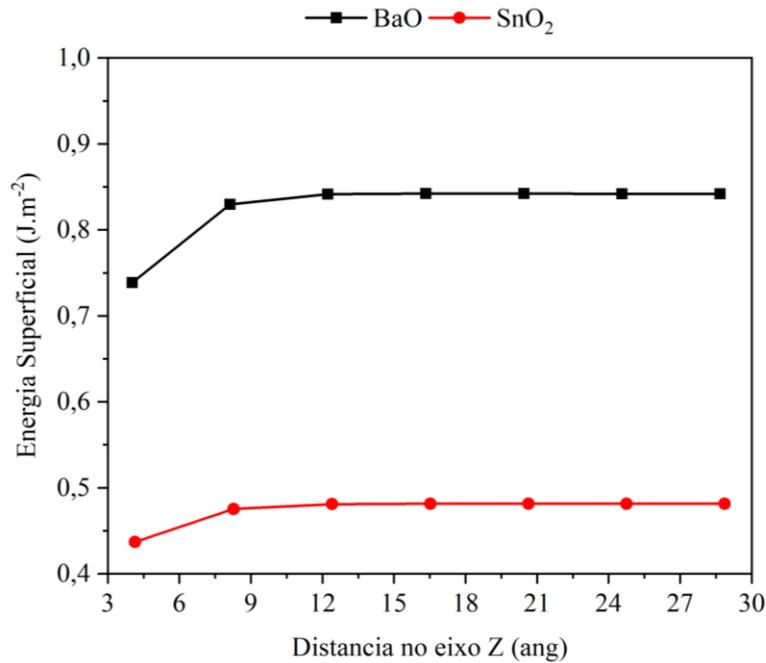


Figura 32 – Energia superficial para os *slabs* não-estequiométricos com terminações BaO (preto) e SnO₂ (vermelho) em relação a distância no eixo Z.

Para o *slab* assimétrico (ver Fig. 33), o modelo selecionado apresenta seis camadas (com aproximadamente 10 Å de extensão no eixo z), observando que a energia de superfície se mantém praticamente constante por toda a extensão, e este modelo composto tem em sua primeira camada a terminação -BaO e na última camada a terminação -SnO₂.

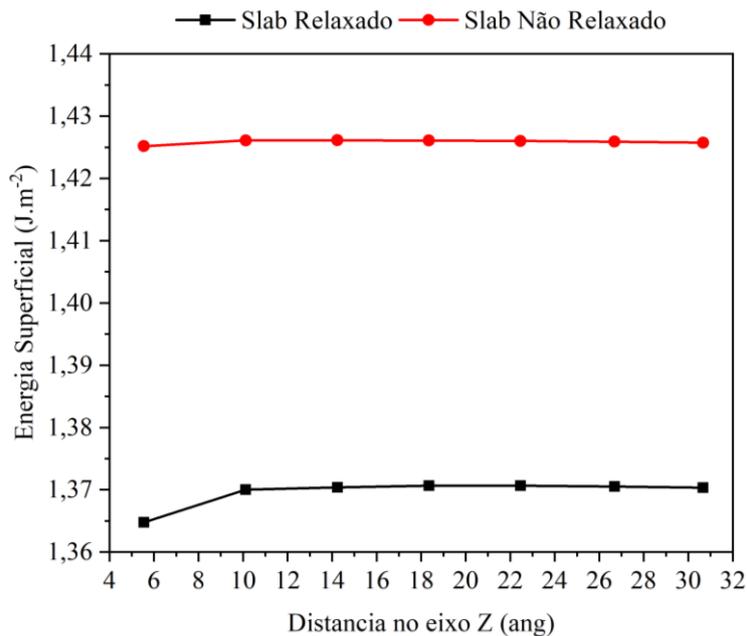


Figura 33 – Energia superficial para o *slabs* estequiométricos e a distância entre a primeira camada e a última do *slab* relaxado e não-relaxado.

A partir do modelo selecionado é possível avaliar os resultados referentes à energia de clivagem, relaxamento e energia de superfície das estruturas não-Catalisadores a base de BaSnO₃ modelados computacionalmente por método

estequiométricas com terminação –BaO e SnO₂ e da estrutura estequiométrica com terminação BaO-SnO₂ (Tabela 8). A energia de clivagem da superfície (0 0 1) do BSO não-relaxada é igual a ~0,400 (J.m⁻²), enquanto que a energia de relaxamento da superfície com terminação BaO é ~0,44 (J.m⁻²) e com terminação SnO₂ 0,082 (J.m⁻²). As energias de superfície são 0,84 e 0,48 para as terminações –BaO e –SnO, respectivamente, indicando que a terminação SnO é a mais estável e é aquela que provavelmente ocorre de forma espontânea.

Outros estudos, mesmo que para materiais que apresentam constituição diferente do presente trabalho, preveem fenômeno semelhante, indicando que superfícies (0 0 1) com terminações do tipo BO₂ são mais estáveis que AO. No estudo da superfície (0 0 1) do BaTiO₃, Eglitis *et al.* [173] apontaram que a terminação TiO₂ é mais estável que BaO. Em outro estudo, Eglitis [159] aponta no mesmo sentido, indicando que a terminação -ZrO₂ é mais estável que a terminação –CaO.

6.3.1.1. – Relaxamento da superfície (0 0 1) do BSO

Estudar o grau de relaxamento de uma dada superfície é necessário pois é possível compreender como os átomos estão coordenados nesta superfície em relação ao *bulk* a partir da diminuição do espaço que existe entre duas camadas adjacentes, pois o relaxamento dos átomos pode ocorrer para dentro e/ou para fora das superfícies. Foram calculados os níveis de relaxamento de superfície para as estruturas não-estequiométricas com terminação BaO e SnO₂ e para a estrutura estequiométrica da superfície (0 0 1) do BSO. O *relaxamento atômico* de uma dada camada é expresso pela seguinte equação:

$$\delta_{z_i} = \frac{z_i - z_{i,bulk}}{a_0} \times 100\%, \quad \text{Equação 52}$$

onde z_i é a coordenada z atribuída aos átomos de Ba, Sn e O na camada i após o relaxamento dos átomos, $z_{i,bulk}$ é a coordenada z não relaxada dos átomos Ba, Sn e O e a_0 é o parâmetro de rede calculado do *bulk* da Perovskita. O relaxamento do átomo é para dentro da superfície quando o valor atribuído ao deslocamento do átomo for negativo, e positivo quando o deslocamento ocorre para fora da superfície.

A Tabela 9 reúne todas as informações relativas aos deslocamentos ocorridos nas quatro primeiras camadas de átomos na direção do eixo- z (δz) das estruturas não-estequiometrias e estequiométrica. Para a superfície com terminação -BaO o maior nível de relaxamento se encontra na primeira camada, enquanto que na segunda camada o

deslocamento dos átomos de Sn e O ocorre em sentido oposto. O átomo de Ba da terceira camada tem um pequeno deslocamento quando comparado com o Ba da primeira camada.

Tabela 9 – Deslocamentos relativos (δ_z - %) de todos átomos que compõem os *slabs* simétricos e assimétrico em relação a posição de origem.

	Slab simétrico				Slab assimétrico		
	Terminação BaO		Terminação SnO ₂		Terminação BaO-SnO ₂		
1 ^a camada	Ba -2,302	O -0,032	Sn -0,570	O -0,257	Ba -2,620	-	O 0,138
2 ^a camada	Sn 0,450	O -0,207	Ba 0,002	O -0,063	-	Sn 0,913	O -0,022
3 ^a camada	Ba -0,782	O 0,129	Sn -0,148	O 0,203	Ba -1,392	-	O 1,247
4 ^a camada	Sn 0,000	O 0,000	Ba 0,000	O 0,000	-	Sn -1,526	O -0,207

Apesar de pequenos, os deslocamentos que apresentam valores negativos indicam movimentações dos átomos para o interior do *slab*, considerando como ponto de origem o centro do modelo proposto. Os átomos de Ba da primeira e terceira camada da estrutura assimétrica e estequiométrica exibem os maiores deslocamentos. Todos eles exibem uma variação na posição atômica que indica movimento de relaxamento para o interior da estrutura. No caso dos átomos de O da primeira e terceira camadas, o movimento é o inverso do apresentado pelo átomo de Ba. Em relação ao átomo de Sn da segunda camada, este apresentou deslocamento orientado para fora da superfície. No caso das terminações não-estequiométricas o percentual de relaxamento se difere em relação aos átomos de Ba e Sn da primeira camada (mais externos) uma vez que o átomo de Ba que forma a terminação -BaO se move mais para dentro da superfície do que o átomo de Sn em seu respectivo *slab*. Os átomos de oxigênio da primeira cada das duas terminações -BaO e SnO₂ relaxam menos que os átomos metálicos vizinhos.

Estes resultados corroboram com os exibidos no trabalho de Slassi *et al.* [30], que trabalharam com o mesmo sistema, fazendo uso de outro *software* (Quantum ESPRESSO), onde os átomos de Ba e Sn, das respectivas terminações da primeira camada relaxam movendo-se no sentido da superfície, e da segunda no sentido inverso. A diferença fica por conta dos átomos de oxigênio, que na primeira e segunda camada exibem movimento de relaxamento no sentido da superfície, o que difere do trabalho citado (ver Tabela 6.9). Uma possibilidade de justificativa para tais mudanças entre os resultados exibidos e referendados, seria que os modelos de Slassi *et al.* [30] foram desenvolvidos com o funcional LDA, que geralmente sobrestimam dados estruturais.

Com o intuito de expandir a análise dos efeitos do deslocamento atômico, foram realizados cálculos de relaxamento superficial. De modo geral, a amplitude com que os átomos relaxam conduzem a mudanças consideráveis nas distâncias entre a primeira

camada e as camadas adjacentes, como também pode levar a um processo de recombinação superficial ao longo da superfície (0 0 1), em função do deslocamento relativo de oxigênio em relação ao átomo de metal na superfície da camada mais externa (Fig. 34). Tal propriedade pode ser avaliada a partir do parâmetro conhecido como *mudança relativa* Δd_{i-j} , dada pela equação:

$$\Delta d_{i-j} = \frac{d_{i-j} - d_0}{d_0} \times 100\%, \quad \text{Equação 53}$$

onde d_{i-j} indica a distância entre a camada i - e a camada $-j$, e d_0 indica a distância interplanar entre as camadas não-relaxadas do modelo em análise. Neste caso, é preciso observar que valores negativos de Δd_{i-j} indicam que a distância entre as camadas diminuiu e quando Δd_{i-j} assumir valores positivos indica que a distância entre as camadas aumentou. A dispersão entre as camadas foi estabelecida a partir das posições de íons metálicos relaxados, os quais se revelaram mais dispersos os íons de oxigênio.

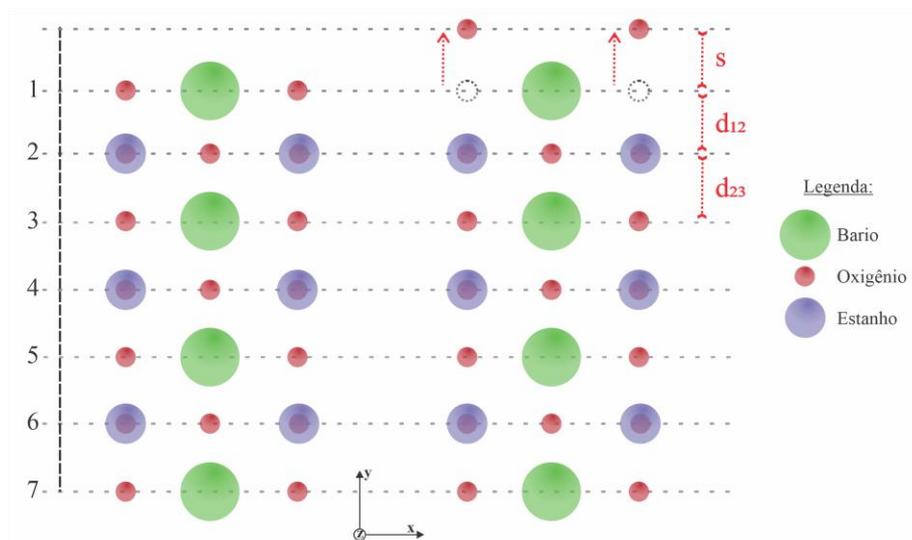


Figura 34 – Esquema da superfície (0 0 1) com terminação BaO e a representação do fenômeno de recombinação da superfície (*surface rumpling*) e das distâncias interplanares Δd_{1-2} e Δd_{2-3} .

Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros obtidos e na Fig. 32 a descrição gráfica do que representa s , Δd_{12} e Δd_{23} para as superfícies estudadas, onde s indica a amplitude com que átomos de oxigênio se afastam do íon metálico (*surface rumpling*). Observa-se que nos três modelos propostos a distância entre camadas 1 e 2 diminuiu (Δd_{1-2}) e ocorre uma expansão entre as camadas 2 e 3 (Δd_{2-3}). Os resultados apresentados (Tab. 10) possuem boa consonância com o estudo de Slassi *et al.* [30] e Eglitis [159], indicando que o relaxamento do átomo metálico para o interior da superfície (0 0 1) é maior que do

átomo de oxigênio para a terminação AO. O percentual de relaxamento do átomo de Ba (7,81 % em relação a a_0) e do átomo de oxigênio (1,00 % em relação a a_0) indicam a existência do processo de reorganização que gera uma maior irregularidade na camada mais externa da superfície. Outro fato que apresenta boa concordância é que a amplitude da energia de reorganização para a terminação BaO é sete vezes maior quando comparado com a da terminação SnO.

Tabela 10 – Percentual de relaxamento da superfície (0 0 1) do BSO para as estruturas não-estequiométricas e estequiométrica.

	Terminação	s (%)	Δd_{1-2} (%)	Δd_{2-3} (%)
Neste trabalho	BaO	2,27	-7,81	1,68
	SnO ₂	0,32	-3,58	2,00
	BaO-SnO ₂	2,76	-7,93	2,07
Ref. [30]	BaO	3,348	-4,129	1,310
	SnO ₂	3,742	-5,247	2,472

Ao comparar o grau de contração entre a primeira e a segunda camada das estruturas não-estequiometrias, a de terminação –BaO apresentou menor grau de contração comparado com a terminação –SnO₂, que está em concordância com o fenômeno de deslocamento dos átomos discutido anteriormente. Os valores de amplitude de enrugamento da superfície (*surface rumpling*) é maior para a estrutura com terminação –BaO (2,27 %) que a terminação –SnO₂ (0,32%), como pode ser observado na Tabela 6.10. Estes resultados diferem dos apresentados por Slassi [30] em seu estudo, atribuindo a terminação –BaO 3,348 % e a terminação –SnO₂ 3,742 %. A divergência pode ser atribuída à diferença de métodos empregados, bem como pelo programa utilizado ou pelo modelo estudado, pois é possível relaxar os átomos presentes nas estruturas como também os parâmetros de rede.

6.3.1.2. – Estrutura de banda e Densidade de Estados (DOS) da superfície do BSO no plano (0 0 1)

São apresentadas na Fig. 35, para os três modelos de superfície simulados no plano (0 0 1), as respectivas estruturas de bandas que estes podem apresentar para as terminações –BaO, –SnO₂ e BaO – SnO₂, respectivamente. De forma geral, observa-se que a distribuição da densidade de estados (DOS) na banda de condução é bastante semelhante ao comparar os modelos estudados de superfície, enquanto que há uma mudança na comparação com DOS do *bulk* de BSO (Fig. 3).

O topo da banda de valência (BV) e a região inferior da banda de condução (BC) estão localizados entre os pontos Γ (gama) da estrutura 2D da zona de Brillouin indicando um *gap* direto com valor em torno de 3,76 eV para a superfície com terminação -BaO, Fig. 34 (a). O topo da BV para a superfície com terminação SnO₂ (Fig. 35 (b)) está localizado sobre o ponto M e a parte inferior da BC está localizando no ponto Γ , indicando um *gap* indireto de aproximadamente 1,91 eV. O modelo estequiométrico e com terminação BaO-SnO₂ (Fig. 35 (c)) apresenta *gap* indireto igual ~2,1 eV, onde o topo da BV está localizado sobre o ponto M e a parte inferior da BC está localizando no ponto Γ . Slassi *et al.* [30] atribuíram à superfície com terminação -BaO, o maior valor de *band gap*. Tal fenômeno também ocorre no presente estudo.

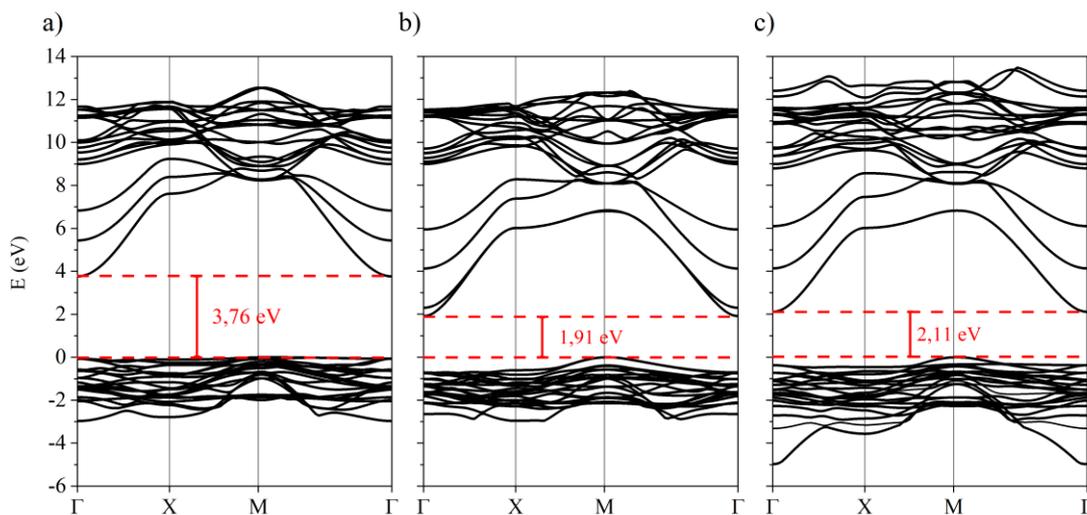


Figura 35 – Estrutura de Bandas dos *slabs* não estequiométricos com terminações BaO (a), SnO₂ (b) e *slab* estequiométrico (c).

Para avaliar melhor a estrutura de bandas, foi calculada a densidade de estados (DOS). A Fig. 36 apresenta a DOS projetada para os átomos de Ba, Sn e O que compõem cada um dos três modelos estudados e propostos, a DOS projetada por camadas e a DOS total de cada estrutura. Neste caso, de forma preliminar é possível avaliar em qual banda existe a contribuição do(s) átomo(s) analisado(s). Nos três modelos propostos, os estados que representam os orbitais *p* dos átomos de oxigênio apresentaram contribuições mais significativas na BV e menos intensas na BC. Por outro lado, os estados dos orbitais 5*p* do átomo de Sn apresentam contribuições menos intensas nas duas bandas em todos os modelos propostos, enquanto os estados dos orbitais 6*s* do átomo de Ba estão localizados predominantemente na BC.

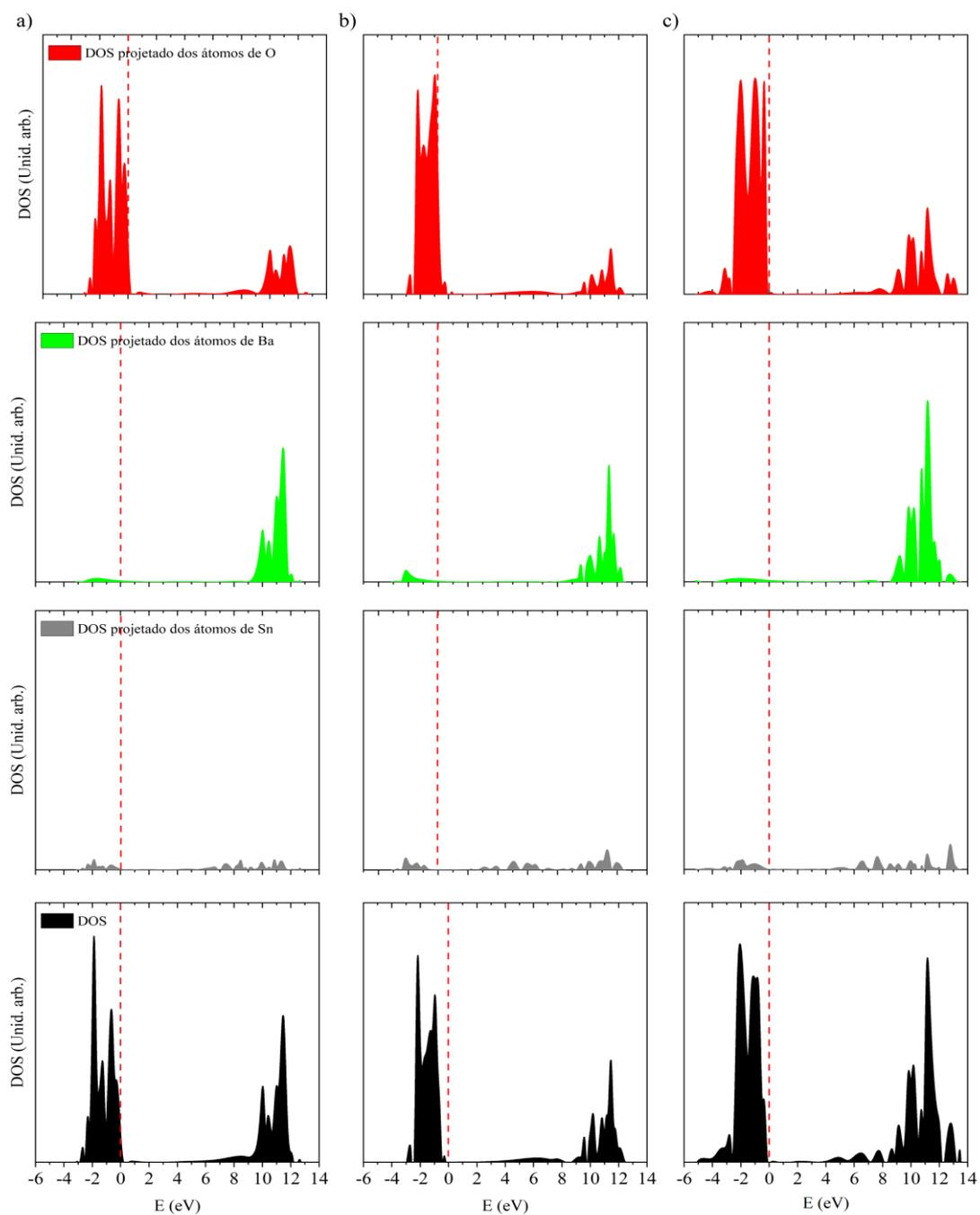


Figura 36 – DOS total e projetada para os *slabs* não-estequiométricos BaO (a), SnO₂ (b) e assimétrico (c).

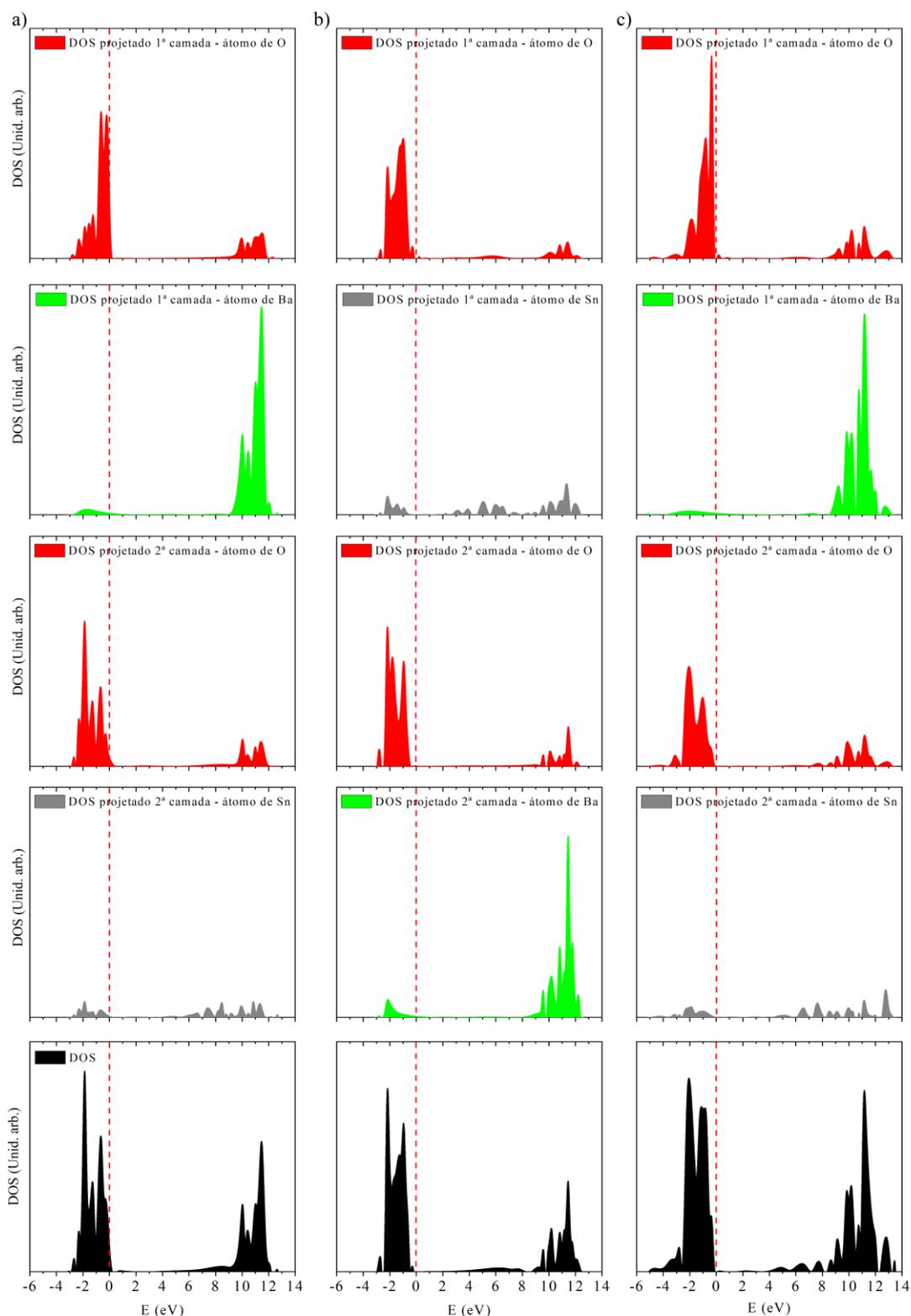


Figura 37 – DOS total e projetada para os *slabs* não-estequiométricos BaO (a), SnO₂ (b) e assimétrico (c).

A forma mais afilada e mais localizada dos estados dos orbitais 2p do átomo de O pode ser correlacionada ao grau de reorganização dos átomos de O da primeira camada, conforme indica os valores apresentados na Tabela 10 (Δd_{1-2} – *surface rumpling*).

Ao analisar a DOS do *slab* não-estequiométrico com terminação SnO₂ (Fig. 37 (b)) é possível observar que os OA *d* do Sn contribuem sutilmente tanto na BC quanto na BV deste *slab*, e por se encontrar mais próxima ao nível de Fermi indica que o *band gap* da estrutura terminada por –SnO é menor que a terminação –BaO.

O estudo eletrônico das superfícies é realizado analisando a redistribuição de carga das camadas mais próximas da superfície. A análise populacional de Mulliken é utilizada para o estudo da carga efetiva do átomo e momento dipolo dos átomos e também permite caracterizar a deformação que os átomos podem apresentar ao longo do eixo-z.

As Fig. 38-(a), -(b) e -(c) apresentam os mapas de densidade de carga para os *slabs* não-estequiométricos com terminações BaO e SnO₂ e estequiométrico, respectivamente.

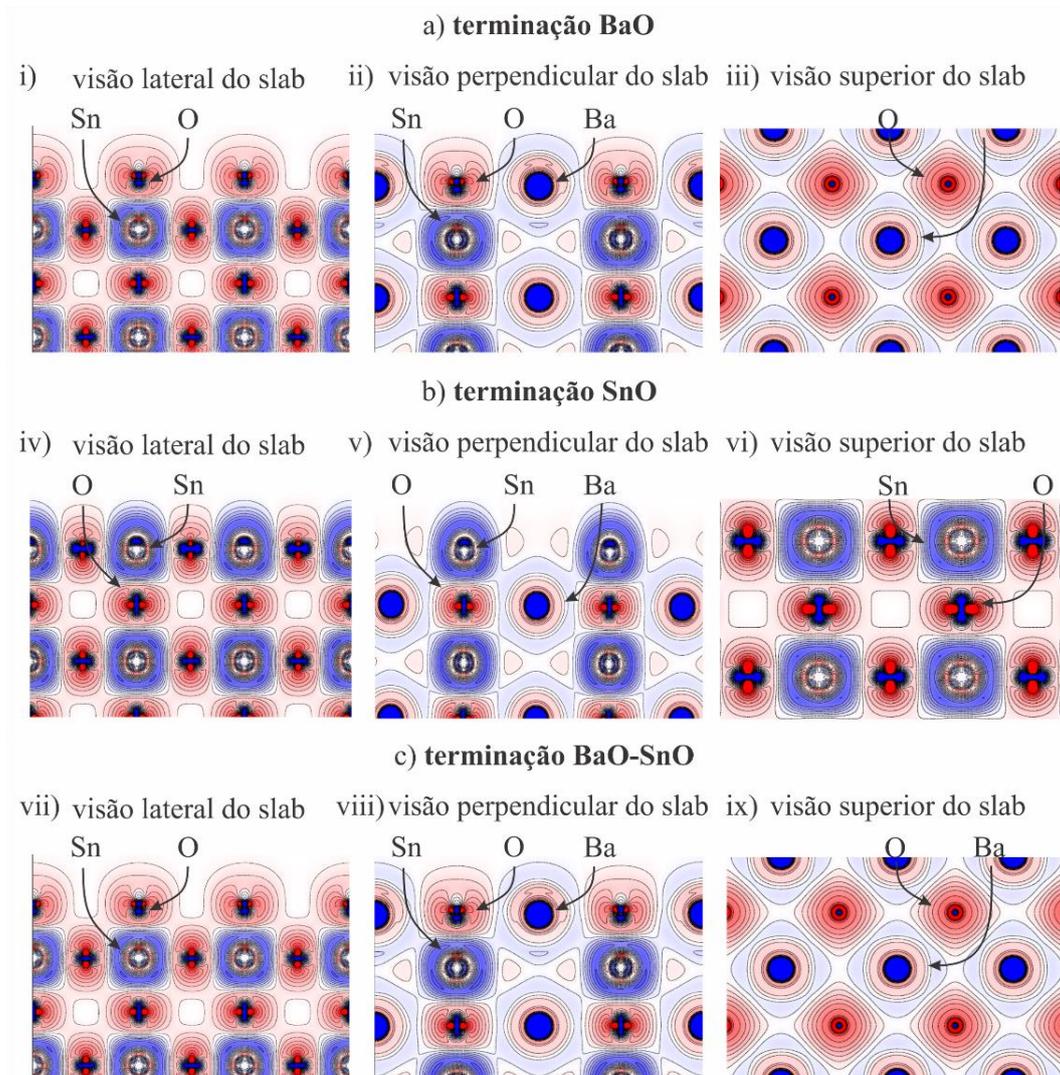


Figura 38 – Mapa de densidade de carga do *slab* não-estequiométricos com terminações a)- BaO e b)-SnO e *slabs* estequiométrico c)- BaO-SnO sob diferentes vistas: i, iv e vii) - lateral, ii, v, viii) - perpendicular, iii, vi, ix) - vista superior.

Os mapas apresentados nas Fig. 38 (a), (b) e (c) revelam que independentemente da constituição do *slab*, seja ele estequiométrico ou não, e da maneira com que eles possam se reorganizar, a tendência é que entre as camadas constituídas por átomos de Sn e O exista uma interação do tipo covalente, (Fig. 38 (a)-i,(b)-iv,-vi e (c)-vii). Este aspecto não foi observado nos *slabs* das camadas consecutivas de Ba e O, que sugerem que não há indício de interação entre os átomos citados, ou seja, apresentam uma interação com caráter iônico (Fig. 38 (a)-iii, e (c)-ix). Por sua vez, os mapas das Fig. 38 (a)-ii, (b)-v e (c)-vii revelam que pode existir algum tipo de interação entre os átomos de Ba e Sn, principalmente próximo da borda da superfície do BSO no plano (0 0 1). Em relação à borda da superfície é possível observar que as densidades dos átomos que estão ali localizadas são mais difusas.

Por efeitos didáticos e práticos, a partir deste momento destaca-se os *slabs* terminados por BaO, uma vez que as densidades de carga apresentadas anteriormente indicam que os *slabs* não-estequiométrico e estequiométrico são semelhantes.

Os mapas apresentados corroboram com os dados expostos na Tabela 11. A superfície com terminação BaO tem valor de população eletrônica corresponde a 42 m|e| para BaO da primeira camada. Ao comparar com o valor de 29 m|e| da terceira camada, é possível sugerir que a diferença nesses está relacionada ao nível de relaxamento da primeira camada, que leva a uma ligação com maior caráter iônico e possivelmente pode permitir a remoção de átomos de oxigênio facilmente. Comportamento semelhante é esperado para a superfície estequiométrica e assimétrica uma vez que a primeira camada desta é formada por BaO, levando a valores populacionais de ligação química semelhantes. O mesmo não pode ser dito para a superfície não-estequiométrica com terminação SnO, pois o valor populacional da ligação química SnO revela o caráter covalente da ligação e o baixo nível de relaxamento neste caso.

Tabela 11 – Distância (Å) das ligações Ba-O e Sn-O que compõem a superfície, populações de *Overlap* (em $m|e|$) e distribuição de cargas Q (em $|e|$) para o *bulk* e *slabs* não-estequiométrico (-BaO e -SnO) e estequiométrico.

	Bulk	Term. - BaO		Term. - SnO ₂		Terminação Assimétrica		
1ª camada	Ba-O 2,93	Ba-O 2,816		Sn-O 2,024		Ba-O 2,815		
Q	Ba 1,84 (-28)	O -1,31	Ba 1,81 (-42)	O -1,47	Sn 2,02 (181)	O -1,12	Ba 1,82 (-42)	O -1,47
2ª camada	Sn-O 2,07	Sn-O 2,035		Ba-O 2,871		Sn-O 2,035		
Q	Sn 2,07 (155)	O -1,31	Sn 2,05 (194)	O -1,33	Ba 1,83 (-27)	O -1,29	Sn 2,05 (194)	O -1,33
3ª camada		Ba-O 2,897		Sn-O 2,057		Ba-O 2,897		
Q		Ba 1,85 (-29)	O -1,30	Sn 2,04 (156)	O -1,29	Ba 1,84 (-29)	O -1,30	
d_{12}		Ba-O 2,912		Sn-O 2,027		Ba-O 2,912		
d_{23}		Sn-O 2,036		O-O 2,908		Sn-O 2,035		

A densidade de carga eletrônica (3D) pode constituir uma boa ferramenta para observar o fenômeno da localização da densidade eletrônica em dado modelo. Na Fig. 39 (a) e (b) são representados os mapas de densidade eletrônica dos *slabs* com terminação BaO e SnO, respectivamente.

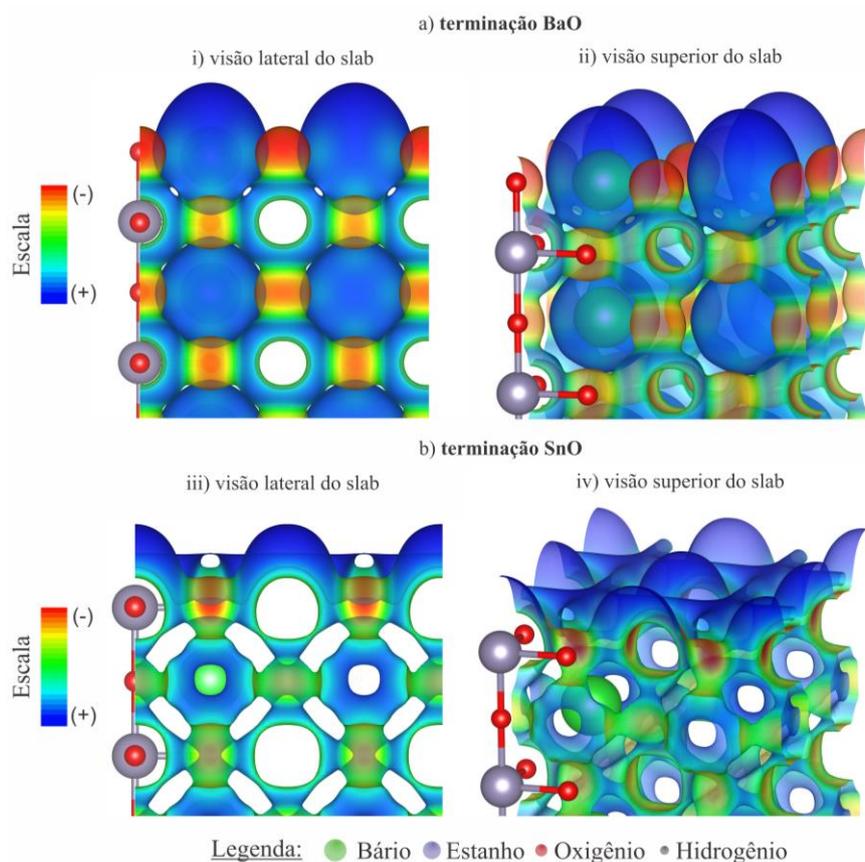


Figura 39 – Mapas de densidade eletrônica do *slab* a) estequiométrico com terminação BaO e b) não-estequiométrico com terminação SnO.

É possível observar em ambos os *slabs* os átomos de oxigênio são os que concentram a densidade de carga negativa. Contudo, no *slab* com terminação -SnO (Fig. 39 (b)) os átomos de O apresentam menor concentração que aqueles que constituem a terminação -BaO (Fig. 39 (a)). Além disso, os oxigênios que compõem o topo do *slab* com terminação -BaO apresentam a maior tendência de concentrar carga negativas. Por outro, lado o *slab* com terminação -SnO tem caráter mais positivo, principalmente no topo dela.

Tabela 12 – Propriedades topológicas dos *slabs* BSO com terminação -BaO e -SnO, pontos críticos de ligação, cargas de Bader e volume atômico (em unidade atômica).

	Pontos críticos das ligações					Propriedade Atômica		
	$d_{(BCP)}$	$RHO(\rho)$	$\nabla^2(\rho)$	$ V /G$	$H/\rho(r)$	Tipo de ligação	Q	V
<i>Slab terminação SnO</i>								
(Sn-O)	2,057	0,09	0,42	1,16	-0,23	Covalente		
(Sn-O)	2,023	0,10	0,46	1,18	-0,26	Covalente	1,650	89,349
(Ba-O)	2,870	0,02	0,09	0,92	0,06	Iônica		
(Sn-O)	2,057	0,09	0,40	1,18	-0,24	Covalente		
(Ba-O)	2,908	0,02	0,08	0,93	0,06	Iônica	2,578	136,103
(Ba-O)	2,933	0,02	0,07	0,93	0,06	Iônica		
(Sn-O)	2,053	0,09	0,42	1,17	-0,24	Covalente	1,659	64,730
(Sn-O)	2,057	0,09	0,42	1,17	-0,23	Covalente		
(Ba-O)	2,911	0,02	0,08	0,93	0,06	Iônica	2,423	137,009
(Ba-O)	2,909	0,02	0,08	0,93	0,06	Iônica		
<i>Slab terminação BaO-SnO</i>								
(Ba-O)	2,897	0,02	0,08	0,14	4,74	Iônica		
(Ba-O)	2,918	0,02	0,08	0,93	0,05	Iônica		
(Ba-O)	2,895	0,00	0,03	1,72	-75,96	Iônica		
(Sn-O)	2,057	0,09	0,42	1,17	-0,23	Covalente		
(Sn-O)	2,035	0,10	0,42	1,23	-0,31	Covalente		
(Sn-O)	2,045	0,00	-0,05	2,16	-32,30	Covalente		
(Sn-O)	2,072	0,09	0,40	1,17	-0,22	Covalente		
(Ba-O)	2,815	0,03	0,09	0,96	0,04	Iônica		
(Ba-O)	2,909	0,02	0,08	0,93	0,05	Iônica		
(Sn-O)	2,055	0,09	0,42	1,17	-0,24	Covalente		
(Sn-O)	2,057	0,09	0,42	1,17	-0,23	Covalente		
(Sn-O)	2,059	0,09	0,42	1,16	-0,23	Covalente		
(Ba-O)	2,931	0,02	0,07	0,93	0,06	Iônica		
(Ba-O)	2,869	0,02	0,09	0,92	0,06	Iônica		
(Ba-O)	2,909	0,02	0,08	0,93	0,06	Iônica		
(Sn-O)	2,023	0,10	0,46	1,18	-0,26	Covalente		
(Sn-O)	2,057	0,09	0,40	1,18	-0,24	Covalente		

6.3.2. – Estudo dos Modelos de superfície plano (0 1 1).

O comportamento do corte da superfície (0 1 1) em relação à (0 0 1) é diferente, tendo em vista que a primeira é polar e a segunda apolar. Ao construir a superfície ao longo da direção [0 1 1], é possível observar a alternância de placas que contêm unidades de O₂ e BaSnO e que apresentam cargas nominais iguais a -4e e +4e, e carga nominal -2e e +2e por célula de superfície (Fig. 40 (a)), gerando uma estequiometria igual a Ba₄Sn₄O₁₂. Tal como está construída, a energia de clivagem eletrostática torna-se infinita

devido à característica polar da superfície. Contudo, as Perovskita têm como característica apresentar grandes lacunas eletrônicas, e superfícies com característica metálica provavelmente seriam desfavoráveis. É possível inferir que geralmente tais terminações polares são relativamente instáveis nesta classe de materiais [29, 181], conforme reportam outros trabalhos [107, 175].

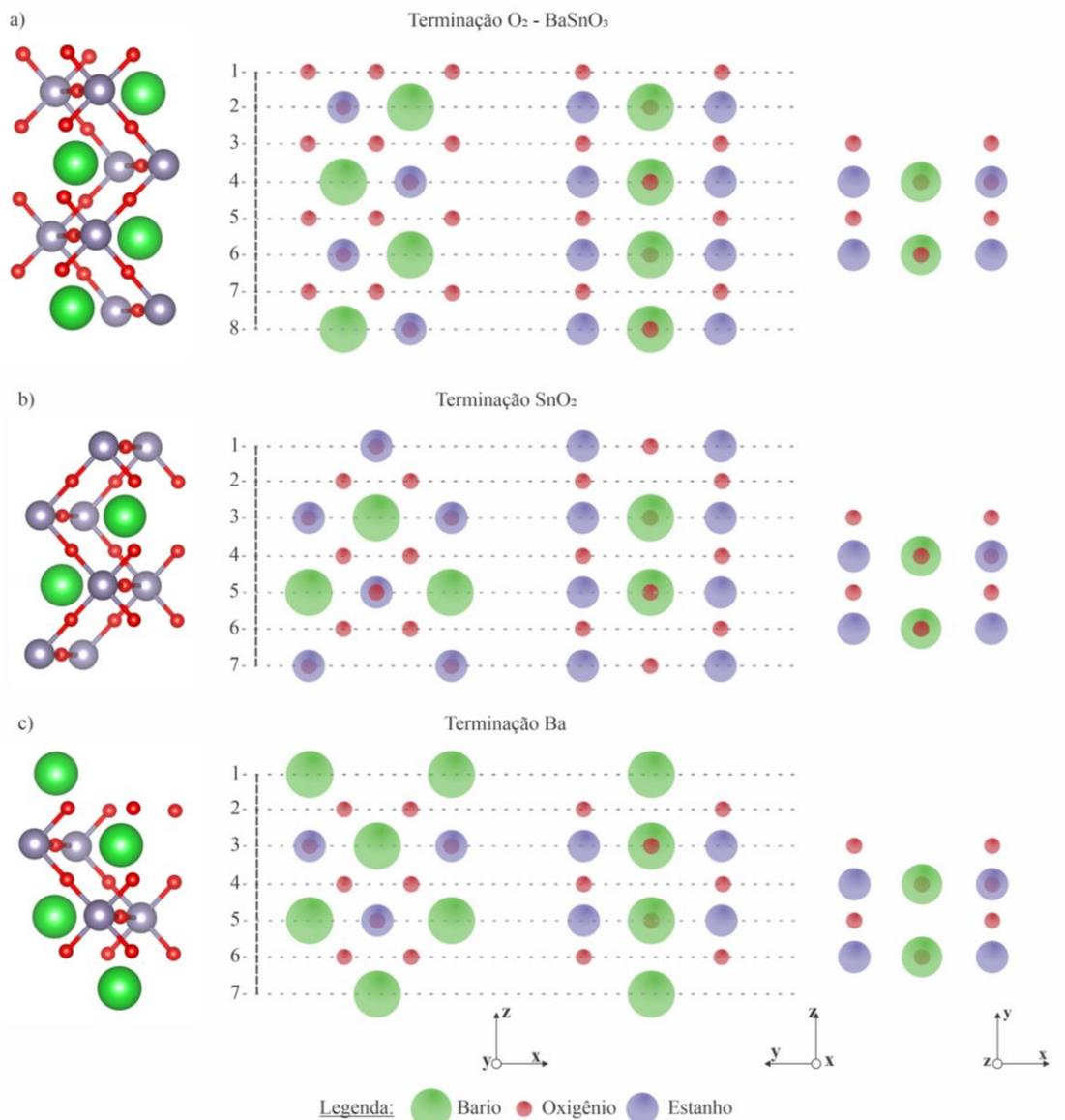


Figura 40 – Modelos propostos para a superfície (0 1 1) do BaSnO₃ com terminações O₂-BaSnO₃ (a), -SnO₂(b) e -Ba(c).

De acordo com Eglits *et al.* [155], estruturas estequiométricas com espessura finita e que apresentem diferentes tipos de planos podem apresentar redistribuição de carga próxima a superfície. Tal processo pode ser identificado durante os testes de campo auto-consistente (SCF). Em princípio, tal processo pode compensar o momento de dipolo macroscópico. Contudo, nas estruturas não-estequiométricas que apresentem planos

semelhantes a neutralidade da carga pode ser mantida configurando os *inputs*. No entanto, é sabido que tais estruturas são energeticamente dispendiosas, de acordo com dados já reportados em literatura para outros sistemas. Desta forma, justifica-se a razão pela qual os modelos propostos para a superfície (0 1 1) BaSnO₃ foram reconstruídas a partir da remoção parcial de átomos de Ba, Sn e/ou O, tendo a estrutura estequiométrica apresentada na Fig. 41 (a) como ponto de partida. Desse modo, foram removidos átomos de Ba e O das camadas mais externas da estrutura a fim de formar uma estrutura simétrica, terminação denominada como -SnO (Fig. 41 (b)). Outra possibilidade, partindo da mesma estrutura estequiométrica (Fig. 41 (a)), foi remover átomos de Sn e O das camadas mais externas da estrutura, obtendo-se uma estrutura complementar, também simétrica neste caso com terminação Ba (Fig. 41 (c)). Os modelos propostos são simétricos e não-estequiométricos, correspondendo às composições Ba₂Sn₄O₁₀ e Ba₄Sn₂O₈, Fig. 41 (b) e 41 (c), respectivamente.

Visando manter a neutralidade, admitiu-se a possibilidade de reconstruir esta estrutura a partir da remoção parcial unidades de O de um *slab* com terminação em O em ambos os lados, conforme é apresenta na Fig. 42.

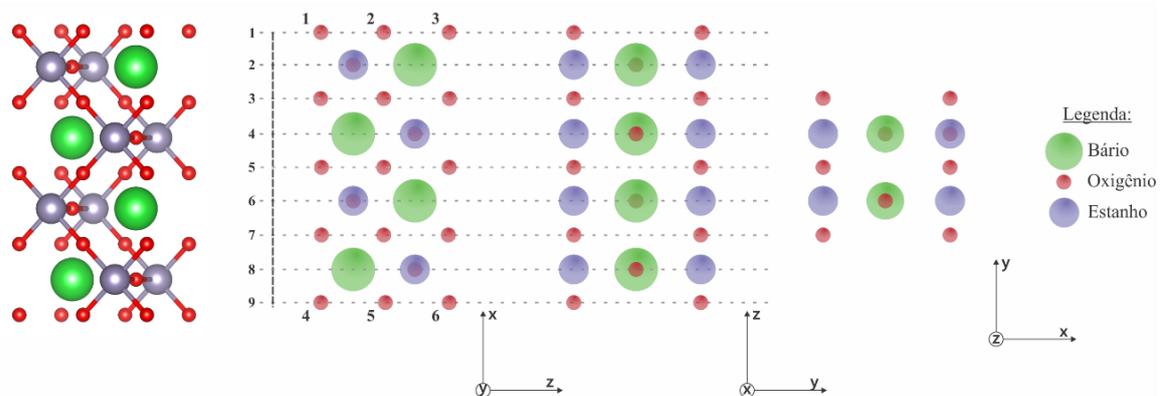


Figura 41 – Modelos propostos e de partida para a superfície (0 1 1) do BSO; estrutura não-estequiométrica com terminação O₂.

A proposta da estrutura reconstruída é apresentada na Fig. 42 (a-c). Em cada uma das superfícies propostas foi removido um átomo de oxigênio mantendo os demais sem qualquer tipo de alteração. Todas as superfícies apresentadas têm terminações -O, e para diferenciar estas estruturas da estrutura original estas foram assim nomeadas, terminações Sn-O (a), (b) e (c). A natureza apolar dessas estruturas pode ser comprovada ao notar que todas apresentam 9 camadas e estequiometria igual a Ba₈Sn₈O₃₂. Esses modelos permitem estudar a superfície (0 1 1) com estruturas estequiométricas.

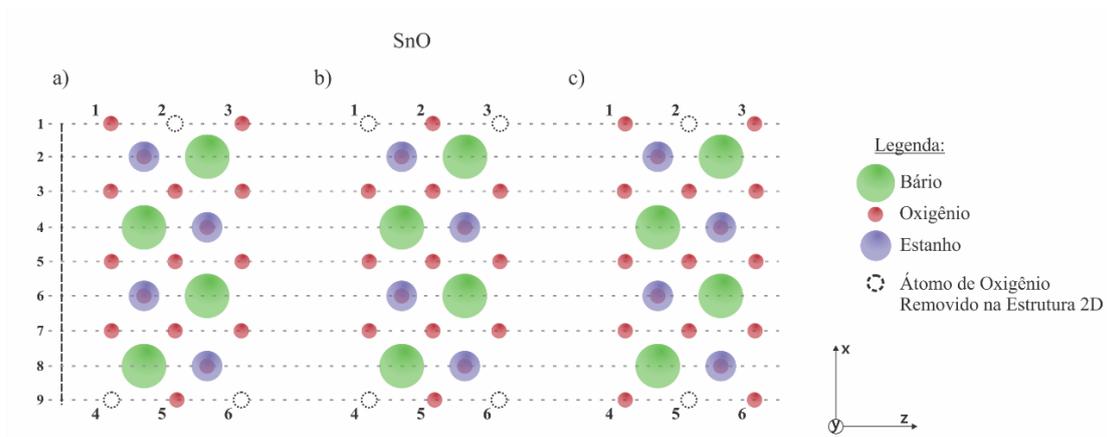


Figura 42 – Modelos propostos para a superfície (0 1 1) do BaSnO_3 : estruturas estequiométricas baseadas na remoção parcial de átomos de O, identificados como SnO(a), SnO (b) e SnO (c).

Após destacar quais os critérios e quais os modelos serão testados, se faz necessário realizar o teste de consistência, avaliando como a energia da superfície evolui com o tamanho do modelo, conforme teste já realizado no plano (0 0 1). Por meio da Fig. 43, é possível sugerir que o modelo aceitável para descrever a estrutura da superfície no plano (0 1 1) pode estar compreendido entre o intervalo de 12 a aproximadamente 36 Å, tendo em vista a ordem de convergência da energia superficial para as duas terminações de *slabs* estudados. Desta forma, foi utilizado o modelo com 9 camadas e com n igual a 12, com aproximadamente 16,66 e 18,17 Å, respectivamente. para as terminações Ba e SnO e estequiometrias iguais a $\text{Ba}_7\text{Sn}_5\text{O}_{17}$ e $\text{Ba}_5\text{Sn}_7\text{O}_{19}$, de extensão no eixo z para descrever a geometria e relaxamento da superfície para os *slabs* (Fig. 43 (a)). Com intuito de avaliar a possibilidade da reconstrução desses modelos e considerando os altos valores de energia superficial encontradas, avaliou-se também a possibilidade da remoção do O do *slab* com terminação SnO, bem como a adição de O ao *slab* com terminação Ba, promovendo o surgimento de duas novas possibilidades de *slab*, uma com terminação Sn e outra com terminação BaO. Observou-se na Fig. 43 (b) que os novos modelos tendem a apresentar energia de superfície constante quando o tamanho do *slab* é superior aos ~16 Å, comportamento semelhante ao modelo inicial.

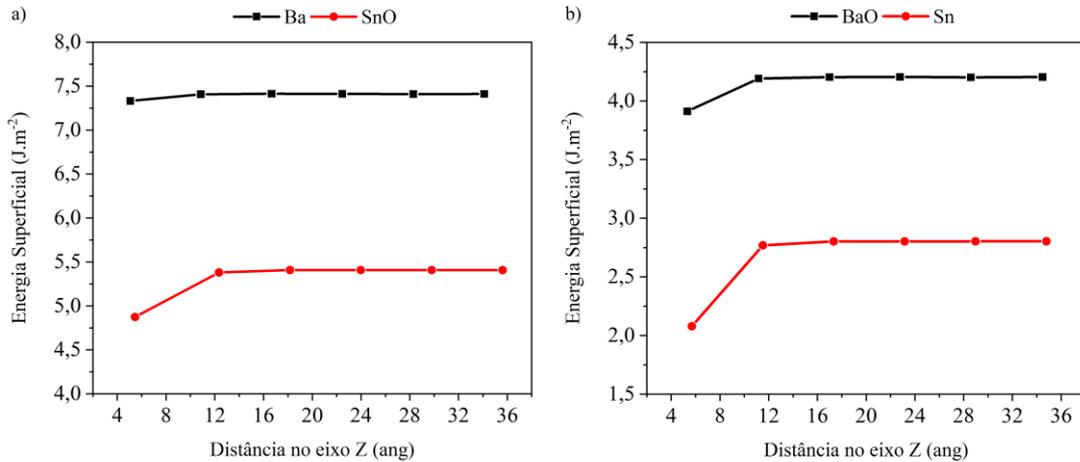


Figura 43 – Correlação entre energia superficial e distância no eixo z para os *slabs* não estequiométricos no plano (0 1 1) de acordo com as seguintes terminações: a)- Ba e SnO b) BaO e Sn.

Estas mudanças ocasionaram um ganho de estabilidade para o *slab* com terminação Sn, quando comparado ao seu precursor, do mesmo modo que o *slab* com terminação BaO é mais estável que o seu antecessor. E nestes casos, os *slabs* apresentam convergência quando o modelo supera a distância no eixo (z) de ~17 Å. Então, os *slabs* não estequiométricos no plano (0 1 1), que serão tomados como modelo, serão aqueles terminados em BaO e Sn com 16,99 e 17,34 Å de distância no eixo z, com estequiometrias iguais a Ba₇Sn₅O₁₉ e Ba₅Sn₇O₁₇, respectivamente, por apresentarem a menor energia de superfície. Os dados apresentados na Tabela 13 são relativos à estas estruturas.

A partir do teste de consistência, é possível sugerir, da Fig. 44, que o modelo em estudo atinge tamanho aceitável quando os valores são próximos e superiores a 20 Å, tendo em vista que a ordem de convergência da energia superficial para os três *slabs* estudados tende a se iniciar a partir deste valor. Observando este aspecto foram selecionados os *slabs* com terminação SnO_(a) e SnO_(b) com nove camadas e *n* igual a 7 e aproximadamente 20 Å, e o *slab* com terminação SnO_(c) apresentando nove camadas e *n* igual a 8, com aproximadamente 23 Å.

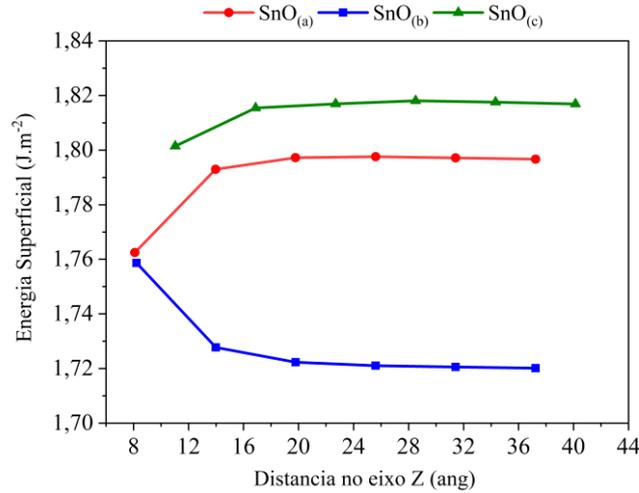


Figura 44 – Correlação entre a energia superficial e distância no eixo z para as *slabs* não-estequiométricas de acordo com as seguintes terminações: a) SnO_(a) (vermelho), b) SnO_(b) (azul) e c) SnO_(c)(verde).

Para calcular as energias de clivagem das terminações –BaO e –Sn (não-estequiométricas) e –O₂ (estequiométrica) da superfície (0 1 1) do BSO foi utilizado o mesmo método empregado para a superfície (0 0 1). Os valores obtidos para as energias de clivagem E_S^U , energia de relaxamento $E_{rel}(i)$ (J.m⁻²) e energia de superfície $E_S(i)$ estão apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados para os cálculos das energias de clivagem, relaxamento e superfície para a superfície (0 1 1) baseados nos modelos de estruturas não-estequiométricas e simétricas que correspondem as Fig. 40 (b) e (c). Para a superfície (0 1 1) é possível observar que a terminação BaO é a que percentualmente mais relaxa, ou seja, apresenta o maior grau de reorganização dos átomos. Em contrapartida, a terminação –Sn é a mais estável.

Tabela 13 – Resultados das energias de clivagem E_S^U (J.m⁻²), de relaxamento $E_{rel}(i)$ (J.m⁻²) e de superfície $E_S(i)$ (J.m⁻²), onde (i) denota a terminação BaO e Sn para a superfície (0 1 1) não-estequiometria.

Estrutura não estequiométrica	
n	8
Nº de camadas	9
E_S^U	1,252
$E_{rel}(BaO)$	1,517
$E_{rel}(Sn)$	2,951
$E_S(BaO)$	4,203
$E_S(Sn)$	2,802

Conforme é possível observar (Tabela 14), o fato de remover parcialmente átomos de oxigênio da estrutura respeitando a estequiometria Ba₈Sn₈O₃₂ tem implicação na

energia de superfície, principalmente quando se compara todas as estruturas com terminações –O, indicando que a terminação –O_(b) é a mais estável.

Tabela 14 – Resultados das energias de clivagem E_S^U (J.m⁻²) para as terminações -O_(a), -O_(b) e -O_(c) propostas para a superfície (0 1 1) do BSO.

Estrutura Estequiométrica			
n	8		
Nº de camadas	9		
	Term. –O(a)	Term. –O(b)	Term. –O(c)
E_S	1,88	1,707	1,73

Diante de todos os dados coletados até o presente momento e durante toda a confecção da presente sessão é possível compreender que as estruturas estequiométricas e não-estequiométricas são modelos completamente distintos. Além disso, é possível estudar, para o mesmo plano, diferentes formas como a superfície de um semiconductor pode se estruturar e se reorganizar, sendo que valores de energia de superfície podem indicar qual modelo seria mais estável e provável existir. Por fim, aponta-se que os modelos estequiométricos são os mais estáveis. Os modelos não-esquiométricos tendem a apresentar valores de energia maiores e uma tendência maior de reestruturação na superfície. Isto não significa que tais modelos devam ser descartados, mas que possivelmente não apresentam a mesma tendência de serem estáveis.

Os cálculos das energias de clivagem, relaxamento e superfície para as superfícies (0 1 1) indicam que o modelo estequiométrico com terminação –O no plano (0 1 1) possui, principalmente, em termos de energia de superfície, uma faixa mais próxima daquela apresentada pela superfície estequiométrica no plano (0 0 1) (1,37 J.m⁻²). Tal fato permite indicar que as duas superfícies (0 0 1) e (0 1 1) podem coexistir, apresentando as seguintes terminações: BaO/SnO e –O, respectivamente. Este será o modelo adotado para a realização dos demais estudos.

6.3.2.1. – O relaxamento da superfície (0 1 1) do BSO

É possível avaliar o grau com o qual os átomos se movem no interior da superfície estudada a partir dos valores de deslocamento apresentados na Tabela 15. O fato de remover parcialmente os átomos de oxigênio permite que os átomos possam se organizar de diferentes formas. Observa-se que todas as estruturas apresentam comportamento semelhante em relação ao deslocamento dos átomos de O, Ba e Sn que constituem as três primeiras camadas. Por outro lado, ao comparar os percentuais de relaxamento

apresentados entre as superfícies (0 0 1) e (0 1 1), observa-se que os átomos que constituem as três primeiras camadas da superfície (0 1 1) relaxam muito mais (ver Tab. 8 e 9), e que os átomos de Sn e O se deslocam para o interior da estrutura e enquanto os átomos de Ba se deslocam para fora.

Tabela 15 – Índice de deslocamento dos átomos que compõem os *slabs* estequiométricos e com terminação -O Δ_z (%), em relação a posição de origem.

	Term -SnO(a)	Term -SnO(b)	Term -SnO(c),
1ª camada	O -4,66	O -5,01	O -4,68
2ª camada	Ba +3,40	Ba +3,51	Ba +3,39
3ª camada	Sn -1,33	Sn -1,82	Sn -1,34
4ª camada	O -0,00	O -0,01	O -0,00
5ª camada	O +6,11	O -8,47	O -6,37
6ª camada	O -6,36	O +7,50	O +6,11
7ª camada	Ba -2,15	Ba -2,31	Ba -2,16
8ª camada	Sn -1,24	Sn +1,29	Sn +1,27
9ª camada	O +0,69	O +0,84	O +0,72
10ª camada	O -0,37	O -0,00	O +0,37

Na Tabela 16 são apresentados os resultados obtidos de s , Δd_{12} e Δd_{23} para superfícies com terminação -O (a-c). O percentual de relaxamento entre o átomo de oxigênio e o átomo metálico (Ba) é praticamente o mesmo em todos os modelos propostos, enquanto o Sn tem um maior relaxamento no modelo -SnO(b). Porém, o processo de recombinação superficial pode indicar à existência do processo de enrugamento na camada mais externa da superfície (0 1 1) que pode estar relacionado a estabilização a superfície com terminação -O, levando a uma contribuição significativa em termos de morfologia. Em comparação com o estudo realizado na superfície (0 0 1), é possível observar que existe um processo de contração significativo entre as duas primeiras (Δd_{12}) camadas e de expansão entre a segunda e terceira (Δd_{23}) camadas.

Tabela 16 – Percentual de relaxamento da superfície (0 1 1) do BSO para as estruturas estequiométricas com terminação -SnO.

Terminação	s	Δd_{1-2}	Δd_{2-3}
-SnO(a)	-17,82	-28,72	22,05
-SnO(c)	-17,36	-30,56	26,14
-SnO(c)	-17,77	-28,90	22,18

6.3.2.2. – Estudo da Estrutura de banda e Densidade de Estados (DOS) da superfície do BSO no plano (0 1 1)

É possível descrever tanto o modelo de partida quanto os três propostos para a superfície (0 1 1) em termos eletrônicos, conforme se observa nas estruturas de bandas da Fig. 45 (a-d). No modelo de partida com terminação -SnO₂ o topo da banda de valência

(BV) e o nível inferior da banda de condução (BC) estão localizados entre os pontos Γ (gama) e X da estrutura 2D da zona de Brillouin, respectivamente, indicando um *gap* indireto com valor em torno de 2,22 eV (Fig. 45 (a)). A remoção parcial dos átomos de oxigênio da estrutura de partida para a superfície (0 1 1) leva a um alargamento da distância entre a BV e a BC, conforme pode ser visto nas figuras (Fig. 46 (b-d)). Outro fato que se destaca nas estruturas de bandas dos modelos com terminação $-\text{SnO}_{(a),(b) \text{ e } (c)}$ é que as bandas que constituem a BV e BC são menos difusas quando comparadas com a estrutura de bandas da estrutura de partida.

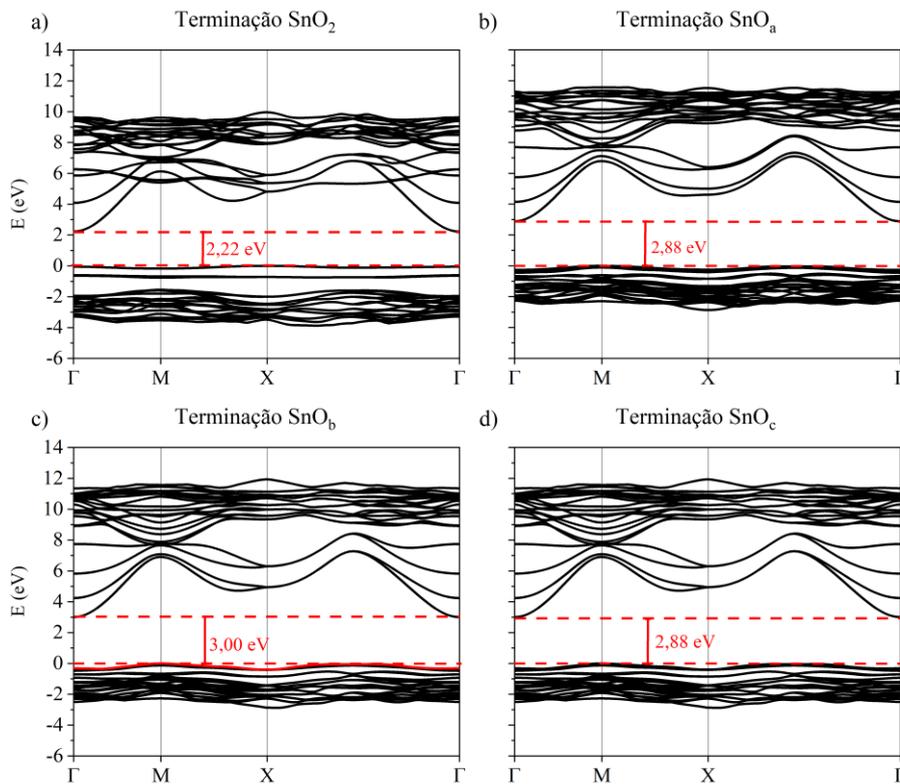


Figura 45 – Estrutura de bandas dos *slabs* com terminação $-\text{SnO}_2$ (a) e terminação $-\text{SnO}$ (b), (c) e (d).

Na Fig. 46 são exibidos a DOS total e total por átomos que constituem a estrutura de partida (Fig. 46 (a)) e os modelos estequiométricos propostos (Fig. 46 (c-d)) gerados a partir da remoção parcial de átomos de oxigênio. As DOS geradas abrangem os átomos que compõem uma das camadas das estruturas analisadas. A DOS da estrutura com terminação $-\text{SnO}_2$ (Fig. 46 (a)) se difere dos demais DOS em alguns aspectos. Por exemplo, na banda de valência é perceptível a existência de duas bandas mais próximas da linha de energia de Fermi (BV), o que fica mais claro ao observar a DOS projetada para os átomos de oxigênio. Como esta estrutura se caracteriza pela presença de dois átomos de oxigênio mais externos, a remoção parcial desses átomos deve implicar em

uma alteração na forma como estas bandas se comportam. Ao analisar a DOS das estruturas com terminação –O (Fig. 46 (b-d)) se constata tal fenômeno. Por outro lado, os orbitais 2p dos átomos de oxigênio contribuem de forma mais efetiva na BV do que na BC, enquanto os átomos de Ba contribuem com os estados 5s na BC e o Sn com os estados 5p de forma sutil, tanto na BV como na BC.

A partir desta observação a DOS foi reestruturada, de tal modo que seja possível analisar como os átomos que compõem cada uma das camadas das estruturas estudadas contribuem e se comportam em relação aos demais e em relação a BV e BC, como mostrado na Fig. 47 (a-d).

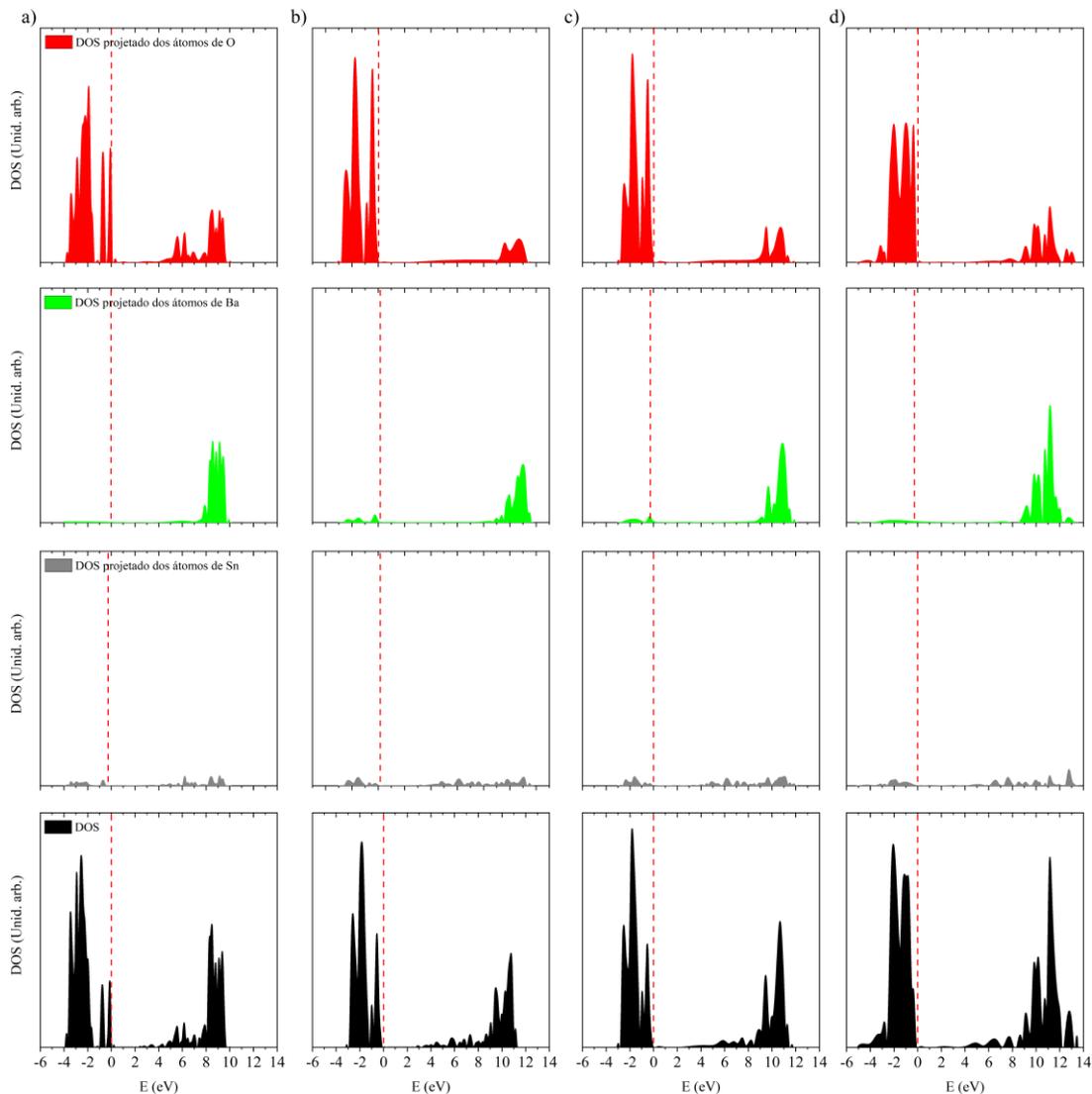


Figura 46 – DOS total e projetada para as estruturas com terminação $-\text{SnO}_2$ (a) e terminação $-\text{SnO}$ (b-d).

É perceptível que os estados $2p$ dos átomos de O contribuem significativamente na parte superior da BV na densidade de estados, para todos os modelos propostos (Fig.

47 (a-d)). No entanto, apenas os modelos com terminação $-O$ (Fig. 47 (b-d)) apresentam os estados $2p$ do O semelhantes ao proposto para o *bulk* de BSO [21]. Na parte inferior da BC se observa a predominância de estados dos orbitais $5s$ do Ba. Por sua vez, os estados $5p$ do Sn não contribuem expressivamente na parte superior da BV e na parte inferior da BC.

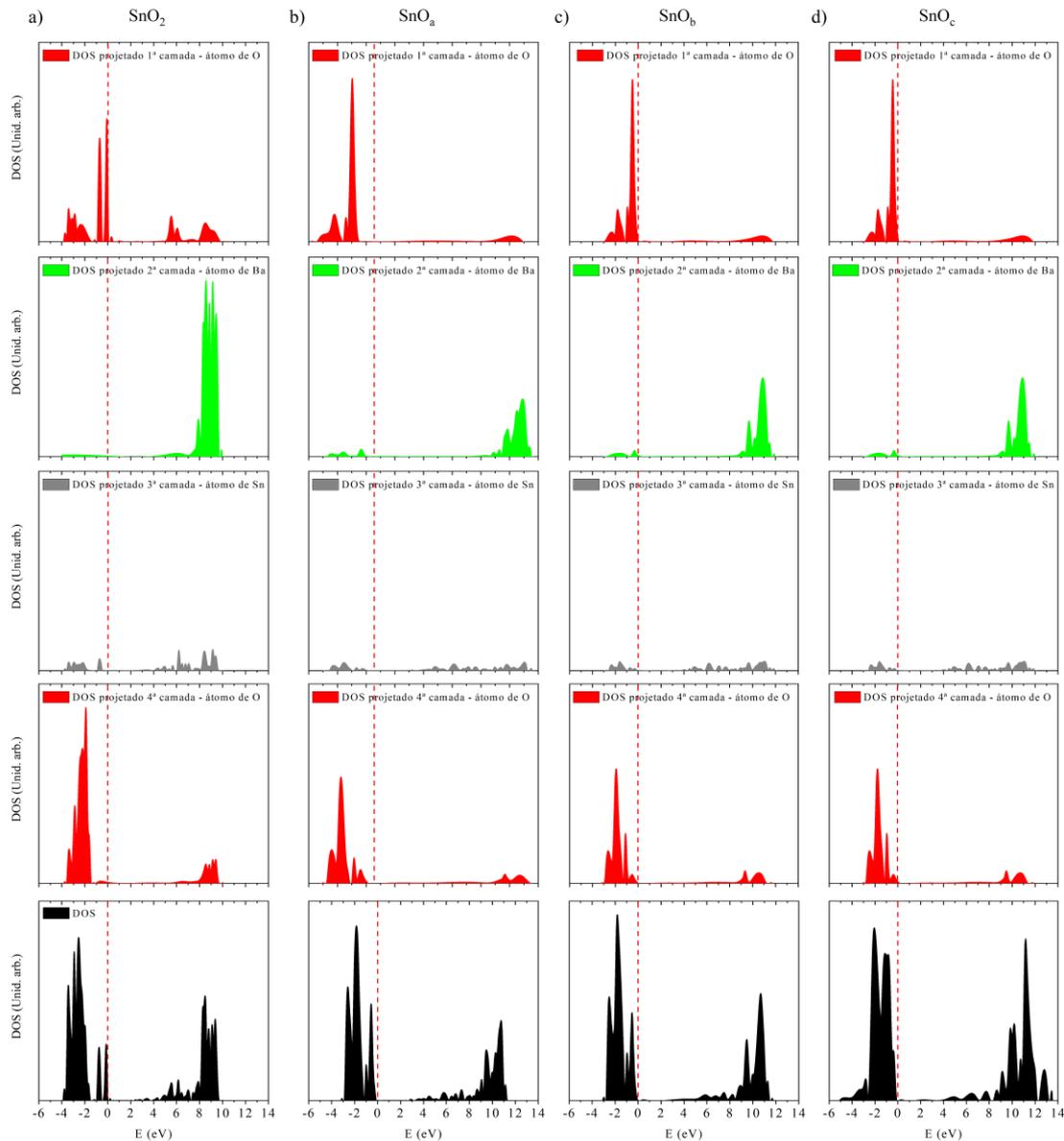


Figura 47 – DOS total e projetada por camadas para as estruturas com terminação $-SnO_2$ (a) e terminação $-SnO$ (b-d).

Observa-se também que as estruturas com terminação $-O$ (Fig. 47 (b-d)) apresentaram o estado do orbital $2p$ do átomo de O, referente à primeira camada da estrutura, com um formato mais afilado e mais definido na BV, indicando que está mais localizada. Este fato pode estar relacionado ao percentual de relaxamento previsto para a superfície, conforme pode ser observado na Tabela 16.

Uma das possibilidades viáveis para o estudo da ligação química e de efeitos relacionados a covalência para o *bulk* como para superfícies é a análise populacional de Mulliken, sendo possível estudar a carga atômica efetiva (q) a população química da ligação (P) [29]. O estudo eletrônico das superfícies (0 1 1) foi realizado analisando a redistribuição de carga das camadas mais próximas da superfície (Tabela 17).

As superfícies (0 1 1) com terminação –O (Fig. 42 (a-c)), apresentaram valores médios de comprimento de ligação para Ba-O e Sn-O iguais a 2,60 e 1,92 Å, respectivamente. Por outro lado, os valores médios de população eletrônica correspondem a 79 m|e| para Ba-O e 254 m|e| para Sn-O. Nestes casos, é possível indicar que a ligação Ba-O tem caráter iônico e a ligação Sn-O tem caráter covalente. Quanto às cargas, a avaliação das cargas de Mulliken dos átomos de Ba, Sn e O apresentaram, respectivamente, valores iguais a 1,80, 2,03 e -1,29 |e|, próximos do apresentado no estudo realizado no *bulk* [21].

Tabela 17 – Comprimento (Å) das ligações Ba-O, Sn-O, O-O que compõem as camadas da superfície, populações de overlap P (em m|e|) em parênteses e distribuição de cargas Q (em |e|) para as terminações –SnO(a), –SnO(b) e –SnO(c) da superfície (0 1 1) estequiométrica.

	Term –SnO(a)		Term –SnO(b)		Term –SnO(c)	
1ª camada	Ba-O 2,608		Ba-O 2,600		Ba-O 2,607	
Q	Ba 1,80	O -1,19	Ba 1,80	O -1,20	Ba 1,80	O -1,20
P	(-78)		(-81)		(-79)	
2ª camada	Sn-O 1,929		Sn-O 1,927		Sn-O 1,929	
Q	Sn 2,03	O -1,28	Sn 2,03	O -1,28	Sn 2,03	O -1,29
P	(254)		(256)		(254)	
3ª camada	O-O 2,820		O-O 2,822		O-O 2,743	
Q	O -1,28	O -1,29	O -1,29	O -1,29	O -1,29	O -1,29
P	(-68)		(-52)		(-86)	
4ª camada	Ba-O 2,614		Ba-O 2,753		Ba-O 2,787	
Q	Ba 1,84	O -1,28	Ba 1,83	O -1,28	Ba 1,84	O -1,28
	(-47)		(-55)		(-47)	
5ª camada	Sn-O 2,021		Sn-O 2,020		Sn-O 2,021	
Q	Sn 2,05	O -1,28	Sn 2,05	O -1,28	Sn 2,05	O -1,28
	(160)		(164)		(160)	
6ª camada	O-O 2,057		O-O 2,876		O-O 2,903	
Q	O -1,28	O -1,28	O -1,28	O -1,28	O -1,32	O -1,30
	(-55)		(-61)		(-55)	

Os dados apresentados na Tabela 17 permitem compreender melhor os mapas de densidade de carga apresentados nas Fig. 48 (a-c) para a estrutura estequiométrica e com terminação $-\text{SnO}$ (b). Os mapas representam cortes efetuados no plano (0 0 1) que abrangem os átomos de Sn e O na Fig. 48 (a), os átomos de Sn e O no plano (0 1 1) Fig. 48 (b), os átomos de Ba e O localizados perpendicularmente ao plano (0 1 1) Fig. 48 (c) e os átomos de Ba, Sn e O que se encontram no topo da superfície Fig. 48 (c).

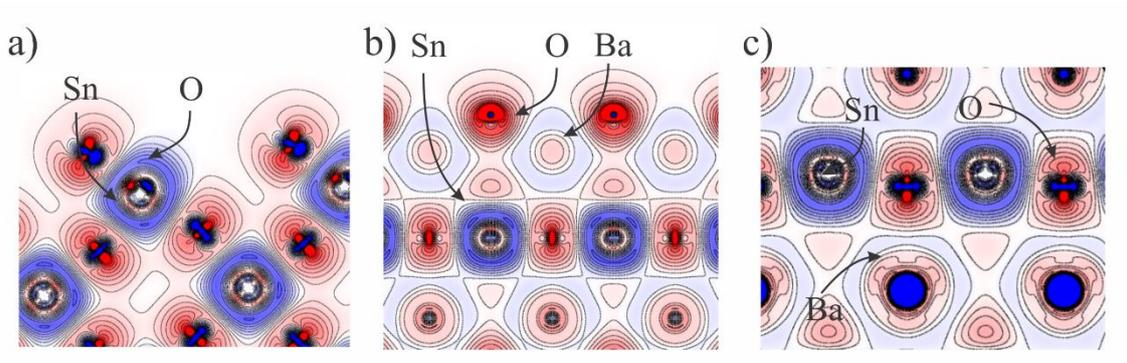


Figura 48 – Mapa de densidade eletrônica – plano (0 1 1): vistas laterais do *slab* (a e b) e vista superior (c).

Os contornos apresentados nos mapas da Fig. 49 (a-c) são formados a partir de uma estrutura constituída por camadas consecutivas e intercaladas de átomos de O, BaSnO e O_2 , e indicam a interação com caráter covalente entre os átomos de Sn e O. Nas Fig. 49 (c), onde se observa a presença do átomo de Ba, os contornos apresentados sugerem que não há qualquer indício de interação entre o Ba e os átomos Sn e O. Por fim, também é possível observar que os contornos apresentados pelos átomos mais externos indicam que estes relaxam muito mais que os átomos mais internos, como no caso do átomo de oxigênio.

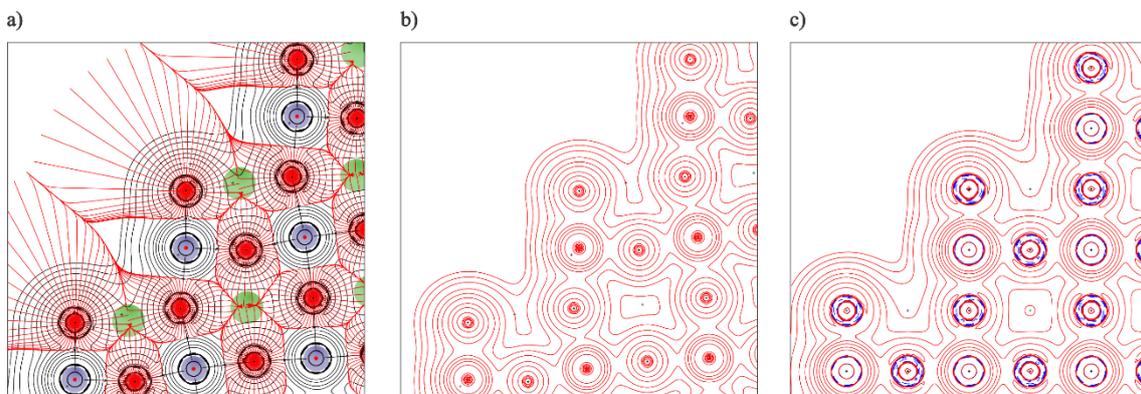


Figura 49 – Mapa de densidade eletrônica – plano (0 1 1): vistas laterais do *slab* (a) e vista superior (b).

6.3.3. – Estudos do Modelos de superfície plano (1 1 1).

Por fim, investigou-se a superfície (1 1 1) do BSO admitindo a existência de estruturas estequiométricas e não-estequiométricas. A proposta de superfície para a estrutura estequiométrica é apresentada como um modelo consistindo em quinze camadas perpendiculares à direção [1 1 1] do cristal BSO, compostas por camadas consecutivas de O, Sn e BaO₃ e estequiometria igual a Ba₇Sn₇O₂₈ (Fig. 50).

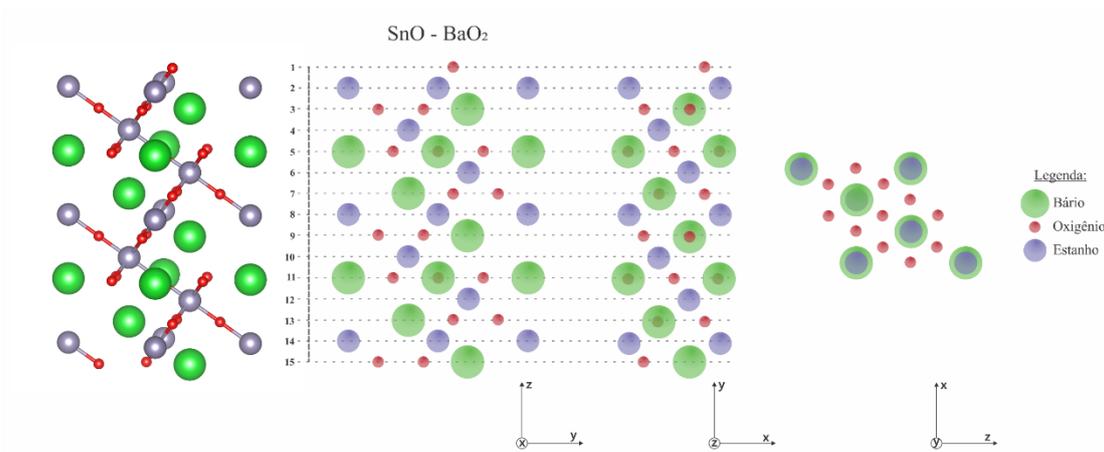


Figura 50 – Modelo proposto para a superfície (1 1 1) do BaSnO₃ estrutura estequiométrica.

Delimitado o modelo de partida, foi realizado o teste de consistência do modelo com o tamanho. De acordo com a Fig. 51, observou-se que a tendência de estabilização da energia de otimização do sistema surge quando o modelo de *slab* no eixo -z tem tamanho superior a ~16 Å. Nesse caso, admitiu-se que o modelo é suficiente para representar e avaliar os seus parâmetros energéticos.

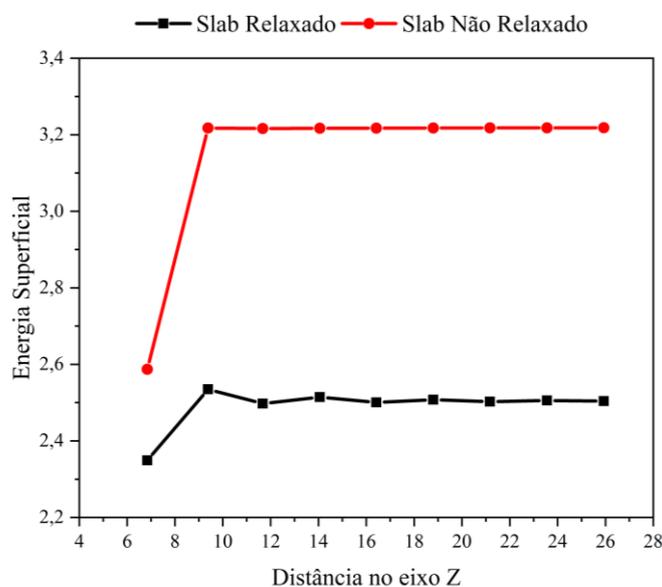


Figura 51 – Correlação entre a energia superficial e distância no eixo z para os *slabs* não-estequiométricos.

Foram avaliados os modelos não-estequiométricos com as terminações BaO₃ e Sn, sendo eles compostos por sucessivas camadas de BaO₃, Sn, e BaO₃, Sn, BaO₃ e Sn, totalizando treze camadas e composições iguais a Ba₈Sn₆O₂₈ e Ba₆Sn₈O₂₁, respectivamente correspondem as Fig. 52 (a) e (b).

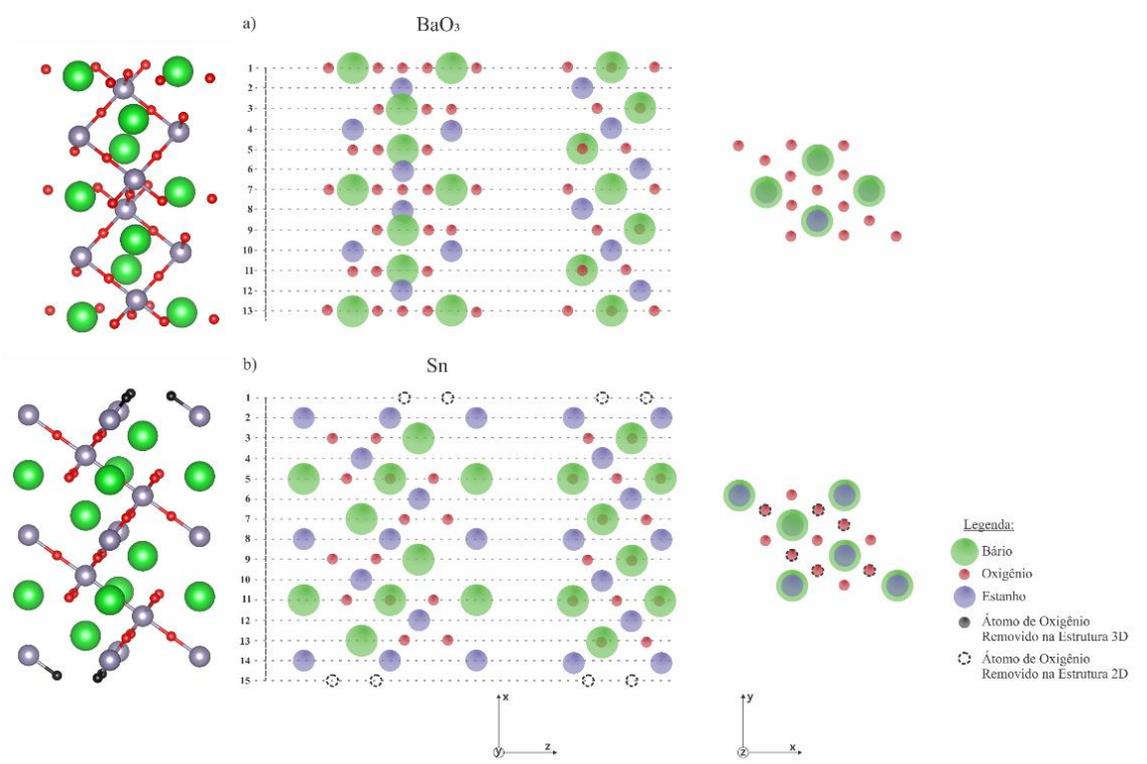


Figura 52 – Modelos propostos para a superfície (1 1 1) do BaSnO₃: estruturas não-estequiométricas baseadas na remoção parcial de átomos de O. a) *slab* com terminação BaO₃, b) *slab* com terminação Sn.

Ao avaliar a consistência dos modelos de *slabs* com as terminações BaO₃ e Sn (Fig. 53) é possível sugerir que o modelo aceitável para descrever a estrutura da superfície no plano (1 1 1) parte de valores próximos e superiores a 16 Å, tendo em vista que a ordem de convergência da energia superficial para os *slabs* estudados tende a estabilizar a partir deste valor de distância no eixo z. Além disso, é possível observar que o *slab* com terminação BaO₃ apresenta menor energia de superfície em relação ao com terminação Sn e, portanto, é o mais estável.

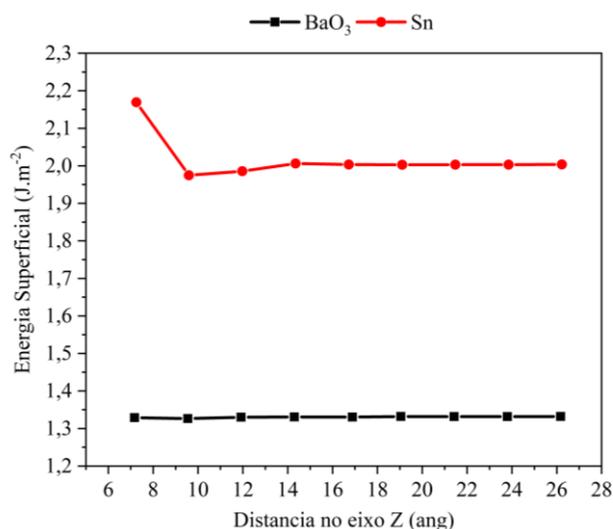


Figura 53 – Correlação entre a energia superficial e a distância no eixo z para os *slabs* não-estequiométricos com terminações BaO₃ (preto) e Sn (vermelho).

Desta forma, foi utilizado o modelo com treze camadas e n igual a 15, com $\sim 16,9$ Å, para os *slabs* com terminação BaO₃ e com treze camadas e n igual a 15, com aproximadamente $\sim 16,7$ Å, para o *slab* com terminação Sn, para representar de forma satisfatória a superfície nesse plano.

Tendo selecionado o tamanho do *slab* para os dois modelos avaliados, buscou-se verificar a influencia da remoção ou adição gradativa de átomos de oxigênio. Deste modo, a remoção de átomos de oxigênio deu origem aos *slabs* com as terminações BaO₂, BaO e Ba (Fig. 54 (a-c)).

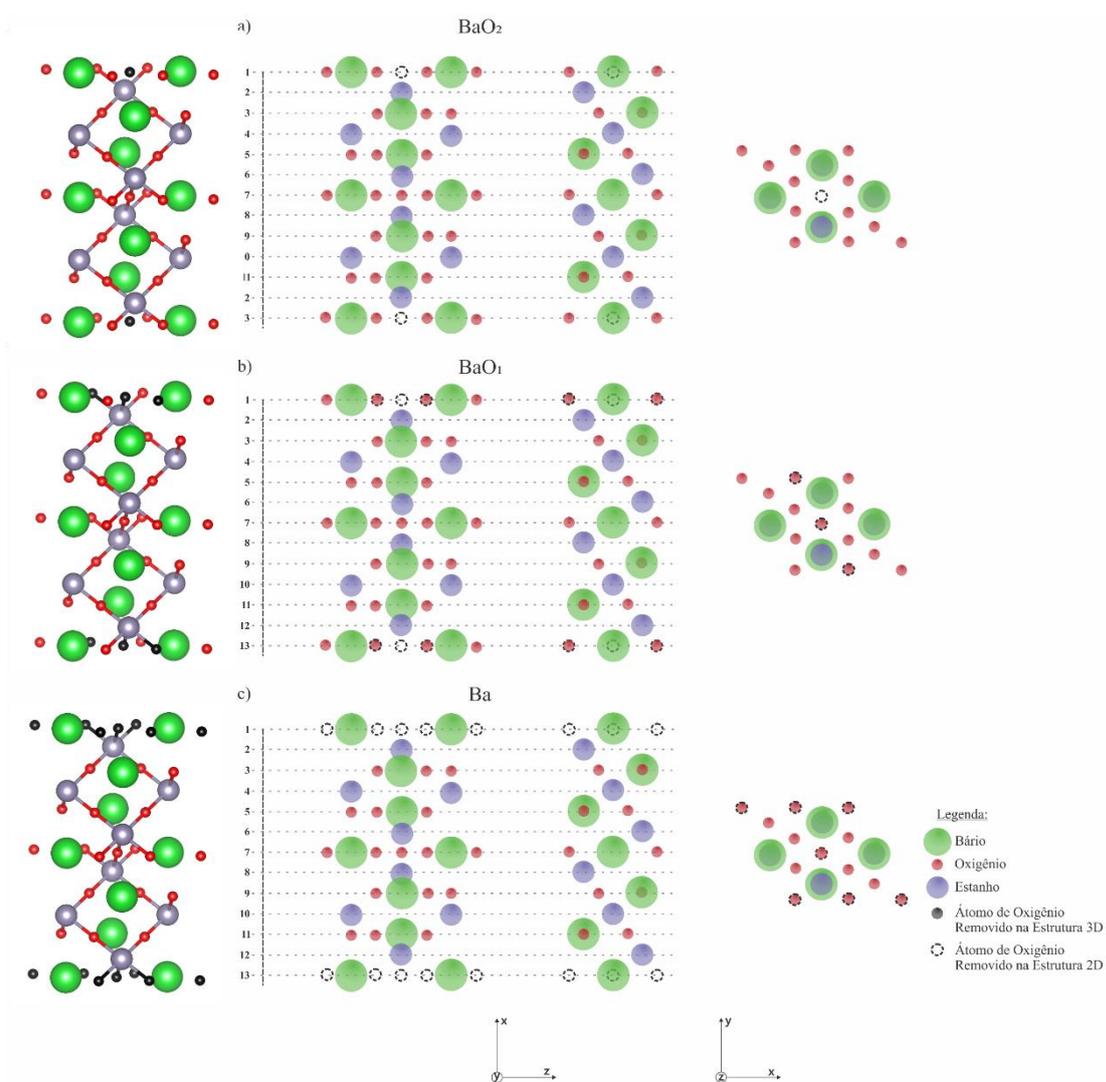


Figura 54 – Modelos propostos para a superfície (1 1 1) do $BaSnO_3$: estruturas estequiométricas baseadas na remoção de átomos de O. a) *slab* com terminação BaO_2 b) *slab* com terminação BaO e c) *slab* com terminação Ba.

Por outro lado, os átomos de oxigênio foram adicionados e corroboram na formação dos *slabs* com as terminações SnO , SnO_2 e SnO_3 (Fig. 55 (a-c)).

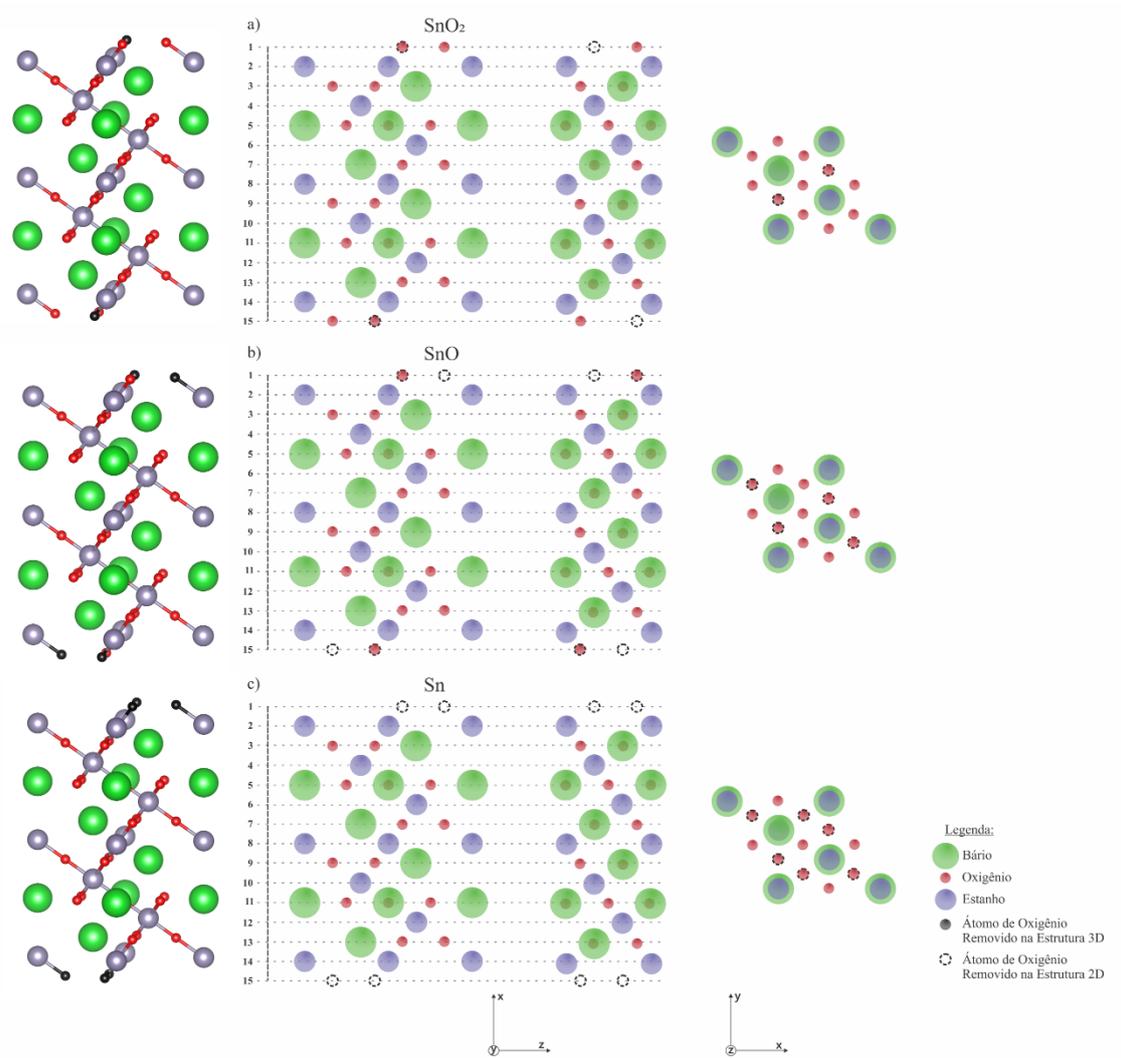


Figura 55 – Modelos propostos para a superfície (1 1 1) do BaSnO₃: estruturas estequiométricas baseadas na remoção de átomos de O. a) *slab* com terminação SnO₂ b) *slab* com terminação SnO e c) *slab* com terminação Sn.

A Tabela 18 reúne todos os valores de energia de clivagem, relaxamento e da energia de superfície para cada uma das terminações propostas pela adição/remoção de átomo de oxigênio das estruturas.

Tabela 18 – Energias de clivagem E_S^U (J.m⁻²), de relaxamento $E_{rel}(i)$ (J.m⁻²) e de superfície $E_S(i)$, onde (*i*) denota as terminações BaO₂, BaO, Ba e SnO, SnO₂, SnO₃, para a superfície (1 1 1) não-estequiométrica.

Estrutura não estequiométrica					
n	15				
Nº de camadas	13				
E_S^U	0,901	E_S^U	1,575	E_S^U	3,113
$E_{rel}(BaO_2)$	0,0101	$E_{rel}(BaO_1)$	0,0185	$E_{rel}(Ba)$	0,0735
$E_{rel}(SnO_1)$	0,0114	$E_{rel}(SnO_2)$	0,0306	$E_{rel}(SnO_3)$	0,0026
$E_S(BaO_2)$	5,299	$E_S(BaO_1)$	9,661	$E_S(Ba)$	35,103
$E_S(SnO_1)$	5,888	$E_S(SnO_2)$	14,921	$E_S(SnO_3)$	4,259

Os dados apresentados na Tabela 18 indicam que a remoção de átomos de oxigênio do *slab* com terminação BaO₃ leva a um aumento de energia relaxamento, indicando que o átomo de oxigênio pode influenciar no processo de reconstrução deste *slab*. Com relação à energia de superfície para esta terminação observou-se que a remoção dos átomos de oxigênio leva ao aumento no grau de instabilidade dos modelos propostos. Em relação ao *slab* com terminação Sn, observou-se que a adição dos átomos de oxigênio à estrutura diminui o relaxamento destes modelos, o que indica um menor grau de reorganização da estrutura. Isso não significa, que a sequência dos *slabs* SnO, SnO₂ e SnO₃ apresentará uma ordem crescente de energia de superfície à medida que se adiciona átomos de oxigênio.

Os dados apresentados e discutidos até agora em relação ao plano (1 1 1) indicam que os modelos testados apresentam um maior grau de reorganização e de energia de superfície quando comparados com os modelos de partida com terminação BaO₃ e Sn, conforme pode ser observado na Tabela 19, indicando que as terminações Sn e BaO₃ são mais estáveis.

Tabela 19 – Energias de clivagem E_S^U (J.m⁻²), energias de relaxamento $E_{rel}(i)$ (J.m⁻²) e de superfície $E_S(i)$, onde (i) denota Sn e BaO₃ da superfície (1 1 1) não-estequiométrica.

Energia	(1 1 1)
E_S^U	1,0765
$E_{rel}(Sn)$	0,9268
$E_{rel}(BaO_3)$	0,2539
$E_S(Sn)$	2,0033
$E_S(BaO_3)$	1,3304

A Tabela 19 reúne os resultados calculados de energia de clivagem e relaxamento dos *slabs* com terminação Sn e BaO₃ e indicam que estes são os modelos mais estáveis para o estudo da superfície no plano (1 1 1) do BSO quando se trata da estrutura não estequiométricas e simétricas.

Por fim, ainda tratando do plano (1 1 1), são exibidos na Tabela 20 os valores de energia de clivagem e energia de superfície para o *slab* com estrutura estequiométrica.

Tabela 20 – Energias de clivagem E_S^U (J.m⁻²) e de superfície, $E_S(i)$, onde (i) denota a terminação BaO₃-Sn da superfície (1 1 1) estequiométrica.

	(1 1 1)
E_S^U	0,85419
$E_S(BaO_3 - Sn)$	3,0504

A energia de *clivagem* da estrutura estequiométrica do plano (1 1 1) é comparável aos valores apresentados dos modelos de *slab* propostos para as estruturas não-estequiométricas e simétricas com terminação -BaO₃ e -Sn. Do ponto de vista da energia de superfície o valor apresentado para a estrutura estequiométrica BaO₃-Sn é superior aos apresentados pelas estruturas de mesma natureza, ou seja, a superfície modelada no plano (1 1 1) é a menos estável. A superfície (1 1 1), seja na abordagem estequiométrica ou não, continua apresentando valores de energia de superfície superiores quando comparados aos planos (0 0 1) e (0 1 1).

6.4. – Conclusões

Alguns estudos relatam que as superfícies polares de outras Perovskitas, como CaTiO₃ e SrTiO₃ (1 1 1) [158, 183], apresentaram uma forte redistribuição de elétrons para as terminações do tipo B e AO₃. Esta redistribuição ocorre para cancelar o efeito de polaridade que estas terminações apresentam. O mesmo ocorre na superfície (1 1 1) de BaZrO₃, segundo Eglitis *et al.*[178], que reforçam a ideia do processo de redistribuição de elétrons nas terminações com Zr ou BaO₃, o que as tornam isolantes. Este mesmo resultado foi obtido no presente capítulo, onde as terminações Sn e BaO₃ mantêm o mesmo caráter isolante, porém apresentam valores elevados de energia de superfície e espontaneamente contribuem muito pouco quando comparados com as superfícies (0 0 1) e (0 1 1) na composição da morfologia do cristal de BSO. Este aspecto será melhor discutido na próxima sessão, que tratará do teorema de *Wulff* e como este é uma ferramenta interessante no estudo da morfologia dos materiais. O teorema de *Wulff* consiste em avaliar as formas de equilíbrio dos sistemas e como são obtidas a partir dos valores de suas respectivas energias de superfície. Esta estratégia permite a previsão de possíveis morfologias para um cristal e/ou nanocristal, controlando os valores relativos das energias de superfície [184].

Foi apresentado como proposta trabalhar com *slabs* não-estequiométricos e estequiométricos que apresentam as terminações BaO, SnO₂ e BaO-SnO₂ e avaliar suas propriedades eletrônicas e estruturais. Os modelos podem implicar em uma demanda computacional excessiva em função da extensão do modelo e possibilitam avaliar o quanto a energia de superfície varia em relação a sua extensão, o que pode ser uma boa ferramenta para indicar um modelo representativo. Modelos com número de sete e seis camadas para *slabs* não-estequiométricos e estequiométricos podem ser utilizados uma

vez que a energia em função do número de camadas não varia significativamente. Ao se estudar separadamente as estruturas de dois *slabs* que se completam e, no entanto, possuem terminações distintas, é possível indicar, por meio dos dados de energia de superfície, que a superfície com terminação SnO₂ é mais estável que aquela terminada por BaO.

Ao se tratar do *band gap* obtido no estudo do *bulk* de BSO (3,14 eV) e os *slabs* propostos foi possível observar que houve um aumento no valor do gap indireto para o *slab* com terminação BaO (3,76 eV) e uma diminuição com a terminação SnO₂ e o *slab* estequiométrico (1,91 e 2,11 eV, respectivamente). A análise por DOS indica que as contribuições mais significativas nas BV e BC são a dos orbitais 2*p* dos átomos de oxigênio e dos átomos de Ba. Os mapas de densidade indicam que não há traços de ligação covalente entre os átomos de Ba e O cortados no plano (0 0 1) e tão pouco na superfície dos *slabs* não-estequiométrico com terminação BaO e estequiométrico. O caráter covalente da ligação foi estabelecido nos planos com as terminações SnO₂ e o *slab* não-estequiométrico com mesma terminação.

Recentemente, foi apresentado um estudo semelhante, proposto por Slasse *et al.* [30], diferenciando em termos de código utilizado, conjunto de base e funcionais. Os cálculos foram realizados utilizando o programa Quantum ESPRESSO e, embora também utilize o método DFT, o funcional empregado foi o LDA (Local Density Approximation) e conjunto de base de ondas planas. Conforme os autores indicam, o *gap* calculado para o *bulk* de BSO foi de 0,89 eV um valor que subestimado quando comparado com valores experimentais e ao estudo, anterior a este, por Duarte *et al.* [21]. É possível comparar em termos de modelo entre os trabalhos propostos, mas não em termos de resultados, pois são empregados programas, conjuntos de base e funcionais diferentes.

O estudo direcionado a questões estequiométricas é mantido quando se trata da superfície (0 1 1) e (1 1 1), uma vez que é possível propor modelos por ambos os caminhos, mesmo que apresentem valores distintos em relação à energia de superfície. Não se trata apenas de uma modelo que tem energia menor, ou de um modelo que não apresente problemas de polaridade. Muitas vezes este problema é resolvido a partir da remoção parcial de átomos que constituem a superfície estudada. No caso do presente estudo a remoção de átomos de Ba, Sn e O ajudou a propor modelos que foram satisfatórios. Mas, do ponto de vista da energia de superfície, apenas o modelo com terminação –SnO da superfície (0 1 1) apresentou valores satisfatórios que indicam a sua

coexistência com a superfície (0 0 1). A estabilidade da superfície (0 1 1) com terminação –O pode ser atribuída ao percentual de relaxamento que os átomos mais externos apresentaram e outros estudos apontam nessa direção. Estudos mais detalhados quanto a termodinâmica deste sistema está em desenvolvimento. Outro fato, que era esperado, seria considerar que a superfície (1 1 1) é a mais instável e que, provavelmente, não é visível na formação do cristal de BSO de forma espontânea.

Capítulo 7

ESTUDO MORFOLÓGICO DO BULK BaSnO₃



Capítulo 7. – ESTUDO MORFOLÓGICO DO BSO.

Este capítulo foi desenvolvido baseado nos modelos e caracterização das superfícies (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1) do BSO (Capítulo 6) e que permitiu observar quais aspectos podem influenciar e ou controlar a morfologia do material. A relevância dessa investigação advém da necessidade de se estudar processos físico-químicos que podem ocorrer na superfície dos materiais, a compreensão das estruturas superficiais e dos fatores que podem afetar a morfologia dos materiais, como o método de síntese. Neste intuito, o presente capítulo apresenta propostas de morfologia para o cristal de BSO baseadas em dados teóricos oriundos da investigação e caracterização das superfícies (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1). Controlar a morfologia de um cristal, em escala nano, é um processo complexo e tem uma dependência em relação as estruturas internas dos cristais, bem como das condições externas de crescimento oriundo do processo de síntese, dos solventes utilizados e de aditivos. Em condições de equilíbrio, a morfologia de (nano) cristais é regida principalmente pelas energias superficiais, resultando na formação de formas simples com faces bem definidas. Estimar os valores de energia de superfície experimentalmente é complexo, de modo que a modelagem e a simulação computacional se tornam ferramentas interessantes e auxiliam neste aspecto, de tal modo que permite explorar aspectos morfológicos a nível atômico e/ou molecular. Um método simples e amplamente usado para observar e interpretar a morfologia de um (nano) cristal são as construções de *Wulff*. Tal ferramenta permite construir, em muitos casos um conjunto completo de morfologias e se torna um guia para análises de imagens de microscopia.

7.1 – Introdução

Avaliar a morfologia de uma nanoestrutura e as características de superfícies são fatores que entusiasma pesquisadores e permitem a aplicação dos materiais em escala nanométrica [185], e tais aspectos podem impactar a eficiência em vários dispositivos. É possível avaliar os materiais a partir de aspectos morfológicos uma vez que diferentes planos de um dado cristal exibem diferentes respostas anisotrópicas as quais podem ser correlacionadas a propriedades mecânicas e físico-químicas, como dureza, piezoelectricidade e reatividade [186, 187].

Para investigar aspectos voltados a morfologia, as orientações preferenciais e faces de um cristal é preciso caracterizá-los experimentalmente usando técnicas como microscopia eletrônica de varredura, difração de elétrons de área selecionada e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Também é preciso apontar como as taxas de crescimento relativo das faces do (nano) cristal causam transformações de morfologia devido ao aparecimento e/ou desaparecimento de faces. Essas alterações estão atreladas a restrições geométricas conferidas pela estrutura (nano) do cristal e aos valores de energia superficial relativa de cada face.

É crescente o desenvolvimento de pesquisas voltadas para o estudo do controle e de como se comporta a morfologia de nanocristais, uma vez que as propriedades dos materiais estão correlacionados com a morfologia que estes podem apresentar [188]. Tais propriedades podem evoluir alterando-se alguns parâmetros de síntese, como concentração de reagente, pH de precursores, tempo e temperatura de reação, aditivos surfactantes, concentração de íons e método de síntese, que podem alterar significativamente a morfologia [16, 93, 189, 190]. Esses fatores tornam este tópico bastante interessante, pois o desenvolvimento de novos materiais ou a melhor compreensão daqueles já conhecidos passam por aspectos que podem ser estudados e/ou avaliados, o que torna possível compreender ou até avaliar a evolução da morfologia e a estabilidade das estruturas de superfície em (nano) cristal [191–193].

A complexidade de algumas estruturas, conseqüentemente, conduz para esforços substanciais dedicados a entender e prever a estrutura e estabilidade de superfícies de óxido, utilizando técnicas experimentais e abordagens teóricas avançadas [194, 195].

Do ponto de vista teórico, a morfologia de um monocristal em equilíbrio é determinada pelas energias de sua superfície e pode ser descrita de acordo com a construção de *Wulff*, assim expressa:

$$h_{(hkl)} = \lambda E_{surf}(hkl), \quad \text{Equação 54}$$

onde o $h_{(hkl)}$ é o comprimento do vetor normal à face do cristal λ uma constante de proporcionalidade e a (E_{surf}) energia de superfície do *slab* no plano (hkl). A partir dessa equação é possível contruir um modelo de monocristal da Perovskita de BSO por meio do *software* de visualização Vesta [196]. A partir das E_{surf} calculadas a nível DFT torna-se possível propor modelos de construção *Wulff* e identificar que tipos de faces estão mais expostas que outras [197–200], e apontar as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas que venham a controlar a morfologia e o mecanismo de transformação dos cristais [201, 202].

O modelo de construção de *Wulff* tem um papel fundamental na caracterização teórica de morfologias e quando combinado com técnicas baseadas em microscopia viabilizam o estudo de diferentes estruturas de superfície e morfologias [184]. É possível o controle cinético de morfologias com base em uma relação matemática entre a energia superficial e a taxa de crescimento [203].

No caso de óxidos ternários, mais especificamente para as Perovskita do tipo ABO_3 , o levantamento de fatores que permitam a compreensão dos fundamentos da estrutura superficial, a sua composição e a sua estabilidade são um processo complexo. Tal fato está atrelado a natureza do material estudado, sobretudo quando se trata da preparação de diferentes orientações cristalográficas de superfícies polares e iônicas. Do ponto de vista teórico algumas faces podem apresentar polaridade, e nestas condições, para anular tal efeito, uma alternativa é criar defeitos superficiais [166, 204–206]. No entanto, os quadros teóricos que fornecem uma nova visão da estrutura e estabilidade das superfícies de óxido complexo ternário são um passo vital para a realização do verdadeiro potencial de nanoestruturas de óxido complexo e filmes finos.

Zhuang, Tkalych e Carter [188] apontam em 15 catalisadores tradicionais e novos a correlação entre a atividade catalítica experimental e DUAS propriedades da superfície (energia superficial e potencial de carga zero). Esses autores descobriram uma forte correlação entre a morfologia apresentada pelos catalisadores, a atividade catalítica e a energia superficial. Os autores sugeriram que a energia superficial pode ser usada como um parâmetro eficiente da atividade catalítica porque reflete o grau de saturação dos átomos coordenados a superfície e, portanto, a reatividade da superfície.

Os cálculos DFT funcionam de forma eficaz como ferramenta para explorar a química da superfície e têm sido amplamente utilizados para investigar o mecanismo subjacente pelo qual os ambientes de crescimento afetam as morfologias de cristais [207]. Por exemplo, Yang *et al.* [208] realizaram cálculos DFT para prever que a fase anatase do TiO_2 (001) pode ser sintetizada com sucesso utilizando como agente controlador da energia de superfície íons de flúor. Barnard *et al.* [209], por sua vez, realizaram uma série de investigações usando cálculos DFT sobre as transições que os (nano)cristais de TiO_2 podem apresentar.

Albuquerque *et al.* [210] realizaram cálculos periódicos 2D a nível DFT com funcional híbrido B3LYP e correções de dispersão de Grimme para avaliar as propriedades eletrônicas e estruturais de filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) na fase anatase. Foi observado que as propriedades eletrônicas tem dependência com o tipo de terminação da superfície. As energias de superfície apresentadas indicam a seguinte ordem de estabilidade: $(1\ 0\ 1) > (1\ 0\ 0) > (1\ 1\ 2) > (1\ 1\ 0) \sim (1\ 0\ 3) > (0\ 0\ 1) \gg (1\ 1\ 1)$, e a proposta da forma do cristal de *Wulff* apresenta boa concordância com os dados experimentais.

Gomes *et al.* [211] escolheram o BaMoO₄ para testar modelos computacionais com os funcionais B3LYP e WC1LYP e, a partir de duas estratégias diferentes, avaliou a melhor forma para descrição dos modelos iniciais, ambos envolvendo otimização do conjunto de base atômica e ajuste percentual de troca da Hartree-Fock. Os resultados obtidos com as duas estratégias mostram uma precisão de parâmetros estruturais, energia de gap de banda e propriedades vibracionais nunca antes apresentadas em estudos teóricos de BaMoO₄. As melhorias geradas por essa metodologia também contribuíram para uma melhor descrição das propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas 2D e 1D do BaMoO₄. Além disso, propôs que tal procedimento pode ser aplicado independentemente do programa aplicado na modelagem computacional.

Foi possível observar que a modelagem por DFT permite quantificar a estabilidade das superfícies de cristal, a citar os estudos do BaWO₄ [212], do BaMoO₄ [213] e do CaZrO₃ [214]. Estes estudos permitiram propor um mapa completo das morfologias para os diferentes materiais. Os resultados apresentados permitiram racionalizar como as energias das diferentes superfícies mudam ao longo do processo de síntese e, ao fim propôs pontos em comum que existem entre as morfologias experimentais e teóricas. Usando energias de superfície corrigidas, as construções de *Wulff* proporcionaram uma compreensão direta da morfologia obtida experimentalmente.

7.1.1 – O sistema cúbico ABO₃ - BSO

Estudos voltados para o BSO se intensificam e são atuais, seja pelas atrativas propriedades dielétricas, pela estabilidade térmica permitindo a sua aplicação na composição de capacitores na indústria eletrônica, ou devido à possibilidade de estudá-lo na forma pura ou dopada. Os BSOs podem ser aplicados como matéria-prima na confecção de sensores detectores de gases como CO, HC, H₂, Cl₂, NO_x, C₂H₅OH e CH₃SH, detectores de humidade, gases de petróleo liquefeitos e fotocatalisador de corantes [16, 85, 129, 190, 215].

Mais comumente, o BSO é obtido por meio de reações do estado sólido a temperaturas de 1200 °C e 1600 °C, conforme se observa na Tabela 21.

Tabela 21 – Principais condições de síntese do BSO por diferentes métodos

Referências	Método	Precursores	Fases Formadas	Cond. Reacionais
[215]	Estado Sólido	Sn (metálico), SnO ₂ , Ba(NO ₃) ₂	BSO	Etapa 1 – 800 °C/8 h Etapa 2 – 1000 °C/24 h
[88]	Estado Sólido	BaCl ₂ e NaSnO ₃	BSO	Etapa 1 – 600 °C/8 h Etapa 2 – 800 °C/4 h
[129]	Hidrotermal	NH ₃ , SnCl ₄ .H ₂ O, Ba(OH) ₂ .	BSO	Etapa 1 – 130-350 °C/0.5 h-10 h Etapa 2 – 260 °C/4 h
[131]	Estado Sólido	BaCO ₃ , SnO ₂ , LaO ₃	Ba _{1-x} La _x O ₃	Etapa 1 – 1000 °C/6 h Etapa 2 – 1300 °C/6 h

Este capítulo tem como objetivo, a partir do estudo prévio realizado no *bulk* de BSO, entender como se formam e se comportam as morfologias do BSO com *slabs* estequiométricos e não-estequiométricos.

7.2 – Seleção do modelo computacional e do sistema

Até este capítulo foram investigadas as propriedades estruturais e eletrônicas do *bulk* e das superfícies (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1) do monocristal do BSO. Estes dados servem de base para o desenvolvimento e análise para proposição da morfologia que o monocristal de BSO poderá assumir.

Um breve levantamento na literatura indicou que, os estudos do sistema cúbico, relativos à simulação de cortes em diferentes planos para diferentes Perovskita, o plano (0 0 1) é o mais estudado, quando comparado com as superfícies polares (0 1 1) e (1 1 1) (Tabela 22). Também é possível estudar uma variedade de reconstruções de superfícies para sistemas semelhantes ao BSO e propor estruturas, sendo elas estequiométricas [202, 216–218] e/ou não-estequiométricas [159, 178, 219].

Tabela 22 – Levantamento bibliográfico de estudos relacionados a morfologia de outros materiais cúbicos.

Referencias	Package	Sistema	Planos estudados		
Wang <i>et al</i> [220]	Castep	CaTiO ₃	001	-	-
Zhang <i>et al</i> [221]	Castep	CaTiO ₃	-	0 1 1	-
Shimada <i>et al</i> [222]	Castep	PbTiO ₃	001	-	-
Brik <i>et al</i> [223]	Castep	CaZrO ₃	001	-	-
Eglitis <i>et al</i> [224]	Crystal	BaZrO ₃	001	011	-
Eglitis [178]	Crystal	BaZrO ₃	-	-	111

A simulação da superfície (0 0 1) do BSO consistiu de vários planos consecutivos perpendiculares à direção [0 0 1], construída em duas dimensões (2D). Foi possível

observar neste caso a existência de *slabs* simétricos, onde se alternam as camadas de BaO e SnO₂, e tão somente as duas terminações neste caso. Desse modo, um desses *slabs* é uma estrutura com 17 átomos terminada em BaO, e o outro *slab* pode ser visto como uma estrutura constituída por 18 átomos e com terminações SnO₂. Estes *slabs* são não-estequiométricos, com fórmula de unidade de célula igual a Ba₄Sn₃O₁₀ e Ba₃Sn₄O₁₁, respectivamente. Também foram simulados os *slabs* não-simétricos do BSO, onde a estrutura, em cada uma das extremidades, termina em BaO e SnO₂ e, desse modo, é possível adquirir estequiometria com fórmula unitária Ba₃Sn₃O₉ [224]. O detalhamento do estudo dessas superfícies é descrito no Capítulo 6.

Sabe-se que a superfície do BSO no plano (0 0 1) é neutra. Contudo, certo cuidado deve ser tomado ao se tentar estudar o plano (0 1 1), pois esta superfície se torna polar e isso reflete que os planos com terminações O-O ou BaSnO passam a apresentar uma superfície carregada eletricamente. Neste caso, ao tentar modelar a superfície do BSO (0 1 1) a partir do corte do cristal perfeito, gera-se um momento de dipolo infinito perpendicular à superfície, seja a superfície constituída por terminações de diferentes tipos (O₂ e BaSnO – *slab* estequiométrico) ou uma carga infinita, quando esta é constituída por terminações semelhantes (O₂-O₂ ou BaSnO-BaSnO – *slab* não-estequiométrico), desde que as cargas dos átomos de Ba, Sn e O sejam respectivamente 2⁺, 4⁺ e 2⁻. Logo, estas terminações não são estáveis.

Para contornar tal situação é possível simular e calcular superfícies de espessura finita e com diferentes tipos de terminação (estruturas estequiométricas), que em princípio deveriam compensar o momento macroscópico do dipolo. Neste caso, essas estruturas devem apresentar redistribuição de carga próxima à superfície já durante o procedimento de campo autoconsistente (SCF). Por outro lado, em superfícies não-estequiométricas com terminações semelhantes a neutralidade da carga pode ser atingida configurando a estrutura com um número apropriado de elétrons por meio da remoção de átomos. Contudo, outras investigações demonstram que tais tratamentos não são tão eficazes em eliminar o efeito do momento dipolo nas duas opções de superfícies avaliadas [155, 172, 219, 225].

Uma opção para obter um *slab* neutro, para as superfícies não-estequiométricas com terminações semelhantes (simétricas) O-O, é a remoção parcial de átomos de oxigênio da parte superior e inferior do *slab*, e com a terminação BaSnO a remoção átomos de Ba ou Sn, ou até ambos, e de O da parte superior e inferior do *slab* [172].

Ao estudar-se o plano (1 1 1), tal como ocorre com o plano (0 1 1), este apresenta superfície com caráter polar e estruturas mais complexas quando se compara a superfícies no plano (0 1 1). No caso do BSO, o plano (1 1 1) contém em suas camadas unidades BaO₃ que se alternam com Sn, que são carregados. Quando se tem BaO₃ e Sn tem-se cargas iguais a -4 e +4, respectivamente, por unidade bidimensional da célula. Desta forma, a sequência formada pelas camadas sucessivas de BaO₃ e Sn geram um pequeno campo elétrico, e que precisa ser compensada por meio de uma modificação da composição superficial de um enchimento anômalo dos estados eletrônicos de superfície. Este critério de compensação de polaridade impõe que a carga das várias superfícies de BSO (1 1 1) tem que ser igual a metade do valor do *bulk*, ou seja, +/-2 [158].

Para os cortes não-estequiométricos e estequiométricos o cálculo da energia de superfície deve considerar a energia superficial, conforme exposto no Capítulo 6, respectivamente nas Eq. 45 e 48. Na Tabela 23 são exibidos os valores de energia de corte (E_{cl}), de superfície (E_{surf}) e comprimento dos *slabs* não-estequiométricos e estequiométricos.

Tabela 23 – Energia de superfície dos *slabs* não-estequiométricos e simétricos gerados a partir do *bulk* de BSO.

Terminação	Plano	n	E_{cl} (Hartree)	E_{surf} (J·m ⁻²)	Área (Å ²)	Comprimento do <i>slab</i> (Å)
<i>Slabs não-estequiométricos</i>						
Ba-O/Sn-O	(0 0 1)	7	0,003277	1,3708	16,918	12,19538
Ba-O/Sn	(0 1 1)	8	0,010275	2,3265	23,926	11,17950
Sn/BaO ₃	(1 1 1)	11	0,007211	3,7376	23,303	11,93629
<i>Slabs estequiométricos</i>						
Ba-O/Sn-O	(0 0 1)	3	0,003148	1,3700	16,918	10,1218
BaSnO	(0 1 1)	4	0,003918	1,7052	23,926	11,0511
Sn-BaO ₃	(1 1 1)	5	0,0070091	3,0504	23,303	10,8408

Os dados exibidos na Tabela 23 são importantes para a proposição da construção da célula de *Wulff*, onde as diferentes energias de superfície permitem propor modelos para os *slabs* não-estequiométricos e estequiométricos, bem como observar o comportamento morfológico do BSO. Observa-se na Fig. 56 que a única face estável ocorre no plano (0 0 1) para o modelo não-estequiométricos. Os demais planos não apresentam contribuições energéticas apreciáveis, ou seja, não são estáveis o suficiente ao ponto de apresentar algum tipo de contribuição morfológica no material, de acordo com os dados exibidos na Tabela 23.

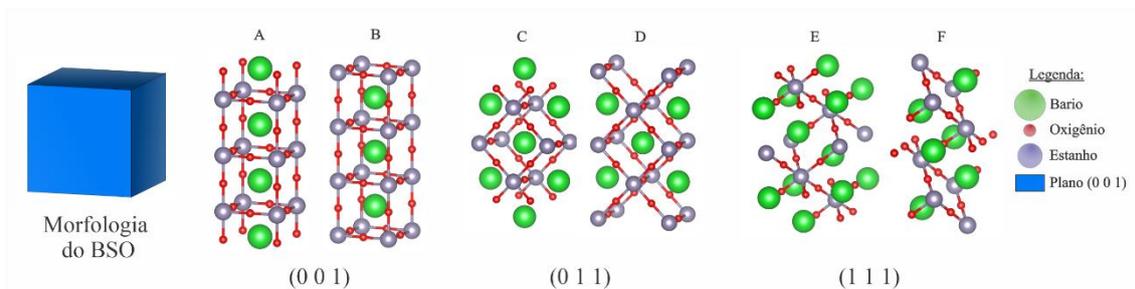


Figura 56 – Modelo de *Wulff* do *bulk* de BSO em que as superfícies são estruturas simétricas e não-estequiométricas.

É possível também propor, a partir da Tabela 23, uma célula de *Wulff* que represente o corte estequiométrico do BSO. Essa abordagem pode ser válida na tentativa de observar alguma mudança significativa na morfologia do cristal de BSO entre as propostas estequiométrica e a não-estequiométrica (Fig. 57).

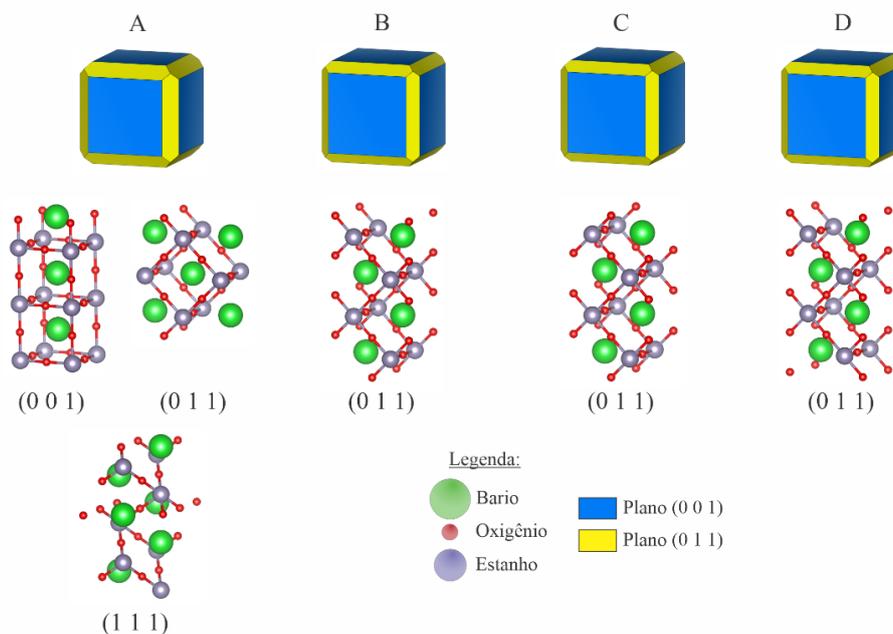


Figura 57 – Modelo de *Wulff* do *bulk* de BSO em que as superfícies são estruturas assimétricas e estequiométricas.

Observou-se uma mudança entre as propostas de célula de *Wulff* ao se comparar as Fig. 56 e 57. Neste caso, tem-se o surgimento ou estabilização do plano (0 1 1) do BSO. Este efeito pode ser atribuído a remoção de átomos de oxigênio, que inicialmente teriam a função de atenuar efeitos de polarização da superfície (0 1 1), mas conduzem à uma reestruturação e estabilização da superfície [172]. A remoção dos átomos de oxigênio foi efetuada na parte inferior e superior de cada um dos *slabs* apresentados (Fig. 42 (a-c)) e o efeito da redução da energia de superfície foi observada em todos os modelos que alteram o comportamento da morfologia do BSO. Este tipo de morfologia pode surgir, por exemplo, em síntese com atmosfera redutora.

A partir dos dados da Tabela 23 e conhecendo as duas possibilidades de células *Wulff* é possível construir um diagrama de morfologia, ou seja, é plausível propor de forma teórica como a E_{surf} dos planos (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1) pode variar. Foi escolhido o modelo estequiométrico de célula de *Wulff* (Fig. 57) como ponto de partida para a confecção do diagrama de morfologia, ou seja, esta seria a morfologia ideal do BSO (localizada no centro do círculo formado na Fig. 58).

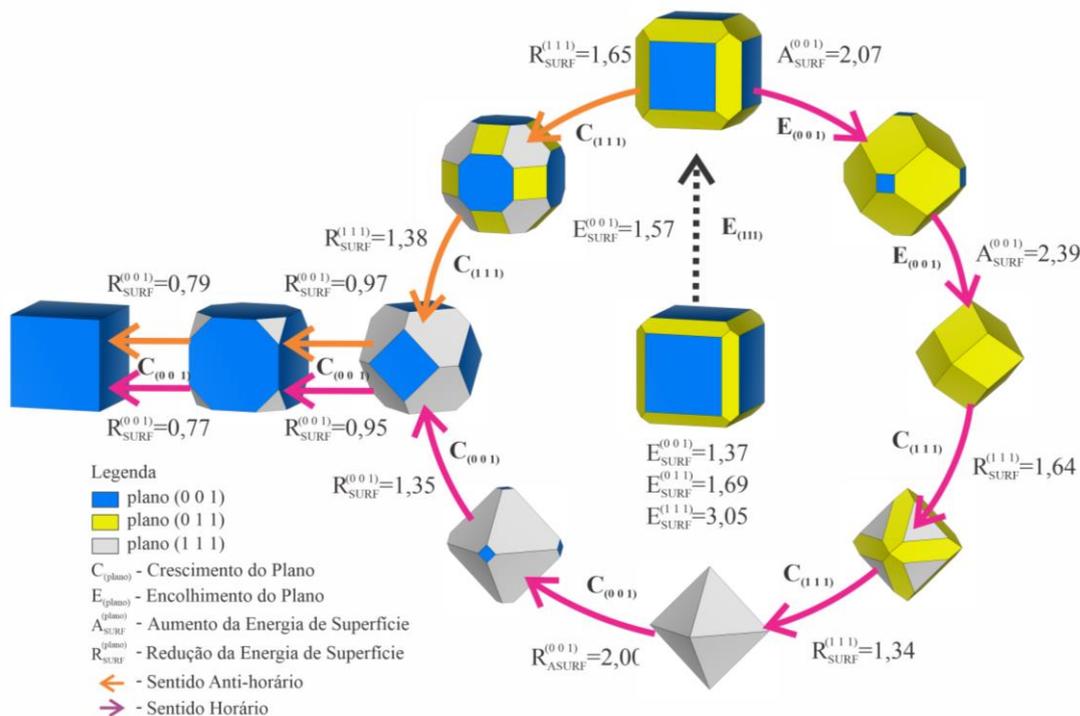


Figura 58 – Diagrama de morfologia do *bulk* de BSO

Ao analisar a Fig. 58 observa-se que as células de *Wulff* da abordagem estequiométrica evoluem e chegam a contemplar abordagem não-estequiométrica. A contribuição dos cortes na aresta do cubo pode ser aumentada caso a energia superficial da face (0 0 1) passe para $1,57 \text{ J.m}^{-2}$. Se, a partir deste ponto, a energia da superfície (0 1 1) for para reduzida para $1,65 \text{ J.m}^{-2}$ a face (1 1 1) passa a apresentar contribuição no cristal de *Wulff*. Assim, variações na razão entre os valores da energia superficial afetam as morfologias relacionadas e, portanto, podem ser usadas para obter correlações com os resultados experimentais.

7.3. – Conclusões

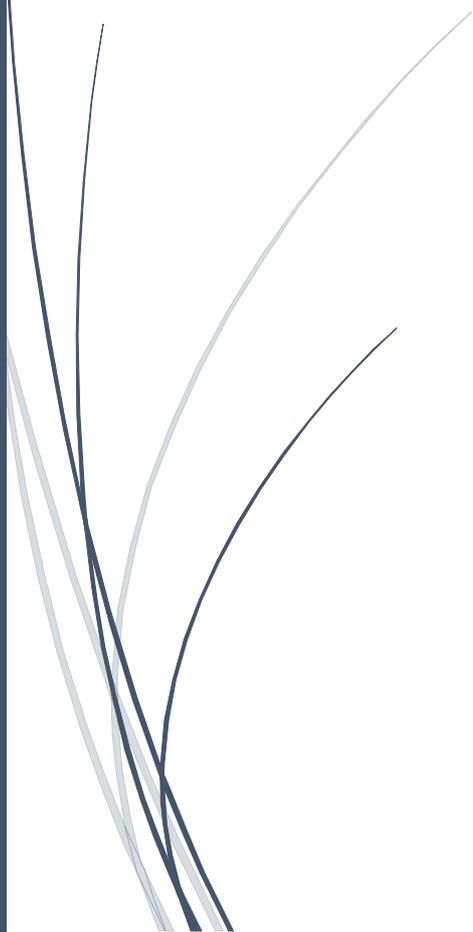
A modelagem computacional de materiais tornou-se uma ferramenta bastante útil para auxiliar na compreensão e predição de efeitos e transformações morfológicas. A

partir dos cálculos oriundos do método DFT foi possível calcular a energia de superfície do BSO com diferentes naturezas químicas, ou seja, não-estequiométrica e estequiométrica. De acordo com a abordagem estequiométrica, mudanças estruturais tem implicações na estabilização das faces e modificam o equilíbrio da célula de *Wulff*. Partindo de um modelo ideal foi possível avaliar toda uma gama de cristais de *Wulff* controlando a razão entre os valores de E_{surf} de cada faceta que as compunha e, no fim, propor a construção de um diagrama de morfologia que abranja todas as possibilidades de cristais modeladas.

A partir dos cálculos teóricos foi possível indicar a seguinte ordem de estabilidade das superfícies do BSO: (0 0 1), (0 1 1) e (1 1 1), tanto para o sistema não-estequiométrico como para o estequiométrico. A morfologia do cristal de BSO com abordagem não-estequiométrica exibe a superfície (0 0 1) como a mais estável dominando a célula de *Wulff*. Já na abordagem estequiométrica a superfície (0 0 1) é mantida como a mais exposta e estável. Contudo, a superfície (0 1 1) torna-se estável e passa a contribuir na célula de *Wulff* espontaneamente no equilíbrio das energias de superfície.

Capítulo 8

***ESTUDO DO MECANISMO DE
ABSORÇÃO DA MOLÉCULA DE
H₂O NA SUPERFÍCIE (0 0 1)***



Capítulo 8. – ESTUDO DO MECANISMO DE INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE H₂O COM A SUPERFÍCIE (0 0 1) do BSO.

A busca por materiais semicondutores que sejam eficientes enquanto fotocatalisadores na presença da luz visível vem sendo amplamente estudado. Neste capítulo, foram usados cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT) para investigar a estrutura eletrônica e a interação da molécula de H₂O com a superfície da Perovskita BSO (0 0 1) estequiométrica (assimétrica) e com terminação -BaO. Foram avaliadas seis possibilidades de interação entre a molécula de água e a superfície em diferentes posições e os resultados de energia de adsorção indicaram que a molécula de H₂O foi adsorvida por meio da interação entre um dos átomos de hidrogênio que a compõe (H_{down}) com um átomo de oxigênio pertencente à superfície do BSO. Eletronicamente, a interação da molécula de água com a superfície não implica em uma alteração significativa do valor de energia de *band gap*. Avaliações topológicas auxiliam e indicam a existência da interação O-H e a formação da ligação $O_{(S)} \cdots H_{(H_2O)}$, sendo que a ionização da mesma pode representar um processo de hidroxilação da superfície, que do ponto de vista experimental torna-se um aspecto relevante para compreensão do potencial zeta e da acidez superficial.

8.1. – O Processo adsortivo do BSO no plano (0 0 1).

8.1.1. – Introdução

Materiais do tipo Perovskita são conhecidos como bons fotocatalisadores, por apresentar propriedades especiais, como sítios fotocatalíticos, alta estabilidade [226], não toxicidade [227] e, especialmente, excelente mobilidade de carga [93].

Para que um semicondutor seja encarado como um material fotocatalítico de elevada eficácia deve-se ponderar os seguintes fatores: a) o intervalo de energia entre a BC e a BV em torno de 2,0 eV de modo que o material consiga absorver a luz visível; b) uma boa mobilidade de carga e menor taxa de recombinação entre buracos e elétrons; c) menor barreira de energia de reação, promovendo a divisão termodinâmica da água.

A primeira etapa do processo fotocatalítico envolve a formação de radicais hidroxila, muitas vezes a partir de uma reação de oxirredução entre a superfície e a molécula de água adsorvida ($H_2O + h^* \rightarrow \bullet OH + H^+$). Desse modo, a compreensão do processo de adsorção de água na superfície do material é o primeiro passo no estudo da atividade fotocatalítica de um material.

Jinwen *et al.* [228] fizeram um levantamento na literatura de fotocatalisadores baseados na estrutura ABO₃ para separação de água. Em resumo, observaram o crescente progresso no desenvolvimento dessa família de fotocatalisadores por meio de diferentes estratégias de modificação na estrutura cristalina e nas características dos componentes

químicos dos materiais ABO₃. Os resultados demonstraram que fotocatalisadores como SrTiO₃ e NaTaO₃, possuem uma grande importância em pesquisa como modelo de fotocatalisadores. Estes têm sido extensivamente investigados visando a otimização das condições de síntese e aplicação, por exemplo, por meio de métodos de preparação e defeitos. Também indicaram que a preparação de filmes de fotocatalisadores de ABO₃ é favorável para avaliação de desempenho, de modo que mais propriedades físico-químicas possam ser obtidas para uma compreensão mais abrangente dos fotocatalisadores em pó do ABO₃.

Moura *et al.* [15] sintetizaram o BSO dopado com Fe³⁺ pelo método Pechini modificado obtendo os sistemas BaSn_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0, 0,05 e 0,10). Os materiais obtidos foram testados na descoloração fotocatalítica do corante azo Amarelo Ouro Remazol sob irradiação por UVC. Neste estudo foi identificado que a maior eficiência fotocatalítica se dá em meio ácido. Os sistemas dopados levaram a um decréscimo da energia da *band gap* e favoreceram a reação fotocatalítica. Possivelmente a formação de níveis intermediários dentro da região proibida é responsável por este processo, o que pode prender elétrons, evitando a recombinação do buraco por elétrons. Os pesquisadores concluíram que as amostras apresentaram alto potencial de fotodegradação do corante em pH = 3, com prevalência de mecanismo indireto.

Por sua vez, Sobahi *et al.* [229] investigaram a obtenção de nanobastões puros de BSO produzidos pelo método sol-gel e dopados com índio por meio da técnica de fotodeposição assistida. Além disso, avaliou o desempenho catalítico das estruturas obtidas no processo fotocatalítico da solução de tiofeno via irradiação de luz visível. Eles atingiram um percentual de eficiência de oxidação de 100% usando fotocatalisador dopado com 0,3% (em peso) após 1 h de tempo de reação. Concluíram que a possível melhora na atividade fotocatalítica se deveu a dopagem de índio no BaSnO₃, impediu a re-combinação do elétron/buraco.

Quando materiais fotocatalíticos são investigados teoricamente, a estrutura eletrônica é um dos fatores mais comuns a serem avaliados. Dois fatores são importantes para determinar qual sistema pode apresentar melhor atividade fotocatalítica - a avaliação de mobilidade da carga e da barreira da energia de reação. No caso, ao estudar o *splitting* da água, uma das etapas mais críticas é a quebra da ligação O-H, de modo que a barreira de energia mais baixa torne a reação mais fácil, ou seja, exija menos energia para se decompor, o que significa menor barreira da energia de reação, o que torna o processo

termodinamicamente favorável à divisão da molécula de água ($H - OH \rightarrow H + OH$) [230].

Yang *et al.* [230] usam a teoria DFT para investigar a estrutura eletrônica e a atividade superficial de sistema dopados com metais de transição ($M = V, Cr, Mn, Zr, Nb$ e Mo) e com nitrogênio. Foram avaliadas superfícies (0 0 1) de Perovskita SrTiO₃ como material fotocatalítico com absorção da luz visível e alta mobilidade de carga, o que foi obtido para as superfícies SrTiO₃ (0 0 1) dopadas com N e Nb. Além disso, ao explorar o comportamento de adsorção e decomposição da água nessas superfícies modificadas, os autores identificaram que essa não apenas possui alinhamentos de banda bem posicionados para a viabilidade de foto-oxidação e fotorredução de água, mas também reduz significativamente a energia de ativação da reação de decomposição da água. Portanto, a superfície SrTiO₃ (0 0 1) dopada com N e Nb é um candidato muito promissor para reações fotocatalíticas.

Holmström *et al.* [231], por meio do método DFT, simularam as propriedades estruturais e eletrônicas da superfície (0 0 1) e adsorção de água em Perovskita cúbica SrZrO₃ e SrTiO₃. Neste trabalho se verificou o processo de formação de ligações H entre os hidrogênios da água e os oxigênios da superfície. Os resultados exibidos indicaram que o processo dissociativo de adsorção de água é energeticamente mais favorável para a superfície de zirconato com terminação SrO do que com a terminação ZrO e TiO, o que evidenciou a natureza mais básica dos átomos de oxigênio na superfície com SrZrO₃ com terminação SrO.

Guo *et al.* [232] investigaram como a incorporação de Cs e Rb podem auxiliar na estabilização da superfície (0 0 1) do FAPbI₃ cúbico (Iodeto de Fomamidínio de Chumbo) e como este processo auxiliou a degradação da água usando o software VASP. Os dados oriundos dos cálculos por DFT permitiram observar que o modelo de superfície mais estável foi o de terminação PbI₂, que o dopante tende a ocupar camadas mais internas da superfície e que as superfícies com maior energia de adsorção são aquelas em que a molécula de água adsorverá. Além disso, os diferentes ambientes químicos que cada superfície (0 0 1) pode apresentar tem um papel importante na energia de adsorção, bem como na energia de superfície.

Cálculos DFT foram feitos por Bandura *et al.* [233] para estudar a estrutura e energias de adsorção da água em diferentes terminações e possibilidade de dissociação na superfície das Perovskita cúbicas de BaHfO₃ (BHO) e BaZrO₃ (BZO). Observou-se

que o processo de seletividade local e a forma como a molécula pode ser adsorvida são aspectos que são afetados em função da unidade de superfície escolhida. Foi observado que o processo de adsorção dissociativa é favorável para todas as superfícies avaliadas e a formação de radicais hidroxilas ocorre nas superfícies terminadas em BaO, ZrO₂ e HfO₂. Este fenômeno tem implicações diretas na reconstrução da estrutura de superfície do sistema cúbico na direção da fase ortorrômbica.

Evarestov *et al.* [234] também realizaram um estudo sistemático das possibilidades de interação da molécula de água com a superfície de uma Perovskita cúbica de SrMO₃ (M = Ti, Zr, Hf). Os modelos simulados via DFT usando o programa CRYSTAL-03 indicam que a molécula de H₂O é adsorvida nas superfícies com terminação SrO e que interage fortemente com o oxigênio da superfície, com a formação de íons hidróxido por meio da dissociação da água. Estes dados teóricos apresentaram boa concordância com dados experimentais disponíveis para SrTiO₃. Concluíram que a forma com que os átomos de hidrogênio da hidroxila interagem com os oxigênios da superfície desempenha um papel importante na estabilização da adsorção de água.

Em outro trabalho usando o mesmo software, Evarestov *et al.* [235] simularam, por meio do método DFT, as propriedades da superfície (001) e adsorção de água em Perovskitas cúbicas SrZrO₃ (SZO) e SrTiO₃ (STO), onde três modelos de terminações de superfície foram avaliadas (SrO e MO₂, M = Zr e Ti). Os resultados indicam a formação de ligações do átomo de H com os oxigênios, bem como entre as próprias moléculas de água. Também observaram que o processo dissociativo de adsorção da água foi energeticamente mais favorável para a superfície de SZO com terminação com SrO do que para a superfície de STO. Este fenômeno evidencia a natureza mais básica dos átomos de oxigênio na superfície com SZO com terminação com SrO que a respectiva estrutura de STO.

Diante do exposto, observa-se que é possível explorar o comportamento da adsorção e decomposição da água na superfície (0 0 1) de Perovskitas dopadas e/ou puras. Contudo, o objeto de estudo deste capítulo são as estruturas puras. Nestes modelos, o processo dissociativo na superfície (0 0 1) ocorre tanto na terminação AO (A – Sr e Ba) quanto na terminação BO₂ (B – Zr, Ti, Hf), de acordo com os estudos, sendo o primeiro modelo mais favorável energeticamente. Portanto, por meio destes estudos verifica-se a relevância do estudo do processo de adsorção e decomposição da água em superfícies (0 0 1) de materiais do tipo Perovskita. Contudo, estes estudos são escassos, principalmente

quando se trata de outras superfícies como (0 1 1) e (1 1 1). Neste capítulo, motivados pela revisão bibliográfica feita, foi selecionada a superfície da Perovskita BSO (0 0 1) com terminação estequiométrica -BaO para avaliar a interação com a água a partir de cálculos desenvolvidos usando a teoria DFT. Foram investigadas as propriedades da superfície, parâmetros estruturais relacionados à geometria e estrutura eletrônica, antes e após adsorção da água na superfície. Os resultados obtidos a partir dos cálculos, juntamente com os dados experimentais, podem fornecer uma base para o desenvolvimento de modelos clássicos, que podem reproduzir as propriedades do *bulk* e de suas superfícies com e sem hidroxila.

8.2. – Aspectos e método teórico

Das possibilidades de estudo apresentados para a superfície de BSO no plano (0 0 1), os testes iniciais foram realizados na estrutura estequiométrica com terminações BaO/SnO₂ [235]. Uma nova otimização foi realizada, relaxando apenas as posições internas dos átomos do *slab* selecionado. Finalmente, foi modelada a superfície do BSO (0 0 1), obtendo-se uma estrutura composta por 60 átomos, representando 12 unidades do *bulk* do BSO e apresentando as seguintes características estruturais: ~12 Å de extensão no eixo -z e $a = 8,23 \text{ \AA}$ e $V = 69,59 \text{ \AA}^3$.

Por meio da simulação de DFT e na ausência de qualquer efeito oriundo da dinâmica e aspectos térmicos, a configuração final de um adsorbato poderá ser significativamente influenciada pela sua configuração de partida na simulação. Foram avaliadas diferentes conformações de partida da molécula de água na tentativa de explorar as probabilidades e distinguir os possíveis sítios adsorção. Com referência à Fig. 60, inicialmente foram testados dois locais de adsorção na superfície BSO (0 0 1): as posições equatoriais da molécula de H₂O sobre o átomo de O e Ba (Fig. 60 (a) e (c)), nos locais **a** e **b**, respectivamente. Para cada sítio de adsorção, duas abordagens moleculares diferentes foram realizadas, e em ambos os casos a molécula de H₂O foi rotacionada em 45° no próprio eixo (Figura 60 (b) e (d), locais **a** e **b**). Foi considerada a possibilidade da molécula de H₂O ser adsorvida em outras duas posições, por meio do átomo de hidrogênio, de modo que a molécula estaria orientada no sentido do eixo (z) (teste 3) e posteriormente racioná-la em 45° quando situada na posição **a** (variação 3), ver Fig. 60 (e-f). Conforme se observa na Fig 60 (g-h) avaliou-se a possibilidade da molécula de H₂O adsorver na superfície do BSO por meio do átomo oxigênio e rotacionado a molécula em

45° a posteriori. Um aspecto relevante que deve ser enfatizado é que a periodicidade ao longo da direção do plano *xy* é preservada, e todas as configurações representam a adsorção de uma fileira infinita de moléculas de H₂O ao longo desta direção (veja Fig. 60 (a)). Isso corresponde a 1 H₂O por unidade célula.

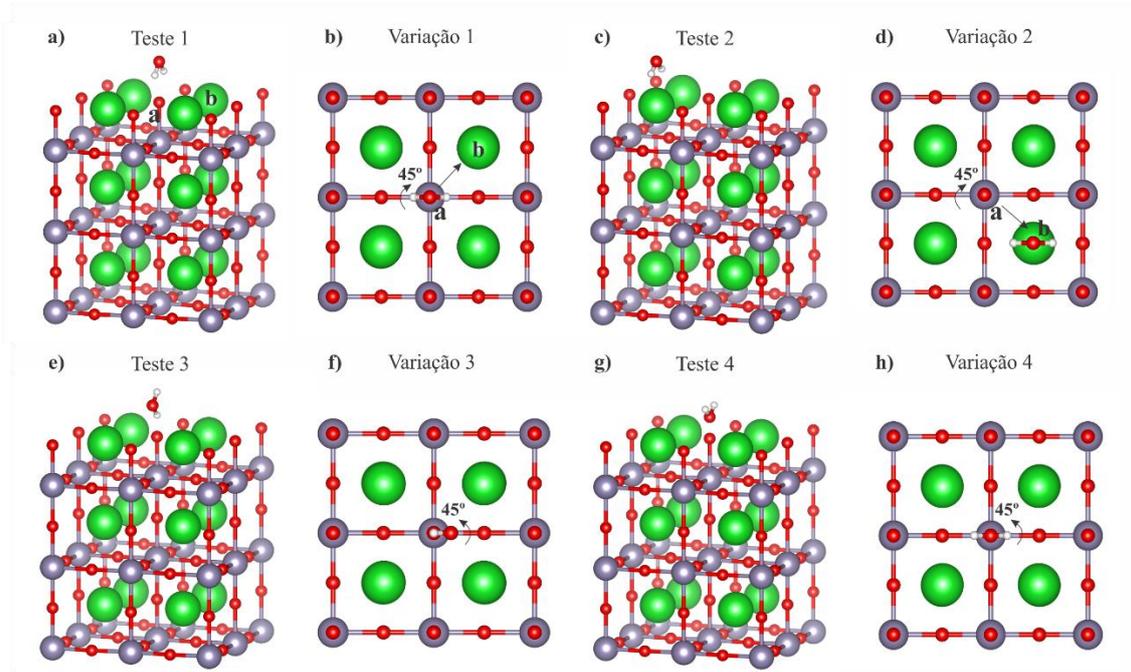


Figura 59 – Modelos das interações da superfície de BSO com a molécula de H₂O

A energia de adsorção foi calculada de acordo com a equação (51)

$$E_{ads/N} = \frac{1}{N} [E_{(SP)+H_2O} - (E_{(SP)} + E_{H_2O}) + E_{BSSE}], \quad \text{Equação 55}$$

onde $E_{(NT)+H_2O}$ é a energia total da superfície otimizada com a molécula de água adsorvida, $E_{(NT)}$ é a energia total da superfície otimizada, N é o número moléculas adsorvidas por unidade de célula, E_{H_2O} é a energia total da água na fase gasosa. E_{BSSE} é a correção da energia atribuído ao erro de superposição de base (BSSE). Os cálculos foram realizados com conjuntos de bases que são suscetíveis a erro, que ocorre quando átomos pertencentes a diferentes porções interagentes se aproximam e a superposição entre suas funções de base lançam uma estabilização espúria que é inversamente proporcional à qualidade do conjunto de base adotado. Este fato pode levar a uma interpretação e conclusão equivocada do em relação aos dados coletado de energia de adsorção. Existem duas maneiras de estimar o BSSE, uma seria a abordagem hamiltoniana a priori química (CHA) e a posteriori o (CP); Embora conceitualmente diferente, as duas abordagens tendem a dar resultados semelhantes. Neste trabalho, a correção de CP foi aplicada a todas as energias de acordo com a equação (53):

$$E_{BSSE} = \left(E_{(SP)}^{frozen} - E_{(SP)+ghost}^{frozen} \right) + \left(E_{(H_2O)}^{frozen} - E_{ghost+H_2O}^{frozen} \right), \quad \text{Equação 56}$$

onde todas as energias são calculadas para as geometrias congeladas na adsorção de configuração mínima, com e sem funções fantasma (*ghost*), respectivamente. A energia de distorção, E_{dist} , também foi avaliada, pois um dos principais efeitos do processo de adsorção é a modificação estrutural dos parâmetros de rede da BSO + H₂O, acordo com equação (54):

$$E_{dist/N} = \frac{1}{N} \left(E_{(SP)}^{frozen} + E_{(SP)} \right). \quad \text{Equação 57}$$

Por ordem para estimar o valor da adsorção de calor e dependência com a temperatura, a entalpia de cada fração foi calculada de acordo com a equação (55)

$$E(T) = E_L + E_0 + PV + E_T, \quad \text{Equação 58}$$

onde E_L é o termo eletrônico, E_0 e E_T são as contribuições da temperatura na energia vibracional em 0 e 298 K, e PV é a contribuição da pressão por volume.

Finalmente, as interações BSO-H₂O foram caracterizadas explorando a análise topológica de QTAIM implementada no programa TOPOND [39] e o mapa de densidade eletrônica de Mulliken, ambos incorporados ao programa CRYSTAL14. Por sua vez, para estimar como pode ocorrer a transferência de carga entre a molécula de H₂O e a superfície (0 0 1) do BSO, bem como foi investigado os pontos críticos de ligação (BCP), e a topologia dessa interação foi caracterizada para propor um modelo que descreva a natureza da ligação possivelmente formada. Além disso, esses indicadores podem permitir o acompanhamento do processo de adsorção na superfície do BSO.

8.3. – Resultados e discussão

Baseado nas proposições de modelo de adsorção da molécula de H₂O na superfície (0 0 1) do BSO (Fig. 59) foram coletados os resultados e agrupados na Tabela 25, as energias de Reconstrução da Superfície, Energia de Adsorção sem e com correção de BSSE e *band gap*. Selecionou-se um dos modelos, aquele exibido na Fig. 59 (e) e rerepresentado na Fig. 60 (a) e que corresponde ao modelo 2 (Tabela 25). Este modelo foi escolhido, pois foi um dos que apresentou valor de energia de adsorção baixa, indicando espontaneidade deste processo e foi único modelo que indica a possibilidade da quebra

da molécula de água e a formação de íons do tipo hidroxila (Fig. 60 (b) e (c)), conforme é reportado na literatura [234].

Tabela 24 – Energia de distorção (E_{dist} , KJ. mol⁻¹), adsorção (E_{ads} , KJ. mol⁻¹) e *band gap* (E_{gap} , eV)

Modelo (posição)	n.H ₂ O	E_{dist}	$E_{ads} + E_{BSSE}$	E_{ads}	Gap
0 - (Fig. 31 (c))	0	-			2,105
1 - (Fig. 60 (a))	1	7,342	-76,32	-83,52	2,104
2 - (Fig. 60 (e))	1	4,758	-128,05	-110,77	2,104
3 - (Fig. 60 (c))	1	-0,002	-184,27	-99,23	2,104
4 - (Fig. 60 (f))	1	3,871	-46,35	-51,82	2,104
5 - (Fig. 60 (e))	1	45,438	-109,05	-123,90	2,104
6 - (Fig. 60 (h))	1	4,758	-56,96	-63,32	2,104
7- (Fig. 60 (b))	1	0,036	200,11	200,11	2,109

Os resultados expostos na Tabela 25 revelam a importância da correção da superposição de base durante o processo de otimização da estrutura e que todas as possibilidades avaliadas podem ocorrer. Pois, o erro de superposição do conjunto de bases introduzido pelo método LCAO é relativamente grande e deve ser levado em consideração para a obtenção de valores de energia mais precisos no caso de sistemas de superfície.

De acordo com a Tabela 25, observa-se que independente da maneira que ocorra a adsorção da molécula de água, o *band gap* é mantido em 2,04 eV. Por outro lado, a forma como a molécula de água é adsorvida pela superfície altera a sua estrutura levando a níveis de deformação diferentes. No entanto, maiores deformações levaram a maiores energias de adsorção. Para o presente estudo, a superfície deve apresentar menores deformações e maior adsorção da molécula de água. Nesse sentido, foi escolhido o modelo 2 (Fig. 60 (e)), pois o mesmo apresenta baixa energia de deformação, 4,750 KJ.mol⁻¹, e alta energia de adsorção, -128,05 KJ.mol⁻¹, o que sugere que a superfície pode apresentar o processo de quebra da molécula da água, como será analisado adiante. Cabe ressaltar que, apesar do modelo 5 apresentar a menor energia de adsorção, sua deformação na superfície é muito elevada, o que pode levar a quebra da estrutura, o que não seria interessante para o processo. Pois, ao final, espera-se recuperar a superfície em seu ponto inicial.

Todas as demais análises serão feitas baseadas neste modelo, os demais processos adsorptivos e análises mais completas e complexas serão apresentados no desenvolvimento em trabalhos futuros, como a análise topológica, de densidade de carga e espectroscopia. Para ilustrar um caso diferente dos testes de adsorção da molécula de H₂O na superfície do BSO, posicionou-se a molécula de H₂O, perpendicularmente, sobre o átomo de Ba

semelhante ao modelo Fig. 60 (d), sendo este o único teste que foi finalizado com sucesso, e apresentou a energia de 200,111 Kj.mol⁻¹, muito superior ao apresentado pelo modelo antecessor e portando a molécula de água não adsorve de acordo com este modelo.

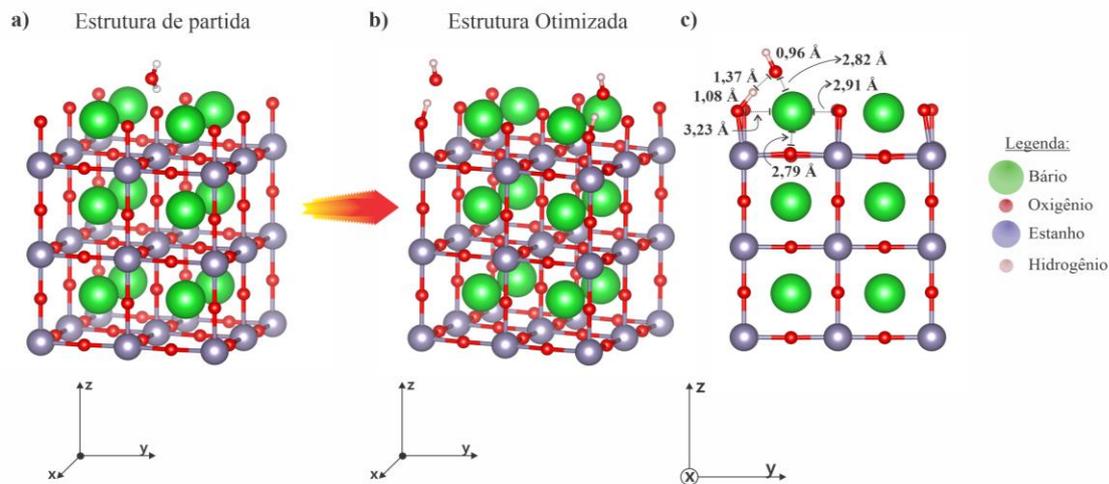


Figura 60 – Ilustração do processo de otimização da molécula de água. a) posição inicial da molécula em relação a superfície (0 0 1) do BSO, b) posição da molécula de água após o processo de otimização e c) vista lateral da estrutura após otimização.

A entalpia de adsorção foi calculada a 0 e 298 K a fim de analisar se o processo é endotérmico ou exotérmico e se corresponde a um processo espontâneo. Verificou-se que houve uma alteração irrisória no valor de entalpia a 298 K, e manteve-se como um processo exotérmico e espontâneo. Assim, acredita-se que essa adsorção possa ocorrer.

Por sua vez, são exibidos na Tabela 25 os valores da Entalpia de adsorção sem e com correção de temperatura após a otimização do modelo proposto (Fig. 59 (e)). Pretende-se com esta tabela mostrar qual o efeito pontual da temperatura na energia de adsorção.

Tabela 25 – Entalpia de adsorção a 0 e 298 K (Kj.mol⁻¹)

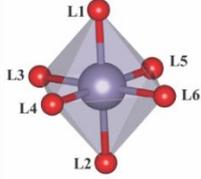
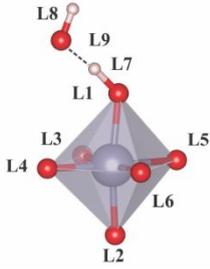
nH ₂ O	$H_{ads}(0 K)$	$H_{ads}(298 K)$
1	-14,456	-14,232

Os dados da Tabela 26 ilustram o fenômeno da Fig. 59 (e) e indica que a interação entre a molécula de H₂O e a superfície do BSO (0 0 1) ocorre um processo exotérmico e que o aumento da temperatura pouco altera.

Foi realizado a análise estrutural do poliedro que corresponde ao sitio de adsorção e os dados estão resumidos na Tabela 27 e 28 que corresponde ao antes e depois do processo de adsorção da molécula de água e exibem, respectivamente, o tamanho de ligação $d_{Sn-O(Ln)}$ ($n = 1$ a 6) onde n indica a ligação de cada um dos átomos O e Sn que

compõem o poliedro de SnO₆ e $d_{H-O(Ln)}$ ($n = 7$ a 9) onde n indica a ligação de cada um dos átomos O e H que estão adsorvidos na superfície e os valores dos ângulos internos das ligações do poliedro de SnO₆ mais superficial (ilustrado na Fig. 60 (a)).

Tabela 26 – Parâmetros estruturais do poliedro que compõe o sítio adsortivo da superfície do BSO e do BSO-H₂O.

$n.H_2O$	C. L. (Å)	C. M. L. (Å)	V. L. (Å ³)	I. D.	N. C	M. P. A.
n = 0						
$d_{Sn-O(L1)}$	2,048					
$d_{Sn-O(L2)}$	2,055					
$d_{Sn-O(3)}$	2,084					
$d_{Sn-O(L4)}$	2,055	2,059	11,635	0,00407	5,9937	
$d_{Sn-O(L5)}$	2,055					
$d_{Sn-O(L6)}$	2,055					
n = 1						
$d_{Sn-O(L1)}$	2,094					
$d_{Sn-O(L2)}$	2,041					
$d_{Sn-O(3)}$	2,034					
$d_{Sn-O(L4)}$	2,040					
$d_{Sn-O(L5)}$	2,040	2,050	11,438	0,0072	5,9807	
$d_{Sn-O(L6)}$	2,045					
$d_{H-O(L7)}$	1,065					
$d_{H-O(L8)}$	0,963					
$d_{H-O(L9)}$	1,365					

C.L. Comprimento de Ligação, C.M.L. – Comprimento Médio da Ligação, V.L. – Volume do Poliedro, I.D – Índice de Distorção, N. C. E. – Número de Coordenação Efetiva, M. P. A. – Modelo de Poliedro Analisado.

De acordo com a Fig. 60(c) os possíveis íons formados ($OH_{(ads)}$ e $OH_{(H_2O)}$) exibem a seguinte relação as ligações $d_{H-O(L7)}$, $d_{H-O(L8)}$ e $d_{H-O(L9)}$ estes valores traduzem o efeito da dissociação da H₂O e a distância são, respectivamente ~1,08, 0,96 e ~1,37 Å. Bandura *et al.* [233] e Evarestov *et al.* [234, 235] indicam que a distância entre íons de OH formado foi de 1,46, 1,55 e 1,41 Å, respectivamente. Distancias estas 0,09, 0,18 e 0,04 Å maiores que a reportada pelo presente trabalho. O que sugere maior interação entre o $H_{(H_2O)}$ e a superfície.

Os resultados obtidos até o presente momento estão de acordo com dados da literatura [233–235]. Nos quais descrevem que modelos superfície (0 0 1) de Perovskitas cúbicas com terminação BaO, ou semelhante a essa, são as mais favoráveis para que a molécula de água se dissocie. Pois, superfícies que apresentam menor caráter covalente tem a tendência de atrair a partir do oxigênio mais superficial o hidrogênio da molécula de água formando uma forte ligação, esse processo, força a quebra da molécula de água e formação de íons hidroxila [233–235].

É possível observar como a dissociação da molécula de água pode alterar a organização superficial do material. Observa-se que as distâncias entre o íon de Ba e os quatro átomos de oxigênios mais próximos são iguais a 2,91, 2,82, 2,98 e 3,19 Å. Quando compara-se a estrutura em estudo com as estruturas em que o íon de Sr substitui o de Ba a distância em relação ao O fica compreendida entre 2,45 a 2,47 [234], 2,61 a 2,64 [235] e comparada a estrutura de superfície com terminação BaO a distância, em média, entre eles é de aproximadamente de 2,75 Å. A diferença nos valores pode estar atrelada ao fato do átomo Ba tornar a superfície com caráter mais iônico, por ser um átomo com uma densidade eletrônica maior que os substituintes ou por efeitos eletrônicos e estruturais que podem estar relacionados aos diferentes átomos que ocupam o sítio B [233].

Enquanto que o comprimento da ligação de Sn-O ($d_{Sn-O(L1)}$) do modelo em estudo é de 2,09 Å (Tabela 28) nos demais estudos e com estruturas semelhantes foi de 2,09 [233], 2,12 [234], 2,16 e 1,98 Å para as terminações Sr-O e Ti-O, respectivamente [235]. O encurtamento das ligações Sr-O, pode ser atribuído a aproximação do grupo OH dissociado e ao alto caráter negativo de carga dos íons hidróxido, o que colaboram para a formação das espécies Sr(OH)₂. Contudo, é preciso uma análise mais detalhada da redistribuição de carga produzida pela dissociação da água, reporta-se que são alteradas apenas a carga do oxigênio da água (O_{H_2O}) (mais negativa) e do oxigênio mais superficial (menos negativa) [235].

Em suma, na Tabela 27 estão indicados dados estruturais que permitem observar como a molécula de água altera a estrutura do poliedro de SnO₆. Existe também uma tendência do poliedro ao relaxar apresenta uma redução de ~2% em seu volume (0,197 Å).

Na tabela 28 estão indicados dados relativos aos ângulos que compõem os poliedros mais superficiais e que por meio da molécula de H₂O possam ter apresentado alguma alteração. São eles, os ângulos entre os átomos $\alpha_{(Sn-O-Sn)}$, $\alpha_{(O-Sn-O(s))}$ e $\alpha_{(Sn-O-H(s))}$. Sendo os dois últimos atribuídos aos ângulos mais superficiais. Além disso, são apontados dados relativos ao índice de distorção d a superfície livre da molécula de H₂O e na presença da mesma e a energia de *band gap* apresentada pelas duas situações.

Em relação aos ângulos que formam os poliedros mais superficiais e axiais, a variação entre o antes e o depois da interação com a superfície é de 8,09°. Além disso,

quando o hidrogênio interage com o oxigênio superficial $\alpha_{(Sn-O-H)_s}$ eles formam junto ao poliedro um ângulo de 129,66° (Tabela 8.28).

Tabela 27 – Parâmetros estruturais do poliedro que compõe o sítio adsorptivo da superfície do BSO e do BSO-H₂O.

$n. H_2O$	$\alpha_{(Sn-O-Sn)}$	$\alpha_{(O-Sn-O(s))}$	$\alpha_{(Sn-O-H)_s}$	$\alpha_{(Sn-O-Sn)}$	$\alpha_{(O-Sn-O(s))}$	$\alpha_{(Sn-O-H)_s}$
	n = 0 (Fig. 60 (a))			n = 1 (Fig. 60 (b))		
α_1			-			129,66
α_2		180,00			171,91	
α_3	179,03			173,80		
α_4	178,29			179,47		
α_5	178,29			177,85		
α_6	179,03			178,04		

Para ilustrar alguns apontamentos em relação ao efeito que a dissociação da molécula de (H₂O) causa na superfície (0 0 1) do BSO são exibidos na Fig. 61 e 62 a densidade de carga eletrônica de Mulliken (2D e 3D).

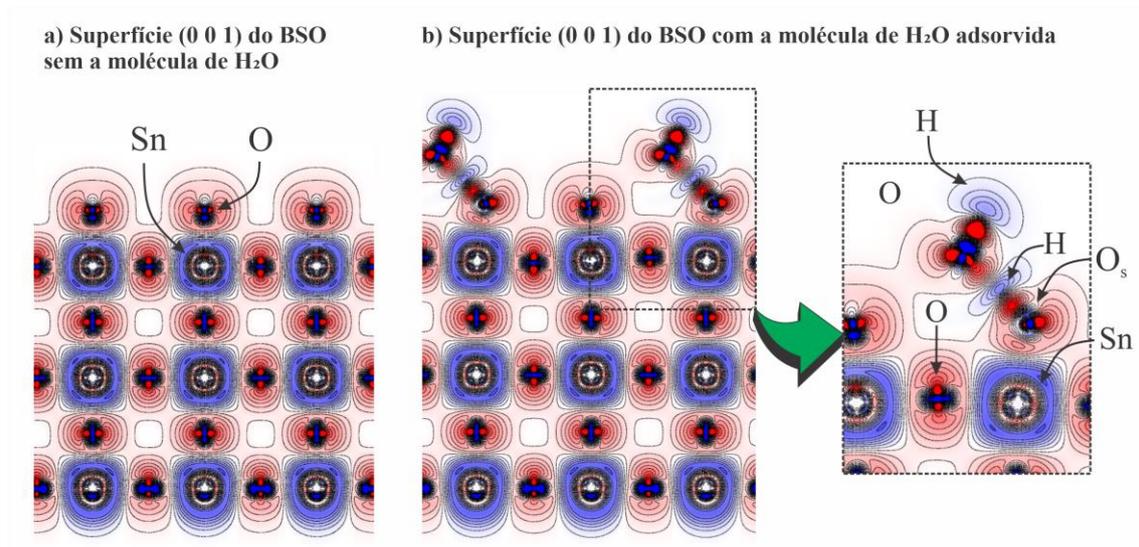


Figura 61 – Mapa de densidade de cargas de Mulliken da molécula de água interagindo com a superfície do BSO (0 0 1).

Na Fig. 61 foi possível observar a mudança do perfil do mapa de densidade de carga da superfície (0 0 1) do BSO (2D) após o processo adsorptivo, observa-se como que a densidade eletrônica do átomo de hidrogênio da molécula de H₂O interagem com o oxigênio da superfície, alterando o perfil da densidade de carga da superfície neste ponto. Contudo, tem-se a impressão que não existem dois íons de OH e sim uma molécula de H₂O adsorvido. Possivelmente, esse tipo de ilustração não é suficientemente claro para ser tirar conclusões quanto ao tipo de ligação que foi formada ou perdida. Mas, dá uma ideia geral do que ocorreu na superfície do material.

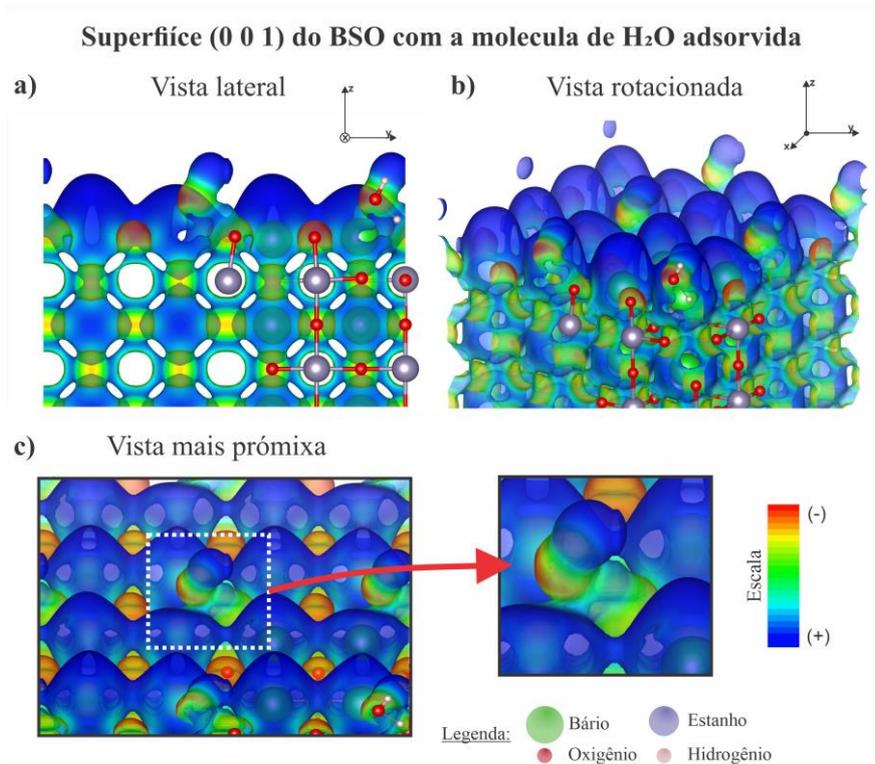


Figura 62 – Mapa de densidade de carga 3D da molécula de água interagindo com a superfície do BSO (0 0 1).

Na ilustração acima (Fig. 62 (a)-(c)) exibe-se a densidade de carga da superfície do BSO após o processo de interação com a molécula de água. É possível observar como a molécula de água, ou melhor as hidroxilas formadas, alteram a densidade de carga na superfície. É esperado que os oxigênios superficiais estejam carregados negativamente. Contudo, quando o hidrogênio oriundo da quebra da molécula água interage com a oxigênio da superfície exibe a tendência da perda dessa negatividade local. Observa-se uma transferência eletrônica, uma vez que a densidade eletrônica localizada na hidroxila é carregada negativamente, ou seja, existe transferência de carga entre O_{sup} e H_{ads} , e uma redução significativa da transferencia $O_{(H_2O)}$ e H_{ads} .

A fim de aprofundar a análise da interação da molécula de H₂O com a superfície, foi realizado a análise topológica aplicando-se a teoria QTAIM, onde foram analisados os pontos críticos da ligação para se definir o tipo de ligação ou interação existentes entre os átomos do sítio de adsorção da superfície e a molécula de H₂O. Os átomos em amarelo (Fig. 63) serão avaliados a partir das técnicas citadas anteriormente.

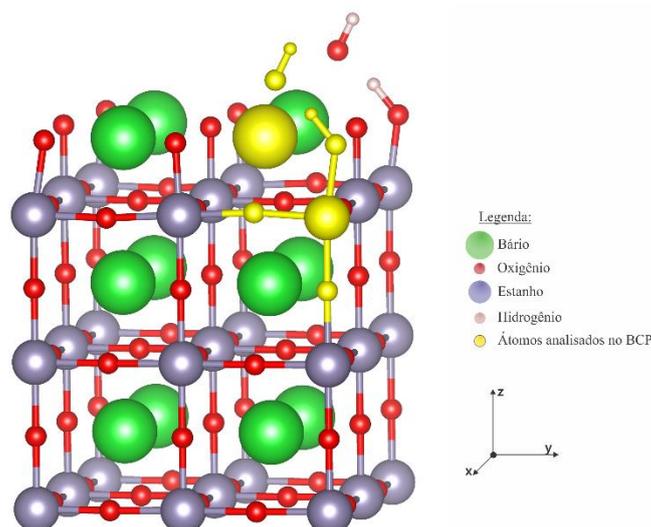


Figura 63 – Átomos selecionados para o estudo das linhas de pontos críticos (LCPs) na estrutura relaxada do BSO (0 0 1) com uma molécula de água adsorvida.

Os resultados obtidos a partir da análise das linhas de pontos críticos (BCP), propriedades topológicas, e densidade de cargas são ilustrados e exibidos na Fig. 64 e na Tabela 28.

Na Fig. 64 (a)-(c) a trajetória e as linhas de pontos críticos (BCP), a densidade total de elétrons e seu Laplaciano são mostrados no plano que contém a interação da superfície com a molécula de H₂O, conforme modelo apresentado na Fig. 64. A densidade de carga na Fig. 64 (b) é alterada pela adsorção da molécula de H₂O, conforme se observa ao comparar Fig. 64 (a)-(ii). Pelo contrário, a molécula de H₂O apresenta a tendência a não manter a mesma geometria que na fase gasosa, mas sofre alteração eletrônica, mesmo que muito pequena. Na verdade, a tendência seria a formação de duas espécies de OH. Uma formada a partir da interação do átomo de H com a superfície e outra resultante da fraca interação desse H com outro O, conforme mostra a Fig. 64 (c).

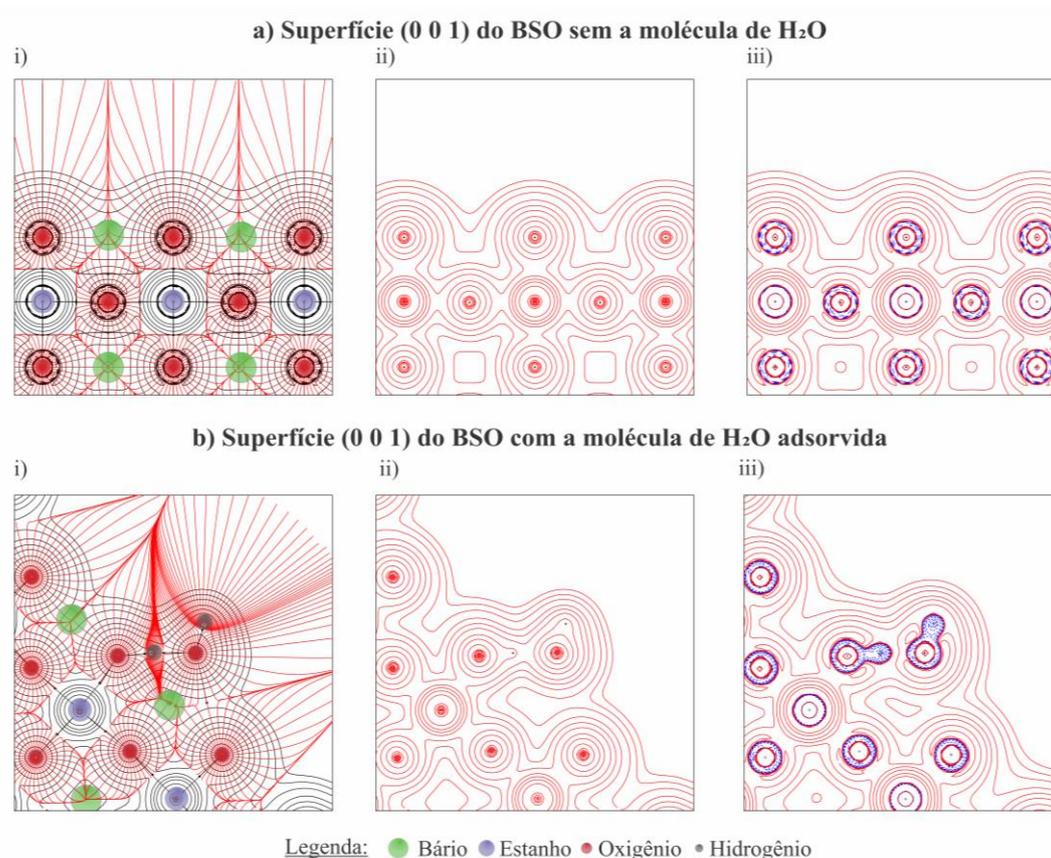


Figura 64 – Análise topológica QTAIM da superfície do BSO (0 0 1) sem (a) e com adsorção de uma molécula de água (b): (i) Laplaciano de densidade eletrônica (ii), Densidade de energia cinética e (iii) função da localização eletrônica.

Identifica-se por meio da Fig. 64 (b) que as densidades dos átomos de hidrogênio são diferentes, pois a densidade do hidrogênio adsorvido ($H_{(ads)}$) é modificada pela influência dos demais átomos da superfície, enquanto o hidrogênio da H₂O apresenta uma densidade maior devido ao excesso de elétrons no grupo OH. Há um ponto crítico entre $H_{(ads)}$ e $O_{(H_2O)}$, porém vê-se que não há influência do $H_{(ads)}$ no $O_{(H_2O)}$, o que sugere que ocorre a dissociação da molécula de H₂O. A análise topológica dos BCPs da H₂O e oxigênio ($O_{(sup)}$) da superfície mostra que há a formação de uma ligação, do tipo covalente, entre o $H_{(ads)}$ e o $O_{(sup)}$, no entanto, entre os átomos de $H_{(ads)}$ e $O_{(H_2O)}$ ocorre apenas uma interação (ligação transitória), que acreditamos ser do tipo ponte de hidrogênio dada pela natureza dos átomos envolvidos.

Tabela 28 – Propriedades topológicas do BSO@H₂O nos pontos críticos de ligação, cargas de Bader e volume atômico (em unidade atômica) em relação aos átomos que estão envolvidos no processo adsortivo.

BCP (-3,1)	$d_{(BCP)}$	$RHO_{(\rho)}$	$\nabla^2_{(\rho)}$	$ V /G$	$H/\rho_{(r)}$	Tipo de ligação
Modelo 3 do BSO@H ₂ O						
L ₈ (O-H)		0,25	-1,26	5,46	-1,62	Covalente
L ₉ (O---H)		0,11	0,11	1,66	-0,49	Transitória
L ₇ (O-H) _s		0,35	-2,21	8,55	-0,64	Covalente

Com isso, ao observar a Fig. 64 e analisar os dados provenientes da Tabela 28 observa-se que existe a tendência que o hidrogênio (H_{down}) que forma a H₂O venha a interagir com o oxigênio (O_s) da superfície formando uma ligação do tipo covalente e a ligação desse átomo (H_{down}) com a ... OH_(H₂O) seria uma ligação do tipo transiente.

Os exibidos até o presente momento indicam a ocorrência do processo adsortivo da molécula de água na superfície (0 0 1) do BSO. Contudo, nesse processo há a dissociação da molécula de água e a formação de íons hidroxila. A formação de hidroxilas na superfície do material seria caracterizada como adsorção química e que estaria de acordo com o conceito da IUPAC. Entende-se que adsorção é um processo pelo qual moléculas de gasosas, substâncias dissolvidas ou líquidos aderem à superfície de sólidos através de forças físicas fracas (adsorção física ou fisissorção) ou forças químicas mais fortes (adsorção química ou quimissorção) [236, 237]. Por outro lado, possivelmente a hidroxila restante do processo dissociativo passa por uma fisissorção.

Adsorções efetivas modificam as propriedades eletrônicas do adsorvente. Segundo a análise do band gap, não houve alteração em seus valores, porém a análise das estruturas de bandas e densidades de estados deve ser realizado a fim de confirmar a natureza da interação. No intuito de investigar a estrutura eletrônica da superfície que interage com a molécula de H₂O são apresentadas e comparadas as estruturas de bandas e densidade de estado (DOS) da superfície do BSO (0 0 1) e da superfície de BSO (0 0 1) com H₂O, conforme apresentado respectivamente nas Fig. 65 (a) e (b).

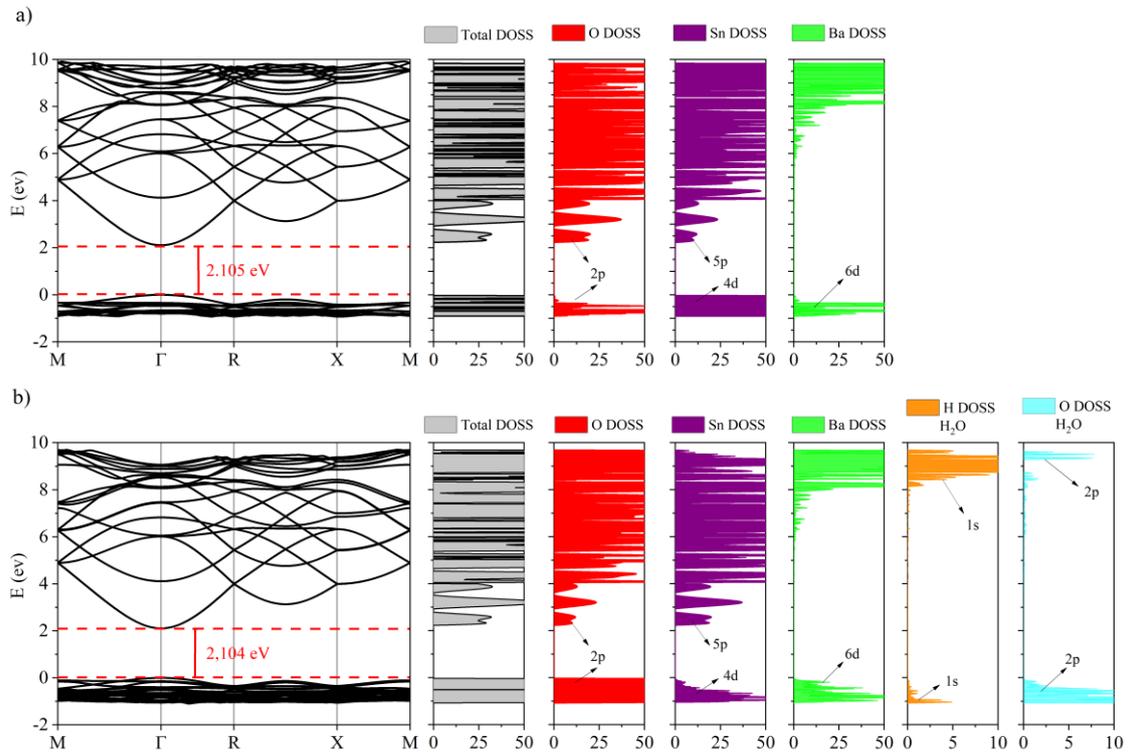


Figura 65 – i) Estrutura de bandas e ii) densidade de estados total e projetada sobre os átomos da superfície (0 0 1) do BSO sem a molécula de água adsorvida a), com a molécula de água adsorvida b).

A adsorção da molécula de H₂O conduz a uma redução de 0,001 eV na E_{gap} , conforme pode ser visto na Fig. 65 (a) e (b). Quando a molécula de água interage com superfície do BSO, ocorrem mudanças tanto na BC como na BV (Fig. 64 (a) e (b)). Observe que a borda da BC (Fig. 65 (b)) apresenta bandas que estão mais compactas em relação à superfície livre (Fig. 65 (a)). Já na BV as alterações se encontram mais internamente, por volta do ~10 eV da estrutura de bandas ao se comparar Fig. 64 (b) e na (a), de tal modo, que nesta região as bandas são menos difusas.

As mudanças observadas nas estruturas de bandas em Fig. 64 (a) e (b) podem ser melhor compreendidas com a exposição das estruturas projetadas de densidade de estados (DOSS) dos átomos que compõem os sistemas estudados Fig. 65 (a) e (b). O sistema livre da molécula de água apresenta próximo à borda da BV contribuições dos orbitais atômicos do O, Sn e Ba. Por sua vez, a borda da banda de condução é composta pelos orbitais atômicos do Sn e O (Fig. 65 (b)). No entanto, quando a molécula de água passa a interagir com a superfície do BSO, os orbitais dos átomos de H e O que compõem a molécula de água alteram o perfil eletrônico da estrutura de banda próximo a borda e o comportamento das contribuições dos átomos na estrutura projetado da densidade de estados. Observe na Fig. 65 (b) que os orbitais atômicos do átomo de oxigênio da

molécula de H₂O contribuem próximo à borda da BV e um dos hidrogênios, apresenta uma contribuição mais discreta nesta banda. Também é possível observar que os orbitais atômicos do átomo de oxigênio contribuem na BC juntamente com o outro átomo de hidrogênio que constitui a molécula de H₂O, sendo que este apresenta uma contribuição maior que o primeiro átomo de H, citado.

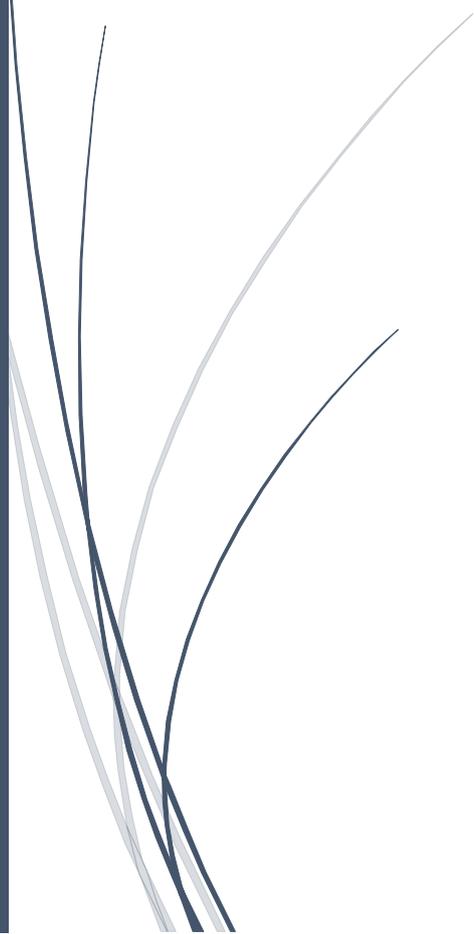
A estrutura DOSS exibidas nas Fig. 65 (a) e 64 (b), o átomo de $H_{(down)}$ que está interagindo com o $O_{(sup)}$ é aquele que deve apresentar seus OA contribuindo na BV, enquanto que o $H_{(up)}$ é aquele que apresenta seus OA contribuindo de forma mais efetiva na BC. A mudança observada no DOSS projetado do átomo de $O_{(sup)}$ podem ser atribuídos ao fato de que os OA dos átomos que compõem a molécula de H₂O interagem de uma maneira geral com a superfície.

8.4. – Conclusões

Neste capítulo, foram realizadas simulações com o nível de teoria DFT afim de estudar a interação entre a molécula de H₂O e a superfície (001) do BSO com terminação BaO. Inicialmente, foi analisado o sítio de adsorção e posição de adsorção da molécula de H₂O e observou-se que a molécula de H₂O se adsorve via átomo de H no sítio de oxigênio exposto da superfície. Dentre os modelos propostos foi analisado o grau de distorção da superfície e energia de adsorção, em que o modelo 2 foi o que apresentou resultados favoráveis devido à sua baixa distorção, confirmado pela análise estrutural do sítio de adsorção, e energia de adsorção -128,05 KJ.mol⁻¹. A reação é do tipo exotérmica e espontânea, e há uma transferência de carga significativa e ponto crítico formado entre o $H_{(ads)}$ e $O_{(sup)}$. Em contrapartida, a ligação $H_{(ads)}$ e $O_{(H_2O)}$ é quebrada, porém a análise topológica mostra uma interação do tipo ponte de hidrogênio entre os átomos citados. Os dados obtidos confirmam que há uma dissociação da molécula de água em H e OH, uma vez que o H forma uma ligação covalente com o $O_{(sup)}$. Apesar de não haver mudança no band gap após a adsorção da H₂O, há mudanças pontuais na estrutura de bandas e dos da superfície com H₂O adsorvida, o que corresponde a uma fisissorção. Portanto, concluiu-se que a superfície (0 0 1) do BSO pode ser utilizada em processos de quebra da molécula da H₂O, embora resultados experimentais sejam necessários para confirmar a sua aplicação.



***CONSIDERAÇÕES FINAIS E
PERSPECTIVAS DE TRABALHOS
FUTUROS***

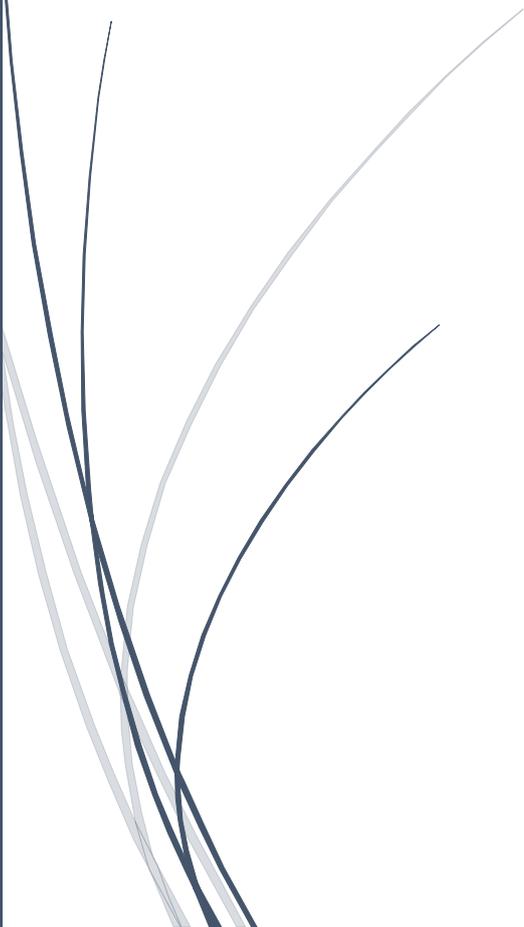


CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVA DE TRABALHO FUTURO

O estudo das propriedades do sistema BaSnO_3 puro e dopado e das superfícies que o compõe é crescente. Os dados reunidos até o momento permitiram a caracterização de propriedades estruturais e eletrônicas do *bulk* e das superfícies que podem compor o BaSnO_3 , bem como, a seleção de modelos apropriados para a continuidade do estudo e a expansão dest, principalmente quando vislumbra-se aproximar dados teóricos de dados experimentais. Nesse sentido, delineasse como as próximas etapas do presente trabalho.

- Estudar os defeitos pontuais e sua influência nas propriedades eletrônicas e estruturais no *bulk*, bem como nas superfícies, até o momento propostas.
- Modelar o sistema $\text{Sr}_{x-1}\text{M}_x\text{SnO}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}$ e Ba e $x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$) e avaliar suas propriedades eletrônicas e estruturais.
- Simular e entender os processos reacionais e de adsorção nas superfícies da Perovskita das espécies $-\text{OH}$ e $-\text{H}$ e avaliar a interação com a superfície, bem como o processo de saturação da superfície com mais moléculas de água.
- Expandir o modelo de adsorção da molécula de água para sistemas maiores e investigar o processo de saturação da superfície $(0\ 0\ 1)$ do BSO. Além de simular este mesmo processo para as superfícies $(0\ 1\ 1)$ e $(1\ 1\ 1)$.
- Simular e entender os processos reacionais e de adsorção nas superfícies da Perovskita com os gases NO_x/CO_x para formação gases menos tóxicos e de menor impacto ambiental.

APÊNDICE



APÊNDICE

Capítulo 4

A descrição completa do conjunto de base otimizada para a camadas de valência mais externas α_{sp} e α_d

SC_HAYWSC-31(1d) G

256 3

HAYWSC

0 1 3 8, 1,

1,3144 -1,3797 -0,1776

0,5144 1,1476 0,6089

0,2870 2,0729 -0,3133

0 1 1 2, 1,

0,211482201021^a 1, 1,

^a Expoente antigo:

0,217351422061

0 3 1 0, 1,

0,333327475961^b 1,

^b Expoente antigo:

0,323392988345

ECP28MDF-411(51d) G

250 5

INPUT

22, 0 2 4 4 2 0

17,420414 279,988682 0

7,631155 62,377810 0

16,131024 66,162523 0

15,628077 132,174396 0

7,325608 16,339417 0

6,942519 32,488959 0

15,514976 36,387441 0

15,188160 54,507841 0

5,456024 8,696823 0

5,363105 12,840208 0

12,282348 -12,576333 0

12,272150 -16,595944 0

0 1 4 8, 1,

12,0606722098 0,0844070512669 0,0368811742301

8,03066973225 -0,185102525393 -0,234782434687

2,45748084227 0,0837343892348 0,621356592737

1,01390396118 0,619389030077 0,015620738282

0 1 1 4, 1,

0,980079507287^c 1, 1,

^c Expoente antigo:

0,980085700016

0 1 1 0, 1,

0,219999872193^d 1, 1,

^d Expoente antigo:

0,203647000016

0 3 5 10, 1,			
10,6273770193	-0,0108186550584		
4,91418243094	0,112610228075		
2,48328701349	0,426680918513		
1,15089341028	0,376555012814		
0,698258653292	0,232892476577		
0 3 1 0, 1,			
0,318061039626 ^e	1,		^e Expoente antigo:
0,32016810			
8-411(1d)G			
8 5			
0 0 8 2, 1,			
8020,	0,00108		
1338,	0,00804		
255,4	0,05324		
69,22	0,1681		
23,90	0,3581		
9,264	0,3855		
3,851	0,1468		
1,212	0,0728		
0 1 4 6, 1,			
49,43	-0,00883	0,00958	
10,47	-0,0915	0,0696	
3,235	-0,0402	0,2065	
1,217	0,379	0,347	
0 1 1 0, 1,			
0,452908327966 ^f			^f Expoente antigo:
0,452639247341			
0 1 1 0, 1,			
0,148256654942 ^g			^g Expoente antigo:
0,150571			
0 3 1 0, 1,			
0,600076865206 ^h			^h Expoente antigo:
0,631693140186			

Tabela 4.S1 – Parâmetros de rede (Å) que minimizam a energia total do bulk BaSnO₃ e os *band gap* calculados (eV) com todos os funcionais híbridos e para o funcional PBESOL0 com o conjunto base otimizado.

	Exp. [13]	B3LYP	B3PW	B1WC	PBE0	PBESOLO	SOGGAXC	WC1LYP	
<i>a</i>	4,1168	4,1951	4,1595	4,1298	4,1460	4,1138	4,1131*	4,442	4,1741
<i>Band gap</i>	3,1	2,1	2,14	1,80	2,75	2,43	2,97*	0,46	1,55

* Conjunto de base otimizado com o funcional PBESOLO

Tabela 4.S2 – Constantes elásticas C_{ij} (GPa) e bulk modulo B₀** em GPa para todos os funcionais híbridos e para o PBESOLO com o conjunto de base otimizado.

Constantes Elásticas (Gpa)				
	C ₁₁	C ₁₁	C ₁₁	B ₀ **
PBESOLO*	319,53	95,09	114,86	169,91
B1WC	305,84	89,76	109,54	161,79
B3PW	283,91	85,65	107,51	151,74
B3LYP	261,76	82,15	103,31	142,02
PBE0	295,75	88,72	111,06	157,73
PBESOLO	319,15	94,46	114,79	169,35
SOGGAXC	289,84	80,39	101,13	150,21
WC1LYP	275,71	84,80	104,09	148,43

* Conjunto de base otimizados, ** Bulk módulos (B₀) obtidos a partir da equação: $B_0 = \frac{(C_{11}+C_{12})}{3}$ **Tabela 4.S3** – Modos ativos de infravermelho (IV) pra todos os funcionais híbridos e para o funcional PBESOLO com base otimizada.

Mode (IR)	F _{1u} (cm ⁻¹)	F _{2u} (cm ⁻¹)
PBESOLO*	150,39	259,33 657,97 245,99
B1WC	145,19 ^b	247,13 ^d 648,94 ^e 230,59
B3PW	140,27 ^b	248,28 ^d 625,87 ^e 233,37
B3LYP	131,81 ^b	241,84 ^d 591,51 ^e 226,98
PBE0	146,01 ^b	257,81 ^d 632,24 ^e 244,06
PBESOLO	150,20 ^b	261,51 ^d 658,60 ^e 247,71
SOGGAXC	137,93	215,30 625,76 197,80
WC1LYP	134,30	240,30 613,57 221,83

* *Conjunto de base otimizada*

Capítulo 5

Tabela S.29 – Dados teóricos e experimentais dos parâmetros de célula do BSO simulados para as diferentes fases usando o funcional o B3LYP.

	BSO	BSO	SSO	BSO	SSO	BSO	BTO	BSO
	$Pm\bar{3}m$		I_4/mcm		$Pbnm$		R_3m	
	[76]	[21]	[134]	NT	[134]	NT	[150]	NT
a	4,117	4,194	5,756	5,931	5,708	5,931	5,654	5,934
b	-	-	-	-	5,704	5,931	-	-
c	-	-	8,161	8,397	8,066	8,393	6,954	7,264

BSO – BaSnO₃; BTO – BaTiO₃; SSO – SrSnO₃; NT – Neste Trabalho

Tabela S.30 – Dados teóricos e experimentais dos parâmetros de célula do BSO simulados para as diferentes fases usando o funcional o PBE0.

	BSO	BSO	SSO	BSO	SSO	BSO	BTO	BSO
	$Pm\bar{3}m$		I_4/mcm		$Pbnm$		R_3m	
	[76]	[21]	[134]	NT	[134]	ET	[150]	NT
a	4,117	4,113	5,755	5,816	5,708	5,815	5,654	5,818
b	-	-	-	-	5,704	5,816	-	-
c	-	-	8,161	8,229	8,066	8,230	6,954	7,123

BSO – BaSnO₃; BTO – BaTiO₃; SSO – SrSnO₃; NT – Neste Trabalho

Tabela S.31 – Valores de Comprimento de ligação e volume de poliedro atribuídos ao BSO ($Pm\bar{3}m$) simulado nas pressões de 0GPa até 30GPa.

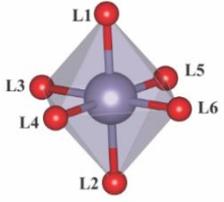
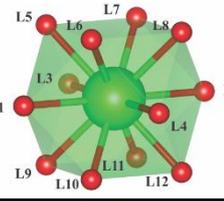
Pressão	Comprimento Médio da Ligação (Å)	Volume do Poliedro (Å ³)	Índice de Distorção	Alongamento Quadrático	Número de Coordenação efetiva	Modelo do Poliedro
SnO₆						
*	2,05	11,63	0,0	1,0	6,0	
0GPa	2,07	11,87	0,0	1,0	6,0	
5GPa	2,05	11,53	0,0	1,0	6,0	
10GPa	2,03	11,23	0,0	1,0	6,0	
15GPa	2,02	11,98	0,0	1,0	6,0	
20GPa	2,01	10,75	0,0	1,0	6,0	
25GPa	1,99	10,54	0,0	1,0	6,0	
30GPa	1,98	10,35	0,0	1,0	6,0	
BaO₁₂						
*	2,91	58,14	0,0	-	12,0	
0GPa	2,93	59,36	0,0	-	12,0	
5GPa	2,90	57,64	0,0	-	12,0	
10GPa	2,88	56,16	0,0	-	12,0	
15GPa	2,86	54,90	0,0	-	12,0	
20GPa	2,83	53,76	0,0	-	12,0	
25GPa	2,82	52,72	0,0	-	12,0	
30GPa	2,08	51,77	0,0	-	12,0	

Tabela S.32 – Valores de Comprimento de ligação e volume de poliedro atribuídos ao BSO (R_3m) simulado nas pressões de 0GPa até 30GPa.

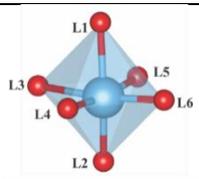
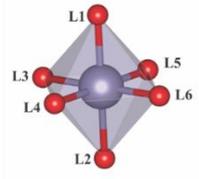
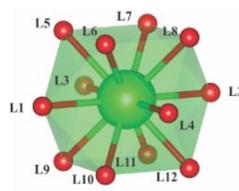
Pressão	Comprimento Médio da Ligação (Å)	Volume do Poliedro (Å ³)	Índice de Distorção	Alongamento Quadrático	Número de Coordenação Efetiva	Modelo do Poliedro
SnO₆						
*	2,00	10,70	0,064	1,001	4,94	
0GPa	2,07	11,88	0,0	1,0	6,0	
5GPa	2,05	11,53	0,0	1,0	6,0	
10GPa	2,03	11,23	0,0	1,0	6,0	
15GPa	2,02	11,98	0,0	1,0	6,0	
20GPa	2,01	10,75	0,0	1,0	6,0	
25GPa	1,99	10,54	0,0	1,0	6,0	
30GPa	1,98	10,35	0,0	1,0	6,0	
BaO₁₂						
*	2,83	53,48	0,01	-	11,89	
0GPa	2,93	59,39	0,00	-	11,99	
5GPa	2,90	57,64	0,00	-	12,00	
10GPa	2,88	56,15	0,00	-	12,00	
15GPa	2,86	54,90	0,00	-	12,00	
20GPa	2,84	53,75	0,00	-	12,00	
25GPa	2,82	52,71	0,00	-	12,00	
30GPa	2,80	51,76	0,00	-	12,00	

Tabela S.33 – Valores de Comprimento de ligação e volume de poliedro atribuídos ao BSO (I_4mcm) simulado nas pressões de 0GPa até 30GPa.

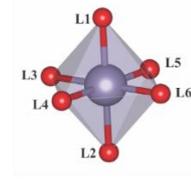
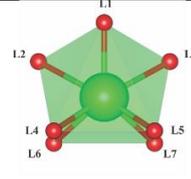
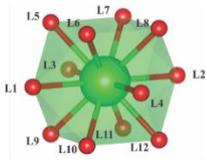
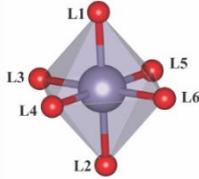
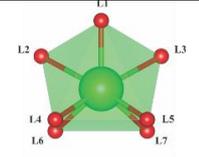
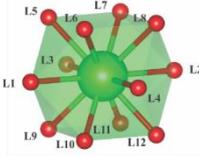
Pressão	Comprimento Médio da Ligação (Å)	Volume do Poliedro (Å ³)	Índice de Distorção	Alongamento Quadrático	Número de Coordenação Efetiva	Modelo do Poliedro
SnO₆						
*	2,04	11,37	0,00	1,0	5,99	
0GPa	2,07	11,87	0,00	1,0	6,0	
5GPa	2,05	11,53	0,00	1,0	6,0	
10GPa	2,03	11,23	0,00	1,0	6,0	
15GPa	2,02	11,98	0,00	1,0	6,0	
20GPa	2,01	10,75	0,00	1,0	6,0	
25GPa	1,99	10,54	0,00	1,0	6,0	
30GPa	1,98	10,35	0,00	1,0	6,0	
BaO_n						
*	2,81	32,67	0,02	-	7,83	
0GPa	2,93	59,36	0,00	-	11,99	
5GPa	2,90	57,64	0,00	-	11,99	
10GPa	2,88	56,15	0,00	-	11,99	
15GPa	2,86	54,90	0,00	-	11,99	
20GPa	2,84	53,75	0,00	-	11,99	
25GPa	2,82	52,71	0,00	-	11,99	
30GPa	2,80	51,76	0,00	-	11,99	

Tabela S.34 – Valores de Comprimento de ligação e volume de poliedro atribuídos ao BSO ($Pbnm$) simulado nas pressões de 0GPa até 30GPa.

Pressão	Comprimento Médio da Ligação (Å)	Volume do Poliedro (Å ³)	Índice de Distorção	Alongamento Quadrático	Número de Coordenação Efetiva	Modelo do Poliedro
SnO₆						
*	2,04	11,23	0,05	1,0	5,0	
0GPa	2,07	11,88	0,00	1,0	6,0	
5GPa	2,05	11,53	0,00	1,0	6,0	
10GPa	2,04	11,23	0,00	1,0	6,0	
15GPa	2,02	11,98	0,00	1,0	6,0	
20GPa	2,01	10,77	0,00	1,0	6,0	
25GPa	1,99	10,54	0,00	1,0	6,0	
30GPa	1,98	10,35	0,00	1,0	60	
BaO_n						
*	2,81	32,67	0,02	-	7,82	
0GPa	2,93	59,36	0,00	-	11,99	
5GPa	2,90	57,64	0,00	-	11,99	
10GPa	2,88	56,15	0,00	-	11,99	
15GPa	2,86	54,90	0,00	-	11,99	
20GPa	2,84	53,75	0,00	-	11,99	
25GPa	2,82	52,70	0,00	-	11,99	
30GPa	2,80	51,74	0,00	-	11,99	

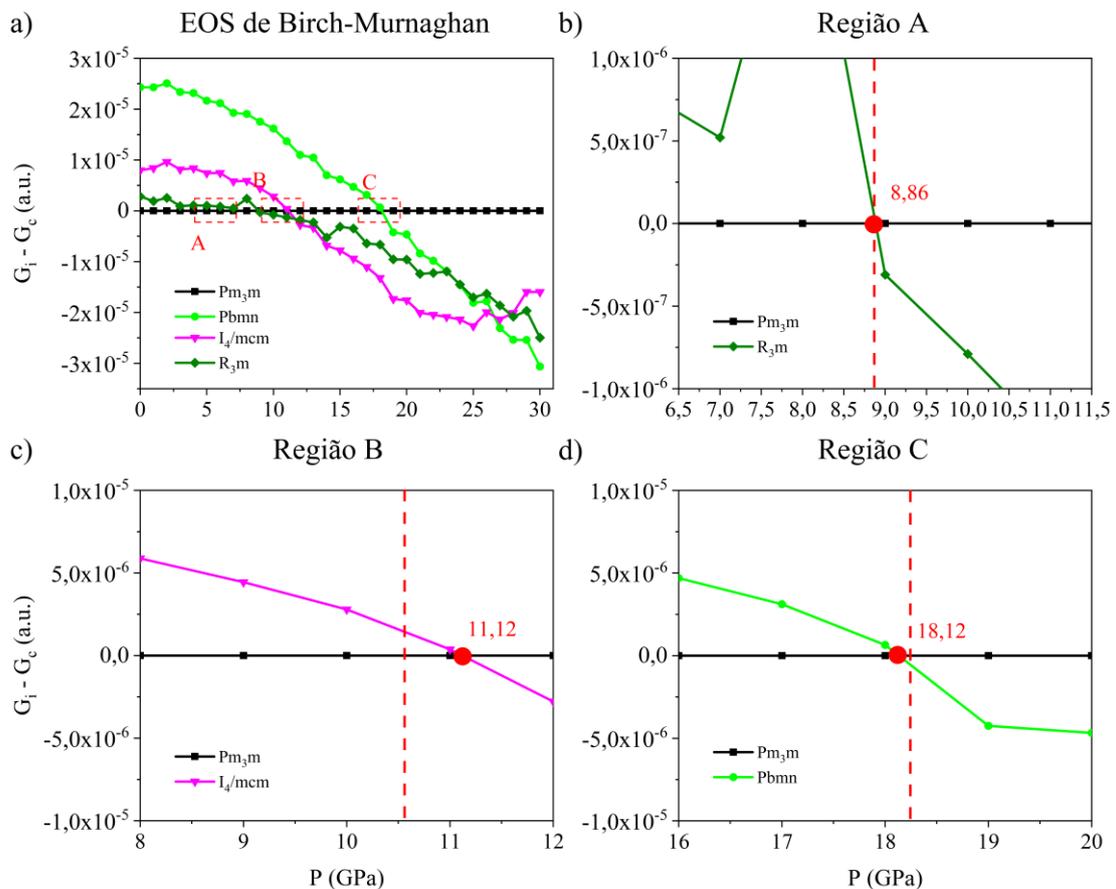


Figura S.66 – a) Diagrama de Energia de Gibbs versus pressão das fases estudadas de BSO. A estrutura cúbica $Pm\bar{3}m$ é o ponto de referência (P_c). b) transição com BSO R_3m , c) transição de fase com BSO I_4/mcm e em d) transição de fase com com BSO $Pbnm$ (EOS de Birch-Murnaghan).

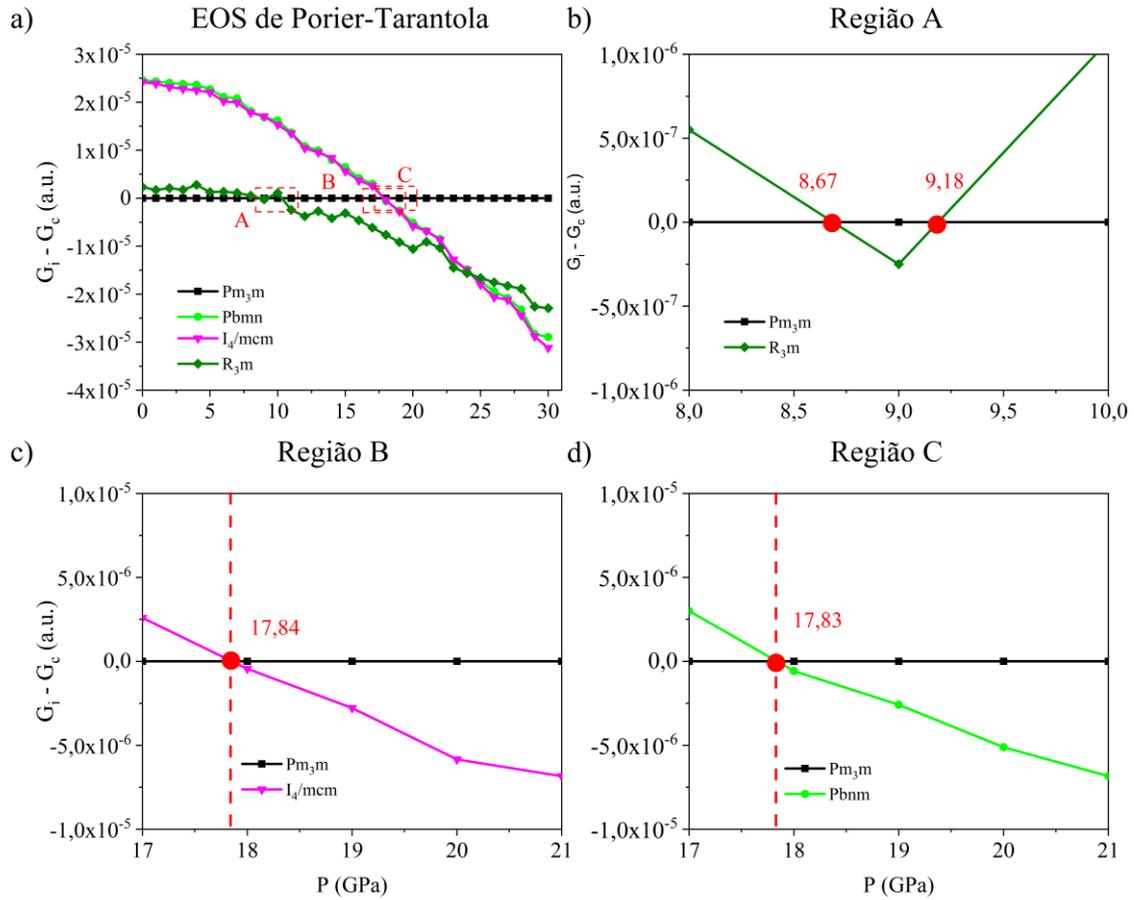


Figura S.67 – a) Diagrama de Energia de Gibbs versus pressão das fases estudadas de BSO. A estrutura cúbica Pm_3m é o ponto de referência (Pc). b) transição com BSO R_3m , c) transição de fase com BSO I_4/mcm e em d) transição de fase com com BSO $Pbnm$ (EOS de Piorer-Tarantola).

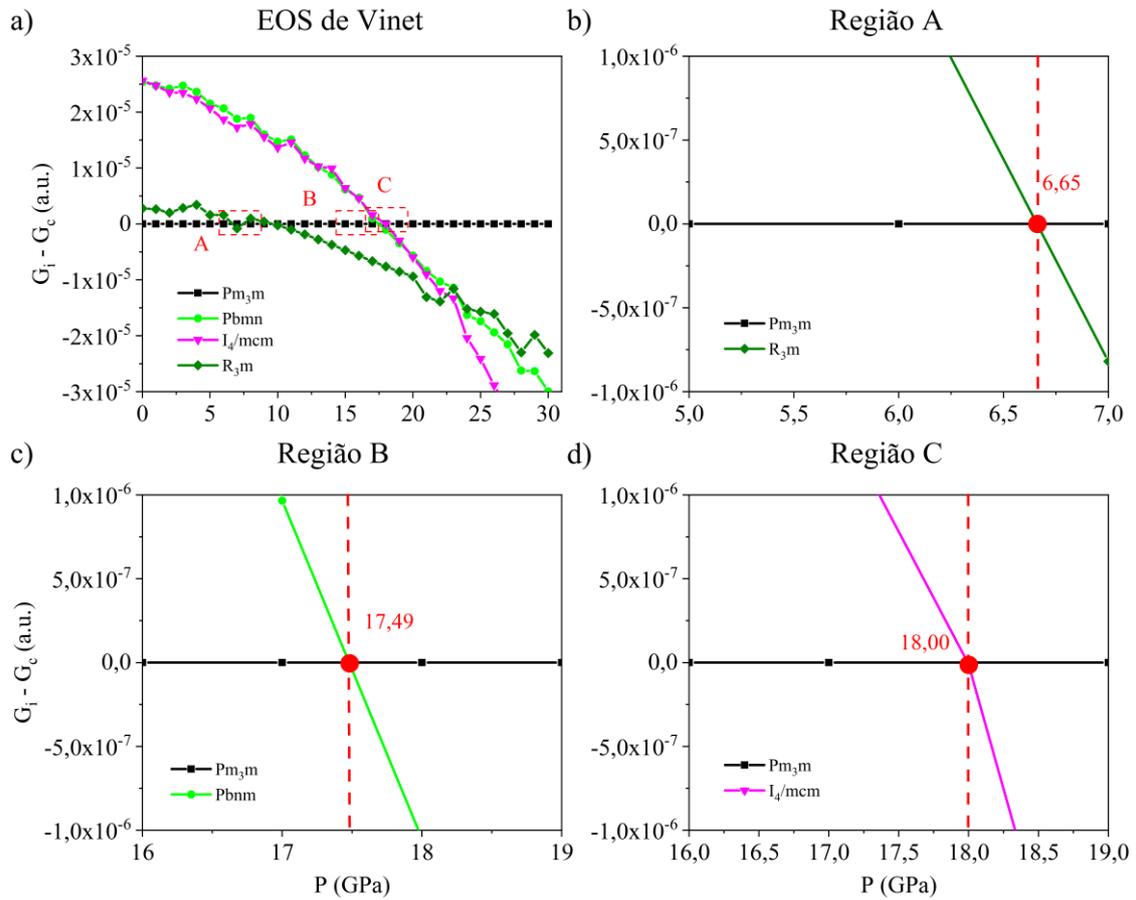


Figura S.68 – a) Diagrama de Energia de Gibbs versus pressão das fases estudadas de BSO. A estrutura cúbica $Pm_{\bar{3}m}$ é o ponto de referência (P_c). **b)** transição com BSO $R_{\bar{3}m}$, **c)** transição de fase com BSO I_4/mcm e em **d)** transição de fase com com BSO $Pbnm$ (EOS de Vinet).

Nas figuras a seguir são apresentados os modos vibracionais do RAMAN Spectrum para os sistemas estudados e nas pressões de 0 a 30GPa.

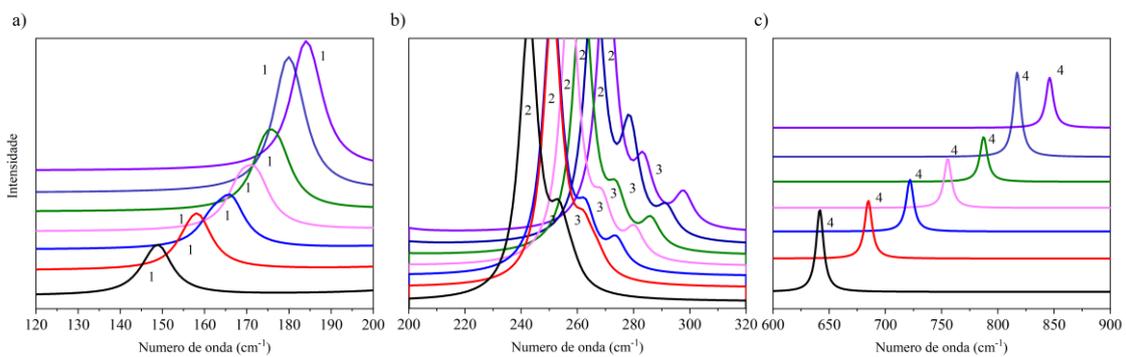


Figura S.69 – Espectro Raman do BSO no sistema $R_{\bar{3}m}$ em diferentes pressões e dividido em regiões.

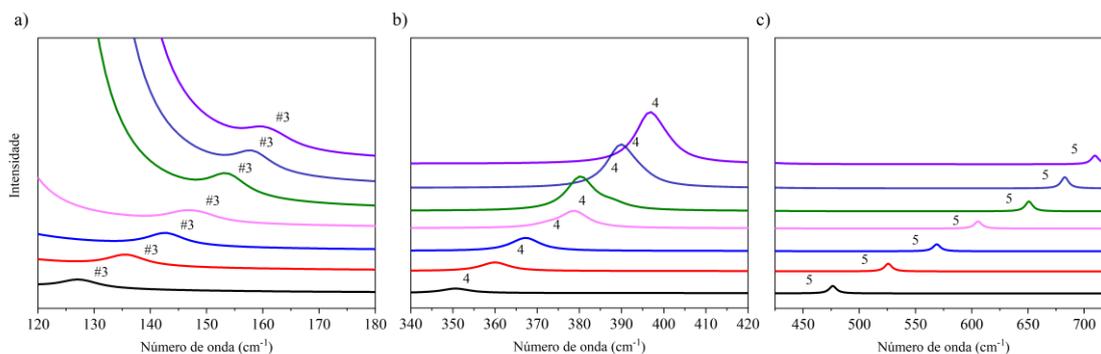


Figura S.70 – Espectro Raman do BSO no sistema $14/mcm$ em diferentes pressões e dividido em regiões.

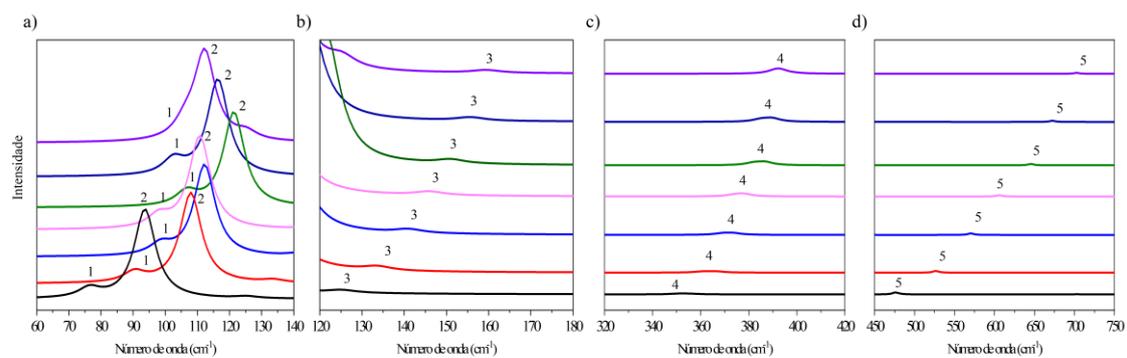


Figura S.71 – Espectro Raman do BSO no sistema $Pbcm$ em diferentes pressões e dividido em regiões.

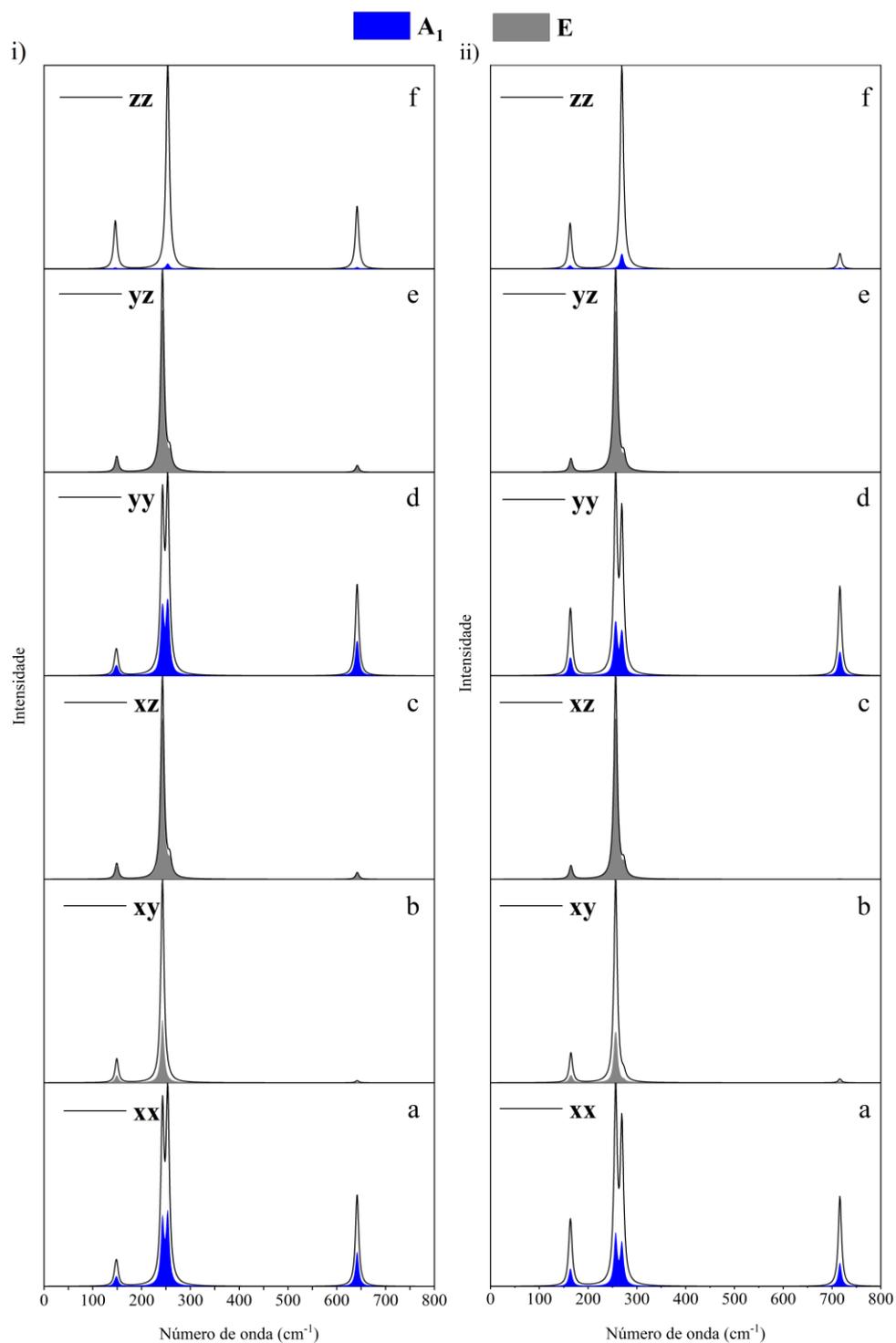


Figura S.72 – Raman direcional calculado para o *single-crystal* do BSO R_3m (λ - 1900 nm e 298,15 K) a i) 0GPa e ii) 8,98GPa.

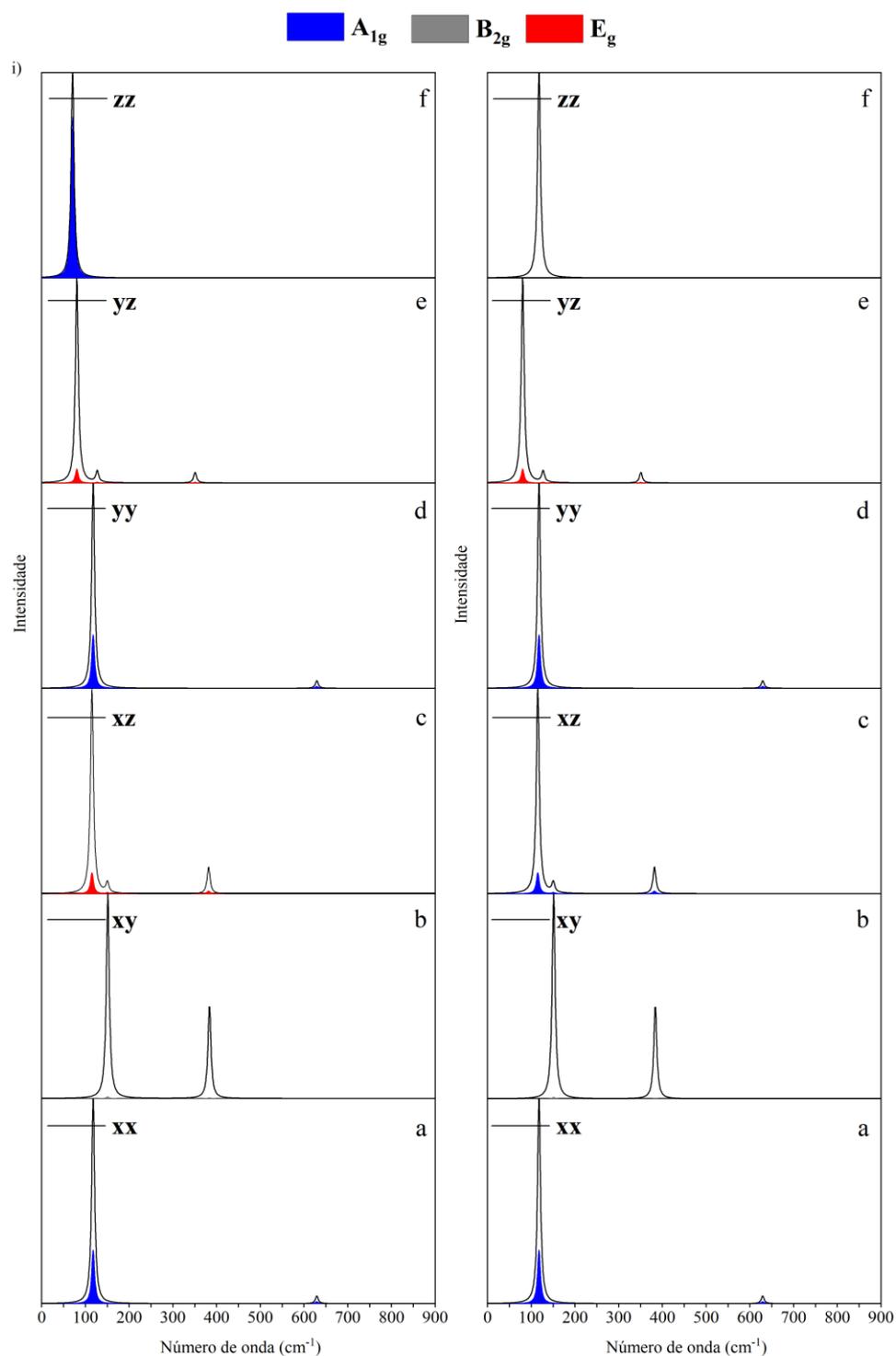


Figura S.73 – Raman direcional calculado para o *single-crystal* do BSO $I4/mcm$ (λ - 1900 nm e 298,15 K) a i) 0GPa e ii) 16,90GPa.

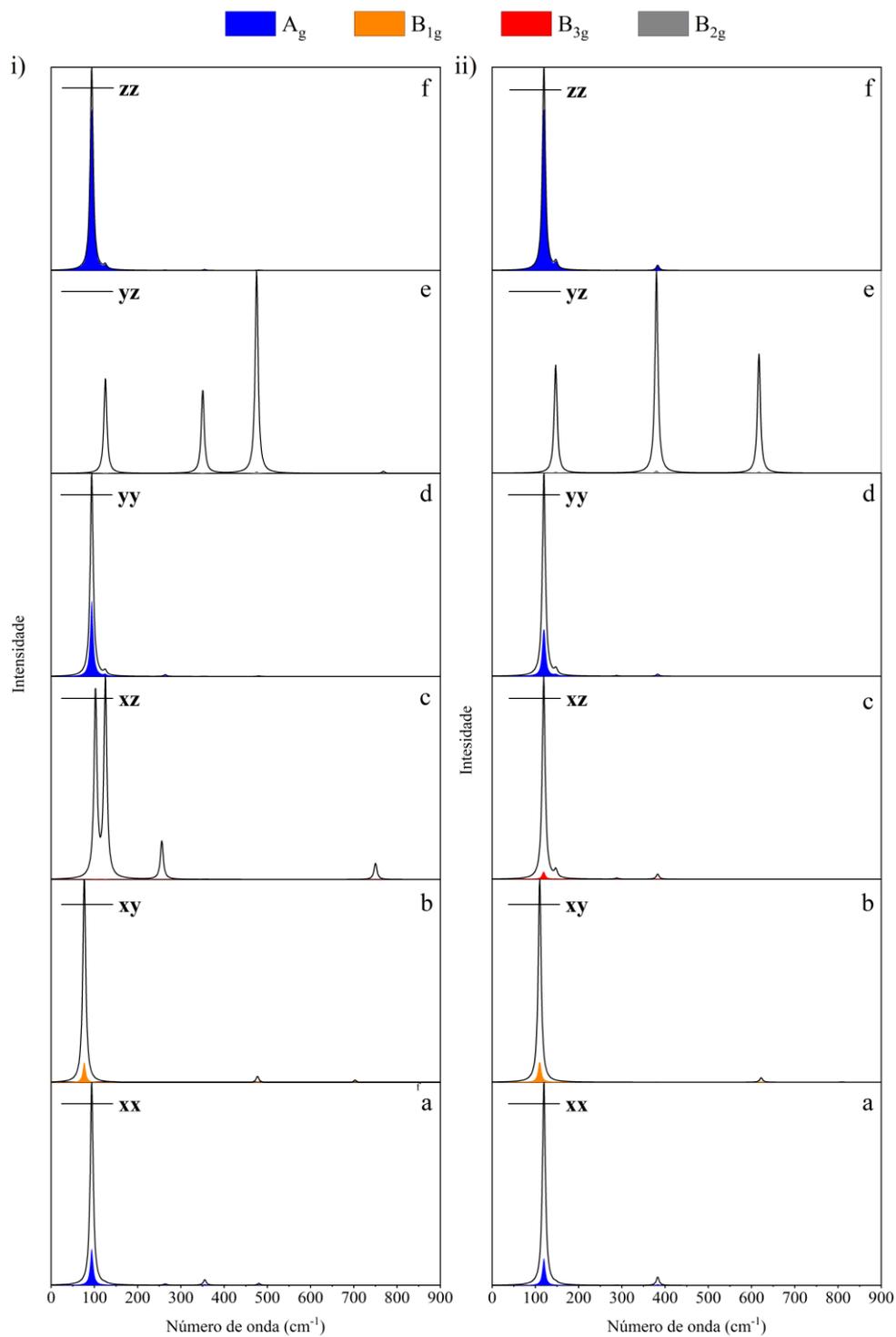


Figura S.74 – Raman direcional calculado para o *single-crystal* do BSO *Pbnm* (λ - 1900 nm e 298,15 K) a i) 0GPa e ii) 16,40GPa.

Nas tabelas a seguir são apresentados os modos vibracionais do Espectro Raman para os sistemas estudados e nas pressões de 0 a 30GPa.

Tabela S.35 – Valores dos modos vibracionais do espectro Raman (cm^{-1}) do BSO (R_3m) em diferentes pressões.

BSO (R_3m)							
Pressão							
Modos	0GPa	5GPa	10GPa	15GPa	20GPa	25GPa	30GPa
E	149,03	158,59	166,26	172,29	177,54	181,83	185,71
	242,70	251,11	251,11	257,28	261,79	266,00	270,27
	257,81	266,96	273,85	280,33	286,14	291,68	297,81
	641,94	685,21	720,40	754,17	786,29	816,42	845,07
A ₁	146,11	156,08	161,79	168,48	174,37	179,38	183,47
	253,49	262,25	262,97	268,83	273,85	278,64	283,55
	641,54	684,73	721,84	755,47	787,38	817,22	846,07

Tabela S.36– Valores dos modos vibracionais do espectro Raman (cm^{-1}) do BSO (I_4/mcm) em diferentes pressões.

BSO – (I_4/mcm)							
Pressão							
Modes	0GPa	5GPa	10GPa	15GPa	20GPa	25GPa	30GPa
A _{1g}	70,42	79,70	86,06	113,61	121,89	127,48	131,04
B _{1g}	476,42	525,68	568,85	610,69	650,83	682,93	846,97
B _{2g}	127,75	136,12	143,17	148,93	154,13	158,69	162,51
	348,70	357,19	364,99	379,14	387,83	394,38	400,40
E _g	80,21	91,49	96,17	99,86	103,46	106,91	122,14
	126,89	135,26	142,31	148,11	153,36	155,71	159,74
	350,63	360,02	367,35	374,02	380,21	385,93	396,64

*Modos acústicos

Tabela S.37 – Valores dos modos vibracionais do espectro Raman (cm^{-1}) do BSO ($Pbnm$) em diferentes pressões.

BSO – ($Pbnm$)							
Pressão							
Modes	0GPa	5GPa	10GPa	15GPa	20GPa	25GPa	30GPa
B _{1g}	76,43	90,45	98,6	97,98	106,7	102,61	106,28
	147,41	155,81	163,11	168,46	174,66	180,3	185,63
	285	292,76	301,04	303,65	316,24	315,15	324,71
	477,36	528,92	572,303	607	643,51	672,65	702,28
	702,94	739,28	572,3	800,85	834,59	855,11	880,97
B _{3g}	125,39	133,91	140,91	145,31	150,63	155,39	159,55
	284,99	292,79	301,05	303,64	316,22	315,15	324,7
	350,48	360,82	369,28	374,37	382,03	385,03	391,1
	475,21	525,87	569,79	605,22	646,13	672,27	702,74
	768,4	807,6	842,27	871,2	902,89	926,69	952,82
B _{2g}	102,5	107,57	112,13	110,27	121,3	116,55	125,26
	103,48	110,43	117,31	121,42	125,99	130,19	133,53
	125,35	133,36	140,44	146,89	151,47	155,68	159,94
	255,9	273,09	279,91	286,65	292,56	299,03	294,68
	358,56	366,41	373,3	377,98	386,88	38970	397,77
	409,2	421,1	430,98	437,85	446,77	451,55	458,68
	750,12	788,79	822,52	850,88	880,22	904,73	929,73
A _g	93,67	107,96	112,22	110,74	121,36	116,37*	112,27
	103,54	110,26	116,42	122,22	126,27	130,03*	134,15
	120,75	133,43	141,1	145,91	151,11	155	159,34
	125,09	134,07	143,26	146,27	154,83	155,84	160,55
	263,89	273,01	279,82	286,62	292,72	299,13	306,31
	355,22	366,43	373,26	378	386,78	389,63	392,93
	480,57	531,95	575,3	610,19	646,44	675,48	705,05

*Modos acústicos

Tabela S.38 – Área e largura a meia altura (FWHM - *Full-Width Half-Maximum*) das bandas que compoem o Espectro de Infravermelho simulado para o the BSO (Pm_3m) sob diferentes pressões com o funcoinal PBE0.

	Area	FWHM	Area	FWHM	Area	FWHM
Banda	0GPa		5GPa		10GPa	
1	200,38	8,09	137,27	8,25	90,26	8,29
2	2019,1	8,09	2034,19	8,07	2048,73	8,12
3	1356,48	8,04	1349,13	8,00	1339,2	8,00
Banda	15GPa		20GPa		25GPa	
1	56,44	8,44	32,22	8,51	12,87	6,00
2	2061,17	8,07	2077,15	8,02	2086,42	8,06
3	1320,97	8,1	1315,88	8	1294,1	8,08
Banda	30GPa					
1	1,83	1				
2	2094,47	8,13				
3	1271,22	8,06				

Tabela S.39 – Área e largura a meia altura (FWHM - *Full-Width Half-Maximum*) das bandas que compoem o Espectro de Infravermelho simulado para o the BSO (R_3m) sob diferentes pressões com o funcoinal PBE0.

	Área	FWHM	Área	FWHM	Área	FWHM
Banda	0 GPa		5 GPa		10 GPa	
1	217,36	9,66	139,29	10,57	105,11	11,28
2	2020,24	10,64	2047,07	13,34	767,44	7,54
3	1355,58	8,16	1333,61	8,24	1280,98	9,92
4	-	-	-	-	1328,34	8,2
Banda	15 GPa		20 GPa		25 GPa	
1	69,45	69,45	42,24	10,92	19,99	9,66
2	787,31	787,31	760,71	8,11	803,99	8,65
3	1276,39	1276,39	1323,74	8,76	1294,05	8,87
4	1315,51	1315,51	1304,96	8,18	1288	8,11
Banda	30 GPa					
1	6,14	4,00				
2	808,00	9,22				
3	1304,29	8,65				
4	1279,56	8,42				

Tabela S.40 – Área e largura a meia altura (FWHM - *Full-Width Half-Maximum*) das bandas que compoem o Espectro de Infravermelho simulado para o the BSO (I_4/mcm) sob diferentes pressões com o funcoinal PBE0.

	Área	FWHM	Área	FWHM	Área	FWHM
Banda	0GPa		5GPa		10GPa	
1	567,43	8,11	384,14	8,17	275,43	8,33
2	3888,45	8,1	3958,62	8,21	4026,74	8,96
3	2726,87	9,06	2689,9	8,6	2678,01	8,59
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
Banda	15GPa		20GPa		25GPa	
1	176,03	8,84	115,24	8,62	72,79	8,11
2	4089,94	8,4	254,5	255,19	266,24	261,63
3	945,15	5,55	3878,76	8,48	3922,62	10,18
4	1666,34	9,15	918,89	5,48	971,12	6,53
5	-	-	1675,48	9,41	1617,9	9,33
Banda	30GPa					
1	23,55	7				
2	346,22	8,32				
3	3873,23	10				
4	2525,15	8,28				

Tabela S.41 – Área e largura a meia altura (FWHM - *Full-Width Half-Maximum*) das bandas que compoem o Espectro de Infravermelho simulado para o the BSO (*Pbnm*) sob diferentes pressões com o funcoinal PBE0.

	Área	FWHM	Área	FWHM	Área	FWHM
Banda	0GPa		5GPa		10GPa	
1	217,36	9,66	139,29	10,57	105,11	11,28
2	2020,24	10,64	2047,07	13,34	767,44	7,54
3	1355,58	8,16	1333,61	8,24	1280,98	9,92
4	-	-	-	-	1328,34	8,2
Banda	15GPa		20GPa		25GPa	
1	69,45	69,45	42,24	10,92	19,97	9,66
2	787,31	787,31	760,71	8,11	803,99	8,65
3	1276,39	1276,39	1323,74	8,76	1294,04	8,87
4	1315,51	1315,51	1304,96	8,18	1288	8,11
Banda	30GPa					
1	6,14	4				
2	808	9,22				
3	1304,29	8,65				
4	1279,6	8,42				

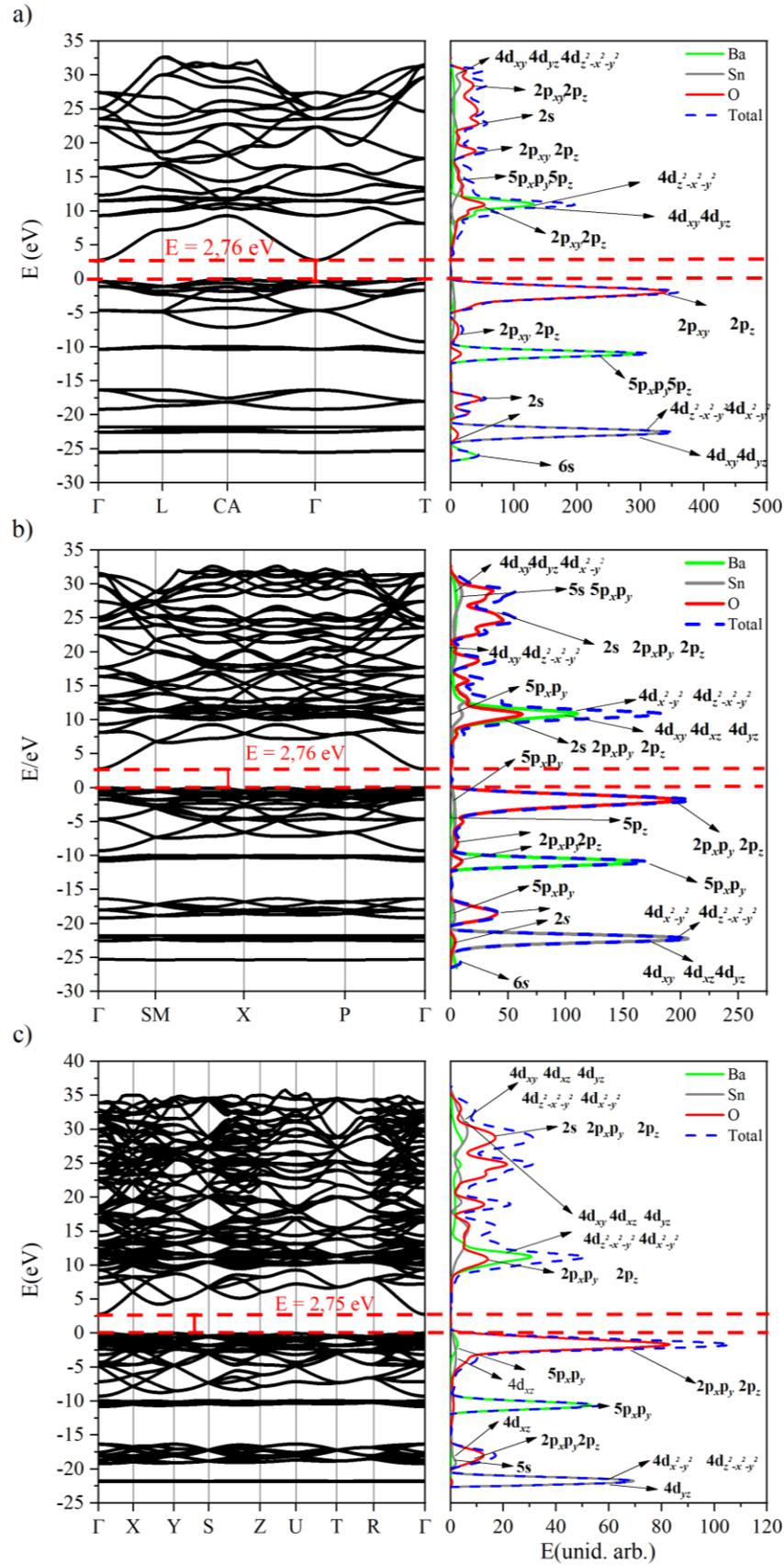


Figura S.75 – Estrutura de bandas e DOSS do bulk de BSO a 0GPa: a) (R_3m), b) (I_4/mcm) e c) ($Pbnm$).

Capítulo 6

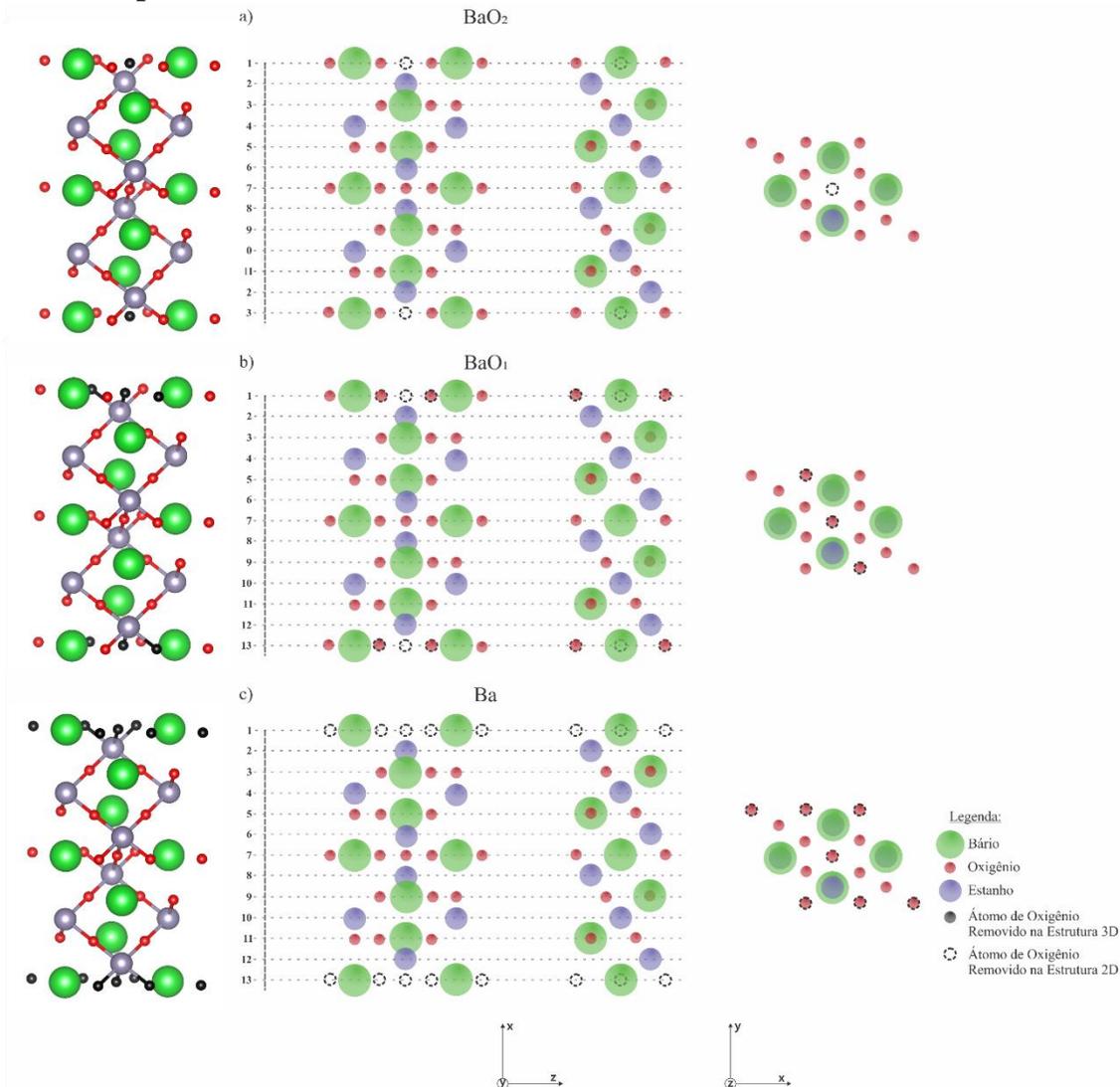


Figura S.76 – Modelos propostos para a superfície (1 1 1) do BaSnO_3 : estruturas estequiométricas baseadas na remoção de átomos de O. a) *slab* com terminação BaO_2 b) *slab* com terminação BaO e c) *slab* com terminação Ba.

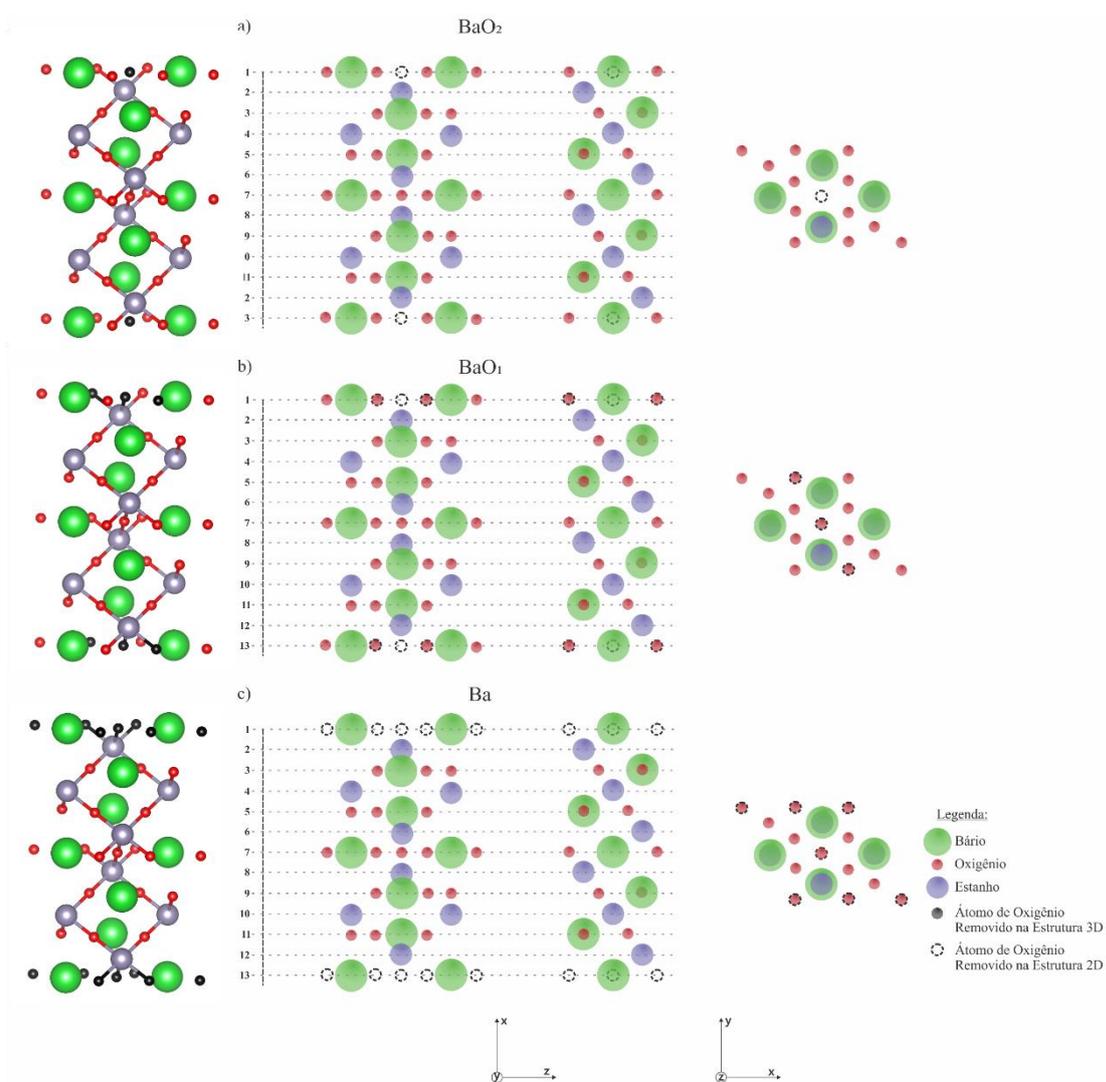
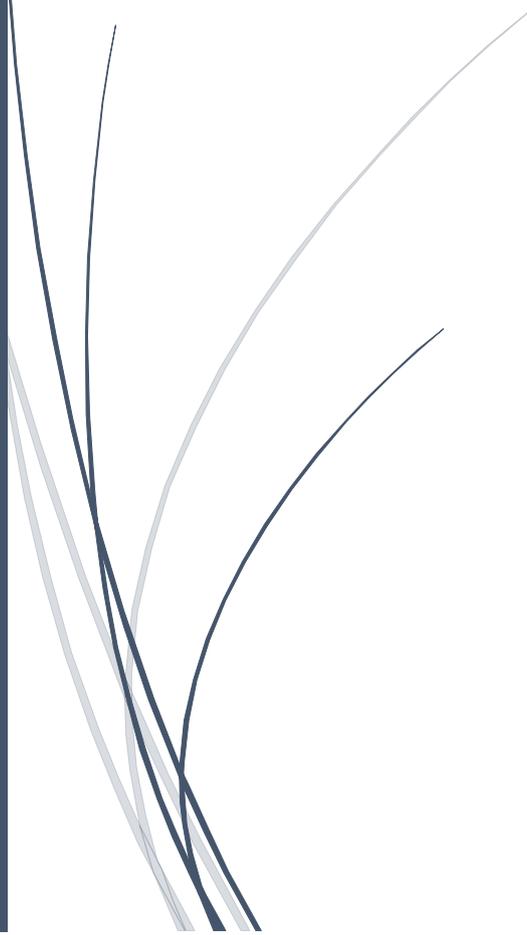


Figura S.77 – Modelos propostos para a superfície (1 1 1) do BaSnO_3 : estruturas estequiométricas baseadas na remoção de átomos de O. a) *slab* com terminação BaO_2 b) *slab* com terminação BaO e c) *slab* com terminação Ba.



BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFIA

1. Misono M (2013) Catalysis of perovskite and related mixed oxides. *Stud Surf Sci Catal* 176:67–95. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53833-8.00003-X>
2. Upadhyay S, Parkash OM, KUMAR D (1997) Preparation and characterization of barium stannate BaSnO_3 . *J Mater Sci Lett* 16:1330–1332. <https://doi.org/10.1023/A:1018559932473>
3. Leontiou AA, Ladavos AK, Pomonis PJ (2003) Catalytic NO reduction with CO on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskite-type mixed oxides ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80,$ and 0.90). *Appl Catal A Gen* 241:133–141
4. Bévillon É, Chesnaud A, Wang Y, et al (2008) Theoretical and experimental study of the structural, dynamical and dielectric properties of perovskite BaSnO_3 . *J Phys Condens Matter* 20:145217. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/14/145217>
5. Scanlon DO (2013) Defect engineering of BaSnO_3 for high-performance transparent conducting oxide applications. *Phys Rev B* 87:161201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.161201>
6. Murugaraj P (1997) High proton conductivity in barium yttrium stannate $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$. *Solid State Ionics* 98:1–6. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00102-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00102-1)
7. Schober T (1998) Protonic conduction in $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. *Solid State Ionics* 109:1–11. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00112-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00112-X)
8. Cerdà J, Arbiol J, Dezanneau G, et al (2002) Perovskite-type BaSnO_3 powders for high temperature gas sensor applications. *Sensors Actuators B Chem* 84:21–25. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00005-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00005-9)
9. Manorama S., Reddy CVG, Rao V. (2001) X-ray photoelectron spectroscopic studies of noble metal-incorporated BaSnO_3 based gas sensors. *Appl Surf Sci* 174:93–105. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00914-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00914-4)
10. Borse PH, Lee JS, Kim HG (2006) Theoretical band energetics of $\text{Ba}(\text{M}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ for solar photoactive applications. *J Appl Phys* 100:124915. <https://doi.org/10.1063/1.2401040>
11. Yuan Y, Lv J, Jiang X, et al (2007) Large impact of strontium substitution on photocatalytic water splitting activity of BaSnO_3 . *Appl Phys Lett* 91:094107. <https://doi.org/10.1063/1.2778631>
12. Bévillon É, Geneste G (2007) Unstable polar mode and minimum of the dielectric constant in cubic BaSnO_3 under hydrostatic pressure. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 75:214106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.214106>
13. Li J, Ma Z, Sa R, Wu K (2017) Improved thermoelectric power factor and conversion efficiency of perovskite barium stannate. *RSC Adv* 7:32703–32709.

- <https://doi.org/10.1039/C7RA05193J>
14. Li B, Zhang Y, Liu Z, Geng L (2017) Structural, electrical, and optical properties of $Ba_{1-x}Sm_xSnO_3$ epitaxial thin films on MgO substrates by pulsed laser deposition. *J Alloys Compd* 708:1117–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.116>
 15. Moura KF, Chantelle L, Rosendo D, et al (2017) Effect of Fe³⁺ Doping in the Photocatalytic Properties of BaSnO₃ Perovskite. *Mater Res* 20:317–324. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-1062>
 16. Sales HB, Bouquet V, Députier S, et al (2014) $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. *Solid State Sci* 28:67–73. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.12.007>
 17. Moura KF, Maul J, Albuquerque a. R, et al (2014) TiO₂ synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation. *J Solid State Chem* 210:171–177. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.023>
 18. La Porta F a., Andrés J, Vismara MVG, et al (2014) Correlation between structural and electronic order–disorder effects and optical properties in ZnO nanocrystals. *J Mater Chem C* 2:10164–10174. <https://doi.org/10.1039/C4TC01248H>
 19. Longo VM, Picon FC, Zamperini C, et al (2013) Experimental and theoretical approach of nanocrystalline TiO₂ with antifungal activity. *Chem Phys Lett* 577:114–120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.05.056>
 20. Raubach CW, De Santana YVB, Ferrer MM, et al (2013) Photocatalytic activity of semiconductor sulfide heterostructures. *Dalton Trans* 42:11111–6. <https://doi.org/10.1039/c3dt50374g>
 21. Duarte TM, Buzolin PGC, Santos IMG, et al (2016) Choice of hybrid functional and basis set optimization to calculate the structural, electronic, mechanical, and vibrational properties of BaSnO₃. *Theor Chem Acc* 135:151. <https://doi.org/10.1007/s00214-016-1901-1>
 22. Krishnaswamy K, Himmetoglu B, Kang Y, et al (2017) First-principles analysis of electron transport in BaSnO₃. *Phys Rev B* 95:. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.205202>
 23. Zhang Y, Sahoo MPK, Wang J (2017) Tuning the band gap and polarization of BaSnO₃/SrSnO₃ superlattices for photovoltaic applications. *Phys Chem Chem Phys Phys Chem Chem Phys* 19:7032–7039. <https://doi.org/10.1039/c6cp06042k>
 24. Saddique MB, Rashid M, Afzal A, et al (2017) Ground state opto-electronic and thermoelectric response of cubic XSnO₃(X = Ba, Sr) compounds. *Curr Appl Phys J* 17:1079–1086. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.04.019>
 25. Zhang Y, Wang J, Sahoo MPK, et al (2017) Strain-induced ferroelectricity and lattice

- coupling in BaSnO₃ and SrSnO₃. *Phys Chem Chem Phys*.
<https://doi.org/10.1039/c7cp03952b>
26. Joo BS, Chang YJ, Moreschini L, et al (2017) Evidence for indirect band gap in BaSnO₃ using angle-resolved photoemission spectroscopy. *Curr Appl Phys* 17:595–599.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.12.013>
 27. Stanislavchuk TN, Sirenko AA, Litvinchuk AP, et al (2012) Electronic band structure and optical phonons of BaSnO₃ and Ba_{0.97}La_{0.03}SnO₃ single crystals: Theory and experiment. *J Appl Phys*. <https://doi.org/10.1063/1.4748309>
 28. Samgin AL, Ezin AN, Shinagawa T, et al (2017) Comment on “Proton transport in barium stannate: classical, semi-classical and quantum regimes” by G. Geneste, A. Ottochian, J. Hermet and G. Dezanneau, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 19104. *Phys Chem Chem Phys* 19:21185–21190. <https://doi.org/10.1039/C6CP06763H>
 29. Eglitis RI, Popov AI (2017) Systematic trends in (0 0 1) surface ab initio calculations of ABO₃ perovskites. *J. Saudi Chem. Soc.*
 30. Slassi A, Hammi M, El Rhazouani O (2017) Surface Relaxations, Surface Energies and Electronic Structures of BaSnO₃ (0 0 1) Surfaces: Ab Initio Calculations. *J Electron Mater* 46:4133–4139. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5348-5>
 31. Iadonisi G, Cantele G, Chiofalo ML (2014) *Introduction to Solid State Physics and Crystalline Nanostructures*. Springer Milan, Milano
 32. Pisani C (Ed) (1996) *Quantum-Mechanical ab initio calculation of the properties of crystalline materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
 33. Shukla S, Bahar R (2004) *Nano, Quantum and Molecular Computing*. Kluwer Academic Publishers, Boston
 34. Glazer AM, Burns G (2013) *Space Groups for Solid State Scientists*. Elsevier
 35. Setyawan W, Curtarolo S (2010) High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Comput Mater Sci* 49:299–312.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>
 36. Aroyo MI, Orobengoa D, de la Flor G, et al (2014) Brillouin-zone database on the Bilbao Crystallographic Server. *Acta Crystallogr Sect A Found Adv* 70:126–137.
<https://doi.org/10.1107/S205327331303091X>
 37. Dronskowski R (2007) *Computational Chemistry of Solid State Materials A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and others*. WILEY-VCH, Aachen, Alemanha
 38. Gatti C, Saunders VR, Roetti C (1994) Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea. *J Chem Phys* 101:10686–10696. <https://doi.org/10.1063/1.467882>
 39. Gatti C, Casassa SM (2016) TOPOND14 User’s Manual. 1–48

40. Bader RFW (1994) *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. 1994
41. Dirac PAM (1967) *The Principles of Quantum Mechanics*, 4^o. Oxford University
42. Horn AHC (2003) *Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models* By Christopher J. Cramer. Wiley: Chichester, England. 2002. 562 pp. ISBN 0-471-48551-9 (hardcover). \$110. ISBN 0-471-48552-7 (paperback). \$45. *J Chem Inf Comput Sci* 43:1720–1720. <https://doi.org/10.1021/ci010445m>
43. Jensen F (2013) *Introduction to Computational Chemistry*. *Theor Chem Acc* 132:1372
44. Engel E, Dreizler RM (2011) *Density Functional Theory*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
45. Robert G Parr; Weitao Yang (1989) *Density-functional theory of atoms and molecules*
46. Koch W, Holthausen MC (2001) *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*
47. Dovesi R, Civalieri B, Orlando R, et al (2005) *Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry*
48. Towler MD, Zupan A, Causà M (1996) Density functional theory in periodic systems using local Gaussian basis sets. *Comput Phys Commun* 98:181–205. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(96\)00078-1](https://doi.org/10.1016/0010-4655(96)00078-1)
49. Dovesi R, Orlando R, Erba A, et al (2014) CRYSTAL14: A program for the *ab initio* investigation of crystalline solids. *Int J Quantum Chem* 114:1287–1317. <https://doi.org/10.1002/qua.24658>
50. R Dovesi, C Roetti, R Orlando, C M Zicovich-Wilson FP, B Civalieri, K Doll, N M Harrison, I J Bush, P D'Arco, M Llunell MC, Noël Y (2014) CRYSTAL14 User's Manual. University of Torino, Torino
51. Cramer CJ (2004) *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, 2 edition. Wiley
52. Ceperley DM, Alder BJ (1980) Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys Rev Lett* 45:566–569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
53. Catti M (1996) *Quantum-Mechanical Ab.initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*
54. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
55. Evarestov RA (2007) *Quantum Chemistry of Solids*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
56. Politzer P, Murray JS (1991) *Reviews in Computational Chemistry II*. In: Parrill AL, Lipkowitz KB (eds). John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, pp 273–312
57. Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38:3098–3100.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
58. Perdew JP, Ruzsinszky A, Csonka GI, et al (2008) Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys Rev Lett* 100:136406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
 59. Lee C, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37:785–789.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
 60. Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, et al (1992) Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B* 46:
 61. Bilc DI, Orlando R, Shaltaf R, et al (2008) Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides. *Phys Rev B* 77:165107–165120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.165107>
 62. Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98:5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
 63. Perdew JP (1991) Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. In: Ziesche P, Eschrig H (eds) *Electronic Structure of Solids '91*. Akademie Verlag, Berlin, pp 11–20
 64. Perdew JP, Yue W (1986) Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys Rev B* 33:3399–3399.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3399>
 65. Perdew JP, Wang Y (1992) Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B* 45:13244–13249.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
 66. Hamprecht FA, Cohen AJ, Tozer DJ, Handy NC (1998) Development and assessment of new exchange-correlation functionals. *J Chem Phys*. <https://doi.org/10.1063/1.477267>
 67. Guido CA, Brémond E, Adamo C, Cortona P (2013) Communication: One third: A new recipe for the PBE0 paradigm. *J Chem Phys* 138:021104.
<https://doi.org/10.1063/1.4775591>
 68. Adamo C, Barone V (1999) Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J Chem Phys* 110:6158–6170.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>
 69. Schimka L, Harl J, Kresse G (2011) Improved hybrid functional for solids: The HSEsol functional. *J Chem Phys*. <https://doi.org/10.1063/1.3524336>
 70. Henderson TM, Izmaylov AF, Scuseria GE, Savin A (2007) The importance of middle-range Hartree-Fock-type exchange for hybrid density functionals. *J Chem Phys*

- 127:221103. <https://doi.org/10.1063/1.2822021>
71. Durand P, Barthelat JC (1975) A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids. *Theor Chim Acta* 38:283–302. <https://doi.org/10.1007/BF00963468>
72. Weintraub E, Henderson TM, Scuseria GE (2009) Long-Range-Corrected Hybrids Based on a New Model Exchange Hole. *J Chem Theory Comput* 5:754–762. <https://doi.org/10.1021/ct800530u>
73. Tawada Y, Tsuneda T, Yanagisawa S, et al (2004) A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *J Chem Phys* 120:8425–8433. <https://doi.org/10.1063/1.1688752>
74. Lewars EG *Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*
75. Albuquerque A dos R (2014) *Estudo Químico-Quântico do Óxido $Ti_{(1-x)}Ce_xO_{2-\delta}$ na Fase Anatase*. Universidade Federal da Paraíba
76. Prodjosantoso AK, Zhou Q, Kennedy BJ (2013) Synchrotron X-ray diffraction study of the $Ba_{1-x}SrSnO_3$ solid solution. *J Solid State Chem* 200:241–245. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.01.015>
77. West AR (2014) *Solid State Chemistry and its Applications, Second*. Wiley-Interscience, University of Sheffield, UK
78. Balamurugan K, Harish Kumar N, Ramachandran B, et al (2009) Magnetic and optical properties of Mn-doped $BaSnO_3$. *Solid State Commun* 149:884–887. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.02.037>
79. Cerdà J, Arbiol J, Diaz R, et al (2002) Synthesis of perovskite-type $BaSnO_3$ particles obtained by a new simple wet chemical route based on a sol–gel process. *Mater Lett* 56:131–136. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00428-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00428-7)
80. Lu W, Jiang S, Zhou D, Gong S (2000) Structural and electrical properties of $Ba(Sn,Sb)O_3$ electroceramics materials. *Sensors Actuators A Phys* 80:35–37. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(99\)00291-5](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(99)00291-5)
81. Maekawa T, Kurosaki K, Yamanaka S (2006) Thermal and mechanical properties of polycrystalline $BaSnO_3$. *J Alloys Compd* 416:214–217. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.032>
82. Zhang WF, Tang J, Ye J (2006) Photoluminescence and photocatalytic properties of $SrSnO_3$ perovskite. *Chem Phys Lett* 418:174–178. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.122>
83. Zhang W, Tang J, Ye J (2007) Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite $MSnO_3$ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. *J Mater Res* 22:1859–1871.

- <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0259>
84. Mizoguchi H, Eng HW, Woodward PM (2004) Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺. *Inorg Chem* 43:1667–1680. <https://doi.org/10.1021/ic034551c>
 85. Liu Q, Li B, Liu J, et al (2012) Structure and band gap tuning of transparent (Ba_{1-x}Sr_x)SnO₃ thin films epitaxially grown on MgO substrates. *Europhys Lett Assoc* 98:47010–47014. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/98/47010>
 86. Liu Q, Dai J, Liu Z, et al (2010) Electrical and optical properties of Sb-doped BaSnO₃ epitaxial films grown by pulsed laser deposition. *J Phys D Appl Phys* 43:455401–455408. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/45/455401>
 87. Smith MG, Goodenough JB, Manthiram A, et al (1992) Tin and antimony valence states in BaSn_{0.85}Sb_{0.15}O_{3-δ}. *J Solid State Chem* 98:181–186. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90084-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90084-9)
 88. Kumari US, Suresh P, V. R a (2013) Solid-State Metathetic Synthesis of Phase Pure BaSnO₃ and BaZrO₃. *Int Res J Pure Appl Chem* 3:347–356. <https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2014/4147>
 89. Huang C, Wang X, Liu X, et al (2016) Extensive analysis of the formation mechanism of BaSnO₃ by solid-state reaction between BaCO₃ and SnO₂. *J Eur Ceram Soc* 36:583–592. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.001>
 90. Udawatte CP, Yoshimura M (2001) Preparation of well-crystallized BaSnO₃ powders under hydrothermal conditions. *Mater Lett* 47:7–10. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00202-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00202-0)
 91. Kutty TRN, Vivekanadan R (1987) BaSnO₃ fine powders from hydrothermal preparations. *Mater Res Bull* 22:1457–1465. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90210-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90210-8)
 92. Lu W, Schmidt H (2005) Hydrothermal synthesis of nanocrystalline BaSnO₃ using a SnO₂·xH₂O sol. *J Eur Ceram Soc* 25:919–925. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.010>
 93. Wang W, Liang S, Ding K, et al (2014) Microwave hydrothermal synthesis of MSnO₃ (M²⁺ = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺): effect of M²⁺ on crystal structure and photocatalytic properties. *J Mater Sci* 49:1893–1902. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7880-x>
 94. Lim CS (2013) A Solvothermal Process to Synthesize Barium Metastannate Nanoparticles Assisted by Microwave Irradiation. *ASIAN J Chem* 25:2363–2365. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.CSLim>
 95. Xu YQ, Wu SY, Ding CC, et al (2018) First-principles investigation on the mechanism of photocatalytic properties for cubic and orthorhombic KNbO₃. *Chem Phys* 504:66–71.

- <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.03.007>
96. Smith AJ, Welch AJE (1960) Some mixed metal oxides of perovskite structure. *Acta Crystallogr* 13:653–656. <https://doi.org/10.1107/S0365110X60001540>
 97. Moreira E, Henriques JM, Azevedo DL, et al (2012) Structural and electronic properties of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SnO}_3$ from first principles calculations. *J Solid State Chem* 187:186–194. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.027>
 98. Bouhemadou A, Haddadi K (2010) Structural, elastic, electronic and thermal properties of the cubic perovskite-type BaSnO_3 . *Solid State Sci* 12:630–636. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.020>
 99. Wang YZ, Bevilion E, Chesnaud A, et al (2009) Atomistic simulation of pure and doped BaSnO_3 . *J Phys Chem C* 113:20486–20492. <https://doi.org/10.1021/jp9054878>
 100. Soleimanpour S, Kanjouri F (2014) First principle study of electronic and optical properties of the cubic perovskite BaSnO_3 . *Phys B Condens Matter* 432:16–20. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.09.004>
 101. Singh DJ, Xu Q, Ong KP (2014) Strain effects on the band gap and optical properties of perovskite SrSnO_3 and BaSnO_3 . *Appl Phys Lett* 104:1–5. <https://doi.org/10.1063/1.4861838>
 102. Singh DJ, Papaconstantopoulos D a., Julien JP, Cyrot-Lackmann F (1991) Electronic structure of $\text{Ba}(\text{Sn},\text{Sb})\text{O}_3$ Absence of superconductivity. *Phys Rev B* 44:9519–9523. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.9519>
 103. Kim BG, Jo JY, Cheong SW (2013) Hybrid functional calculation of electronic and phonon structure of BaSnO_3 . *J Solid State Chem* 197:134–138. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.08.047>
 104. Maul J, Santos IMG, Sambrano JR, Erba A (2016) Thermal properties of the orthorhombic CaSnO_3 perovskite under pressure from ab initio quasi-harmonic calculations. *Theor Chem Acc* 135:36. <https://doi.org/10.1007/s00214-015-1765-9>
 105. Maul J, Erba A, Santos IMG, et al (2015) In silico infrared and Raman spectroscopy under pressure: The case of CaSnO_3 perovskite. *J Chem Phys* 142:014505–014514. <https://doi.org/10.1063/1.4905143>
 106. Heifets E, Eglitis RI, Kotomin EA, et al (2002) First-principles calculations for SrTiO_3 (1 0 0) surface structure. *Surf Sci* 513:211–220. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01730-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01730-2)
 107. Heifets E, Goddard WA, Kotomin EA, et al (2004) Ab initio calculations of the SrTiO_3 (1 1 0) polar surface. *Phys Rev B* 69:035408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.035408>
 108. Zhao Y, Truhlar DG (2008) Construction of a generalized gradient approximation by

- restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb–Oxford bound. *J Chem Phys* 128:184109–184117. <https://doi.org/10.1063/1.2912068>
109. Demichelis R, Civalleri BBB, Ferrabone M, Dovesi R (2010) On the performance of eleven DFT functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates. *Int J Quantum Chem* 110:406–415. <https://doi.org/10.1002/qua.22301>
110. Dovesi R, Orlando R, Erba A, et al (2014) CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. *Int J Quantum Chem* 114:1287–1317. <https://doi.org/10.1002/qua.24658>
111. Civalleri B, Presti D, Dovesi R, Savin A (2012) On choosing the best density functional approximation. pp 168–185
112. Sophia G, Baranek P, Sarrazin C, et al (2013) First-principles study of the mechanisms of the pressure-induced dielectric anomalies in ferroelectric perovskites. *Phase Transitions* 86:1069–1084. <https://doi.org/10.1080/01411594.2012.754442>
113. Sophia G (2014) Ab-initio study of the dielectric response of high-permittivity perovskites for energy storage. Università degli Studi di Torino
114. R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D’Arco, M. Llunel, M. Causa YN <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>
115. Moreira E, Henriques JM, Azevedo DL, et al (2012) Structural and optoelectronic properties, and infrared spectrum of cubic BaSnO₃ from first principles calculations. *J Appl Phys* 112:043703. <https://doi.org/10.1063/1.4745873>
116. Monserrat B, Dreyer CE, Rabe KM (2018) Phonon-assisted optical absorption in BaSnO₃ from first principles. *Phys Rev B* 97:1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.104310>
117. Lee H, Cheong SW, Kim BG (2015) Hybrid functional band gap calculation of SnO₆ containing perovskites and their derived structures. *J Solid State Chem* 228:214–220. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.022>
118. Sambrano J, `Toniato E (2014) First-principles Simulation of Elastic Constants and Electronic Properties of GaN. *Curr Phys Chem* 4:65–70. <https://doi.org/10.2174/18779468113036660032>
119. Marana NL, Sambrano JR, Souza AR de (2010) Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. *Quim Nova* 33:810–815. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400009>
120. Murnaghan FD (1944) The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc Natl Acad Sci* 30:244–247. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
121. Birch F (1947) Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Phys Rev* 71:809–824.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>
122. Birch F (1978) Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K. *J Geophys Res* 83:1257–1268.
<https://doi.org/10.1029/JB083iB03p01257>
 123. Poirier J-P, Tarantola A (1998) A logarithmic equation of state. *Phys Earth Planet Inter* 109:1–8. [https://doi.org/10.1016/S0031-9201\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0031-9201(98)00112-5)
 124. Vinet P, Ferrante J, Smith JR, Rose JH (1986) A universal equation of state for solids. *J Phys C Solid State Phys* 29:2963–2969. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/20/001>
 125. Verma AS, Kumar A (2012) Bulk modulus of cubic perovskites. *J Alloys Compd* 541:210–214. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.027>
 126. Deepa ASS, Vidya S, Manu PCC, et al (2011) Structural and optical characterization of BaSnO₃ nanopowder synthesized through a novel combustion technique. *J Alloys Compd* 509:1830–1835. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.056>
 127. Licheron M, Jouan G, Husson E (1997) Characterization of BaSnO₃ powder obtained by a modified sol-gel route. *J Eur Ceram Soc* 17:1453–1457. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(97\)00002-2](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(97)00002-2)
 128. Marikutsa A, Rumyantseva M, Baranchikov A, Gaskov A (2015) Nanocrystalline BaSnO₃ as an Alternative Gas Sensor Material: Surface Reactivity and High Sensitivity to SO₂. *Materials (Basel)* 8:6437–6454. <https://doi.org/10.3390/ma8095311>
 129. Lu WS, Schmidt H (2007) Preparation and characterization of BaSnO₃ powders by hydrothermal synthesis from tin oxide hydrate gel. *J Mater Sci* 42:10007–10013. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2069-9>
 130. Ochoa Muñoz YH, Ponce M, Rodríguez Páez JE (2015) Comparative study of two wet chemical methods of BaSnO₃ synthesis: Mechanism of formation of mixed oxide. *Powder Technol* 279:86–95. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.049>
 131. Ansaree MJ, Upadhyay S (2015) Electrical characterization of porous La-doped BaSnO₃ using impedance spectroscopy. *Ionics (Kiel)* 21:2825–2838. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1476-1>
 132. Mountstevens EH, Attfield JP, Redfern SAT (2003) Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites. *J Phys Condens Matter* 15:8315–8326. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/49/010>
 133. Ardit M (2015) Compressibility of orthorhombic perovskites. the effect of transition metal ions (TMI). *J Phys Chem Solids* 87:203–212. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.08.010>
 134. Glerup M, Knight KS, Poulsen FW (2005) High temperature structural phase transitions in SrSnO₃ perovskite. *Mater Res Bull* 40:507–520.

- <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.11.004>
135. KNIGHT K (1994) Structural phase transitions in BaCeO₃. *Solid State Ionics* 74:109–117. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90199-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90199-6)
136. Lines ME, Glass AM, Burns G (1978) Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. *Phys Today* 31:56–58. <https://doi.org/10.1063/1.2995188>
137. Scott JF, O’Sullivan RA (1996) Hexagonal patterns in laser light. *Nature* 382:305–305. <https://doi.org/10.1038/382305a0>
138. Auciello O, Scott JF, Ramesh R (1998) The Physics of Ferroelectric Memories. *Phys Today* 51:22–27. <https://doi.org/10.1063/1.882324>
139. Scott JF, Paz de Araujo CA (1989) Ferroelectric Memories. *Science* (80-) 246:1400–1405. <https://doi.org/10.1126/science.246.4936.1400>
140. Gao H, Zhang T-Y, Tong P (1997) Local and global energy release rates for an electrically yielded crack in a piezoelectric ceramic. *J Mech Phys Solids* 45:491–510. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(96\)00108-1](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(96)00108-1)
141. Zhang L, Wang Y, Lv J, Ma Y (2017) Materials discovery at high pressures. *Nat Rev Mater* 2:17005. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.5>
142. Gracia L, Beltrán A, Andrés J (2011) A theoretical study on the pressure-induced phase transitions in the inverse spinel structure Zn₂SnO₄. *J Phys Chem C* 115:7740–7746. <https://doi.org/10.1021/jp2006606>
143. Gracia L, Beltrán A, Errandonea D, Andrés J (2012) CaSO₄ and Its Pressure-Induced Phase Transitions. A Density Functional Theory Study. *Inorg Chem* 51:1751–1759. <https://doi.org/10.1021/ic202056b>
144. Beltrán A, Gracia L, Andrés J, Longo E (2017) First-Principles Study on Polymorphs of AgVO₃: Assessing to Structural Stabilities and Pressure-Induced Transitions. *J Phys Chem C* 121:27624–27642. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09865>
145. Beltrán A, Gracia L, Longo E, Andrés J (2014) First-Principles Study of Pressure-Induced Phase Transitions and Electronic Properties of Ag₂MoO₄. *J Phys Chem C* 118:3724–3732. <https://doi.org/10.1021/jp4118024>
146. Beltrán A, Gracia L, Andrés J (2019) Polymorphs of ZnV₂O₆ under Pressure: A First-Principle Investigation. *J Phys Chem C* 123:3239–3253. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12515>
147. Marana NL, Casassa SM, Sambrano JR (2017) Piezoelectric, elastic, Infrared and Raman behavior of ZnO wurtzite under pressure from periodic DFT calculations. *Chem Phys* 485–486:98–107. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.02.001>
148. Kwei GH, Lawson AC, Billinge SJL, Cheong SW (1993) Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. *J Phys Chem* 97:2368–2377.

- <https://doi.org/10.1021/j100112a043>
149. Beurmann PS, Thangadurai V, Weppner W (2003) Phase transitions in the (SrSnO_3) - (SrFeO_3) solid solutions: X-ray diffraction and Mossbauer studies. *J Solid State Chem* 174:392–402. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00258-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00258-5)
 150. Hermet P, Veithen M, Ghosez P (2009) Raman scattering intensities in BaTiO_3 and PbTiO_3 prototypical ferroelectrics from density functional theory. *J Phys Condens Matter* 21:215901. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/21/215901>
 151. Rodrigues JE, Ferrer MM, Cunha TR, et al (2018) First-principles calculations and Raman scattering evidence for local symmetry lowering in rhombohedral ilmenite: temperature- and pressure-dependent studies. *J Phys Condens Matter* 30:485401. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aae803>
 152. Grima-Gallardo P, Salas M, Contreras O, et al (2016) Cu_3TaSe_4 and Cu_3NbSe_4 : X-ray diffraction, differential thermal analysis, optical absorption and Raman scattering. *J Alloys Compd* 658:749–756. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.283>
 153. Kotomin EAA, Heifets E, Dorfman S, et al (2004) Comparative study of polar perovskite surfaces. *Surf Sci* 566–568:231–235. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.129>
 154. Iles N, Finocchi F, Driss Khodja K (2010) A systematic study of ideal and double layer reconstructions of ABO_3 (0 0 1) surfaces (A = Sr, Ba; B = Ti, Zr) from first principles. *J Phys Condens Matter* 22:305001–13. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/30/305001>
 155. Eglitis RI (2007) First-principles calculations of BaZrO_3 (0 0 1) and (0 1 1) surfaces. *J Phys Condens Matter* 19:356004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/35/356004>
 156. Bandura AV, Evarestov RA, Kuruch DD (2010) Hybrid HF–DFT modeling of monolayer water adsorption on (001) surface of cubic BaHfO_3 and BaZrO_3 crystals. *Surf Sci* 604:1591–1597. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.05.030>
 157. Eglitis RI, Rohlfing M (2010) First-principles calculations of the atomic and electronic structure of SrZrO_3 and PbZrO_3 (0 0 1) and (0 1 1) surfaces. *J Phys Condens Matter* 22:415901. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/41/415901>
 158. Liu W, Wang C, Cui J, Man Z-Y (2009) Ab initio calculations of the CaTiO_3 (1 1 1) polar surfaces. *Solid State Commun* 149:1871–1876. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.08.006>
 159. Eglitis RI (2015) Theoretical Modelling of the Energy Surface (0 0 1) and Topology of CaZrO_3 Perovskite. *Ferroelectrics* 483:75–85. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1058690>
 160. Zhang HJ, Chen G, Li ZH (2007) First principle study of SrTiO_3 (0 0 1) surface and adsorption of NO on SrTiO_3 (0 0 1). *Appl Surf Sci* 253:8345–8351.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.051>
161. Anoop G, Park E, Lee S, Jo J (2015) Structural, electrical, and luminescence characteristics of vacuum-annealed epitaxial (Ba,La)SnO₃ thin films. *Electron Mater Lett* 11:565–571. <https://doi.org/10.1007/s13391-015-4436-z>
 162. Kim U, Park C, Ha T, et al (2015) All-perovskite transparent high mobility field effect using epitaxial BaSnO₃ and LaInO₃. *APL Mater* 3:036101. <https://doi.org/10.1063/1.4913587>
 163. Yu S, Yoon D, Son J (2016) Enhancing electron mobility in La-doped BaSnO₃ thin films by thermal strain to annihilate extended defects. *Appl Phys Lett* 108:. <https://doi.org/10.1063/1.4954638>
 164. Sambrano JR, Longo VM, Longo E, Taft C a. (2007) Electronic and structural properties of the (0 0 1) SrZrO₃ surface. *J Mol Struct THEOCHEM* 813:49–56. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.02.022>
 165. Evarestov PDRA (2007) *Solid-state sciences*. New York
 166. Li Y, Yu R, Shi T, et al (2015) Atomic structure and polarity compensation of BaTiO₃ (1 1 1) surface. *J Phys Condens Matter* 27:095901. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/9/095901>
 167. Wang Z, Yang F, Zhang Z, et al (2011) Evolution of the surface structures on SrTiO₃ (1 1 0) tuned by Ti or Sr concentration. *Phys Rev B* 83:155453. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.155453>
 168. Wang Z, Hao X, Gerhold S, et al (2014) Vacancy clusters at domain boundaries and band bending at the SrTiO₃ (1 1 0) surface. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 90:2–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.035436>
 169. Yin Y, Wang J, Zhu H, et al (2015) Structural distortion and charge redistribution in SrTiO₃ (1 1 1) polar surfaces. *Vacuum* 120:83–88. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.06.023>
 170. Enterkin JA, Subramanian AK, Russell BC, et al (2010) A homologous series of structures on the surface of SrTiO₃ (1 1 0). *Nat Mater* 9:245–248. <https://doi.org/10.1038/nmat2636>
 171. Wang J, Tang G, Wu XS (2012) Thermodynamic stability of BaTiO₃ (1 1 0) surfaces. *Phys status solidi* 249:796–800. <https://doi.org/10.1002/pssb.201147358>
 172. Bottin F, Finocchi F, Noguera C (2003) Stability and electronic structure of the (1x1) SrTiO₃ (1 1 0) polar surfaces by first-principles calculations. *Phys Rev B* 68:035418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.035418>
 173. Eglitis RI, Borstel G, Heifets E, et al (2006) *Ab initio* calculations of the BaTiO₃ (1 0 0) and (1 1 0) surfaces. *J Electroceramics* 16:289–292. <https://doi.org/10.1007/s10832-006->

- 9866-4
174. Piskunov S, Eglitis RI (2016) Comparative ab initio calculations of SrTiO₃/BaTiO₃ and SrZrO₃/PbZrO₃ (001) heterostructures. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms* 374:20–23. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.07.003>
 175. Eglitis RI, Vanderbilt D (2008) Ab initio calculations of the atomic and electronic structure of CaTiO₃ (0 0 1) and (0 1 1) surfaces. *Phys Rev B* 78:155420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.155420>
 176. Tanaka H, Kawai T (1996) Surface structure of reduced SrTiO₃ (1 1 1) observed by scanning tunneling microscopy. *Surf Sci* 365:437–442. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00739-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00739-X)
 177. Chang J, Park Y-S, Kim S-K (2008) Atomically flat single-terminated SrTiO₃ (1 1 1) surface. *Appl Phys Lett* 92:152910. <https://doi.org/10.1063/1.2913005>
 178. Eglitis RI (2013) Ab initio calculations of the atomic and electronic structure of BaZrO₃ (1 1 1) surfaces. *Solid State Ionics* 230:43–47. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.10.023>
 179. Kokalj A (2000) XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *J Mol Graph Model* 17:176–179, 215–216. [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00028-5)
 180. Heifets E, Eglitis RI, Kotomin EA, et al (2001) Ab initio modeling of surface structure for SrTiO₃ perovskite crystals. *Phys Rev B* 64:235417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235417>
 181. Eglitis RI (2014) Ab initio calculations of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃, CaTiO₃, SrZrO₃, PbZrO₃ and BaZrO₃ (0 0 1), (0 1 1) and (1 1 1) surfaces as well as F centers, polarons, KTN solid solutions and Nb imp. *Int J Mod Phys B* 28:1430009. <https://doi.org/10.1142/S0217979214300096>
 182. Matrikov YA, Heifets E, Kotomin EA, Maier J (2009) Atomic, electronic and thermodynamic properties of cubic and orthorhombic LaMnO₃ surfaces. *Surf Sci* 603:326–335. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.11.034>
 183. Saghayezhian M, Chen L, Wang G, et al (2016) Polar compensation at the surface of SrTiO₃ (1 1 1). *Phys Rev B* 93:125408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.125408>
 184. Marks LD (1983) Modified Wulff constructions for twinned particles. *J Cryst Growth* 61:556–566. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(83\)90184-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(83)90184-7)
 185. Tian N, Zhou Z-Y, Sun S-G, et al (2007) Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity. *Science* (80-) 316:732–735. <https://doi.org/10.1126/science.1140484>
 186. Dandekar P, Kuvadia ZB, Doherty MF (2013) Engineering Crystal Morphology. *Annu Rev Mater Res* 43:359–386. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-071312-121623>

187. Schmidt C, Ulrich J (2012) Morphology prediction of crystals grown in the presence of impurities and solvents - An evaluation of the state of the art. *J Cryst Growth* 353:168–173. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.05.001>
188. Zhang L, Wang X, Zhang Z, Wang X (2017) Effect of surface chemistry on morphology evolution of LaPO₄: Experiment and density functional theory calculations. *Comput Mater Sci* 127:22–28. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.10.024>
189. Kumar A, Choudhary RNP, Singh BP, Thakur AK (2006) Effect of strontium concentration on electrical conduction properties of Sr-modified BaSnO₃. *Ceram Int* 32:73–83. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.12.010>
190. Huang C, Wang X, Shi Q, et al (2015) A Facile Peroxo-Precursor Synthesis Method and Structure Evolution of Large Specific Surface Area Mesoporous BaSnO₃. *Inorg Chem* 54:4002–4010. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00269>
191. Lee H, Habas SE, KweSkin S, et al (2006) Morphological Control of Catalytically Active Platinum Nanocrystals. *Angew Chemie Int Ed* 45:7824–7828. <https://doi.org/10.1002/anie.200603068>
192. Huang W, Yang H, Lu G, Gao Y (2013) Theoretical calculations of the linear, nonlinear elastic constants and the Grüneisen parameters of cubic perovskites (Sr, Ba, Pb)TiO₃. *Phys B Condens Matter* 411:56–61. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.11.020>
193. Lee H, Habas SE, KweSkin S, et al (2014) Effect of polyvinyl alcohol on the shape, photoluminescence and photocatalytic properties of PbMoO₄ microcrystals. *Mater Sci Semicond Process* 26:425–430. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.027>
194. Noguera C, Goniakowski J (2013) Polarity in oxide nano-objects. *Chem Rev* 113:4073–4105. <https://doi.org/10.1021/cr3003032>
195. Goniakowski J, Finocchi F, Noguera C (2008) Polarity of oxide surfaces and nanostructures. *Reports Prog Phys* 71:. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/71/1/016501>
196. Momma K, Izumi F (2011) VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J Appl Crystallogr* 44:1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
197. Tan JPY, Tan HR, Boothroyd C, et al (2011) Three-dimensional structure of CeO₂ nanocrystals. *J Phys Chem C* 115:3544–3551. <https://doi.org/10.1021/jp1122097>
198. Lin Y, Wu Z, Wen J, et al (2013) Imaging the Atomic Surface Structures of CeO₂ Nanoparticles. *Nano Lett* 14:191–6. <https://doi.org/10.1021/nl403713b>
199. Liu L, Gu X, Ji Z, et al (2013) Anion-assisted synthesis of TiO₂ nanocrystals with tunable crystal forms and crystal facets and their photocatalytic redox activities in organic reactions. *J Phys Chem C* 117:18578–18587. <https://doi.org/10.1021/jp4064774>
200. Han X, Kuang Q, Jin M, et al (2009) Synthesis of Titania Nanosheets with a High

- Percentage of Exposed (0 0 1) Facets and Related Photocatalytic Properties. *J Am Chem Soc* 131:3152–3153. <https://doi.org/10.1021/ja8092373>
201. Ferrer MM, Gouveia AF, Gracia L, et al (2016) A 3D platform for the morphology modulation of materials: first principles calculations on the thermodynamic stability and surface structure of metal oxides: Co_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and In_2O_3 . *Model Simul Mater Sci Eng* 24:025007. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/24/2/025007>
 202. Andrés J, Gracia L, Gouveia AF, et al (2015) Effects of surface stability on the morphological transformation of metals and metal oxides as investigated by first-principles calculations. *Nanotechnology* 26:405703. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/40/405703>
 203. Marks LD, Peng L (2016) Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics. *J Phys Condens Matter* 28:53001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/5/053001>
 204. Eglitis RI, Vanderbilt D (2008) First-principles calculations of atomic and electronic structure of SrTiO_3 (0 0 1) and (0 1 1) surfaces. *Phys Rev B* 77:195408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.195408>
 205. Wander A, Schedin F, Steadman P, et al (2001) Stability of polar oxide surfaces. *Phys Rev Lett* 86:3811–3814. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3811>
 206. Barbier A, Stierle A, Finocchi F, Jupille J (2008) Stability and stoichiometry of (polar) oxide surfaces for varying oxygen chemical potential. *J Phys Condens Matter* 20:. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/18/184014>
 207. Piskorz W, Gryboś J, Zasada F, et al (2012) Periodic DFT study of the tetragonal ZrO_2 nanocrystals: Equilibrium morphology modeling and atomistic surface hydration thermodynamics. *J Phys Chem C* 116:19307–19320. <https://doi.org/10.1021/jp3050059>
 208. Yang HG, Sun CH, Qiao SZ, et al (2008) Anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature* 453:638–641. <https://doi.org/10.1038/nature06964>
 209. Barnard AS, Zapol P, Curtiss LA (2005) Modeling the morphology and phase stability of TiO_2 nanocrystals in water. *J Chem Theory Comput* 1:107–116. <https://doi.org/10.1021/ct0499635>
 210. Albuquerque AR, Santos IMG, Sambrano JR (2014) Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO_2 anatase: Cálculos B3LYP-D* em sistemas periódicos bidimensionais. *Quim Nova* 37:1318–1323. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140187>
 211. Gomes EO, Fabris GSL, Ferrer MM, et al (2019) Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems. *Comput Mater Sci* 170:109176. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109176>
 212. Oliveira MC, Gracia L, Nogueira IC, et al (2016) Synthesis and morphological

- transformation of BaWO₄ crystals: Experimental and theoretical insights. *Ceram Int* 42:10913–10921. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.225>
213. Oliveira MC, Gracia L, Nogueira IC, et al (2016) On the morphology of BaMoO₄ crystals: A theoretical and experimental approach. *Cryst Res Technol* 51:634–644. <https://doi.org/10.1002/crat.201600227>
214. Oliveira MC, Ribeiro RAP, Gracia L, et al (2018) Experimental and theoretical study of the energetic, morphological, and photoluminescence properties of CaZrO₃:Eu³⁺. *CrystEngComm* 20:5519–5530. <https://doi.org/10.1039/C8CE00964C>
215. Azad A-M, Hon NC (1998) Characterization of BaSnO₃-based ceramics. *J Alloys Compd* 270:95–106. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00370-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00370-3)
216. Liborio LM, Sánchez CG, Paxton AT, Finnis MW (2005) Stability of Sr adatom model structures for SrTiO₃ (0 0 1) surface reconstructions. *J Phys Condens Matter* 17:L223–L230. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/23/L01>
217. Erdman N, Poeppelmeier KR, Asta M, et al (2002) The structure and chemistry of the TiO₂-rich surface of SrTiO₃ (0 0 1). *Nature* 419:55–58. <https://doi.org/10.1038/nature01010>
218. Charlton G, Brennan S, Muryn CA, et al (2000) Surface relaxation of SrTiO₃ (0 0 1). *Surf Sci* 457:0–4. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00403-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00403-9)
219. Pojani A, Finocchi F, Noguera C (1999) Polarity on the SrTiO₃ (1 1 1) and (1 1 0) surfaces. *Surf Sci* 442:179–198. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00911-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00911-5)
220. Wang YX, Arai M, Sasaki T, Wang CL (2006) First-principles study of the (0 0 1) surface of cubic CaTiO₃. *Phys Rev B* 73:035411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035411>
221. Zhang JM, Cui J, Xu KW, et al (2007) Ab initio modeling of CaTiO₃ (1 1 0) polar surfaces. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 76:1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.115426>
222. Shimada T, Tomoda S, Kitamura T (2010) First-principles study on ferroelectricity at PbTiO₃ surface steps. *J Phys Condens Matter* 22:355901. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/35/355901>
223. Brik MG, Ma CG, Krasnenko V (2013) First-principles calculations of the structural and electronic properties of the cubic CaZrO₃ (0 0 1) surfaces. *Surf Sci* 608:146–153. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.10.004>
224. Eglitis RI (2007) First-principles calculations of BaZrO₃ (0 0 1) and (0 1 1) surfaces. *J Phys Condens Matter* 19:356004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/35/356004>
225. Noguera C (2000) Polar oxide surfaces. *J Phys Condens Matter* 12:R367–R410. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/31/201>

226. Porta P, De Rossi S, Faticanti M, et al (1999) Perovskite-type oxides I. Structural, magnetic, and morphological properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ solid solutions with large surface area. *J Solid State Chem* 146:291–304. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8326>
227. Chen D, Ye J (2007) SrSnO_3 Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties. *Chem Mater* 19:4585–4591. <https://doi.org/10.1021/cm071321d>
228. Shi J, Guo L (2012) ABO₃-based photocatalysts for water splitting. *Prog Nat Sci Mater Int* 22:592–615. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.12.002>
229. Sobahi TR, Amin MS, Mohamed RM (2018) Enlargement of photocatalytic efficiency of BaSnO_3 by indium doping for thiophene degradation. *Appl Nanosci* 8:557–565. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0677-0>
230. Yang Y, Zheng W, Cheng D, Cao D (2017) Designing transition metal and nitrogen-codoped SrTiO_3 (0 0 1) perovskite surfaces as efficient photocatalysts for water splitting. *Sustain Energy Fuels* 1:1968–1980. <https://doi.org/10.1039/C7SE00219J>
231. Holmström E, Spijker P, Foster AS (2016) The interface of SrTiO_3 and H_2O from density functional theory molecular dynamics. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 472:20160293. <https://doi.org/10.1098/rspa.2016.0293>
232. Guo Y, Li C, Li X, et al (2017) Effects of Rb Incorporation and Water Degradation on the Stability of the Cubic Formamidinium Lead Iodide Perovskite Surface: A First-Principles Study. *J Phys Chem C* 121:12711–12717. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01390>
233. Bandura AV, Evarestov RA, Kuruch DD (2010) Hybrid HF–DFT modeling of monolayer water adsorption on (0 0 1) surface of cubic BaHfO_3 and BaZrO_3 crystals. *Surf Sci* 604:1591–1597. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.05.030>
234. Evarestov RA, Bandura A V., Blokhin EN (2007) The water adsorption on the surfaces of SrMO_3 (M= Ti, Zr, and Hf) crystalline oxides: quantum and classical modelling. *J Phys Conf Ser* 93:012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/93/1/012001>
235. Evarestov RAA, Bandura AV V., Alexandrov VEE (2007) Adsorption of water on (0 0 1) surface of SrTiO_3 and SrZrO_3 cubic perovskites: Hybrid HF-DFT LCAO calculations. *Surf Sci* 601:1844–1856. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.02.010>
236. Calvert JG (1990) Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990). *Pure Appl Chem* 62:2167–2219. <https://doi.org/10.1351/pac199062112167>
237. Davidson CL, Heldebrant DJ, Bearden MD, et al (2009) IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC, Research Triangle Park, NC