UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CDTEC – CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Trabalho de Conclusão de Curso

Cálculos de Primeiros Princípios para Compreensão de Propriedades Ópticas, Estruturais e Eletrônicas:

luminescência do $BaZrO_3$ e sistema *core-shell* ZnO/ZnS

Rogério Almeida Gouvêa

Pelotas, 2015

ROGÉRIO ALMEIDA GOUVÊA

Cálculos de Primeiros Princípios para Compreensão de Propriedades Ópticas, Estruturais e Eletrônicas: luminescência do $BaZrO_3$ e sistema *core-shell* ZnO/ZnS

Trabalho acadêmico apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Mário L. Moreira

Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio S. Cava

Pelotas, 2015

Rogério Almeida Gouvêa

Cálculos de Primeiros Princípios para Compreensão de

Propriedades Ópticas, Estruturais e Eletrônicas:

luminescência do $BaZrO_3$ e sistema *core-shell* ZnO/ZnS

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

Data de defesa: 07/12/2015

Banca examinadora:

Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira

Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava

Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski

"A humildade é o ingrediente oculto sem o qual o pão da vida amarga invariavelmente na boca."

— EMMANUEL (CHICO XAVIER)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Olorun pela possibilidade de viver essa experiência e preencher meu destino com livre arbítrio.

Agradeço a Ori, a religião africana, aos ancestrais e a Terra por todo entendimento e evolução que recebi.

Agradeço a meus Orixás, Yemanjá, Xangô e Oyá que alimentam minha fé com amor, esperança e coragem.

Agradeço a Exu Akesan por meus caminhos, pela sua presença nos momentos mais difíceis e por trazer o conhecimento de Ori. Agradeço a meus guias da Umbanda por todo apoio, sincronicidade e nunca me deixarem desamparado mesmo antes de eu saber que estavam comigo.

Agradeço minha mediunidade por saber que a Verdade não é o meu dia-a-dia físico, mas sim, o amor que emana do meu peito quando estou conectado a vocês e que dá sentido a tudo.

Agradeço também a meus pais, Sônia e Rudnei, por serem incansáveis na minha educação e proverem apoio material e emocional, sem o qual nada disso seria possível.

Agradeço meus irmãos, minha madrinha, parceiros e amigos que sempre estiveram dispostos a ajudar e foram essenciais na minha formação pessoal.

Agradeço ao programa Ciência sem Fronteiras, a cidade de Toronto e a meu orientador de intercâmbio Chandra Singh que me introduziu aos cálculos de primeiros-princípios. E também aos Professores Mário Silva e ao grupo de Física de Plasma que sob autorização do professor Fernando possibilitaram os recursos computacionais para realização desse trabalho.

Finalmente, meu muito obrigado a meu orientador Mário Lúcio por ser um exemplo de dedicação e liderança e que sem o seu conhecimento e visão não poderia realizar um trabalho tão incentivador. Agradeço igualmente a meu professor e co-orientador Sérgio Cava por ser um excelente professor e sempre me apoiar e motivar durante a vida acadêmica.

RESUMO

Gouvêa, Rogério Almeida. **Cálculos de Primeiros Princípios para Compreensão de Propriedades Ópticas, Estruturais e Eletrônicas: luminescência do $BaZrO_3$ e sistema *core-shell* ZnO/ZnS** . 2015. 81 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Nesse trabalho foi realizado um estudo por cálculos de primeiros-princípios de dois sistemas de interesse tecnológico: a perovskita de $BaZrO_3$ e o sistema *core-shell* ZnO@ZnS. O primeiro chama atenção por suas propriedades de foto- e radioluminescência quando sintetizado pelo método hidrotermal micro-ondas. O segundo por suas propriedades de fotoluminescência e potencial para aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs). Através de cálculos de primeiros-princípios dentro do formalismo do DFT+U foi possível modelar com sucesso esses materiais incluindo o gap eletrônico. Para o $BaZrO_3$, por um estudo detalhado de diversos defeitos estruturais foram determinados os defeitos capazes de gerar luminescência e uma proposta baseada na combinação de defeitos permitiu esclarecer a mudança do regime de luminescência de foto- para radioluminescência com o tempo de síntese. E para o estudo do sistema *core-shell* ZnO@ZnS, aplicou-se pela primeira vez a correção de Hubbard para ambas as estruturas obtendo resultados coerentes com outros estudos teóricos e experimentais. Através da análise das estruturas relaxadas e curvas de densidade de estados foi possível constatar os fatores que levam à diminuição do gap efetivo do sistema misto e também formular uma provável explicação para a separação de portadores de carga que viabiliza esse sistema para DSSCs assim como os efeitos colaterais em sua fotoluminescência.

Palavras-chave: DFT, Primeiros-princípios, $BaZrO_3$, Hidrotermal micro-ondas, Luminescência, ZnO, ZnS, DSSC.

ABSTRACT

Gouvêa, Rogério Almeida. **First-principles Calculations for Comprehension of Optical, Structural and Electronic Properties: $BaZrO_3$ luminescence and *core-shell* system ZnO/ZnS**. 2015. 81 f. Term Paper. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

In this work, a first-principles study has been performed for two systems with technological interest: $BaZrO_3$ perovskite and the *core-shell* ZnO@ZnS system. The first draws attention for its luminescence properties when synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. The second is a hot research field for its luminescence properties and potential for application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). Through first-principles calculations within the DFT+U formalism it was possible to sucessfully model these materials including their electronic gap. For $BaZrO_3$, a detailed investigation on the several structural defects was performed, determining the defects which were capable of luminescence activity and a proposal based on defects combination could clarify the change in luminescence regime from photo- to radioluminescence with synthesis time. In the case of the *core-shell* ZnO@ZnS, Hubbard correction was applied for the first time for both structures altogether obtaining coherent results with other theoretical and experimental studies. Through the analysis of the relaxed structures and DOS curves it was possible to evince the factors that lead to an effective gap reduction in the combined system and also formulate a probable explanation for the charge carriers separation that enables this system for DSSCs along with the colateral effects in its photoluminescence.

Keywords: DFT, first-principles, $BaZrO_3$, microwave assisted hydrothermal, luminescence, ZnO, ZnS, DSSC.

LISTA DE FIGURAS

1 Transições de emissão em um semicondutor. O *band gap* E_g separa a banda de valencia (VB) e a banda de condução (CB). Excitação sobre o *band gap* causa transferência de elétrons para CB e gera buracos na VB. FONTE: CHOI, 2011 16

2 Estrutura e geração de energia de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC). FONTE: NAGATA; MURAKIMI; 2009 18

3 Estrutura cristalina do $BaZrO_3$ (célula 2 x 2 x 2): as esferas em azul, cinza e vermelho representam os átomos de bário, zircônio e oxigênio, respectivamente. 19

4 Estrutura cristalina do ZnO, (a) cúbica de blenda de zinco e (b) hexagonal de wurtzita. A célula unitária é representada por linhas pretas, esferas cinzas e vermelhas representam os átomos de zinco e oxigênio, respectivamente. Fonte: SCHOENALZ, 2011. 20

5 Estrutura cristalina do ZnS, (a) cúbica de blenda de zinco e (b) hexagonal de wurtzita. Esferas azul e amarelo representam os átomos de zinco e oxigênio, respectivamente. 20

6 Estrutura cristalina do ZnS na fase cúbica de NaCl. 21

7 Ilustração do primeiro teorema de Hohemberg-Kohn mostrando a relação biunívoca entre densidade eletrônica e função de onda para um sistema quântico. 26

8 Zona de Brillouin quadrada, com um rede 4 $\times$ 4 de pontos de Monkhorst-Pack, símbolos iguais representam pontos equivalentes por simetria. As operações de simetrias são rotações de 90 graus e espelhamentos nas linhas tracejadas. Fonte: SANTOS, 2009. 33

9 Ilustração do efeito de suavização da pseudo-(função de onda) e o pseudopotencial, comparado com as versões não reduzidas *(all-electron)*. Observa-se que o pseudopotencial concorda com o modelo completo após o r_{cut}. Fonte: SANTOS, 2009. 34

10 Comparação da convergência de um pseudopotencial *ultrasoft* e outro de norma conservada. Fonte: SANTOS, 2009. 36

11 Ilustração de uma supercélula de uma superfície destacado o *slab* e a camada de vácuo. 39

12 Supercélula de BZO contendo alguns dos defeitos estudados para investigar a luminescência. Círculos pontilhados destacam átomos ou vacâncias compondo os defeitos. 43
13 Gráfico de densidade de estados para diferentes valores de U no zirconato de bário. O gap de energia para cada valor de U é também apresentado. 45
14 Comparação de densidade de estados parcial para U = 0 eV abaixo e U= 9 eV acima no zirconato de bário. 46
15 O gráfico de densidade de estados para diferentes defeitos estudados no BZO. O valor de E_g é a diferença entre topo da VB e início da CB desconsiderando estados *midgap*. O nível de Fermi é indicado por um ponto quadrado vazado no gráfico e linhas grossas são usadas para destacar estados eletrônicos preenchidos. 47
16 Ilustração das emissões luminescentes no BZO: (a) emissão fotoluminescente possibilitada por estado *midgap* devido a vacâncias de oxigênio inerentes aos defeitos tipo Schottky e (b) emissão radioluminescente devido a estado *midgap* criado por zircônio intersticial. 48
17 Ilustração das emissões luminescentes no BZO: (a) emissão fotoluminescente possibilitada por estado *midgap* devido a vacâncias de oxigênio inerentes aos defeitos tipo Schottky e (b) emissão radioluminescente devido a estado *midgap* criado por zircônio intersticial. 49
18 Ilustração da inversão do modo de luminescência no BZO com tempo de síntese no método hidrotermal-assistido por microondas. 50

19 Gráfico PDOS do ZnO *bulk* com respectivas composições orbitais sem correção de Hubbard. 54
20 Valor aplicados de U_p e U_d no ZnO com correspondente valor de *band gap* indicado pela barra de cores. Os valores correspondendo ao gap experimental de 3,3 eV estão apresentados em cor branca. As curvas de DOS para os valores de U destacados no gráfico são mostradas ao lado. 56
21 As curvas de PDOS do ZnS nas fases blenda de zinco (a esquerda) e wurtzita (a direita) são mostradas na figura. . . . 56
22 Superfície relaxada do ZnO utilizada nos cálculos, as forças residuais são grandemente aumentadas para mostrar a direção de deslocamento dos átomos das primeiras camadas. As partes (a), (b) e (c) da figura mostram diferentes ângulos de visualização da superfície conforme definido pelos eixos coordenados adjacentes. 57
23 Superfície de ZnO com monocamada de ZnS cúbica. (a) Superfície antes da relaxação, (b) após a relaxação com as forças residuais grandemente aumentadas, (c) visão superior da superfície e (d) a superfície é repetida na direção x e z para melhor visualização da estrutura resultante. 58

24 Sistema *core-shell* ZnO@ZnS, ZnS adsorvida está na fase blenda de zinco e cresce na direção [001]. (a) Superfície antes da relaxação, (b) após a relaxação, (c) visão lateral da superfície destacando a interface e (d) a superfície é repetida na direção x e z por motivo de melhor visualização da estrutura resultante. 59
25 Sistema *core-shell* ZnO@ZnS, ZnS adsorvida está na fase wurtzita e cresce na direção [$1\bar{1}00$]. (a) Superfície antes da relaxação, (b) após 45 passos de relaxação, (c) após 65 passos de relaxação e (d) superfície pronta para os cálculos de auto-consistência após 110 passos de relaxação e com camadas superiores excluídas. 60
26 Sistema *core-shell* ZnO@ZnS, ZnS adsorvida inicialmente na fase wurtzita crescendo na direção [$1\bar{1}00$] sofre uma transformação para uma fase tipo NaCl. A superfície é repetida na direção x e z por motivo de melhor visualização da estrutura resultante. 61
27 Espectro XPS do ZnS, o pico corresponde aos estados Zn$3d$ no composto e está localizado em aproximadamente 9 eV abaixo dos primeiros estados ocupados. FONTE: FADLEY, 1970. 61
28 As curvas de PDOS da superfície de ZnO ($1\bar{1}00$) respectivas composições orbitais. 62
29 As curvas de PDOS da superfície de ZnO ($1\bar{1}00$) respectivas composições orbitais com as composições separadas para cada camada. 63
30 As curvas de PDOS do ZnO com monocamada de ZnS são mostradas na figura com as respectivas composições orbitais. 64
31 As curvas de PDOS do ZnO com monocamada de ZnS são mostradas na figura com as composições separadas por camada. 64
32 As curvas de PDOS do ZnO com ZnS blenda de zinco adsorvido são mostradas na figura com as respectivas composições orbitais. As energias são normalizadas em relação a energia de Fermi da estrutura. 65
33 As curvas de PDOS do ZnO com ZnS blenda de zinco adsorvido são mostradas na figura com as respectivas composições separadas por camadas. As energias são normalizadas em relação a energia de Fermi da estrutura. 65
34 Imagens de pós-processamento da estrutura ZnO@ZnS-zb mostrando, respectivamente: (a) função de localização eletrônica, (b) densidade local de estados integrada até topo da VB e (c) gradiente da densidade reduzida. 66
35 Medidas experimentais de Raman (A1, B1) e fotoluminescência (A2, B2), sendo as amostras A correspondentes a um *core-shell* ZnO@ZnS obtidas em H_2O e as amostras B correspondentes a um *core-shell* ZnO@ZnS obtidas em etilenoglicol. Reproduzido de: FLORES, 2015. 67

36 As curvas de PDOS do ZnO com ZnS wurtzita (fase NaCl após relaxação) adsorvida são mostradas na figura com as respectivas composições orbitais. As energias são normalizadas em relação a energia de Fermi da estrutura. 68
37 As curvas de PDOS do ZnO com ZnS wurtzita (fase NaCl após relaxação) adsorvida são mostradas na figura com as respectivas composições separadas por camadas. As energias são normalizadas em relação a energia de Fermi da estrutura. . . 68
38 Imagens de pós-processamento da estrutura ZnO@ZnS-w mostrando, respectivamente: (a) função de localização eletrônica, (b) densidade local de estados integrada até topo da VB e (c) gradiente da densidade reduzida. 69

LISTA DE TABELAS

1 Energia de formação de diferentes defeitos estudados no cristal de BZO. 46

2 Parâmetros de rede determinados por DFT (GGA) para as estruturas estudadas. 53

3 Parâmetros de rede determinados por DFT+U para as estruturas estudadas. 60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT+U	Teoria do Funcional da Densidade com Correção de Hubbard
DSSCs	Células Solares Sensibilizadas por Corante
MAH	Hidrotermal-Assistido por Micro-ondas
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
BZO	Zirconato de Bário ($BaZrO_3$)
PDOS	Densidade de Estados Parcial
DOS	Densidade de Estados
PL	Fotoluminescência
RL	Radioluminescência

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
1.1 Materiais Luminescentes 16
1.2 Materiais para Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC) 17
1.3 $BaZrO_3$ 18
1.4 ZnO e ZnS 19
1.4.1 ZnO 19
1.4.2 ZnS 20
1.4.3 Heteroestruturas ZnO/ZnS 21

2 METODOLOGIA 23
2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer 24
2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT) 25
2.2.1 Teoremas de Hohemberg e Kohn 25
2.2.2 As equações de Kohn-Sham 26
2.2.3 Método de Hartree-Fock 29
2.2.4 Funcionais Híbridos 30
2.3 Base de Ondas Planas 30
2.4 Método de Monkhorst-Pack 32
2.5 Pseudopotenciais 33
2.6 Convergência do cálculo com ondas planas 35
2.7 Correção de Hubbard: DFT+U 37
2.8 Cálculos DFT em Superfícies: preparação e convergência 38

3 INVESTIGAÇÃO POR PRIMEIROS PRINCíPIOS DA LUMINESCÊNCIA DO $BaZrO_3$ 40
3.1 Detalhamento dos Métodos Computacionais 41
3.1.1 Estrutura e cálculos de convergência 41
3.1.2 Cálculo de energias de formação 41
3.1.3 Curvas de densidade de estados 41
3.1.4 Análise de Bader 42
3.1.5 Defeitos Estudados 42
3.2 Determinação do U de Hubbard 44
3.3 Resultados e discussão 45
3.4 Conclusão 50

4 INVESTIGAÇÃO POR PRIMEIROS-PRINCíPIOS DO SISTEMA *CORE-SHELL* ZnO/ZnS 52
4.1 Detalhamento dos Métodos Computacionais 53
4.1.1 Estrutura e cálculos de convergência (*bulk*) 53
4.1.2 Curvas de densidade de estados 54
4.1.3 Análise de Bader 54
4.2 Determinação do U de Hubbard 54
4.3 Montagem e Convergência das Superfícies 56
4.4 Formação do *core-shell* ZnO@ZnS 58
4.5 Resultados preliminares 59
4.5.1 ZnO e ZnS *bulk* 59
4.5.2 Superfície $(1\bar{1}00)$ de ZnO 61
4.5.3 Superfície $(1\bar{1}00)$ de ZnO com monocamada de ZnS 62
4.5.4 Core-shell ZnO@ZnS: ZnS na fase blenda de zinco 63
4.5.5 Core-shell ZnO@ZnS: ZnS na fase wurtzita 66
4.6 Conclusões preliminares 71

5 CONCLUSÃO 72

REFERÊNCIAS 73

1 INTRODUÇÃO

O assunto desse Trabalho de Conclusão é a compreensão através de cálculos de primeiros-princípios das propriedades eletrônicas e óticas de dois sistemas para os quais resultados experimentais estão disponíveis, são eles:

- Zirconato de bário ($BaZrO_3$), obtido pelo método hidrotermal micro-ondas, que apresenta propriedades de foto- e radioluminescência;

- Sistema *core-shell* ZnO/ZnS onde o ZnS modifica as propriedades de luminescência do ZnO puro, dependendo da fase do ZnS e o modo de síntese, além disso, esse material também é promissor como ânodo para aplicação em células solares sensibilizadas por corante.

A fim de realizar a investigação para esses sistemas foram realizados cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional Da Densidade (DFT) que resolve a estrutura eletrônica por primeiros-príncipios através das equações que governam a mecânica quântica. Os cálculos de primeiros-princípios graças a crescente velocidade de computadores e recente desenvolvimentos dos métodos computacionais permite realizar o *design* e compreensão sobre praticamente qualquer material e determinar suas propriedades e potenciais para aplicação tecnológica.

Esse trabalho está dividido em uma Introdução que descreve conceitos básicos que serão abordados no trabalho como luminescência, propriedades eletrônicas e informações referentes aos materiais estudados. No capítulo seguinte é abordada a Metodologia esclarecendo a teoria envolvida pela DFT, como as equações são implementadas no pacote de *software* utilizado e descrição de procedimentos envolvidos para assegurar a convergência numérica e concordância dos modelos estudados com o material real. O capítulo 3 foca na investigação realizada no sistema de $BaZrO_3$ a fim de compreender suas propriedades de luminescência. O capítulo 4 descreve o estudo realizado no sistema *core-shell* ZnO/ZnS visando esclarecer as alterações estruturais e as propriedades eletrônicas que surgem da interação entre esses dois materiais. O capítulo de Conclusão reforça o poder dos métodos de primeiros-princípios para o entendimento das propriedades dos materiais e sintetiza as principais contribuições desse trabalho para o desenvolvimento científico.

1.1 Materiais Luminescentes

A definição de materiais luminescentes é um sólido que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética. Materiais luminescentes podem ser excitados por ondas eletromagnéticas (fótons), feixe de elétrons, voltagem, raios-X, raios-γ, partículas-β, neutrons, e etc. Os processos físicos que controlam a luminescência do material podem ser divididos em:

1. Absorção de energia (excitação) que pode ocorrer propriamente no centro de luminescência (ativador), em outro íon (o sensibilizador) ou na rede hospedeira;

2. Transferência de energia para o centro luminescente;

3. Emissão do ativador;

4. Retorno ao estado fundamental de forma não-radiativa, essa forma de transição diminui a eficiência luminescente.

Em semicondutores existem diversos caminhos possíveis pelo qual uma emissão radiativa pode acontecer. Esses processos estão ilustrados na Figura 1.

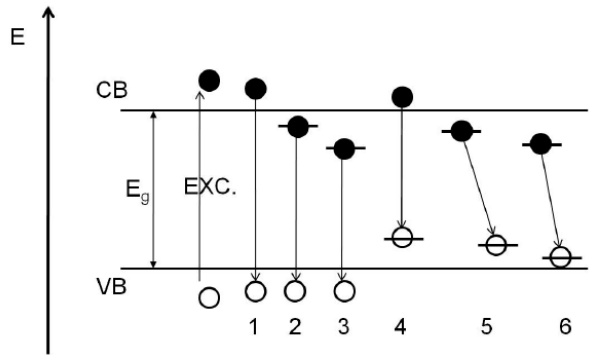

Figura 1 Transições de emissão em um semicondutor. O *band gap* E_g separa a banda de valencia (VB) e a banda de condução (CB). Excitação sobre o *band gap* causa transferência de elétrons para CB e gera buracos na VB. FONTE: CHOI, 2011

Conforme ilustrado na figura, as maneiras de emissão são (CHOI, 2011; BLASSE; GRABMAIER; GRABMAIER, 1994):

1. Recombinação de elétrons e buracos livres;

2. Um buraco livre se recombina com um elétron preso em um nível armadilha raso;

3. Um buraco livre se recombina com um elétron preso em um nível armadilha profundo;

4. Um elétron livre se recombina com um buraco confinado;

5. Emissão de pares doador-receptor;

6. Recombinação de elétron-buraco em um complexo doador-receptor (ex.: acontece em defeitos acoplados como vacância e átomo substitucional).

A emissão devido à recombinação de elétrons livres e buracos é exceção. Geralmente a recombinação ocorre perto de ou em defeitos na rede cristalina de forma que o comprimento de onda emitido aumenta (perda de energia). O tipo de luminescência que os materiais apresentam são classificados de acordo com a fonte de excitação utilizada. Neste trabalho destacamos dois tipos:

- Fotoluminescência: a fonte de excitação são ondas eletromagnéticas geralmente na região UV-visível, a radiação emitida é de comprimento visível.
- Radioluminescência: raios-X são a fonte de excitação até a CB, e por um processo de emissão não-radiativa em várias etapas perde energia até o gap eletrônico, quando finalmente se encontrar com um buraco da VB e emite fótons.

Materiais luminescentes podem ser encontrados em um número grande de aplicações usuais como televisores, lâmpadas fluorescentes, detectores de raios-X, tubos de raios catódicos, emissores de luz em estado sólido, sensores e displays. A pesquisa em materiais luminescentes já produziu e testou milhares desses materiais (YEN; YAMAMOTO et al., 2006).

Entretanto, um número muito menor (aproximadamente 50) desses materiais exibem propriedades que atendem os requisitos para aplicação tecnológica em termos de eficiência, cor de emissão, tempo de decaimento, estabilidade físico-química e viabilidade de preparação em escala tecnológica (HÖPPE, 2009; CHANDER, 2005).

1.2 Materiais para Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC)

A Figura 2 mostra a estrutura e o princípio de geração de energia de uma célula solar por corante. A célula consiste de um substrato com um eletrodo transparente, uma camada de nanopartículas (TiO_2) que absorve o corante sobre o substrato, um eletrólito e um substrato de contra-eletrodo. Na maioria dos casos, uma solução de eletrólitos contendo pares redox de iodo é utilizada. O mecanismo de produção de energia de uma DSSC pode ser descrita nas seguintes etapas (NAGATA; MURKAMI, 2009):

1. A luz é irradiada no corante, excitando elétrons em sua molécula.
2. Os elétrons são injetados no fotoânodo (no exemplo, nanopartículas de TiO_2) e difundem chegando ao eletrodo.
3. No contra-eletrodo, elétrons são injetados no eletrólito e reduzem seus íons (no exemplo, íons I_3^- reduzem para I^-)
4. Íons reduzidos do eletrólito difundem até as moléculas de corante, liberam elétrons para o corante se oxidando (para um eletrólito de iodo, o I^- oxida retornando a I_3^-)

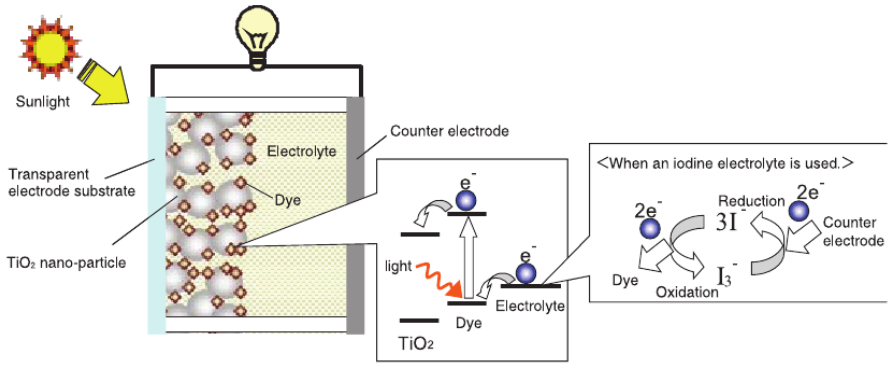

Figura 2 Estrutura e geração de energia de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC). FONTE: NAGATA; MURAKIMI; 2009

5. O ciclo se repete gerando energia por irradiação luminosa.

As melhores células baseadas em TiO_2 apresentam eficiências que variam de 4% a 11%, lembrando que uma diferença grande pode ser derivada apenas da qualidade do corante sensibilizador utilizado (ZHANG et al., 2009). O alcance de eficiências de conversão aceitáveis aumenta a confiança na habilidade das DSSCs desafiarem as células solares de alto custo disponíveis comercialmente baseadas em silício. Entretanto, uma melhora de performance ainda é limitada por perdas devido a recombinação de elétrons nas moléculas de corante oxidadas ou no eletrólito. Esse fenômeno se deve em parte a ausência de uma camada de depleção no TiO_2 (ZHANG et al., 2009).

Na procura de uma alternativa ao TiO_2 em DSSCs, ZnO é um dos materiais mais promissores por aliar abundância com uma mobilidade eletrônica maior que o TiO_2 o que leva a um taxa de recombinação, teoricamente, menor. Entretanto, a eficiência de conversão do ZnO ainda é baixa em comparação às DSSCs baseadas em TiO_2. Um dos problemas a ser resolvidos para melhorar a performance do ZnO nessa aplicação é propiciar o aumento da área de superfície e criar uma camada protetora pois o ZnO é mais instável que o TiO_2, como um sólido, em meios de variação de pH. (KU; WU, 2007; KEIS et al., 2002)

1.3 $BaZrO_3$

Perovskitas de zircônio são materiais promissores, apresentando alto ponto de fusão, baixa reatividade química, resistência a corrosão e consistência de fase em uma grande amplitude de temperaturas. (MAEKAWA; KUROSAKI; YAMANAKA, 2006)

Dentre essas perovskitas, $BaZrO_3$ (BZO) é caracterizado por um baixo coeficiente de expansão térmica de 7,13 $\times$ 10^{-6} K^{-1} e baixa condutividade térmica de 5,2 $Wm^{-1}K^{-1}$, à temperatura ambiente, além de manter excelente integridade mecânica e estrutural até próximo a sua temperatura de fusão de 2600°C (YAMANAKA et al., 2003, 2005; GUILLAUME et al., 2005). A estrutura de perovskita do zirconato de bário é mostrada na Figura 3 a qual cristaliza na estrutura cúbica com grupo espacial Pm3m e parâmetro de rede experimental de 4,192Å. (YAMANAKA et al., 2003) Nessa estrutura, o bário está coordenado com 12 átomos de oxigênio em um sítio cuboctaédrico e o zircônio é coordenado

com 6 átomos de oxigênio em uma configuração octaédrica.

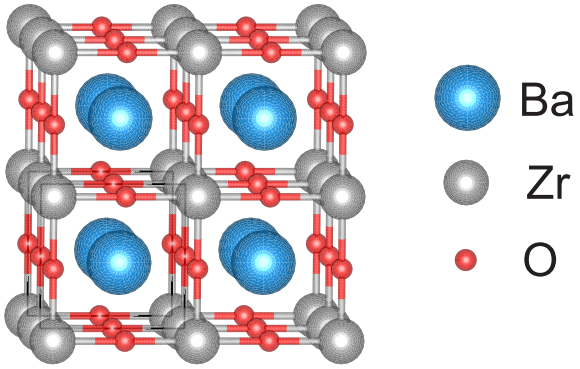

Figura 3 Estrutura cristalina do $BaZrO_3$ (célula 2 x 2 x 2): as esferas em azul, cinza e vermelho representam os átomos de bário, zircônio e oxigênio, respectivamente.

Quanto as propriedades optoeletrônicas, a perovskita BZO apresenta uma estrutura eletrônica apropriada para inserção de estados localizados com um *band gap* largo que varia de 4,8 a 5,4 eV dependendo do método de síntese, além de uma constante dielétrica de 40. (MOREIRA et al., 2011; CAVALCANTE et al., 2009; LUPINA et al., 2009) Esse conjunto de propriedades torna o BZO um forte candidato para muitas aplicações tecnológicas como dispositivos de memória (LUPINA et al., 2009), material para condução de prótons (HAILE; STANEFF; RYU, 2001; HO; HEIFETS; MERINOV, 2007), sensor de umidade e emissor fotoluminescente (MOREIRA et al., 2011; CAVALCANTE et al., 2009).

1.4 ZnO e ZnS

1.4.1 ZnO

O ZnO é um semicondutor de gap de energia largo do grupo de compostos binários II-VI. A ligação do ZnO no cristal apresenta uma hibridização sp^3 havendo quatro orbitais equivalentes distribuidos em geometria tetragonal. O gap de energia do ZnO é 3,3 eV, por se encontrar na faixa do espectro UV, desencadeou interesse para aplicação em dispostivos optoeletrônicos transparentes. O ZnO também se destaca por uma ótima estabilidade térmica (ponto de fusão 1975ºC) e química com uma energia de coesão por ligação de 7,52 eV. Também apresenta baixa citotoxicidade sendo utilizado em muitas aplicações medicinais como pomadas, cosméticos e dietéticos. (SCHOENHALZ, 2011) O óxido de zinco cristaliza em duas formas principais, wurtzita hexagonal e blenda de zinco cúbica (FIERRO, 2005), que são mostradas na Figura 4. Os parâmetros de rede experimentais da wurtzita são a=b=3,249 Å e c =5,204 Å , com a razão c/a 1,60 próxima do valor ideal de 1,633.

A estrutura de wurtzita é a mais estável em condições ambientes e portanto mais comum. A forma de blenda de zinco pode ser obtida crescendo o ZnO em substratos com estrutura cúbica. O zinco e o oxigênio podem ser considerados como ionizados em Zn^{+2} e O^{-2} estando no limite dos semicondutores cujas ligações covalentes, geralmente, predominam (SCHOENHALZ, 2011).

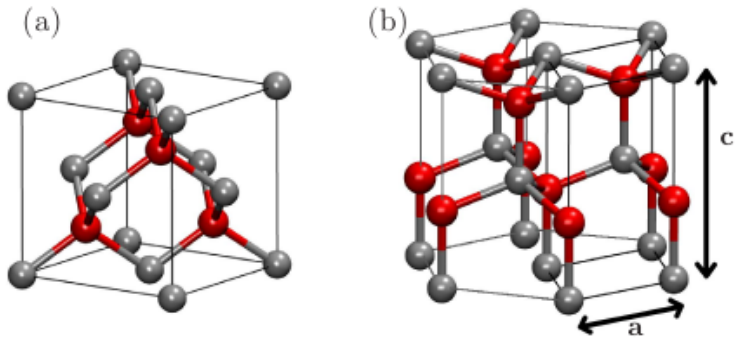

Figura 4 Estrutura cristalina do ZnO, (a) cúbica de blenda de zinco e (b) hexagonal de wurtzita. A célula unitária é representada por linhas pretas, esferas cinzas e vermelhas representam os átomos de zinco e oxigênio, respectivamente. Fonte: SCHOENALZ, 2011.

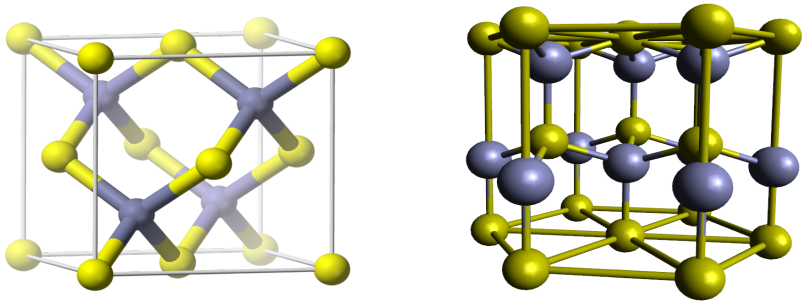

Figura 5 Estrutura cristalina do ZnS, (a) cúbica de blenda de zinco e (b) hexagonal de wurtzita. Esferas azul e amarelo representam os átomos de zinco e oxigênio, respectivamente.

O dopante nativo do ZnO é tipo-n, isto é, apresenta elétrons como portadores de carga o que se deve a vacâncias de oxigênio ou interstícios de zinco. Esse semicondutor tem diversas propriedades favoráveis incluindo boa transparência, alta mobilidade eletrônica, *band gap* largo e forte luminescência a temperatura ambiente. O ZnO também apresenta alta energia de ligação de excitons de 60 meV, essa alta energia de ligação estreita o espectro de emissão por recombinação em relação a portadores de carga livre, dessa forma juntamente com as propriedades anteriormente citadas. Esse grupo de propriedades torna o ZnO especialmente promissor para aplicação em células solares por, em princípio, diminuir a taxa de recombinação de elétrons e buracos livres (ÖZGÜR et al., 2005).

1.4.2 ZnS

O sulfeto de zinco é um semicondutor de grande importancia do grupo II-VI dos semicondutores de gap largo. ZnS existe em duas formas cristalográficas principais, a forma cúbica de blenda de zinco ou a forma hexagonal de wurtzita. A blenda de zinco tem parâmetro de rede 5,420 Å, e a fase wurtzita tem parâmetros a=3,82 Å, c=6,26 Å (LA PORTA, 2014). As estruturas do ZnS são mostradas na Figura 5.

ZnS tem uma estrutura de banda do tipo direto. A forma cúbica tem um *band gap* de 3,54-3,6 eV, enquanto o *band gap* da forma hexagonal é maior na faixa de 3,74-3,87 eV. (SHAO; CHANG; HWANG, 2003; DEDOVA, 2007)

O ZnS cristaliza em uma estrutura blenda de zinco nas condições ambientes, enquanto o polimorfo wurtzita é estável em 1020 °C. Também existe um polimorfo na fase NaCl com a=5,02 Å que só pode ser obtido em pressões relativamente altas, (DING; WANG; WANG, 2004; CARDONA et al., 2010; AZPIROZ et al., 2012) a fase NaCl do ZnS é mostrada na Figura 6.

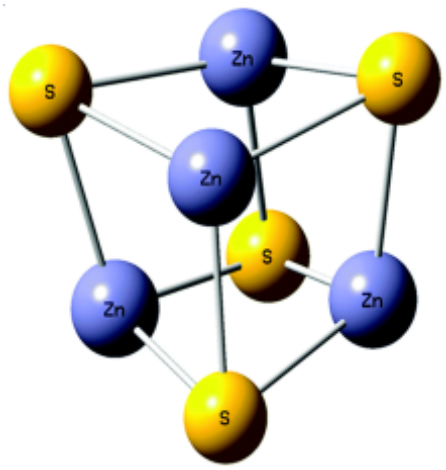

Figura 6 Estrutura cristalina do ZnS na fase cúbica de NaCl.

ZnS exibe alta transparência sobre um amplo espectro de comprimento de onda, o índice de refração (n) do ZnS bulk é 2,4 na faixa do visível. A resistividade elétrica é da ordem de 10^4 ω.cm com condutividade elétrica do tipo-n. Pode ser dopado como tipo-n ou tipo-p, o que não é usual para semicondutores do tipo II-VI. Sulfeto de zinco pode ser ativado para emissão foto-, eletro- e cátodo-luminescente por uma variedade de elementos incluindo: Mn, Cu, Ag, Au, P, As, Sb, Pb, V, Fe, Na, Li, Ga, In, etc. (PATHAN; LOKHANDE, 2004)

1.4.3 Heteroestruturas ZnO/ZnS

A combinação de ZnO e ZnS em heteroestruturas cria um efeito sinergético de propriedades em relação aos materiais individuais. Essa combinação melhora o desempenho do ZnO como material luminescente e também otimiza propriedades para aplicação como fotoânodo de células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) (RAJALAKSHMI et al., 2012; HE et al., 2005; ROUHI et al., 2015).

Em relação a fotoluminescência, alguns estudos mostram que a formação de uma interface em nanomateriais cria defeitos de ordem-desordem que induzem a um efeito de confinamento quântico que promovem um aumento da emissão luminescente. (RAUBACH et al., 2012) No caso do ZnO/ZnS a intensidade de emissão pode ser mais que o triplo do ZnO puro para nanopartículas (DUTTA; BASAK; SAMANTA, 2012) e até 10 vezes mais no caso de quantum dots (RAJALAKSHMI et al., 2012) Além disso propriedades óticas não-lineares podem surgir como a fotoluminescência excitada a multíplos fótons (*multiple photon excited PL*) mostrada nos trabalhos de (YU et al., 2008) e (HE et al., 2005).

Na questão das células solares, o uso de heteroestruturas de ZnO/ZnS é uma saída inteligente para a problemática da substituição do TiO_2 por ZnO em DSSCs, descrita na seção 1.2. O revestimento com ZnS propicia um alinhamento de banda tipo II com o ZnO induzindo uma separação de carga que aumenta o tempo de vida dos transportadores de carga (WANG et al., 2010; LO et al., 2011; ROUHI et al., 2015). A camada protetiva também diminui os defeitos superficiais que agem como sítio de recombinação e melhora a estabilidade do material como um todo. Recentemente, publicaram-se resultados animadores no trabalho de (ROUHI et al., 2015) com uma eficiência de conversão de aproximadamente 4,07% usando essa estratégia com nanocones *core-shell* de ZnO-ZnS para DSSCs. Destacando que estruturas *core-shell* são tipos de heteroestruturas em que um dos materiais compõe o *shell* recobrindo, em teoria, toda a superfície do material que compõe o *core*.

2 METODOLOGIA

As propriedades de um sistema quântico podem ser modelados com precisão através do conhecimento da função de onda Ψ obtida pela equação de Schrödinger generalizada:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) = \hat{H}\Psi(\mathbf{r},t), \tag{1}$$

onde i é a unidade imaginária, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π, o símbolo $\frac{\partial}{\partial t}$ representa uma derivada parcial em relação ao tempo e $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano (que caracteriza a energia total do sistema e toma diferentes formas dependendo do problema abordado) (SHANKAR, 2012). Ψ, a função de onda, é a entidade central desse equação e apesar de não apresentar uma interpretação física precisa, permite determinar todos estados do sistema e suas propriedades pela aplicação de operadores apropriados. A equação geral é claramente muito generalizada e usada na mecânica quântica desde a equação de Dirac à teoria do campo quântico ao colocar expressões elaboradas no Hamiltoniano levando em conta efeitos relativistícos e dependentes do tempo. (SHANKAR, 2012)

A forma mais popular e aproximada sem levar em conta efeitos relatívisticos e magnéticos da equação de Schrödinger é mostrada na equação 2 e pode ser usada com precisão em muitas situações. Para isso basta configurar o operador Hamiltoniano de acordo com o sistema discriminando energia potencial e cinética das partículas que o compõe (ZETTILI, 2009). A equação 2 representa apenas o caso de uma única partícula por simplificação.

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) = [\frac{\hbar^2}{2m}\bigtriangledown^2 + V(\mathbf{r},t)]\Psi(\mathbf{r},t), \tag{2}$$

onde $\bigtriangledown^2$ é um laplaciano (operador diferencial) usado para extrair a energia cinética do sistema e $V(\mathbf{r},t)$ representa a energia potencial elétrica.

Quando não existe necessidade de descrever o sistema em função do tempo, a equação 2 pode ser simplificada para a chamada forma estacionária mostrada na equação 3. Torna-se assim uma equação de autovalores para a energia do sistema e que é suficiente para a grande maioria das aplicações dos cálculos de primeiros-princípios.

$$[\frac{\hbar^2}{2m}\bigtriangledown^2 + V(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \tag{3}$$

Entretanto, essa equação só pode ser resolvida analiticamente para sistemas com um único elétron, como o átomo de hidrogênio (H) ou a molécula ionizada

de hidrogênio (H_2^+). Para resolver a equação de Schrödinger para sistemas com mais de um elétron, é necessário tratá-la com aproximações (SHOLL; STECKEL, 2011). Ao longo dos anos, vários métodos de aproximação foram desenvolvidos para resolver sistemas de vários elétrons. Estes métodos são aplicáveis a átomos, moléculas e sólidos (com algumas restrições).

Neste capítulo apresentamos a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory, ou DFT), na qual se baseia o método de cálculo utilizado neste trabalho.

Resultados destes cálculos de estrutura eletrônica nos permitem prever muitas propriedades dos materiais (LAURENT; JACQUEMIN, 2013; SULPIZI et al., 2002; BLASE; ATTACCALITE; OLEVANO, 2011; WALLE; NEUGEBAUER, 2004), entre elas:

- estrutura (distâncias entre átomos e ângulos de ligação);
- estabilidade relativa de diferentes sistemas pelo cálculo de energia;
- energias de superfície e de adsorção;
- condutividade elétrica (pelo gap eletrônico);
- espectro de absorção e emissão óptica;
- propriedades magnéticas.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) é a primeira simplificação da equação de Schrödinger para permitir uma resolução numérica. Consiste em considerar os núcleos atômicos fixos ao resolver a equação de Schrödinger para os elétrons; sob estas condições, a energia cinética dos núcleos é desprezada e a energia potencial referente à repulsão coulombiana núcleo-núcleo é uma constante.

O operador Hamiltoniano de um átomo, molécula ou sólido tem 5 termos:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}, \tag{4}$$

que são respectivamente a energia cinética dos núcleos ($\hat{T}_N$), dos elétrons ($\hat{T}_e$), e a interação coulombiana elétron-núcleo ($\hat{V}_{Ne}$), elétron-elétron ($\hat{V}_{ee}$) e núcleo-núcleo ($\hat{V}_{NN}$). A massa dos núcleos é grande o suficiente para que seu movimento seja muito mais lento que o dos elétrons, permitindo resolver separadamente a parte eletrônica da nuclear. Escrevemos o Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + const., \tag{5}$$

onde $const. = \hat{V}_{NN}$ e obtemos as autoenergias e funções de onda eletrônicas por:

$$\hat{H}_{ele}\Psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_{ele}(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r};\mathbf{R}), \tag{6}$$

onde **r** representa as coordenadas eletrônicas e **R** representa as coordenadas nucleares. A notação Ψ(**r**; **R**) (com ponto e vírgula) indica que as soluções do sistema eletrônico dependem *parametricamente* das coordenadas dos núcleos, ou seja, são resolvidas separadamente.

De posse da solução do sistema eletrônico para um conjunto de pontos **R**, podemos resolver a parte nuclear:

$$\hat{H}_{nucl}\Phi(\mathbf{R}) = E\Phi(\mathbf{R}), \tag{7}$$

onde o Hamiltoniano nuclear é:

$$\hat{H}_{nucl} = \hat{T}_N + \hat{E}_{ele}(\mathbf{R}), \tag{8}$$

A energia do sistema eletrônico E$_{ele}(\mathbf{R})$ passa a ser o *potencial externo* para o movimento dos núcleos. Ao conseguir fazer a separação recuperamos a função de onda total do sistema como:

$$\Psi_{Total} = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \times \Phi(\mathbf{R}). \tag{9}$$

A aproximação de Born-Oppenheimer simplifica os cálculos de estrutura eletrônica permitindo que as equações eletrônicas sejam resolvidas sem considerar o movimento nuclear. Pode levar a resultados incorretos se a correlação eletrônica e as interações elétrons-fônons são grandes, nesse caso a aproximação de Born-Oppenheimer é o ponto de partida e correções são feitas para modelar melhor o sistema.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

2.2.1 Teoremas de Hohemberg e Kohn

Hohemberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN; SHAM, 1990) possibilitaram o desenvolvimento da teoria do funcional da densidade, provando dois teoremas que estabelecem que as propriedades eletrônicas de um sistema de N elétrons podem ser obtidas em função da densidade eletrônica. Na teoria do funcional da densidade, a densidade eletrônica, e não a função de onda é considerada a grandeza fundamental. Isso só foi possível pela comprovação de que a densidade eletrônica de um sistema em estado fundamental contém a mesma informação que a função de onda total do sistema, apesar da última ser uma expressão muito mais complicada. A densidade eletrônica é a probabilidade de se encontrar elétrons em determinado volume do espaço e dessa maneira é função apenas das três dimensões espaciais.

Segundo o primeiro teorema de Hohemberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), a densidade eletrônica n(**r**) determina de maneira única o potencial externo v_{ext}(**r**) a que o sistema está sujeito. Dizemos que v_{ext} é um *funcional*[i] da densidade eletrônica, indicado por $v_{ext}[n(\mathbf{r})]$. Sabendo que o potencial externo determina a solução exata Ψ do sistema (através da equação do Schrödinger), concluímos que a densidade eletrônica determina de maneira única a solução exata do sistema e consequentemente o valor de todos os observáveis (veja o esquema na Figura 7). Ou seja, a densidade eletrônica n(**r**) contém tanta informação quanto a função de onda completa (3N-dimensional) do sistema.

O segundo teorema de Hohemberg-Kohn diz que a energia do estado fundamental do sistema obedece ao princípio variacional: Seja n_0 a densidade eletrônica do estado fundamental e E[n_0] a energia correspondente. Qualquer outra densidade eletrônica n_1 resulta em uma energia total mais alta, tal que E[n_0] $\leq$ E[n_1]. Isto também é válido quando o estado fundamental é degenerado. Neste caso n_0 pode ser qualquer uma das densidades eletrônicas

[i] Funcional é uma entidade matemática que retorna um número ao ser fornecida uma função. Por exemplo, uma integral definida como definida abaixo pode ser considerada um funcional da função f: $F[f] = \int_{-1}^{1} f(x)dx$

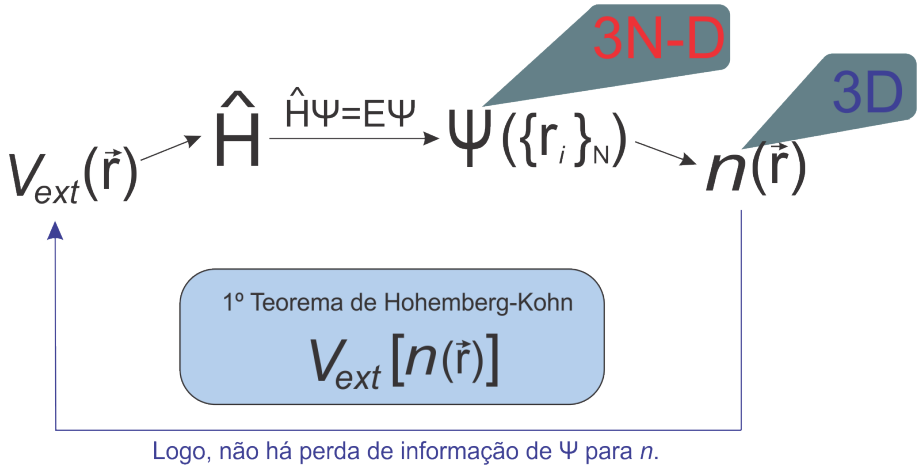

Figura 7 Ilustração do primeiro teorema de Hohemberg-Kohn mostrando a relação biunívoca entre densidade eletrônica e função de onda para um sistema quântico.

dos estados degenerados. Mas não pode ser generalizado da mesma forma para o caso de estados excitados, nesse caso, outras considerações devem ser realizadas. (GAUDOIN; BURKE, 2004)

Os teoremas de Hohemberg-Kohn são teoricamente exatos. No entanto, por si só não oferecem uma forma prática de calcular $n(\mathbf{r})$. Isso acontece porque apesar de comprovarem a existência de um funcional que relaciona densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ e a energia do sistema, não fornece uma forma para esse funcional ser aplicado. Um método prático para realizar os cálculos foi apresentado em um trabalho posterior de Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965), que utiliza funções de onda de um elétron.

2.2.2 As equações de Kohn-Sham

Seja um sistema de N elétrons (átomo, molécula ou sólido). O hamiltoniano completo pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar}{2m}\sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}} \underbrace{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i,A}\frac{Z_A}{r_{i,A}}}_{v_{ext}} \underbrace{+\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{U}}. \tag{10}$$

Onde evidenciamos os três termos, da energia cinética $\hat{T}$, do potencial externo v_{ext}, que é formado pelas interações elétron-núcleo em átomos, moléculas e sólidos, e o da repulsão coulombiana elétron-elétron $\hat{U}$.

A energia total do sistema é E = $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$[ii]. Pelos teoremas apresentados na seção anterior e ilustrados na Figura 7, sabemos que a energia total é um funcional da densidade, e portanto a indicamos por E[n]. Temos então:

$$E[n] = T[n] + V_{ext}[n] + U[n], \tag{11}$$

[ii]aqui é utilizada a notação *bra-ket* em que um *bra* $\langle\Psi|$ é o conjugado de um *ket* $|\Psi\rangle$ o qual indica um vetor de estado da função de onda. É portanto uma forma simplificada de representar a combinação linear de todos autoestados (autovetores) do sistema em uma base arbitrária. Numa base **r** o bra-ket acima equivale a integral: $E = \langle H\rangle = \int \Psi^* H \Psi d^3r$.

Podemos reescrever a energia total em termos dos funcionais:

$$E[n] = T_s[n] + V_{ext}[n] + U_H[n] + E_{xc}[n], \tag{12}$$

O termo $T_s[n]$ na equação acima é o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes (ou seja, despreza-se a interação entre os elétrons ao calculá-la). A expressão de $T_s[n]$ será mostrada mais abaixo. O funcional $V_{ext}[n]$ (equivalente a energia de interação com o potencial externo, $\langle\Psi|v_{ext}|\Psi\rangle$) é escrito em função da densidade eletrônica como:

$$V_{ext}[n] = \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \tag{13}$$

O termo $U_H[n]$ é chamado de funcional de Hartree, representa a parte de energia de interação entre os elétrons:

$$U_H[n] = \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \tag{14}$$

O termo $E_{xc}[n]$ é chamado funcional de troca e correlação e a equação 12 é na realidade uma definição para essa energia. Identificamos na energia total os três termos $T_s[n]$, $V_{ext}[n]$ e $U_H[n]$, que podem ser expressos em uma forma conhecida. Logo, a energia restante, que é a parte desconhecida que surge do tratamento do problema de muitos-corpos pode ser definida pela diferença entre a energia total e esses três termos conhecidos, chamada de $E_{xc}[n]$. Até agora estivemos trabalhando exclusivamente com a densidade eletrônica, entretanto, isso não permite resolver o sistema pois existe uma interdependência entre funções de onda e a densidade eletrônica dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \tag{15}$$

No entanto, para resolver o sistema, Kohn e Sham escreveram a densidade eletrônica total como soma de densidades $|\phi_i|^2$, onde os ϕ_i têm a forma matemática de funções de onda de uma partícula, denominados orbitais de Kohn-Sham:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \tag{16}$$

onde a soma em i é sobre os estados ocupados do sistema. A expressão da energia cinética $T_s[n]$ é:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \bigtriangledown_i^2 \phi_i(\mathbf{r}), \tag{17}$$

Agora o motivo para escrever a energia total em quatro termos fica evidente. Os três termos $T_s[n]$, $V_{ext}[n]$ e $U_H[n]$ têm expressões simples em função da densidade eletrônica ou da função de onda. O termo de troca e correlação, $E_{xc}[n]$ é muito mais complexo, mas seu valor normalmente é muito menor que o dos demais três termos. Na verdade não existe expressão exata para $E_{xc}[n]$, apenas várias aproximações, que são usadas em aplicações práticas

de DFT. Podemos minimizar o funcional E pelo método variacional, obtendo as conhecidas *equações de Kohn-Sham*:

$$[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})]\phi_i(\mathbf{r}) = E_i\phi_i(\mathbf{r}), \tag{18}$$

onde v_H é o potencial de Hartree, definido por:

$$v_H(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d^3\mathbf{r}, \tag{19}$$

O potencial v_{xc} é derivado da energia de troca e correlação E_{xc} ($v_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$), e assim como esta, não tem expressão exata conhecida.

As equações de Kohn-Sham são a base das aplicações práticas de DFT. Elas são equações do tipo Schrödinger de uma partícula, ou seja, transformamos o problema de N partículas em N problemas aproximados de uma partícula que podem ser resolvidos. Os potenciais do lado esquerdo da equação de Kohn-Sham (v_{ext},v_H e v_{xc}) dependem da densidade $n(\mathbf{r})$. Portanto, ela não tem solução direta e deve ser resolvida por um método auto-consistente:

1. inicia-se com uma função tentativa para construir a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ inicial;

2. a partir desta densidade eletrônica, calculam-se os potenciais v_H e v_{xc};

3. resolvem-se as equações 18 para obter as funções de onda $\phi_i(\mathbf{r})$;

4. a partir das funções de onda, calcula-se um novo valor para a densidade eletrônica com a equação 16;

5. retorna-se ao passo 2, repetindo o processo até que a convergência seja atingida, dentro de um certo critério.

A repetição deste processo até que se alcance a convergência, ou seja, até que a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ não sofra alteração significativa de uma interação para a seguinte, é um processo iterativo chamado método do *campo auto-consistente* (*Self-Consistent Field*, ou SCF), e é usado em praticamente todos os métodos de cálculo de estrutura eletrônica.

No entanto, ainda não ficou claro como calcular o funcional de troca e correlação E_{xc}, que não tem a expressão exata conhecida. Boas aproximações para este funcional são vitais para a qualidade dos cálculos e muita pesquisa já foi realizada para obter aproximações mais precisas, várias das quais podem ser encontradas na literatura: LDA, GGA, meta-GGA, funcionais híbridos como o B3LYP, etc.

A mais simples das aproximações é a aproximação local da densidade (LDA, *Local Density Approximation*), na qual o funcional de troca e correlação é dado por:

$$E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[n] = \int d^3\mathbf{r} e_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})). \tag{20}$$

onde e_{xc}^{hom} é a energia de troca e correlação por unidade de volume de um *gás de elétrons de densidade uniforme*. A energia de troca do gás de elétrons

de densidade uniforme pode ser calculada exatamente, enquanto a energia de correlação, é muito mais difícil de obter. Ela foi calculada com precisão por Ceperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) através de métodos Monte Carlo quântico, e depois parametrizada por Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981) .

A aproximação LDA é local, ou seja, a energia de troca e correlação em um ponto depende apenas da densidade eletrônica neste ponto, e esperaria-se que ela fosse precisa apenas quando a densidade eletrônica fosse quase homogênea, mas na prática a LDA produz bons resultados para muitos sistemas com densidades inomogêneas, estimando com confiança geometria, estrutura de bandas e energia total (JAFFE et al., 2000).

Existem aproximações mais sofisticadas, como as aproximações GGA (*Generalized Gradient Approximation*), nas quais o funcional de troca e correlação depende não somente da densidade eletrônica local, mas também do gradiente da densidade:

$$E_{xc}^{\mathrm{GGA}}[n] = \int d^3\mathbf{r} f(n(\mathbf{r}), \bigtriangledown n(\mathbf{r})) \tag{21}$$

A função f pode ser escolhida, dando origem a diferentes aproximações GGA. Uma das mais utilizadas é a aproximação PBE, de Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). As aproximações GGA *nem sempre* produzem resultados melhores em comparação com a LDA, mas o fazem em muitas situações. Neste trabalho funcionais GGA com a parametrização de PBE foram utilizados em todas estruturas por não conterem fatores empíricos que funcionais híbridos geralmente apresentam e mais informação que o LDA ainda preservando um baixo custo computacional.

2.2.3 Método de Hartree-Fock

Nessa seção uma breve comparação entre a Teoria do Funcional da Densidade e o método de Hartree-Fock, outro método para cálculo de estrutura eletrônica. As equações de Kohn-Sham são semelhantes às obtidas pelo método de Hartree-Fock, no sentido que ambas são baseadas em equações do tipo Schrödinger de uma partícula e aplicáveis a problemas físicos semelhantes. A diferença principal consiste no método de Hartree-Fock usar os orbitais (funções de um elétron) como entidade principal para o cálculo ao invés da densidade eletrônica usada no DFT. Isto é, ao invés de otimizar a densidade eletrônica a cada iteração e comparar duas densidades sucessivas para terminar o cálculo, o método de Hartree-Fock se baseia nas funções spin-orbitais. Além disso, a combinação das funções spin-orbitais para gerar a função de onda completa do sistema utiliza o chamado determinante de Slater (SLATER, 1951) que garante a antissimetrização da função de onda. O determinante de Slater para dois elétrons é mostrado na Equação 22, podemos ver como a função de onda muda de sinal ao trocar dois elétrons de lugar:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} det \begin{bmatrix} \chi_j(\mathbf{r}_1) & \chi_j(\mathbf{r}_2) \\ \chi_k(\mathbf{r}_1) & \chi_k(\mathbf{r}_2) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_j(\mathbf{r}_1)\chi_k(\mathbf{r}_2) - \chi_j(\mathbf{r}_2)\chi_k(\mathbf{r}_1)]. \tag{22}$$

O uso do determinante de Slater garante modelar o efeito de troca entre elétrons exatamente mas só é válida para elétrons que não interagem entre si, portanto o método de Hartree-Fock despreza os efeitos de correlação.

Um sumário comparando DFT e Hartree-Fock é apresentado a seguir (SHOLL; STECKEL, 2011):

- **Tratamento de troca e correlação:** A aproximação de Hartree-Fock inclui o efeito de troca exato, na forma integral mas não inclui nenhum efeito de correlação. A DFT inclui tanto troca quanto correlação de forma aproximada, através do funcional E_{xc}, e a qualidade depende do funcional utilizado;

- **Eficiência computacional:** As equações Kohn-Sham são mais rápidas de resolver que as de Hartree-Fock porque a equação de Hartree-Fock contém a integral de troca, que é computacionalmente trabalhosa;

- **Aplicabilidade:** DFT pode ser aplicado com eficiência a sistemas isolados como átomos e moléculas e também para sólidos que apresentam periodicidade de rede. A aproximação de Hartree-Fock é mais apropriada para sistemas isolados como moléculas, átomos e clusters.

2.2.4 Funcionais Híbridos

Funcionais híbridos são uma classe de aproximações para o funcional de troca e correlação da DFT que incorpora uma porção da troca exata do método de Hartree-Fock com troca e correlação de outras fontes (primeiros princípios ou empírica). (BECKE, 1993; PERDEW; ERNZERHOF; BURKE, 1996) A energia de troca exata é expressa em termos de orbitais Kohn-Sham ao invés da densidade, portanto são considerados como um funcional de densidade implícita. O funcional híbrido mais popular é o B3LYP, que vem de Becke a 3-parâmetros, Lee-Yang-Parr. (KIM; JORDAN, 1994; BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988)

Os funcionais híbridos são considerados referência para cálculos teóricos por aliarem as vantagens dos métodos de Hartree-Fock ao DFT obtendo resultados de qualidade para comparação com dados experimentais. Entretanto a montagem leva em conta parâmetros empíricos como podemos ver na definição do funcional B3LYP na Equação 23.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + 0,20(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0,72(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + 0,81(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}). \tag{23}$$

Na Equação 23, os subíndices x e c representam a parte de troca (*exchange*) e correlação (*correlation*), respectivamente.

2.3 Base de Ondas Planas

Ao resolver-se as equações de Kohn-Sham, expandem-se as autofunções em um conjunto de funções de base (*basis set*) e trabalham-se com os seus coeficientes. Para cálculos em sólidos, a base de ondas planas (funções da forma $e^{i\mathbf{kr}}$) é preferida por representar melhor a periodicadade deste tipo de sistema.

Suponha um sistema periódico como um sólido cristalino, este pode ser modelado por uma célula unitária que se repete periodicamente no espaço por comprimentos dos vetores de rede. De acordo com o Teorema de Bloch

(ASHCROFT; MERMIN, 1976), as funções de onda que são autoestados do hamiltoniano deste sistema podem ser escritas da seguinte forma:

$$\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{24}$$

a função $u_{i\mathbf{k}}$ representa uma função envolope do potencial da rede e possui, naturalmente, a mesma periodicidade. Os vetores $\mathbf{k}$ pertencem ao espaço recíproco e definem pontos da Zona de Brillouin. Expandindo $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ em ondas planas, obtemos:

$$u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_K c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}.\mathbf{r}}, \tag{25}$$

onde os vetores **K** são os vetores de translação da rede recíproca do cristal. As ondas planas escritas em função dos vetores **K** formam uma base completa. Além disso, eles são termos da série de Fourier para funções que têm periodicidade da rede cristalina.

Expandimos o potencial externo igualmente em ondas planas. No caso das equações de Kohn-Sham, os três termos do potencial podem ser expandidos juntos:

$$v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_K v_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}.\mathbf{r}}. \tag{26}$$

Substitui-se as funções $\phi_{i\mathbf{k}}$ da equação 24 e os potenciais de 26, na equação de Kohn-Sham, obtendo:

$$[-\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 + \sum_{\mathbf{K}'} v_{\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{K}'\mathbf{r}}] e^{i\mathbf{kr}} \sum_K c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{Kr}} = E_i \sum_K c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{Kr}}. \tag{27}$$

Calculando o laplaciano e eliminando o fator comum:

$$\sum_K -\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{Kr}} + \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{K}''} c_{i\mathbf{K}} v_{\mathbf{K}''-\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}''\mathbf{r}} = E_i \sum_K c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{Kr}}. \tag{28}$$

Substituindo $\mathbf{K}' = \mathbf{K}'' - \mathbf{K}$ para resolver o segundo termo da equação:

$$\sum_K -\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{Kr}} + \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{K}''} c_{i\mathbf{K}} v_{\mathbf{K}''-\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}''\mathbf{r}} = E_i \sum_K c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{Kr}}. \tag{29}$$

Trocando os indices da soma para manter o fator $e^{i\mathbf{Kr}}$ em todos termos:

$$\sum_K -\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{Kr}} + \sum_{\mathbf{K}'} \sum_{\mathbf{K}} c_{i\mathbf{K}'} v_{\mathbf{K}-\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{Kr}} = E_i \sum_K c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{Kr}}. \tag{30}$$

Os fatores $e^{i\mathbf{Kr}}$ podem ser eliminados pela ortogonalidade de ondas planas:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 c_{i\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} c_{i\mathbf{K}'} v_{\mathbf{K}-\mathbf{K}'} = E_i c_{i\mathbf{K}}. \tag{31}$$

A equação pode ser colocada na forma matricial:

$$H_{\mathbf{KK}'} = v_{\mathbf{K}-\mathbf{K}'} + \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 \delta_{\mathbf{KK}'}, \tag{32}$$

$$\sum_{\mathbf{K}'} H_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} c_{i\mathbf{K}'} = E_i c_{i\mathbf{K}}. \tag{33}$$

A equação anterior é uma equação de autovalores sendo H a matriz a ser diagonalizada para obter os autovalores E_i do sistema, e os coeficientes $c_{i\mathbf{K}}$ que determinam as funções de onda e portanto a densidade eletrônica do sistema. O método auto-consistente repete diversas vezes essa diagonalização, atualizando a densidade a cada iteração até que haja convergência. Como tanto as ondas planas quanto os vetores da rede recíproca $\mathbf{K}$ são infinitos. A fim de realizar os cálculos é necessário truncar a base para que a dimensão da matriz H seja finita e possa ser diagonalizada. Para realizar o truncamento é escolhida uma energia máxima denominada energia de corte (E_{cutoff}) e inclui-se na base apenas as ondas planas com energias menores que este valor. Dessa maneira, o módulo para o vetor de onda também fica determinado pois a energia de uma onda plana é dada por $E = \frac{\hbar^2|\mathbf{K}|^2}{2m}$, logo o valor máximo para o vetor de onda será:

$$|\mathbf{K}_{max}|^2 = \frac{2mE_{cutoff}}{\hbar^2}. \tag{34}$$

O custo computacional para realizar o cálculo depende do tamanho da matriz a ser diagonalizada que é função do número de ondas planas incluidas incluídas por uma esfera de raio $|\mathbf{K}_{max}|$ no espaço recíproco. Logo, número de ondas planas é proporcional a $|\mathbf{K}_{max}|^3$ e fica determinado por $(E_{cutoff})^{3/2}$.

2.4 Método de Monkhorst-Pack

No processo auto-consistente, o cálculo da densidade eletrônica a partir das autofunções requer, a princípio, um conhecimento de todos os estados ocupados pelo sistema. No caso de um sólido, a soma sobre todos os estados ocupados pode ser substituída por uma integral sobre os pontos $\mathbf{k}$ da primeira zona de Brillouin, já que a densidade de pontos-$\mathbf{k}$ é extremamente alta. No entanto, este procedimento seria inviável, porque cada ponto $\mathbf{k}$ resulta em uma matriz diferente que precisaria ser diagonalizada.

Um dos métodos para resolver esse problema é o procedimento de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) que consiste em aproximar essa integral por uma soma em um número relativamente pequeno de pontos $\mathbf{k}$ na zona de Brillouin. O número de pontos pode ser variado dependendo da necessidade, sendo normalmente escolhido para atender critérios de convergência pré-determinados. As autofunções resultantes são combinadas em uma soma ponderada para obter a densidade eletrônica, sendo que o peso de cada ponto $\mathbf{k}$ na soma é proporcional ao número de pontos equivalentes a ele pelas operações de grupo de simetria do cristal.

O processo para gerar os pontos-$\mathbf{k}$ procede da seguinte forma:

1. Gera-se uma rede de pontos igualmente espaçados na zona de Brillouin. Por exemplo, no caso de um cristal de rede cúbica, podemos usar uma rede $3 \times 3 \times 3$ pontos igualmente espaçados, totalizando 27 pontos.

2. Aplica-se as operações do grupo de simetria do cristal para determinar os conjuntos de pontos equivalentes por simetria na zona de Brillouin. Como

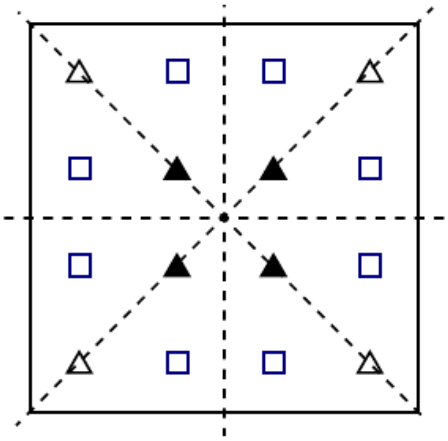

Figura 8 Zona de Brillouin quadrada, com um rede 4 $\times$ 4 de pontos de Monkhorst-Pack, símbolos iguais representam pontos equivalentes por simetria. As operações de simetrias são rotações de 90 graus e espelhamentos nas linhas tracejadas. Fonte: SANTOS, 2009.

exemplo, a figura mostra uma zona de Brillouin em 2 dimensões, quadrada, com os pontos equivalentes por simetria marcados.

3. Escolhe-se os pontos não-equivalentes (um ponto a cada conjunto de pontos equivalentes por simetria). Na figura há 3 desses pontos.

4. Os pesos são definidos como o número de pontos do conjunto de pontos equivalentes dividido pelo número total de pontos da rede. Na Figura 8 os pesos seriam $\frac{1}{4}$ para os triângulos vazios, $\frac{1}{4}$ para os triângulos cheios e $\frac{1}{2}$ para os quadrados.

O método de Monkhorst-Pack é melhor aplicado para isolantes e semicondutores, pois neste caso, por haver bandas completamente ocupadas ou completamente vazias as funções a serem integradas são contínuas em $\mathbf{k}$. No caso de metais, as bandas parcialmente ocupadas tornam a integral descontínua na superfície de Fermi separando estados ocupados e vazios. Devido a esta descontinuidade, a convergência torna-se lenta, mas pode ser acelerada com o *alargamento* (*broadening*) das ocupações, isto é, ao invés de se utilizar apenas ocupações 1 e 0 (ocupados e desocupados, respectivamente), ocupações fracionárias são usadas, como artíficio computacional, na proximidade da energia de Fermi, que pode seguir uma curva gaussiana ou a distribuição de Fermi-Dirac.

2.5 Pseudopotenciais

As oscilações abruptas das funções de onda atômicas na proximidade do núcleo são difíceis de ser modeladas por ondas planas. Essas oscilações estão ilustradas nas curvas *all-electron* na Figura 9. Essas funções com oscilações rápidas, ao serem expandidas em ondas planas, necessitam de ondas com pequeno comprimento de onda (grande valor de $\mathbf{K}$) para que sejam representadas corretamente. Portanto, uma energia de corte muito alta é requerida para incluir ondas planas com grande valor de $\mathbf{K}$ e descrever o sistema

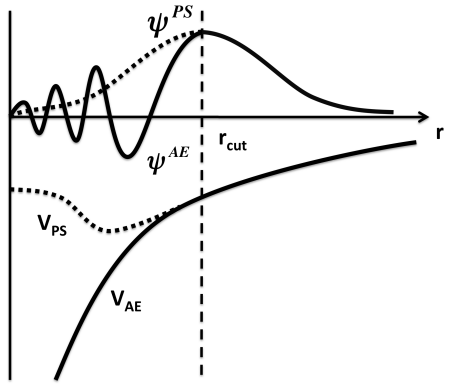

Figura 9 Ilustração do efeito de suavização da pseudo-(função de onda) e o pseudopotencial, comparado com as versões não reduzidas *(all-electron)*. Observa-se que o pseudopotencial concorda com o modelo completo após o r_{cut}. Fonte: SANTOS, 2009.

O uso de pseudopotenciais é uma alternativa para resolver esse problema. Nesta técnica, o potencial Coulombiano gerado pelo núcleo atômico, na forma $\frac{1}{r}$, é substituido por um pseudopotencial, que é criado previamente para que tenha determinadas características.

A geração do pseudopotencial inicia com um cálculo convencional da estrutura eletrônica do átomo isolado obtendo os níveis de energia e as funções de onda ao considerar todos os elétrons explicitamente (*cálculo all-electron*). O pseudopotencial é então construído sobre esses resultados de forma a apresentar as seguintes propriedades:

1. Os estados dos elétrons das camadas internas são suprimidos pois não sofrem alteração significativa pelas ligações químicas independente do meio que estejam inseridos. Uma exceção dessa regra são os elétrons de orbitais d de metais de transição, que influenciam fortemente as ligações químicas apesar de estarem nas camadas mais internas, por esse motivo são incluidos como elétrons de valência no pseudopotencial.

2. Para os estados de valência, o cálculo com pseudopotencial deve resultar nos mesmos autovalores de energia que o cálculo contendo todos elétrons, $E_{i(PS)} = E_{i(AE)}$.

3. As funções de onda obtidas com o pseudopotencial devem ser idênticas às do cálculo original para um raio maior que um certo valor, chamado *raio de corte* (r_c): $\phi_{(PS)}(r) = \phi(r)$ para $r > r_c$ (aqui ϕ representa apenas a parte radial da função de onda). Esta propriedade é importante para se tratar ligações químicas de forma correta.

4. Para $r < r_c$, as funções de onda obtidas com o pseudopotencial são *suaves*, ou seja, não possuem nós e podem ser descritas por ondas planas de pequeno **K**. Esta propriedade permite que se reduza o valor de energia de corte, o que reduz imensamente o esforço computacional do cálculo em relação a um cálculo que não faz uso de pseudopotenciais.

5. A norma da função de onda ao quadrado obtida com o pseudopotencial entre 0 e r_c é a mesma que a da função da onda original. Pseudopotenciais que têm esta propriedade, expressa pela equação abaixo, são chamados de pseudopotenciais de *norma conservada*:

$$\int_0^{r_c} drr^2\phi^*_{(PS)}(r)\phi_{(PS)}(r) = \int_0^{r_c} drr^2\phi^*(r)\phi(r) \tag{35}$$

O valor de r_c é escolhido na geração do pseudopotencial e é essencial para a transferibilidade do pseudopotencial, isto é, manter sua precisão em diferentes meios daquele em que foi produzido.

É importante ressaltar que o pseudopotencial não é um potencial na forma $v(r)$; eles consistem de um potencial $v_l(r)$ para cada valor do momento angular l, ou seja, um potencial para orbitais s, outro para orbitais p, e assim por diante. Isto causa certa dificuldade na implementação dos cálculos: a expressão da matriz a ser diagonalizada passa a ser muito mais complexa que aquela dada pela equação 32 Uma descrição detalhada das diferenças de implementação dos cálculos quando pseudopotenciais são utilizados são fornecidas na referência (SINGH; PLANEWAVES, 1994)

Existem vários métodos disponíveis na literatura para a geração dos pseudopotenciais : Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991), von Barth-Car (VON BARTH, 1984), Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) (RAPPE et al., 1990), entre outros.

A fim de tornar os pseudopotenciais mais suaves, Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) criou os chamados pseudopotenciais *ultrasoft* que não possuem propriedade de conservação de norma, assim reduzindo a energia de corte das ondas planas.

A ausência da conservação da norma traz algumas desvantagens que afetam principalmente a flexibilidade computacional: as funções de onda não são normalizadas, expressão da densidade da carga precisa ser corrigida e a equação de autovalores passa a ter um termo de *overlap* não-diagonal. No exemplo da Figura 10 comparando pseudopotenciais de norma converservada e outro ultrasoft. (SANTOS, 2009) Podemos ver na figura que a convergência da energia total é obtida com energia de corte muito menor com o pseudopotencial *ultrasoft*.

A fonte dos pseudopotenciais usados neste trabalho é aquela existente no *website* do Quantum Espresso. Para o estudo realizado no $BaZrO_3$ foram utilizados pseudopotenciais de norma conservada contendo a reconstrução GIPAW (*Gauge-including Projector Augmented-wave*; detalhes sobre essa reconstrução podem ser encontrados em http://www.gipaw.net/) de todos elétrons, já no sistema *core-shell* de ZnO/ZnS pseudopotenciais ultrasoft foram escolhidos baseado em outros trabalhos da literatura e também por diminuírem o custo computacional já elevado associado a cálculos de superfície.

2.6 Convergência do cálculo com ondas planas

Neste trabalho o pacote de software Quantum ESPRESSO[iii] versão 5.2.0 (GIANNOZZI et al., 2009) é usado para realizar os cálculos DFT, é um pacote

[iii] www.quantum-espresso.org

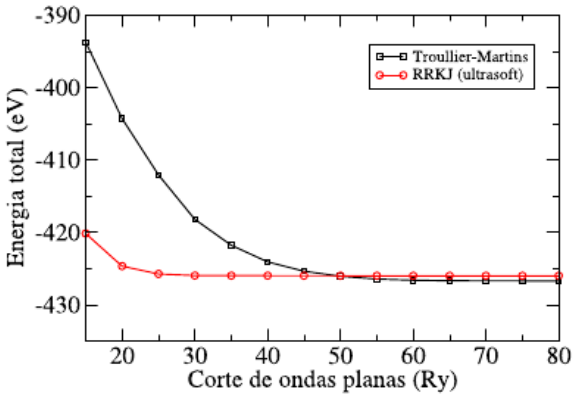

Figura 10 Comparação da convergência de um pseudopotencial *ultrasoft* e outro de norma conservada. Fonte: SANTOS, 2009.

de código-aberto gratuitamente fornecido a pesquisadores ao redor do mundo sob a licença livre *GNU General Public License*. Quantum ESPRESSO trabalha com uma base de ondas planas, usando pseudopotenciais para representar os elétrons próximos ao núcleo e com condições de contorno periódicas nas 3 dimensões. O pacote permite usar pseudopotenciais de norma conservada, *ultrasoft* e bases PAW (Projector Augmented Wave). Também é possível fazer relaxação da estrutura e dinâmica molecular, realizar pós-processamento dos dados do ciclo auto-consistente para gerar, por exemplo, espectro de fônons, gráficos de densidade de carga e estados, geração da estrutura de bandas.

A qualidade do cálculo realizado depende de alguns parâmetros especificados no *input* do programa:

1. Energia de corte de ondas planas (`ecutwfc`): Define o número de ondas planas usadas na expansão da função de onda.

2. Energia de corte de ondas planas para a densidade de carga (`ecutrho`): determina o número de ondas planas para a expansão da densidade de carga. Deve ser maior que a energia de `ecutwfc`, depende do tipo de pseudopotencial sendo recomendado pela documentação do Quantum Espresso 4$\times$`ecutwfc` para pseudopotenciais de norma conservada e no mínimo 8$\times$`ecutwfc` para pseudopotenciais *ultrasoft*.

3. Rede de pontos-k (K_POINTS): Número de pontos-k usados na integração da zona de Brillouin selecionados pelo método Monkhorst-Pack.

4. Ocupações (`occupations`): o tipo de ocupação mais apropriado ao material. As opções são 'smearing' usado para metais e mais generalista, 'tetrahedra' feito especialmente para cálculos de curvas de DOS e 'fixed' apropriado para isolantes, sistemas com um gap eletrônico grande.

5. Alargamento de Ocupações (`smearing` e `degauss`): Promove o alargamento das ocupações próximas à energia de Fermi, pela aplicação da função de Fermi-Dirac, gaussiana ou outra. O alargamento é necessário apenas para sistemas metálicos, não sendo usado em sistemas isolantes mas é aconselhável no caso de possíveis estados intermediários no gap ou descompensação de carga.

6. Método de diagonalização (`diagonalization`): o programa suporta diagonalização pelo método de David ('`david`') que é rápido e falha raramente e também pelo método de banda-por-banda de gradiente conjugado ('`cg`') que usa menos memória mas é mais lento que o método anterior.

7. Limiar de convergência (`conv_thr`): limiar de convergência para o cálculo auto-consistente, as iterações termianam quando o erro estimado na energia for menor que `conv_thr`. Observando que assim como a energia total do sistema, o limiar de convergência é uma propriedade extensiva (varia com o tamanho do sistema) podendo ser reduzido para sistemas grandes.

Valores baixos para a energia de corte e número de pontos-k produzem resultados incorretos tanto para energia total, quanto para distâncias e ângulos de ligação e outras grandezas, podendo até mesmo impedir a convergência do cálculo. Por outro lado, valores muito maiores que o necessário fazem com que o cálculo seja muito mais demorado, causando desperdício de tempo computacional. Os valores ideais dependem do sistema considerado e dos pseudopotenciais utilizados e, em geral, precisam ser determinados através de testes. No capítulo seguinte, apresentamos os testes de convergência para determinar os valores utilizados para esses parâmetros.

2.7 Correção de Hubbard: DFT+U

Uma das principais dificuldades dos métodos DFT é a subestimação do *band gap* de materiais semicondutores ou isolantes. Esta limitação se deve principalmente a delocalização dos elétrons dos orbitais d e f. Por exemplo, no caso do ZnO o *band gap* previsto por DFT(GGA) é de apenas 0,9 eV, muito menor que o valor experimental de 3,3 eV (CALZOLARI; NARDELLI, 2013). A correção de Hubbard, chamada também de DFT+U é uma maneira de tratar a forte interação em sítio (*on-site*) de Coulomb dos elétrons localizados. Adicionando um termo tipo Hubbard aos funcionais LDA ou GGA que não conseguem modelar corretamente esses elétrons.

Essas interações de Coulomb on-site são particularmente fortes para eletrons d e f localizados, mas também são importantes em alguns casos para orbitais p localizados. Com a metodologia de Hubbard a força das interações em sítio são descritas por parâmetros U (Coulomb *on-site*) e J (troca *on-site*). Esses parâmetros U e J podem ser extraídos de cálculos de primeiros princípios, mas geralmente são escolhidos por métodos semi-empíricos de forma a representar características experimentais.

As correções DFT+U podem ser introduzidas de diferentes maneiras. Os dois principais métodos são aquele introduzido por Liechtenstein et al. (LIECHTENSTEIN; ANISIMOV; ZAANEN, 1995), no qual U e J entram como correções independentes no cálculo, e aquela proposta por Anasimov et al. (DUDAREV et al., 1998), onde somente um único parâmetro U efetivo U_{eff}=U-J é responsável pela interação de Coulomb, menosprezando portanto qualquer termo maior multipolar. Ambas aproximações são suportadas pelo código Quantum ESPRESSO mas neste trabalho a técnica mais popular do U_{eff} foi utilizada. Portanto, a energia total de um cálculo DFT+U será:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \sum_a \frac{U_{eff}}{2} Tr(\rho^a - \rho^a \rho^a). \tag{36}$$

onde ρ^a é a matriz de ocupação orbital. Essa correção pode ser considerada uma penalidade que é adicionada a expressão da energia total do DFT que força a matriz de ocupação em sítio em direção à idempotência, ou seja, a níveis ou totalmente ocupados ou totalmente desocupados.

2.8 Cálculos DFT em Superfícies: preparação e convergência

Superfícies são importantes tecnologicamente em diversas áreas de estudo, incluindo catálise, interfaces, membranas e fabricação de semicondutores. A formação de uma superfície em um cristal modifica as propriedades do material quando comparada ao material *bulk*. Além de alterações estruturais, a descontinuidade abrupta influencia as propriedades eletrônicas. Dessa forma, ao comparar diferentes superfícies de um mesmo cristal é comum existir um contraste de propriedades que diversifica sua aplicação. Por exemplo, para o TiO_2 fase anatase, a superfície {101} apresenta melhor potencial que as outras superfícies de baixo índice para oxidação fotocatalítica de moléculas orgânicas, já a superfície {010} demonstra melhor habilidade em remover NO e tolueno por reação fotocatalítica. (DOZZI; SELLI, 2013)

A superfície exposta também modifica propriedades eletrônicas por alterar os níveis de energia do material e até mesmo o *band gap*, esse efeito é mais pronunciado em nanomateriais por apresentarem maior razão de átomos de superfície por volume do que materiais convencionais. Um exemplo que ilustra esse fenômeno são os *nanorods* de ZnO obtidos por (KIM; KIM; KANG, 2010) que apresentam um pico de emissão de fotoluminescência na região do espectro correspondente ao laranja-vermelho devido a diminuição do gap eletrônico causado pela superfície exposta 100 (equivalente a $1\bar{1}00$) do ZnO, o qual difere da emissão usual na região do verde apresentada pelo ZnO bulk.

Para estudar uma superfície através de cálculos DFT, dadas as condições de contorno periódicas nas 3 dimensões, devemos encontrar uma maneira de eliminar o efeito da periodicidade na direção perpendicular à superfície. A maneira mais comum de tratar esse problema é montar a supercélula contendo a superfície com uma camada vácuo sobre a superfície de forma a garantir que a densidade eletrônica se anule antes de alcançar a réplica da supercélula na direção perpendicular. Uma supercélula de superfície é ilustrada na Figura 11.

Desta maneira podemos discriminar na supercélula de uma superfície, o *slab* (*slab*, do inglês, significa placa) que contém os átomos da superfície e apresenta continuidade nas direções horizontais da supercélula e a camada de vácuo, logo acima do *slab*, preenchendo o resto da supercélula. Essa técnica é chamada de *modelo slab* pois ao repetir a supercélula nas 3 direções espaciais, ela define uma série de placas empilhadas com espaço vazio separando cada uma delas.

No *modelo de slab* da superfície é crucial definir a espessura do slab de forma a garantir que os átomos da superfície sintam um potencial semelhante a de uma superfície verdadeira. E é igualmente importante definir a espessura da camada de vácuo de forma que a densidade eletrônica do material possa ser considerada zero antes de encontrar a parte inferior do slab seguinte. Esses

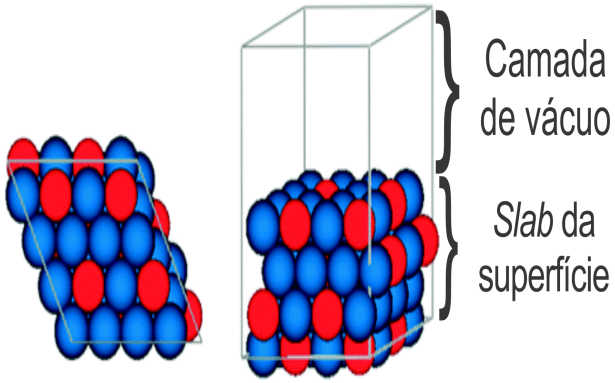

Figura 11 Ilustração de uma supercélula de uma superfície destacado o *slab* e a camada de vácuo.

valores de espessura variam para cada superfície de cada material e devem ser cálculados de forma a haver uma convergência dos valores de energia.

Dessa forma, diversas espessuras de vácuo devem ser testadas e escolhe-se aquela a partir da qual não há mais variação significativa da energia total do sistema. Uma vez definido o tamanho da região de vácuo, varia-se o número de camadas atômicas no slab de forma que a energia total por átomo possa ser considerada convergida quanto ao número de camadas. Nos cálculos de superfície do ZnO que foram realizados nesse trabalho, foram realizados testes de convergência conforme descrito nessa seção para assegurar que o modelo represente com confiabilidade uma superfície verdadeira.

3 INVESTIGAÇÃO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA LUMINESCÊNCIA DO $BaZrO_3$

Uma variedade de metodologias já foram relatadas para produzir diferentes tamanhos e morfologias do $BaZrO_3$ (BZO) que levam por sua vez a uma mudança nas propriedades eletrônicas e ópticas do material. (POLSHETTIWAR; BARUWATI; VARMA, 2009) Em particular, a obtenção de BZO através do método hidrotermal assistido por micro-ondas (MAH) comprovou ser uma metodologia verde e altamente eficiente para mesocristais auto-montáveis e óxidos metálicos em nanoestruturas tridimensionais. (MOREIRA et al., 2011) Além disso, o BZO sintetizado por esse método apresenta propriedades ópticas interessentes que variam com o tempo de síntese por MAH. Nesse contexto, fotoluminescência (PL) na região verde-amarelo é observada para pequenos tempos de síntese, numa faixa de 20-40 minutos; quando os tempos de síntese são maiores, aproximadamente 160 minutos, surgem emissões por radioluminescência na faixa azul-verde do espectro; enquanto a fotoluminescência se extingue. Esse comportamento foi associado com a formação de defeitos congelados de ordem-desordem habilitados pela maneira única de transmissão de energia por microondas durante a síntese por MAH. (MOREIRA et al., 2011)

A possibilidade de moldar propriedades através da engenharia de defeitos na estrutura cristalina permite otimizar a performance de dispositivos, porém, um entendimento detalhado da relação entre estrutura eletrônica e defeitos é requerido. No caso do BZO obtido por hidrotermal assistido por micro-ondas, apesar dos trabalhos anteriores (MOREIRA et al., 2011; CAVALCANTE et al., 2009; MOREIRA et al., 2011, 2013), um relacionamento mais profundo entre defeitos estruturais e os estados intermediários associados com as emissões luminescentes ainda precisa ser esclarecido. A fim de preencher essa lacuna, levamos em conta o poder preditivo de cálculos de primeiros príncipios baseados na resolução por mecânica quântica da estrutura eletrônica, cálculos que graças ao aumento na velocidade de processamento dos computadores e desenvolvimentos recentes de métodos computacionais permite um maior entendimento sobre novos materiais e suas propriedades.

O objetivo desse trabalho é expandir o entendimento teórico da emissões RL e PL no BZO utilizando cálculos de primeiros-princípios para testar diferentes defeitos e encontrar aqueles estados intermediários associados com a luminescência. Embora a presença desses estados foi frequentemente mencionada em outros relatos e sua presença é um pré-requesito óbvio para luminescência. Uma investigação detalhada é necessária a fim de desvendar

quais defeitos podem verdadeiramente criar esses estados e uma explicação ainda é aguardada para explicar a mudança no regime de emissão de PL para RL com o tempo síntse na síntese por MAH.

3.1 Detalhamento dos Métodos Computacionais

3.1.1 Estrutura e cálculos de convergência

Para assegurar convergência nos cálculos, os valores de corte para a energia cinética utilizados foram de 1090 eV e 4360 eV para as funções de onda e densidade de carga, respectivamente. Logo, o parâmetro de rede foi otimizado para uma célula unitária de $BaZrO_3$ o qual forneceu um valor de 4.285 Å, valor que está de acordo com dados experimentais e resultados teóricos prévios. (YAMANAKA et al., 2003, 2005; MOREIRA et al., 2011; HO; HEIFETS; MERINOV, 2007; EGLITIS, 2007, 2008) Dessa estrutura otimizada, uma supercélula 2 x 2 x 2 foi construída para representar oito modelos periódicos com diferentes defeitos de rede para esclarecer a origem da luminescência no $BaZrO_3$ (veja Fig. 3). A integração da zona de Brillouin foi realizada usando uma rede de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) de 6 $\times$ 6 $\times$ 6 pontos-k para o cálculo auto-consistente resultando em energias totais bem convergidas para todas as estruturas.

3.1.2 Cálculo de energias de formação

As energias de formação dos defeitos foram calculadas baseado na diferença de energia total da rede de BZO com defeitos e da estrutura original, adicionado aos potenciais químicos de cada átomo adicionado ou removido da estrutura inicial. A fórmula geral para calcular as energias de formação para cada defeito é mostrada abaixo.

$$\begin{aligned} E_f(defect) = E(BZO + defect) - (E(BZO) \\ + n_0\mu_0 + n_1\mu_1 + n_2\mu_2), \end{aligned} \tag{37}$$

onde E(BZO+defect) é a energia total calculada para a rede de BZO com o defeito para o qual a energia de formação está sendo calculado, E(BZO) é a energia total para a rede de BZO original; n_0, n_1 e n_2 representam os números de átomos de Ba, Zr ou O, respectivamente, que foram adicionados ou removidos da supercélula. Observando que se um elemento é retirado da rede n deve ser negativo. Nesse estudo, zircônio metálico com estrutura hexagonal compacta, bário metálico com estrutura cúbica de corpo centrado e oxigênio molecular (O_2) foram usados para calcular os potenciais químicos μ_0, μ_1 and μ_2 de cada elemento respectivo.

3.1.3 Curvas de densidade de estados

As curvas de densidade de estados (DOS) foram geradas para cada estrutura com um *smearing* convencional gaussiano de 0,013 eV, aqueles defeitos que apresentaram estados de *midgap* tiveram sua densidade de estados projetada (PDOS) calculada em orbitais importantes para esclarecer as possíveis transições eletrônicas que podem levar às emissões luminescentes.

3.1.4 Análise de Bader

A fim de entender a natureza das distribuições de carga interatômica de maneira quantitativa, a análise de Bader baseada na teoria do átomo-em-molécula (AIM) foi conduzida (CELIK; METE, 2012). As cargas de cada espécie atômica no BZO foram então calculadas usando um algoritmo de decomposição em rede. (TANG; SANVILLE; HENKELMAN, 2009)

3.1.5 Defeitos Estudados

Os defeitos de rede pontuais escolhidos foram os mais prováveis de estarem presentes no $BaZrO_3$ sintetizado pelo método hidrotermal micro-ondas (MAH) que causa um crescimento por cristalização reversa. (MOREIRA et al., 2011; ZHOU, 2010). Os defeitos responsáveis pelos fenômenos de luminescência devem apresentar estados *midgap* que reduzem o gap efetivo do BZO permitindo emissões de luz visível. Portanto, após os cálculos de auto-consistencia serem realizados e pós-processados, os defeitos que apresentaram estados *midgap* em sua curva de DOS foram analisados em detalhe a procura de uma correlação com o fenômeno de luminescência.

Os defeitos foram gerados através das seguintes alterações na rede cristalina original do BZO, aqui ilustrados pela notação de Kröger-Vink (KRÖGER; VINK, 1956):

(i) Defeito tipo Frenkel de Bário (FrBa): um átomo de Ba é deslocado para posição intersticial.

$$Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times} \rightarrow Ba_{i}^{\bullet\bullet} + V_{Ba}^{''} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times}$$

(ii) Defeito tipo Frenkel de Zircônio (FrZr): um átomo de Zr é deslocado para posição intersticial.

$$Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times} \rightarrow Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{i}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + V_{Zr}^{''''} + 3O_{O}^{\times}$$

(iii) Defeito tipo Frenkel de Oxigênio (FrO): um átomo de O é deslocado para posição intersticial.

$$Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times} \rightarrow Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 2O_{O}^{\times} + O_{i}^{''} + V_{O}^{\bullet\bullet}$$

(iv) Bário intersticial (iBa): um átomo de Ba é inserido em uma posição intersticial. Neutralidade de carga não é mantida nesse caso.

$$Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times} \rightarrow Ba_{i}^{\bullet\bullet} + Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times}$$

(v) Zircônio intersticial (iZr): um átomo de Zr é inserido em uma posição intersticial. Neutralidade de carga não é mantida nesse caso.

$$Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times} \rightarrow Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + Zr_{i}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3O_{O}^{\times}$$

(vi) Oxigênio intersticial (iO): um átomo de O é inserido em uma posição intersticial. Neutralidade de carga não é mantida nesse caso.

$$Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times} \rightarrow Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times} + O_{i}^{''}$$

(vii) Defeito de Schottky de Bário (SchBa): uma vacância de Ba é criada juntamente com com uma vacância de oxigênio para manter a neutralidade eletrônica.

$$Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times} \rightarrow V_{Ba}^{''} + Zr_{Zr}^{\times} + 2O_{O}^{\times} + V_{O}^{\bullet\bullet}$$

(viii) Defeito de Schottky de Zircônio (SchZr): uma vacância de Zr é criada juntamente com com duas vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade eletrônica.

$$Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times} \rightarrow Ba_{Ba}^{\times} + V_{Zr}^{''''} + O_{O}^{\times} + 2V_{O}^{\bullet\bullet}$$

(ix) Zircônio intersticial e Schottky de Bário (iZr+SchBa): uma vacância de bário é criada juntamente com uma vacância de oxigênio e um átomo de oxigênio é inserido em posição intersticial. A neutralidade de carga não é mantida nesse caso.

$$Ba_{Ba}^{\times} + Zr_{Zr}^{\times} + 3O_{O}^{\times} \rightarrow V_{Ba}^{''} + Zr_{Zr}^{\times} + 2O_{O}^{\times} + V_{O}^{\bullet\bullet} + Zr_{i}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$$

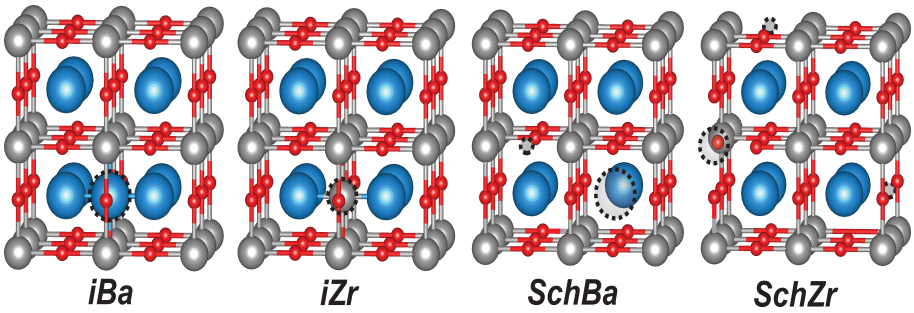

Figura 12 Supercélula de BZO contendo alguns dos defeitos estudados para investigar a luminescência. Círculos pontilhados destacam átomos ou vacâncias compondo os defeitos.

O sítio mais adequado para defeitos intersticiais conforme mostrado na Figura 12 são os sítios octaédricos da perovskita de BZO permitindo menor deformação estrutural e menores interações de carga com os átomos ao redor (XIE; ZHU, 2012; Zeudmi Sahraoui; MINEVA, 2013; STOKES; ISLAM, 2010). Portanto, essa posição foi usada para criar os defeitos intersticiais associados com iBa e iZr mostrados na Figura 12 e, também, o mesmo tipo de defeito intersticial foi usado para montar as células de iO, FrBa e FrZr. No caso de defeitos Schottky, como é também mostrado na Figura 12, vacâncias de cátion e ânion foram criadas em diferentes células maximizando sua distância a fim de aumentar a estabilidade da supercélula e, portanto, melhor representar a estrutura cristalina verdadeira. Estudos anteriores envolvendo estrutura e energética de perovskitas deficientes em oxigênio corroboram essa metodologia para criar nossas supercélulas de SchBa e SchZr. (STØLEN; BAKKEN; MOHN, 2006)

Os defeitos intersticiais foram mantidos congelados e os íons ao redor dos interstícios foram permitidos relaxar usando um algoritmo de bloco de Davidson até que a magniture das forças residuais de Hellman-Feyman em cada átomo se tornassem menores do que 0,050 eV/Å.

3.2 Determinação do U de Hubbard

Um estudo DFT+U foi realizado nesse trabalho em uma tentativa de corrigir a delocalização dos orbitais d e f causada pela técnica de DFT. Essa delocalização gera um *band gap* menor do que é observado experimentalmente levando a um posicionamento impreciso dos estados intermediários (estados *midgap*) e afetando toda a estrutura eletrônica. Entretanto, ao introduzir a correção de U de Hubbard essa deficiência pode ser corrigida com sucesso. (COCOCCIONI, 2010; CALZOLARI; RUINI; CATELLANI, 2011; CALZOLARI; NARDELLI, 2013)

No caso do zirconato de bário, o *band gap* verdadeiro se encontra próximo de 5 eV enquanto o valor previsto por DFT fica em 2,5 eV. Para estimar os estados de *midgap* responsáveis por emissão luminescente no BZO, é crucial que o band gap esteja próximo do valor experimental de 5 eV. Caso contrário, mesmo que os efeitos de disordem sejam modelados corretamente os estados de *midgap* pode acabar aglomerados formando a banda de valência ou de condução do material.

Levando em conta essa limitação, diversos valores de U foram testados nos orbitais Zr 4d para o BZO de maneira a maximizar o *band gap* e alcançar um *band gap* mais compatível para comparar com os resultados experimentais. Porém, outros estudos mostram que usar U para simplesmente alcançar o *band gap* pode levar a conclusões incorretas em relação a efeitos de dopantes na estrutura eletrônica. (GHUMAN; SINGH, 2013; IWASZUK; NOLAN, 2011) Adicionalmente, nós também observamos se haviam modificações substanciais na densidade de estados que poderiam diminuir a confiabilidade dos resultados na região de *midgap*. Na Figura 13 é apresentado os valores de energia de banda juntamente com os valores usados de U implementados no orbital Zr 4d do BZO. O valor de U que maximiza o gap eletrônico é aquele de U = 9 eV levando a um gap de 4,2 eV. Nós também plotamos as curvas de DOS para os diferentes valores de U onde podemos ver que há uma mudança progressiva na DOS enquanto o *band gap* aumenta com maiores valores de U.

Consequentemente, a densidade de estados parcial foi plotada para o valor de U escolhido de 9 eV contra aquela do BZO original (U = 0 eV) sem aplicação de U. Esse gráfico é mostrado na Figura 14. Nessa figura, a delocalização do orbital Zr 4d é expressiva aumentando o *band gap* e mudando a forma da curva de DOS. As duas setas verticais no gráfico mostram o efeito da localização de estados dividindo duas bandas de energia na banda de valência (VB). A seta horizontal no gráfico destaca o *band gap* aumentado causado pelo encolhimento dos estados no começo da banda de condução (CB). Esses estados no começo da CB agem como falsos estados *midgap* gerados pela delocalização de orbitais d. Portanto, ao implementar o Hubbard U nos cálculos podemos eliminar esses estados. Essa mudança é apropriada em nosso estudo, porque a geração de defeitos de ordem-desordem sendo estudados causam um delocalização desses orbitais novamente e criam assim estados *midgap*s posicionados corretamente no gap.

Finalmente, analizando as contribuições relativas de cada orbital na curva de DOS podemos ver que há uma diferença proeminente entre ambos gráficos no começo da banda de valência e no fim da banda de condução. Não obstante, os estados próximos ao *band gap* ainda são formados em maioria por estados O 2p e de Ba na VB e estados Zr 4d e Ba na CB como no caso de U = 0 eV. Esse padrão indica que os estados intermediários que podem surgir com a

desordem dentro do *band gap* não terão sua composição de PDOS afetada pela implementação do U de Hubbard nos orbitais Zr 4d.

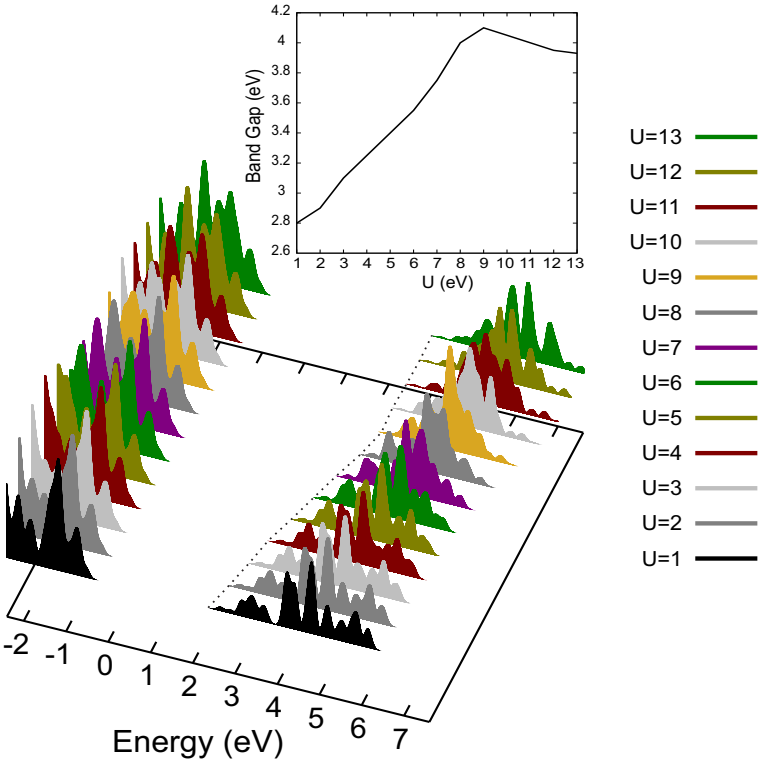

Figura 13 Gráfico de densidade de estados para diferentes valores de U no zirconato de bário. O gap de energia para cada valor de U é também apresentado.

3.3 Resultados e discussão

Primeiramente, as energias de formação para os diferentes defeitos foram calculados com base na diferença entre as energias totais computadas por primeiros-princípios nas redes de BZO contendo defeitos e a original após a relaxação conforme mostrado na Equação 37. Os resultados são mostrados na Tabela 1. As energias de formação dos defeitos em ordem decrescente são Schottky, interstício e Frenkel, conforme esperado. As energias calculadas são relativamente pequenas e mostram como os defeitos podem ser facilmente criados durante a síntese MAH. Além disso, as diferenças de energia entre os defeitos é pequena e é natural supor que podem ocorrer simultaneamente e em similar concentração no cristal. Portanto, essas observações são coerentes com a disordem a curto e longo alcance provada experimentalmente para cristais BZO obtidos por MAH. (MOREIRA et al., 2011).

As curvas de DOS para diferentes defeitos de equilíbrio estudados no BZO são mostrados na Figura 15. Nessa figura, o nível de Fermi para cada estrutura é indicado por um quadrado preto vazado no gráfico e as energias do *band gap* (E_g) também são dadas desconsiderando estados *midgap*.

Os defeitos Frenkel causaram uma redução do *band gap* para ambos casos do bário e do zircônio, FrZr causou uma redução mais expressiva do gap

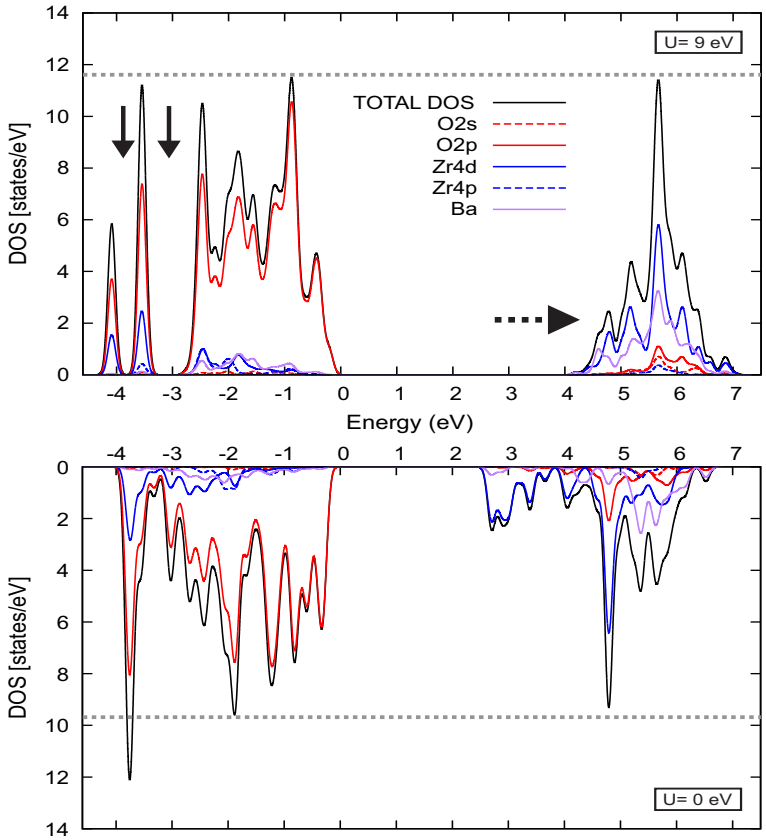

Figura 14 Comparação de densidade de estados parcial para U = 0 eV abaixo e U= 9 eV acima no zirconato de bário.

Tabela 1: Energia de formação de diferentes defeitos estudados no cristal de BZO.

Defeito	Energia de formação (eV)
SchBa	0,48 eV
iBa	0,45 eV
FrBa	0,41 eV
SchZr	0,51eV
iZr	0,47 eV
FrZr	0,44 eV
iO	0,39 eV
iZr+SchBa	0,54 eV

energético para 3,67 eV uma vez que sua valência causa uma maior perturbação na estrutura eletrônica. Não há formação de *midgap* para esse tipo de defeito.

O caso de interstícios de iBa e iZr tem um efeito maior na estrutura eletrônica, mas somente o interstício de zircônio gera estados eletrônicos intermediários. Esse estado *midgap* reduz o gap efetivo para 2,7 eV no BZO permitindo efeitos de luminescência sob excitação eletrônica. Quando o oxigênio ocupa posição intersticial na rede os efeitos na estrutura eletrônica são mínimos, com um pequeno deslocamento de 0,3 eV na VB.

Defeitos Schottky levam a resultados mais interessantes, causando para ambos SchBa e SchZr formação de estados de *midgap* menores em intensidade que do iZr mas acima do nível de Fermi, isso leva a duas transições eletrônicas

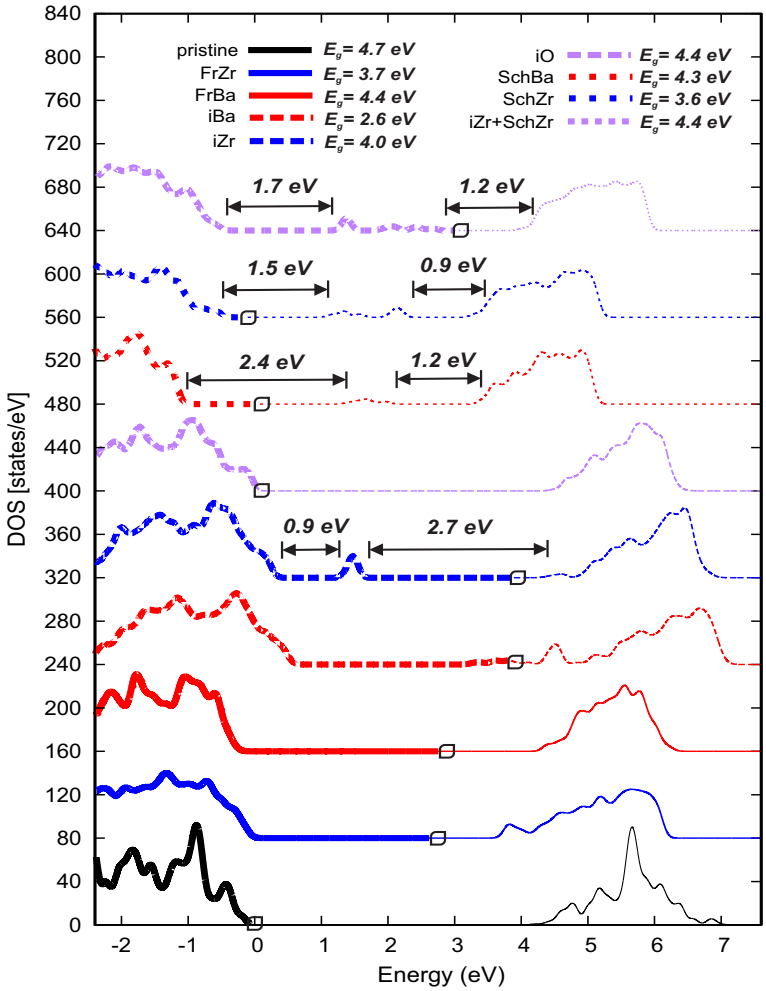

Figura 15 O gráfico de densidade de estados para diferentes defeitos estudados no BZO. O valor de E_g é a diferença entre topo da VB e início da CB desconsiderando estados *midgap*. O nível de Fermi é indicado por um ponto quadrado vazado no gráfico e linhas grossas são usadas para destacar estados eletrônicos preenchidos.

possíveis. No caso de SchZr há uma transição da VB para o estado intermediário de 1,5 eV e uma transição do estado intermediário para a CB de 0,9 eV. Para o SchZr os estados *midgap* são menos expressivos do que SchBa mas duas transições ainda podem ser observadas: 2,4 eV entre o estado *midgap* e a VB e 1,2 eV entre estado *midgap* e CB.

Relacionando esses resultados e as emissões luminescentes observadas experimentalmente, propomos as seguinte transições:

• os estados eletrônicos desocupados criados por defeitos tipo Schottky representam possíveis caminhos para a excitação fotoluminescente dos elétrons da VB, quando o elétron excitado decai retornando a VB emite um fóton com energia na faixa de 1,5-2,4 eV que pode ser associada aos fótons verde-amarelos observados experimentalmente (MOREIRA et al., 2011) para emissão fotoluminescente do BZO.
• o estado eletrônico preenchido criado quando um átomo de Zr ocupa posição intersticial na rede (iZr) é separado por 2,7 eV da CB. Diferentemente do que

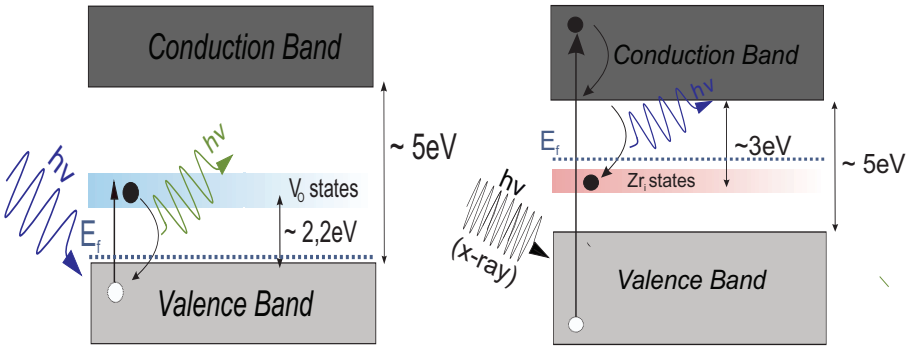

Figura 16 Ilustração das emissões luminescentes no BZO: (a) emissão fotoluminescente possibilitada por estado *midgap* devido a vacâncias de oxigênio inerentes aos defeitos tipo Schottky e (b) emissão radioluminescente devido a estado *midgap* criado por zircônio intersticial.

ocorre para defeitos Schottky, uma vez que um elétron é excitado para a CB, ele pode decair para o estado intermediário criado ou por iZr ou por um estado de vacância do defeito Schottky permitindo emissão de luz visível liberando um fóton com energia de 2,7 eV ou um pouco maior. Essa observação vai ao encontro ao espectro observado experimentalmente (MOREIRA et al., 2011) para radioluminescência com picos de emissão na frequência correspondente ao azul e azul-esverdeado.

Esses mecanismos estão ilustrados na Figura 16.

A DOS parcial das amostras na Figura 17 destaca a composição orbital dos estados *midgap* mostrando uma colaboração equilibrada dos orbitais atômicos principais ao formar os estados intermediários gerados por defeitos Schottky. Essa propriedade pode ajudar as transições eletrônicas dos orbitais O 2p ocupados para os orbitais Zr 4d vazios associadas com emissões fotoluminescentes (PL). No caso do SchBa observamos que a forma dos estados intermediários é similar a separação observada experimentalmente que caracteriza os orbitais t_{2g} e e_g para o Zr (MOREIRA et al., 2011), isso corrobora a proposição de (MOREIRA et al., 2011) de que as emissões luminescentes estão fortemente correlacionadas as vacâncias de Ba.

Na DOS parcial para estrutura de iZr, na Figura 17(c), uma contribuição substancial do orbital Zr 4d é observada no estado intermediário, apesar da proximidade da banda de valência que é primariamente composta por estados orbital O 2p. A presença de uma porção substancial de estados Zr 4d preenchidos próximo a VB ajuda na formação de buracos auto-confinados e também permite o preenchimento de estados *midgap* criados por vacâncias de oxigênio dos defeitos Schottky. Portanto, emissões radioluminescentes (RL) que dependem dos elétrons vindo do orbital Zr 4d na CB podem ser favorecidas pelo decaimento para esses estados intermediários.

As cargas interatômicas foram analisadas quantitativamente usando análise de Bader para determinar as diferenças na distribuição de carga causada por defeitos que geram estados intermediários. No cristal original do BZO, a camada de valência do Ba perde 1,5491e de carga e do Zr perde 2,6264e de carga resultando em um ganho de carga de 1,3920e para cada um dos 3 átomos de

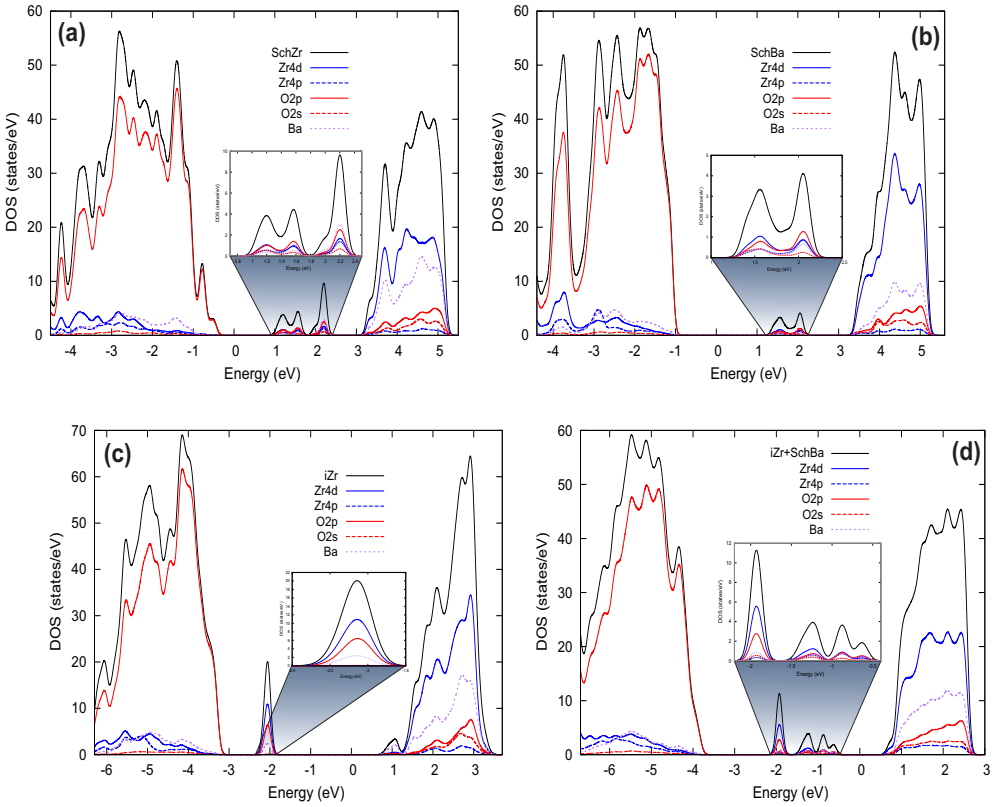

Figura 17 Ilustração das emissões luminescentes no BZO: (a) emissão fotoluminescente possibilitada por estado *midgap* devido a vacâncias de oxigênio inerentes aos defeitos tipo Schottky e (b) emissão radioluminescente devido a estado *midgap* criado por zircônio intersticial.

O presente na célula. Pelo contrário, no caso da estrutura de iZr, o átomo de Zr intersticial perde apenas 0,3645e de carga, embora, os átomos de Zr restantes na estrutura perdem um pouco mais de carga em comparação com o cristal original, 2,6871e(0.0607e a mais para cada átomo de Zr). Esse aumento na perda de carga é compensado pelos átomos de O tomarem 0,032e a mais de carga em comparação do que seria recebido sem o defeito intersticial. Ainda na estrutura do iZr, os átomos de Ba perdem em média 0,0783e menos carga comparado à estrutura original, a fim de melhorar a aptidão do átomo de Zr intersticial na rede. A análise de Bader para ambos SchBa e SchZr apresentaram mudanças similares na distribuição de carga com um uma perda de carga pequena para o Ba de 1,5521e (0.03e menor do que o BZO original) e o mesmo ganho de carga é observado para átomos de O de 1,392e. A diferença entre a distribuição de carga entre SchBa e SchZr é uma perda de carga de 2,7415e para átomos de Zr no SchBa e 2,6565e para átomos de Zr no SchZr.

Portanto, em ambos defeitos Schottky e iZr, a formação dos estados de *midgap* parece estar associada com um aumento na perda de carga dos átomos de Zr e uma diminuição combinada na perda de carga dos átomos de Ba. Observando as curvas de DOS e PDOS associadas com esses defeitos na Figura 17, é plausível associar a maior perda de carga dos átomos de Zr comparada ao BZO original a formação desses estados intermediários. Adicionalmente, quanto maior a perda de carga dos átomos de Zr maior a

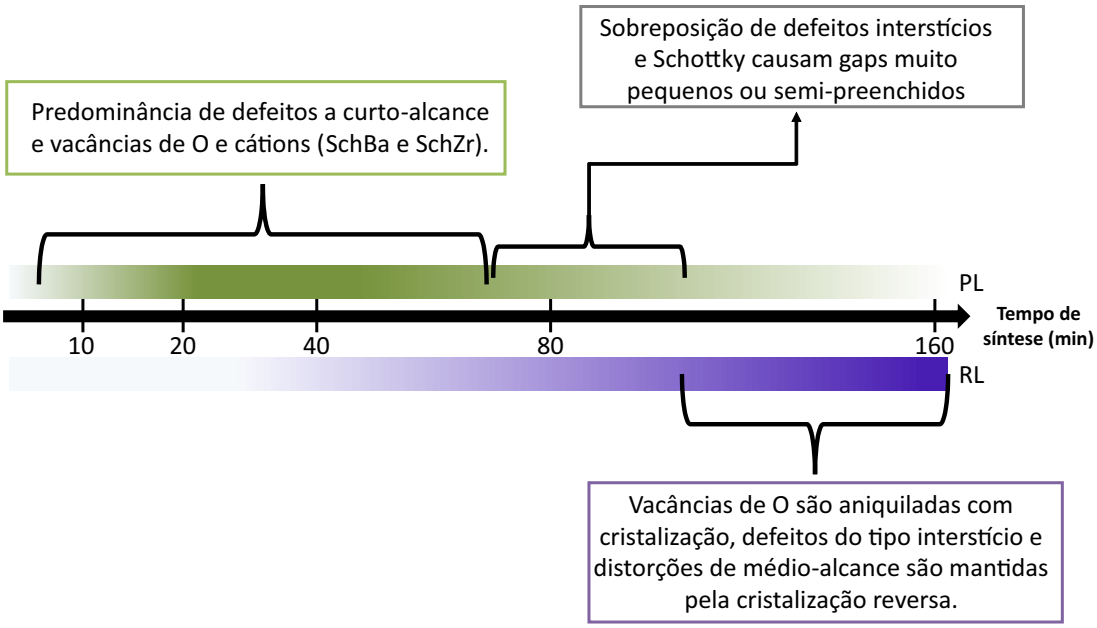

Figura 18 Ilustração da inversão do modo de luminescência no BZO com tempo de síntese no método hidrotermal-assistido por microondas.

densidade desses estados intermediários será.

O defeito composto de iZr+SchBa foi investigado para explicar a transição de comportamento luminescente no BZO com o tempo de síntese no MAH. Propomos que para baixos tempos de síntese há uma predominância de vacâncias de oxigênio em relação a defeitos intersticiais no BZO levando a uma predominância das emissões fotoluminescentes. Para tempos de síntese maiores, essas vacâncias são aniquiladas enquanto os defeitos intersticiais se mantém congelados, com o aumento da concentração de defeitos intersticiais pode haver radioluminescência. O motivo pelo qual não há RL para baixos tempos de síntese apesar da presença de defeitos intersticiais pode ser esclarecida pela estrutura mista iZr+SchBa. Conforme podemos ver na curva PDOS mostrada na Figura 17(d), a combinação de ambos defeitos cria um *band gap* efetivo muito curto de apenas 1,2 eV que não permite geração de fótons visíveis e, portanto, não causa efeito de luminescência. A compensação desses mecanismos *versus* o tempo de síntese é mostrada na Figura 18.

3.4 Conclusão

Esse trabalho através do uso de métodos de primeiros-princípios ajuda a esclarecer os mecanismos envolvidos nas emissões luminescentes observadas para o BZO e propõe uma explicação original para a transição dos regimes de emissão de fotoluminescência para radioluminescência. Baseado na estrutura eletrônica criada por diferentes defeitos cristalinos que podem ser gerados pela síntese MAH, podemos evidenciar que defeitos Schottky e de interstício são capazes de criar os estados intermediários propostos em outros estudos para explicar emissões luminescentes. Os principais resultados podem ser resumidos como segue:

(i) A desordem criada por defeitos tipo Schottky e interstício de Zr podem produzir estados intermediários que levam a atividade luminescente. Esses defeitos tem energias de formação similares e podem ocorrem simultaneamente no cristal. Além disso, a análise de carga mostra que a formação de estados *midgap* está ligada a um aumento na perda de carga na camada de valência do Zr para ambos os tipos de defeitos.

(ii) Defeitos Schottky criam estados eletrônicos intermediários que permitem emissão fotoluminescente no BZO reduzindo o *band gap* efetivo no material. As energias previstas para a transição VB-*midgap* também concordam com a energia correspondente a fótons de cor verde-amarelada observados experimentalmente nas emissões de PL.

(iii) Além da potência de freamento do zirconato de bário, defeitos de zircônio intersticial criam estados intermediários preenchidos perto da VB que permitem que emissões RL ocorram. Essas emissões podem acontecer seja por transição direta do estado intermediário do iZr ou através da transição para um estado intermediário previamente desocupado gerado por defeito Schottky.

(iv) Para esclarecer o motivo de emissões RL não acontecerem quando a concentração de vacâncias é maior (correspondendo a baixos tempos de síntese), os defeitos combinados de iZr+SchBa foram analisados. A estrutura eletrônica resultante mostrou que quando vacâncias e defeitos intersticiais acontecem em proximidade o *band gap* efetivo é fortemente reduzido não permitindo emissão de fótons visíveis requeridos para caracterizar emissão luminescente. Portanto, emissões PL podem ocorrer devido a prevalência de vacâncias mas a RL é impedida pela interação entre defeitos de interstícios e vacâncias.

O trabalho aqui apresentado concorda com coerência com descobertas experimentais anteriores quanto a fotoluminescência e radioluminescência do $BaZrO_3$ produzido pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Promove evidência para a relação de defeitos de ordem-desordem e luminescência no BZO e será certamente benéfico para a compreensão de propriedades e design de outros materiais que podem ser obtidos via hidrotermal assistido por micro-ondas.

4 INVESTIGAÇÃO POR PRIMEIROS-PRINCÍPIOS DO SISTEMA *CORE-SHELL* ZnO/ZnS

ZnO e ZnS são semicondutores de gap de energia largo do grupo de compostos binários II-VI. O gap de energia do ZnO e ZnS correspondem a faixa do espectro UV o que desencadeou interesse para aplicação em dispostivos optoeletrônicos transparentes (LA PORTA, 2014; SCHOENHALZ, 2011). O ZnO apresenta ótima estabilidade térmica (ponto de fusão 1975ºC) e química com uma energia de coesão por ligação de 7,52 eV. Também se destaca por sua abundância e baixa citotoxicidade sendo utilizado em muitas aplicações medicinais. (ÖZGÜR et al., 2005). ZnO é um dos materiais com maior diversidade morfológica em nanoestruturas conhecido o que aumenta ainda mais seu potencial tecnológico para as mais variadas aplicações tecnológicas. Entre elas, podemos citar dispositivo luminescente e fotoânodo de DSSCs (SCHOENHALZ, 2011). Enquanto o ZnS, que existe em duas formas cristalográficas principais, a forma cúbica de blenda de zinco ou a forma hexagonal de wurtzita, apresenta alta transparência por um amplo espectro de frequencias de 380 nm até 25 μm. É muito utilizado em diodos emissores de luz (LEDs), painéis luminescentes pela dopagem por diferentes elementos e também filmes anti-reflexivos para células solares (ELIDRISSI et al., 2001; FALCONY et al., 1992; O'HARE et al., 2001).

A combinação de ZnO e ZnS em heteroestruturas cria um efeito sinergético de propriedades em relação aos materiais individuais melhorando propriedades de luminescência e diminuindo a recombinação eletrônica. Para aplicação em células solares DSSCs, o uso de heteroestruturas de ZnO/ZnS surge como uma união promissora para obter eficiências comparáveis àquelas do TiO_2 como fotoânodo. O revestimento com ZnS propicia um alinhamento de banda tipo II com o ZnO induzindo uma separação de carga que aumenta o tempo de vida dos transportadores de carga (WANG et al., 2010; LO et al., 2011; ROUHI et al., 2015). A camada protetiva também diminui os defeitos superficiais que agem como sítio de recombinação e melhora a estabilidade do material como um todo. Recentemente, publicaram-se resultados animadores no trabalho de (ROUHI et al., 2015) com uma eficiência de conversão de aproximadamente 4,07% usando essa estratégia com nanocones *core-shell* de ZnO-ZnS para DSSCs. As estruturas *core-shell* são tipos de heteroestruturas em que um dos materiais compõe o *shell* recobrindo, em teoria, toda a superfície do material que compõe o *core*.

Essa combinação também afeta as propriedades de luminescência sendo atribuidas a formação de uma interface que cria defeitos de ordem-desordem

induzindo a um efeito de confinamento quântico que aumenta a emissão luminescente. (RAUBACH et al., 2012) No caso do ZnO/ZnS a intensidade de emissão pode ser mais que o triplo do ZnO puro para nanopartículas (DUTTA; BASAK; SAMANTA, 2012) e até 10 vezes mais no caso de quantum dots (RAJALAKSHMI et al., 2012). Além disso propriedades óticas não-lineares podem surgir como a fotoluminescência excitada a multíplos fótons (*multiple photon excited PL*) mostrada nos trabalhos de (YU et al., 2008) e (HE et al., 2005).

Entretanto, uma forte dependência entre o método de síntese é observada nas propriedades do material resultante. Por exemplo, no trabalho de (FLORES, 2015) que sintetizou estruturas core-shell ZnO@ZnS com ZnS tanto na fase blenda de zinco quanto hexagonal pelo uso de diferentes solventes pelo método solvotermal assistido por microondas, observou-se uma queda da intensidade luminescente em relação ao ZnO puro mas com o mesmo deslocamento para menores energias previsto na literatura (RAJALAKSHMI et al., 2012).

De forma a melhor compreender como a estrutura dessa interface ZnO/ZnS modifica as propriedades do material resultante, o objetivo desse trabalho é calcular por primeiros-princípios propriedades do sistema *core-shell* ZnO@ZnS na tentativa de elucidar propriedades ópticas e eletrônicas, assim como determinar as mudanças estruturais que surgem nessa interface para dois tipos de ZnS adsorvidos: o ZnS cúbico de blenda de zinco e ZnS hexagonal de wurtzita.

4.1 Detalhamento dos Métodos Computacionais

4.1.1 Estrutura e cálculos de convergência (*bulk*)

Foram realizados cálculos de convergência para 3 estruturas nesse trabalho: ZnO wurtzita, ZnS blenda de zinco (ZnS-b) e ZnS wurtzita (ZnS-w). Primeiramente foi realizado um cálculo de relaxação com célula variável a fim de determinar os parâmetros de rede de cada estrutura. Os parâmetros assim determinados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de rede determinados por DFT (GGA) para as estruturas estudadas.

Estrutura	Parâmetros de rede calculados	Parâmetros de rede experimentais
ZnO	$a = 3,330\mathring{A}$ $c/a = 1,597\mathring{A}$	$a = 3.249\mathring{A}$ $c/a = 1,60\mathring{A}$ *
ZnS-b	$a = 5,513\mathring{A}$	$a = 5,420\mathring{A}$ **
ZnS-w	$a = 3,907\mathring{A}$ $c/a = 1,6409\mathring{A}$	$a = 3,82\mathring{A}$ $c/a = 1,638\mathring{A}$ ***

* (FIERRO, 2005), ** (DEDOVA, 2007), *** (DEDOVA, 2007).

Com os parâmetros de rede determinados prosseguiu o cálculo de convergência para determinar a energia de corte de ondas planas e da densidade assim como o grid de pontos-k. Como nesse trabalho testamos heteroestruturas, devemos tomar o maior valor dos parâmetros de convergência entre as estruturas estudadas para garantir que todas estejam bem convergidas. Foi determinada uma energia de corte de 1,36 keV e 10,9 keV para ondas planas e densidade, respectivamente, é suficiente para assegurar convergência de todas estruturas.

O grid de pontos-k usado para cálculos *bulk* foi 8 $\times$ 8 $\times$ 8 e para cálculos em superfície 8 $\times$ 1 $\times$ 8, convergindo as energias totais e obtendo curvas de DOS bem resolvidas.

4.1.2 Curvas de densidade de estados

As curvas de densidade de estados (DOS) foram geradas para cada estrutura com um *smearing* convencional gaussiano de 0,013 eV, curvas de densidade de estados projetada (PDOS) foram calculadas em orbitais importantes para as estruturas bulk e de superfície.

4.1.3 Análise de Bader

A fim de entender a natureza das distribuições de carga interatômica de maneira quantitativa, a análise de Bader baseada na teoria do átomo-em-molécula (AIM) foi conduzida (CELIK; METE, 2012). As cargas de cada espécie atômica no ZnO, ZnS e ZnO@ZnS foram calculadas usando um algoritmo de decomposição em rede. (TANG; SANVILLE; HENKELMAN, 2009)

4.2 Determinação do U de Hubbard

O uso de DFT (GGA ou LDA) falha na descrição das características da banda de semicondutores tipo II-VI além de uma grande subestimação do *band gap*. Essas técnicas não conseguem predizer a energia de ligação dos estados *semi-core* d levando a uma hibridização exacerbada com os estados de valência p do ânion. Esse acoplamento artificial dos orbitais $p-d$ empurra a banda de valência para valores maiores levando a uma redução do gap eletrônico. (KARAZHANOV et al., 2006; MA et al., 2013).As curvas de DOS para GGA puro obtidos nesse trabalho para o ZnO são mostradas na Figura 19.

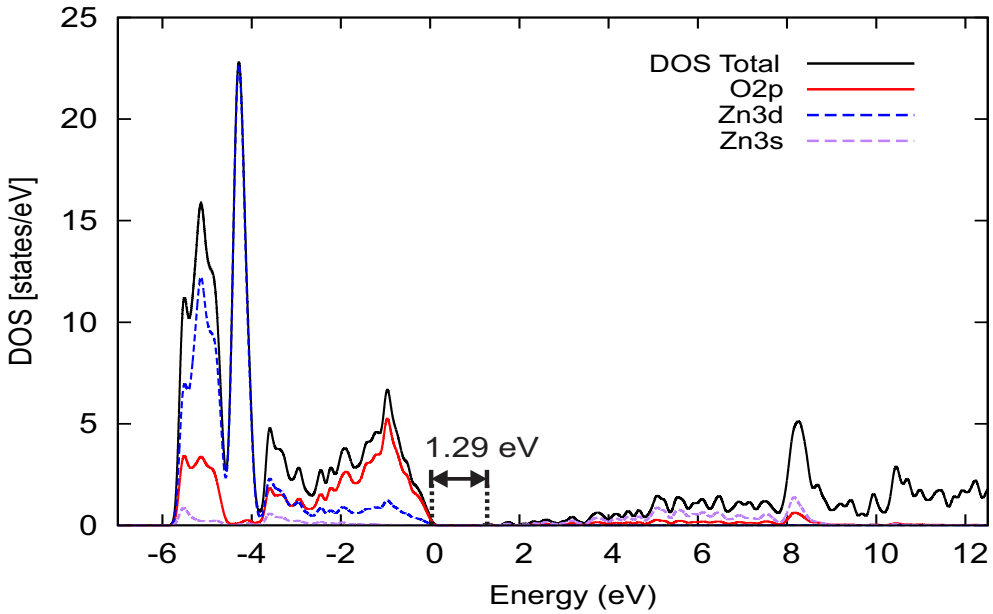

Figura 19 Gráfico PDOS do ZnO *bulk* com respectivas composições orbitais sem correção de Hubbard.

Podemos observar a hibridização dos estados p e d causando uma redução

do *band gap* para apenas 1,29 eV e um posicionamento incorreto dos orbitais d quando comparado a dados experimentais de XPS (LIU et al., 2012). Um termo de correção aplicado aos potenciais de troca e correlação dependente do orbital como GGA+U é capaz de corrigir esse problema. Entretanto estudos anteriores sugerem que a aplicação de U apenas nos orbitais d não é suficiente para corrigir a estrutura eletrônica em óxidos de metais de transição exibindo interações de Coulomb muito fortes. Recentemente, alguns estudos teóricos obtiveram sucesso em descrever propriedades eletrônicas de oxidos de metais de transição, incluindo ZnO, através da aplicação da correção de Hubbard tanto nos orbitais d quanto p. (WALSH; DA SILVA; WEI, 2008; VOLNIANSKA et al., 2009; SHEETZ et al., 2009)

Nesse sentido atenção especial é dada ao trabalho de (MA et al., 2013) que consegue descrever corretamente as propriedades eletrônicas do ZnO para diferentes fases usando correções U_d = 10 eV e U_p = 7 eV para os orbitais d e p, respectivamente. Usando a mesma metodologia o trabalho de (CALZOLARI; NARDELLI, 2013) consegue prever, com excelente precisão, propriedades dielétricas e espectro Raman do ZnO aplicando U_d = 12,0 eV and U_p = 6,5 eV.

Seguindo o viés da literatura, neste trabalho calculamos simultaneamente os valores de correção de Hubbard para os orbitais $3d$ do zinco (U_d) e para os orbitais $2p$ do oxigênio (U_p) no caso do ZnO ou $3p$ do enxofre no caso do ZnS. Apesar de ainda não haverem cálculos com correção bilateral do U na literatura para o ZnS, os trabalhos de (VOGEL; KRÜGER; POLLMANN, 1996; CALZOLARI; NARDELLI, 2013; SARKAR et al., 2014) sugerem que o mesmo tipo de localização do ZnO ocorre para todos semicondutores do grupo II-VI, sendo plausível aplicar a correção de Hubbard tanto no cátion quanto no ânion. Diversos valores de U_d e U_p foram testados para o ZnO, alguns dos valores de *band gap* obtidos são mostrados em função dos valores de U aplicados na Figura 20. Várias combinações conseguem atingir o *band gap* correto para o ZnO, mas somente uma dessas combinações consegue atender simultaneamente a posição dos estados d na VB e o *band gap* de 3,3 eV. Nesse trabalho, conseguimos uma boa correspondência desses valores usando U_d=10 eV e U_p=5,5 eV para o ZnO conforme mostra a Figura 20.

Uma vez definida a correção de Hubbard para o ZnO, realizamos a correção para o ZnS. Sendo o foco desse trabalho o estudo de heteroestruturas, aproveitamos o valor de U_d=10 eV definido para o orbital $3d$ do Zn no ZnO, nos mesmos orbitais do Zn no ZnS. Isso garante a consistência dos cálculos quando os dois materiais se apresentam em conjunto. Dessa maneira, resta apenas determinar o valor de U_p a ser aplicado nos orbitais $3p$ do enxofre no ZnS. O valor de U_p foi então selecionado como aquele capaz de gerar o *band gap* correto para o ZnS na fase de blenda de zinco, 3.5 eV, ou na fase de wurtzita, 3.9 eV. Para o ZnS blenda de zinco o valor de U_p encontrado foi 3,9 eV e para o ZnS wurtzita um valor de U_p=3,9 eV resulta em um *band gap* de 3,56 eV. O valor do U_p=5 eV na ZnS wurtzita consegue atingir os 3,9 eV do gap experimental para essa fase, entretanto, visto a pequena diferença do *band gap* com um U_p=3,9 eV (apenas 0,34 eV menor que o experimental) para o valor real, preferiu-se utilizar o U_p = 3,9 eV também para wurtzita a fim de manter a consistência no trabalho. As curvas de DOS para cada uma dessas estruturas é mostrada na Figura 21.

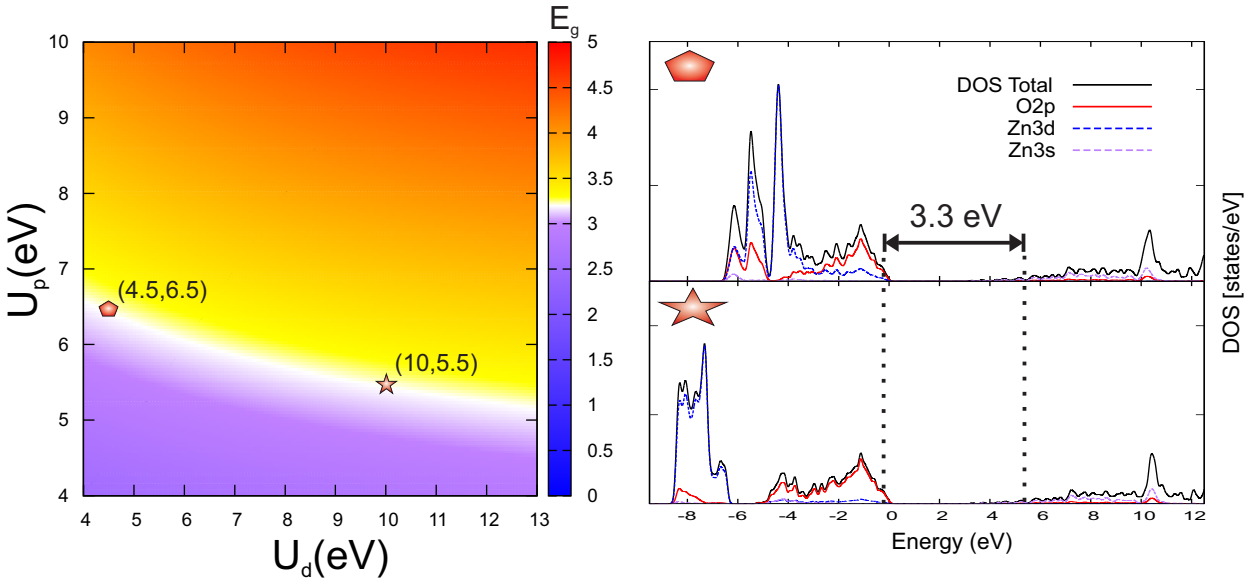

Figura 20 Valor aplicados de U_p e U_d no ZnO com correspondente valor de *band gap* indicado pela barra de cores. Os valores correspondendo ao gap experimental de 3,3 eV estão apresentados em cor branca. As curvas de DOS para os valores de U destacados no gráfico são mostradas ao lado.

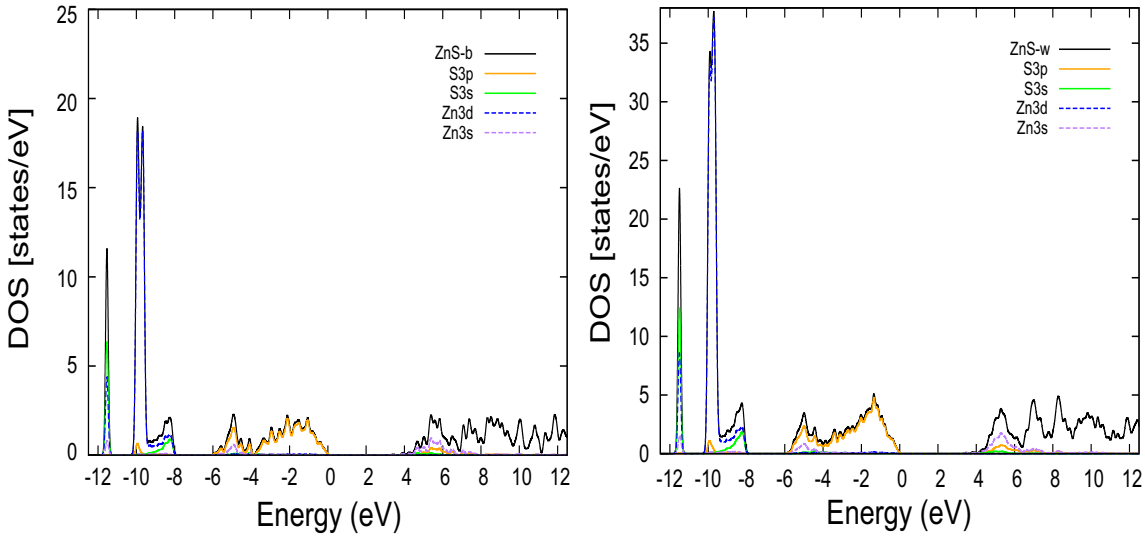

Figura 21 As curvas de PDOS do ZnS nas fases blenda de zinco (a esquerda) e wurtzita (a direita) são mostradas na figura.

4.3 Montagem e Convergência das Superfícies

Trabalhos experimentais mostram que a direção preferencial de crescimento da wurtzita de ZnO é paralela ao eixo c de sua estrutura, isto é, a direção [0001]. Dessa forma, as superfícies que constituem a maioria da área exposta desse material são geralmente aquelas que formam as faces laterais do cristal hexagonal. Conforme pode ser constatado por diversos trabalhos experimentais (NORTON et al., 2004; WANG et al., 2007) e também por cálculos teóricos (MARANA et al., 2008; DAMICO; CANTELE; NINNO, 2012), as superfícies mais frequentemente expostas são $(1\bar{1}00)$ e $(11\bar{2}0)$. Cálculos de primeiros-princípios mostram que a superfície $(1\bar{1}00)$ é a mais estável por uma diferença de energia

de superfície de apenas 0,2 J/m^2 em relação a $(11\bar{2}0)$ (MARANA et al., 2008). Logo, a superfície $(1\bar{1}00)$ por ser mais frequentemente obtida, foi utilizada nesse trabalho para estudar heteroestruturas ZnO/ZnS.

Ao tratar de superfícies em cálculos de primeiros-princípios, uma etapa adicional de convergência é necessária a fim de comprovar que o modelo de *slab* utilizado é coerente com uma superfície verdadeira. Conforme descrito na seção 2.8, calculamos o tamanho do vácuo na supercélula e o número de camadas atômicas no *slab* para garantir propriedades *bulk*. Um vácuo de 7 Å se mostrou suficiente para não haver mais alteração da energia total do sistema por interação entre imagens periódicas. E um total de 12 camadas de ZnO foram suficientes para garantir convergencia da energia total por átomo da superfície $(1\bar{1}00)$ utilizando um *slab* simétrico (sem camadas fixas). A superfície de ZnO relaxada utilizada nos cálculos é mostrada na Figura 22. Após uma relaxação com célula variável, os parâmetros de rede resultantes foram a= 6,40 Å, b=39,54 Å e c = 5,42 Å, com todos os componentes de todas as forças menores que 10^{-4} Ry/au. Na superfície de 12 camadas foram calculados as curvas de DOS, PDOS e análise de densidade de carga.

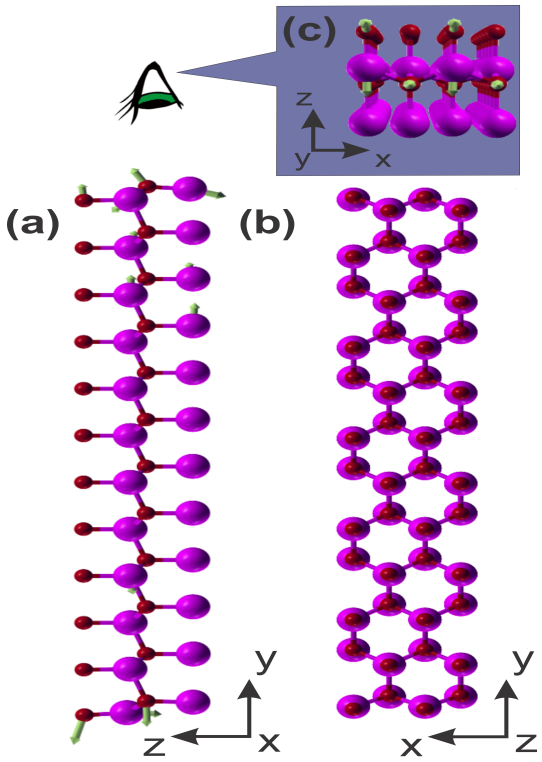

Figura 22 Superfície relaxada do ZnO utilizada nos cálculos, as forças residuais são grandemente aumentadas para mostrar a direção de deslocamento dos átomos das primeiras camadas. As partes (a), (b) e (c) da figura mostram diferentes ângulos de visualização da superfície conforme definido pelos eixos coordenados adjacentes.

4.4 Formação do *core-shell* ZnO@ZnS

Na superfície de ZnO $(1\bar{1}00)$ com 12 camadas, foi adsorvida uma camada de ZnS blenda de zinco ou ZnS wurtzita a fim de verificar as mudanças estruturais causadas no ZnS e determinar as alterações na estrutura eletrônica do sistema. A figura contendo a estrutura antes e após a relaxação é mostrada na Figura 23.

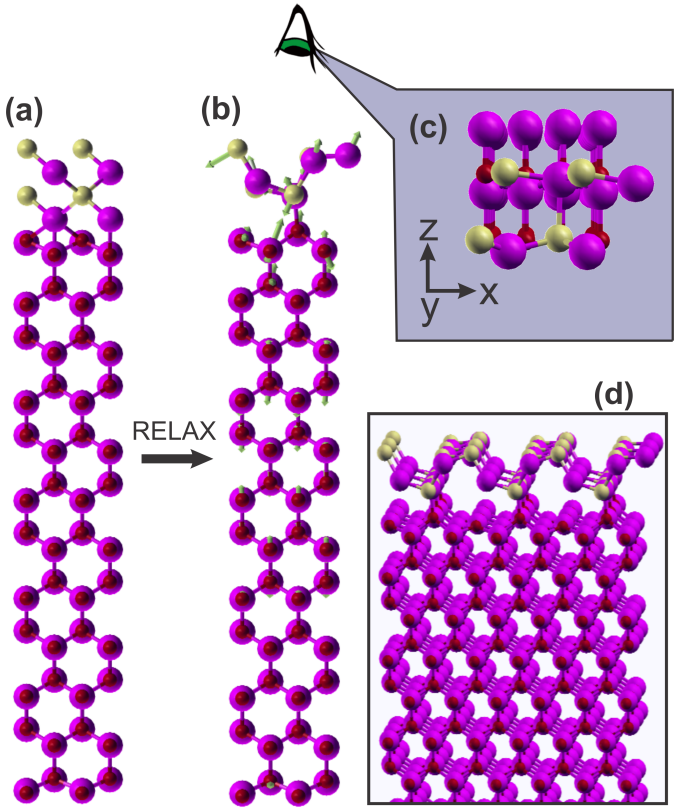

Figura 23 Superfície de ZnO com monocamada de ZnS cúbica. (a) Superfície antes da relaxação, (b) após a relaxação com as forças residuais grandemente aumentadas, (c) visão superior da superfície e (d) a superfície é repetida na direção x e z para melhor visualização da estrutura resultante.

As mudanças na estrutura eletrônica foram discriminadas através de curvas de DOS parcial discriminando tanto os orbitais principais quanto o efeito das primeiras camadas na DOS total.

Os *core-shell* ZnO@ZnS foram formados tanto para o ZnS cúbico quanto para o ZnS hexagonal. Camadas de cada uma das respectivas fases foram sobrepostas no sistema contendo ZnO e a monocamada de ZnS e então prosseguiu a etapa de relaxação da estrutura. O número de camadas de ZnO foi reduzido de 12 para 6 mantendo as 3 camadas inferiores fixas durante a relaxação (*slab* assimétrico) de maneira a reduzir o custo computacional do cálculo mantendo a mesma energia por átomo do modelo simétrico de 12 camadas.

Baseado em estudos experimentais (MOORE; WANG, 2006; FANG et al., 2011) e teóricos (HAMAD; CRISTOL; CATLOW, 2002) das superfícies de ZnS, optou-se pela formação do ZnS cúbico seguindo a sua direção de crescimento preferencial [001] por ser a mais comum experimentalmente. Já no caso do ZnS hexagonal (fase wurtzita), optou-se pela direção $[1\bar{1}00]$ de crescimento pois

além da baixa energia dessa superfície, ela é favorecida pela epitaxia causada pela superfície de ZnO $(1\bar{1}00)$ sobre a qual é adsorvida. As superfícies assim obtidas são mostradas nas Figuras 24 e 25. Após a relaxação até uma força total na estrutura < $0.02Ry/au$ (< $2,5.10^{-4}Ry/au$ por átomo) as duas camadas superiores da superfície de ZnS em ambas estruturas foram deletadas a fim de manter somente os átomos que corresponderiam a uma estrutura *bulk* mantendo coerência com o esperado de um sistema *core-shell*. A supercélula das superficies resultantes são repetidas nas direções x e z nas Figuras 24(d) e 27 por motivo de melhor visualização.

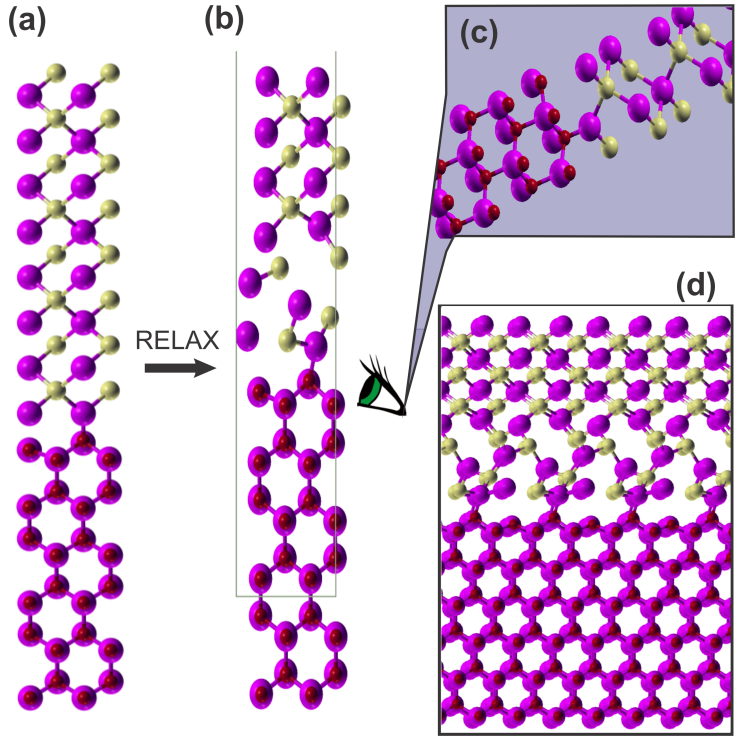

Figura 24 Sistema *core-shell* ZnO@ZnS, ZnS adsorvida está na fase blenda de zinco e cresce na direção [001]. (a) Superfície antes da relaxação, (b) após a relaxação, (c) visão lateral da superfície destacando a interface e (d) a superfície é repetida na direção x e z por motivo de melhor visualização da estrutura resultante.

4.5 Resultados preliminares

4.5.1 ZnO e ZnS *bulk*

A correção de Hubbard aplicada foi bem sucedida, garantindo igualdade com o gap experimental e posição correta dos orbitais d para o ZnO conforme podemos observar nas curvas de DOS mostradas na seção 4.2. Também a aplicação da correção de Hubbard leva a uma diminuição dos parâmetros de rede em comparação com o GGA comum tanto para o ZnO quanto para o ZnS, conforme mostrado na Tabela 3. Ocorre portanto uma redução do erro em relação ao parâmetro de rede experimental confirmando o sucesso da técnica de DFT+U conforme aplicada para esse sistema.

A energia de ligação correspondendo aos orbitais Zn $3d$ no ZnS, medida

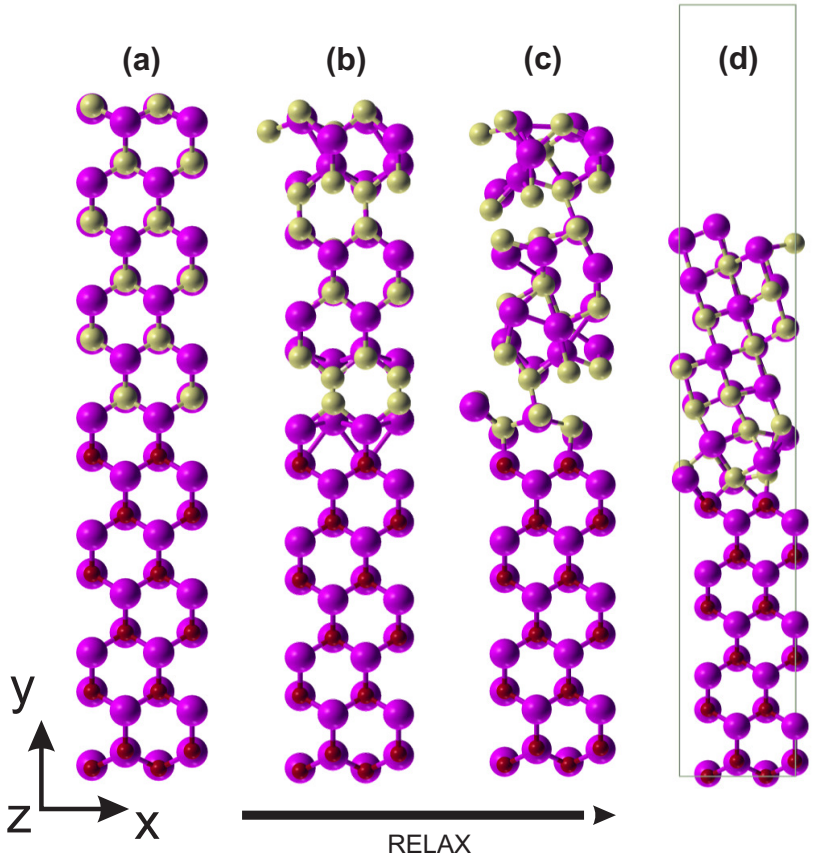

Figura 25 Sistema *core-shell* ZnO@ZnS, ZnS adsorvida está na fase wurtzita e cresce na direção $[1\bar{1}00]$. (a) Superfície antes da relaxação, (b) após 45 passos de relaxação, (c) após 65 passos de relaxação e (d) superfície pronta para os cálculos de auto-consistência após 110 passos de relaxação e com camadas superiores excluídas.

Tabela 3: Parâmetros de rede determinados por DFT+U para as estruturas estudadas.

Estrutura	Parâmetros de rede	Parâmetros de rede experimentais
ZnO	$a = 3.283\AA$ $c/a = 1.6110$	$a = 3.249\AA$ $c/a = 1,60\AA^{*}$
ZnS-b	$a = 5.479\AA$	$a = 5,420\AA^{**}$
ZnS-w (U_p=5 eV)	$a = 3.881\AA$ $c/a = 1.6366$	$a = 3,82\AA$ $c/a = 1,638\AA^{***}$
ZnS-w (U_p=3.9 eV)	$a = 3.883\AA$ $c/a = 1.6378$	$a = 3,82\AA$ $c/a = 1,638\AA^{***}$

* (FIERRO, 2005), ** (DEDOVA, 2007), *** (DEDOVA, 2007).

por XPS (FADLEY; SHIRLEY, 1970), também é simulada com sucesso através da correção de +U aplicada. Os gráficos PDOS para as duas fases do ZnS é mostrada na Figura 21. Comparado com o gráfico de XPS observamos a correspondência das curvas DOS e o posicionamento experimental dos estados Zn $3d$ na estrutura.

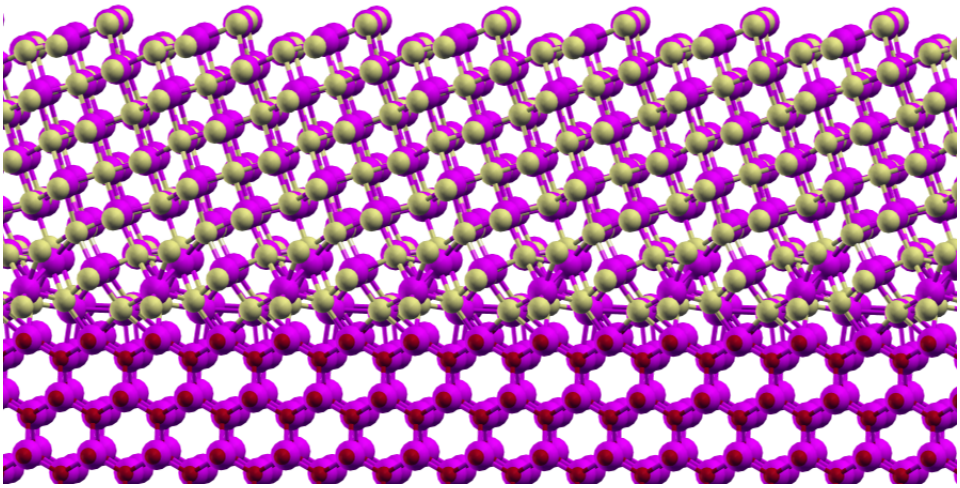

Figura 26 Sistema *core-shell* ZnO@ZnS, ZnS adsorvida inicialmente na fase wurtzita crescendo na direção [1$\bar{1}$00] sofre uma transformação para uma fase tipo NaCl. A superfície é repetida na direção x e z por motivo de melhor visualização da estrutura resultante.

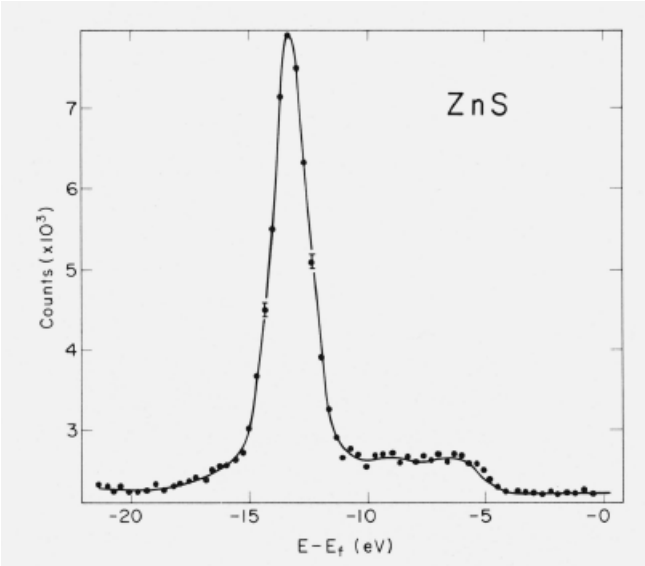

Figura 27 Espectro XPS do ZnS, o pico corresponde aos estados Zn$3d$ no composto e está localizado em aproximadamente 9 eV abaixo dos primeiros estados ocupados. FONTE: FADLEY, 1970.

4.5.2 Superfície (1$\bar{1}$00) de ZnO

As curvas de DOS e PDOS calculadas para a superfície (1$\bar{1}$00) do ZnO são mostradas na Figura 28 e 29. Na primeira as DOS parciais estão separados em orbitais, e na segunda são destacadas a contribuição para a DOS total dos átomos de O e Zn da primeira e segunda camadas compondo a superfície. A redução do *band gap* para o valor de 2,87 eV coincide com aquele encontrado por (MARANA et al., 2008) usando funcional híbrido B3LYP e base *all-electron* o que demonstra que o sucesso da aplicação do DFT+U se estende para a superfície.

Podemos observar que a redução do gap de 0.43 eV em relação a estrutura bulk ocorre por um alongamento dos estados O $2p$ e Zn $3s$ a partir da banda de valência e da banda de condução, respectivamente. Também podemos observar um alargamento dos estados Zn $3d$ semi-core que antecedem banda de valência. Analisando a contribuição por camadas da Figura 29 (o PDOS foi aumentando conforme mostra a figura para efeito de fácil visualização) observamos que os efeitos de redução de gap e alargamento dos estados Zn $3d$ se devem principalmente aos átomos compondo a primeira camada da estrutura. Esse fenômeno pode ser atribuido a redução das distâncias de ligação entre os átomos de Zn e O na primeira camada, conforme mostrado na 22, a fim de compensar a redução do número de coordenação dos átomos da superfície.

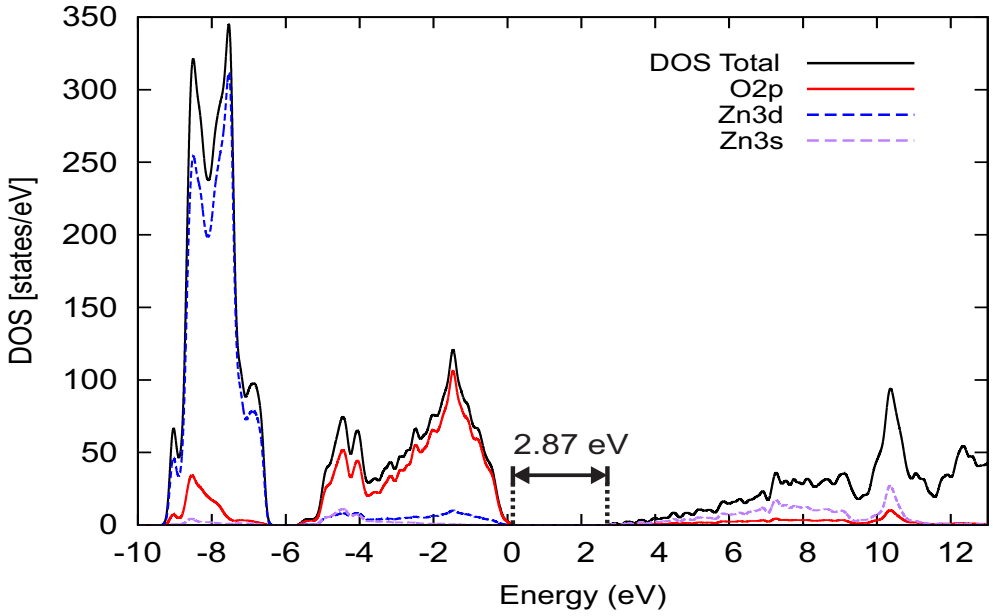

Figura 28 As curvas de PDOS da superfície de ZnO $(1\bar{1}00)$ respectivas composições orbitais.

4.5.3 Superfície $(1\bar{1}00)$ de ZnO com monocamada de ZnS

Quando uma camada de ZnS é adsorvida sobre o ZnO existe uma forte tendência de epitaxia, isto é, o ZnS apesar de estar em outra fase, procura imitar a estrutura da superfície do ZnO. Dessa forma o ZnS se transforma em uma estrutura hexagonal deformada conforme mostrada na 23. Pela diferença de parâmetro de rede entre a supercélula da superfície e o ZnS (6,4 Å para 5,4 Å do ZnS) há uma tensão trativa conforme indicado na figura.

As curvas de DOS e PDOS calculadas para a superfície $(1\bar{1}00)$ do ZnO com monocamada de ZnS são mostradas na Figura 30 e 31, na primeira os DOS parciais estão separados em orbitais, e na segunda são destacadas a contribuição para o DOS total dos átomos de S e Zn da camada de ZnS, e depois para os átomos de O e Zn das primeira e segunda camadas compondo a superfície do ZnO. Podemos observar que os estados S3p causam uma redução do gap eletrônico de 0,9 eV em relação a superfície limpa de ZnO, resultando num gap de 1,97 eV. Essa diminuição do gap eletrônico está de acordo com resultados experimentais de (LAHIRI; BATZILL, 2008) que realizou adsorção de

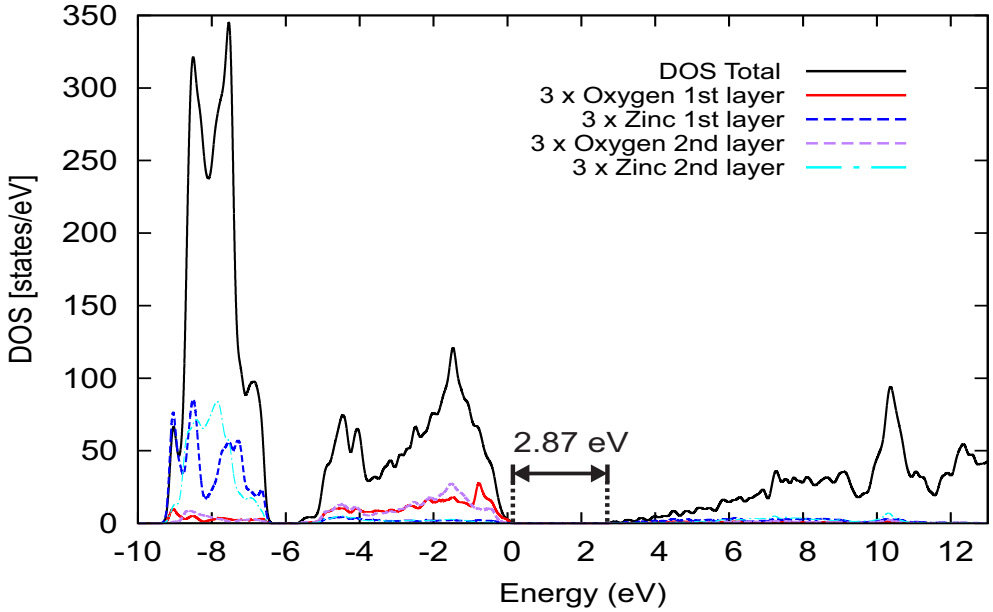

Figura 29 As curvas de PDOS da superfície de ZnO $(1\bar{1}00)$ respectivas composições orbitais com as composições separadas para cada camada.

uma monocamada de ZnS no ZnO (0001). Esse efeito também pode levar a um *red shift* (deslocamento para baixas energias) na fotoluminescência do ZnO, fenômeno frequentemente observado quando esses materiais são combinados. Analisando a curva de DOS parcial em função das camadas da Figura 31, fica claro que a diminuição do gap total de 3,3 eV do bulk para apenas 1,97 eV no ZnO-ZnS se deve a um efeito sinergético entre os átomos de O da primeira camada do ZnO e dos átomos S do ZnS adsorvido.

4.5.4 Core-shell ZnO@ZnS: ZnS na fase blenda de zinco

Ao formar um *core-shell* ZnO@ZnS com ZnS na fase blenda de zinco (ZnO@ZnS-zb), observamos novamente uma tendência a epitaxia do ZnS ao tentar imitar a wurtzita de ZnO. Entretanto, esse efeito é destacado apenas nas primeiras duas camadas e a estrutura fica praticamente inalterada nas posições cúbicas nas camadas superiores. Logo, a estrutura pós-relaxação consiste em uma interface similar aquela observada no ZnO com monocamada de ZnS, seguida de uma estrutura cúbica praticamente inalterada das posições iniciais de blenda de zinco.

Foram calculadas as curvas PDOS discriminando os orbitais e os átomos Zn e S por camada de ZnS dessa estrutura nas Figuras 32 e 33, respectivamente. Observamos na proximidade da energia de Fermi, uma zona de transição entre os estados inerentes ao ZnO aos estados do ZnS. Olhando a contribuição por camada do ZnS na Figura 33 vemos que essa transição corresponde a primeira camada de ZnS (a camada de interface). Essa interface, portanto, facilita a introdução de portadores de carga oriundos do ZnO no ZnS e atua também como uma zona de depleção de forma a separar espacialmente elétrons e buracos dificultando a recombinação. Mecanismo que explica a melhor eficiência atingida por estruturas *core-shell* ZnO/ZnS em DSSCs.

Realizamos pós-processamento na estrutura obtida a fim de melhor com-

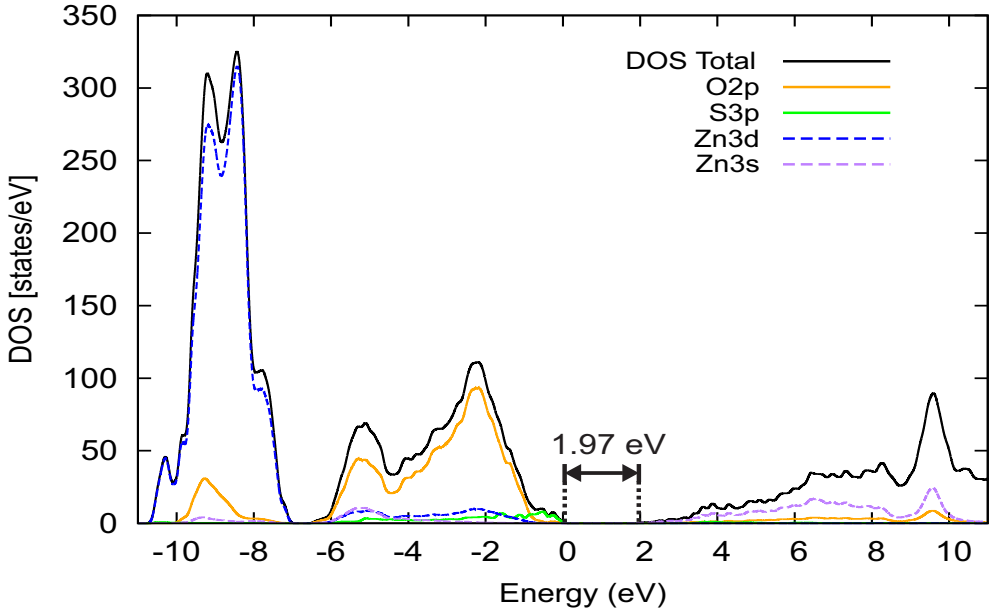

Figura 30 As curvas de PDOS do ZnO com monocamada de ZnS são mostradas na figura com as respectivas composições orbitais.

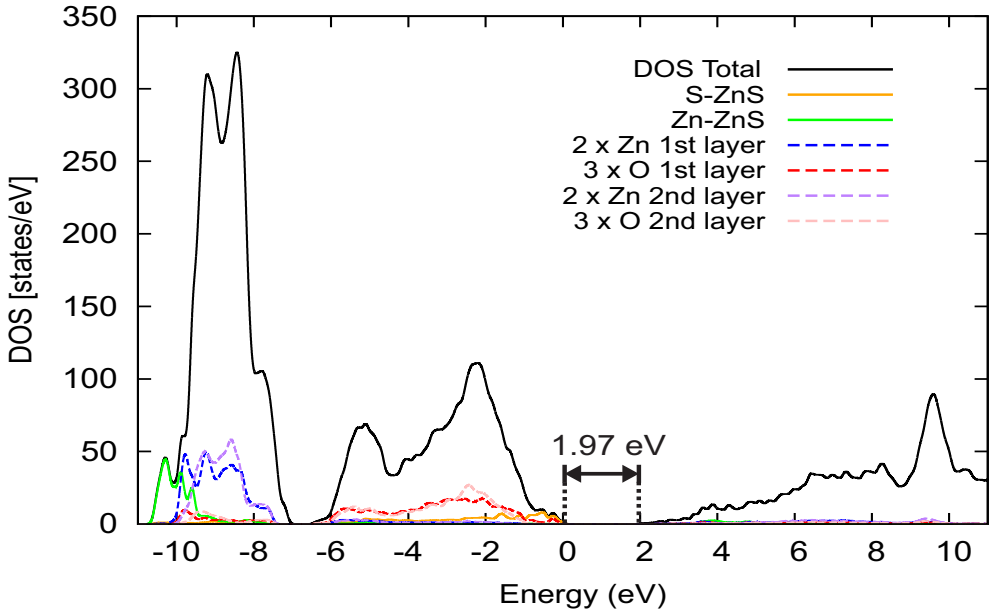

Figura 31 As curvas de PDOS do ZnO com monocamada de ZnS são mostradas na figura com as composições separadas por camada.

preender as propriedades eletrônicas resolvidas no espaço. Conforme mostrado na Figura 34, na função de localização eletrônica em 34(A) observa-se uma delocalização dos elétrons dos átomos de enxofre na primeira camada da interface. Esse fenômeno causa a formação de novos estados entre o enxofre e o zinco na zona de interface como mostra a densidade local de estados e o gradiente da densidade reduzida em 34(B,C). A menor densidade de estados presente na interface em comparação com as superfícies corrobora a idéia de uma zona de depleção separando os portadores de carga e dificultando a recombinação.

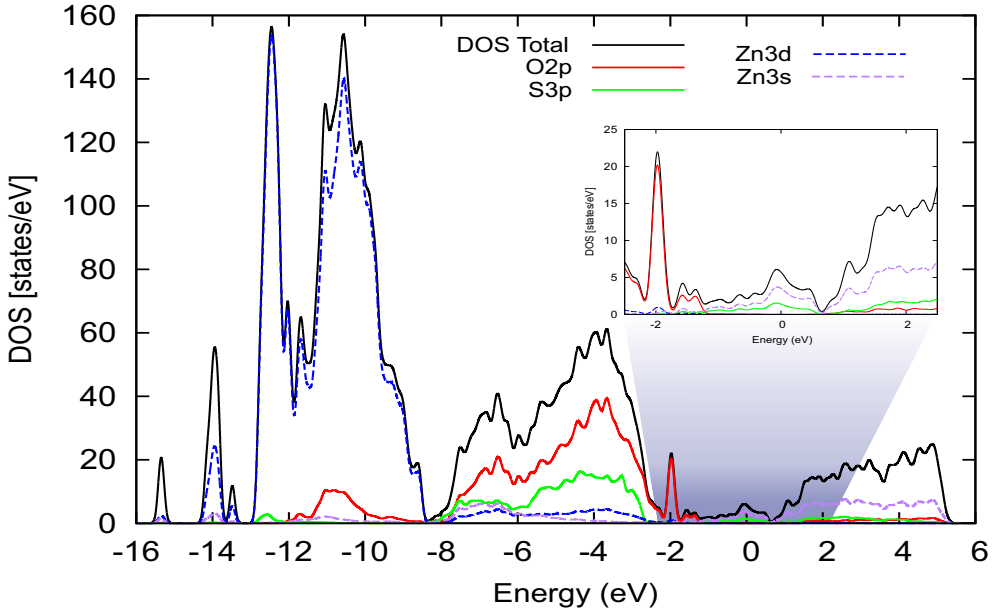

Figura 32 As curvas de PDOS do ZnO com ZnS blenda de zinco adsorvido são mostradas na figura com as respectivas composições orbitais. As energias são normalizadas em relação a energia de Fermi da estrutura.

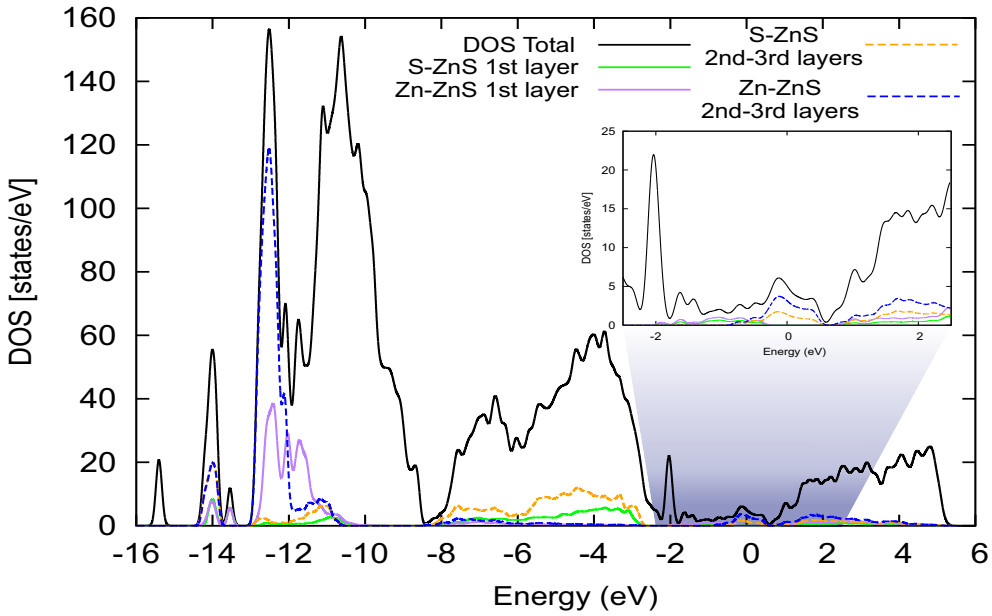

Figura 33 As curvas de PDOS do ZnO com ZnS blenda de zinco adsorvido são mostradas na figura com as respectivas composições separadas por camadas. As energias são normalizadas em relação a energia de Fermi da estrutura.

Ao medir as cargas por átomo através da análise de Bader, observou-se que o Zn no ZnS-bz tem uma perda de carga de 0,9876e, enquanto o Zn na interface tem uma perda de carga de 0,7761e. Quando analisamos a diferença de ganhos de carga correspondente ao S observa-se uma diferença bem menor, apenas um acréscimo de carga de 0.006e no S da interface em relação ao S da superfície. Isso implica num acúmulo de carga no Zn, que por sua vez condiz com a maior contribuição dos estados Zn $2s$ no PDOS mostrado na Figura 32 na proximidade da energia de Fermi.

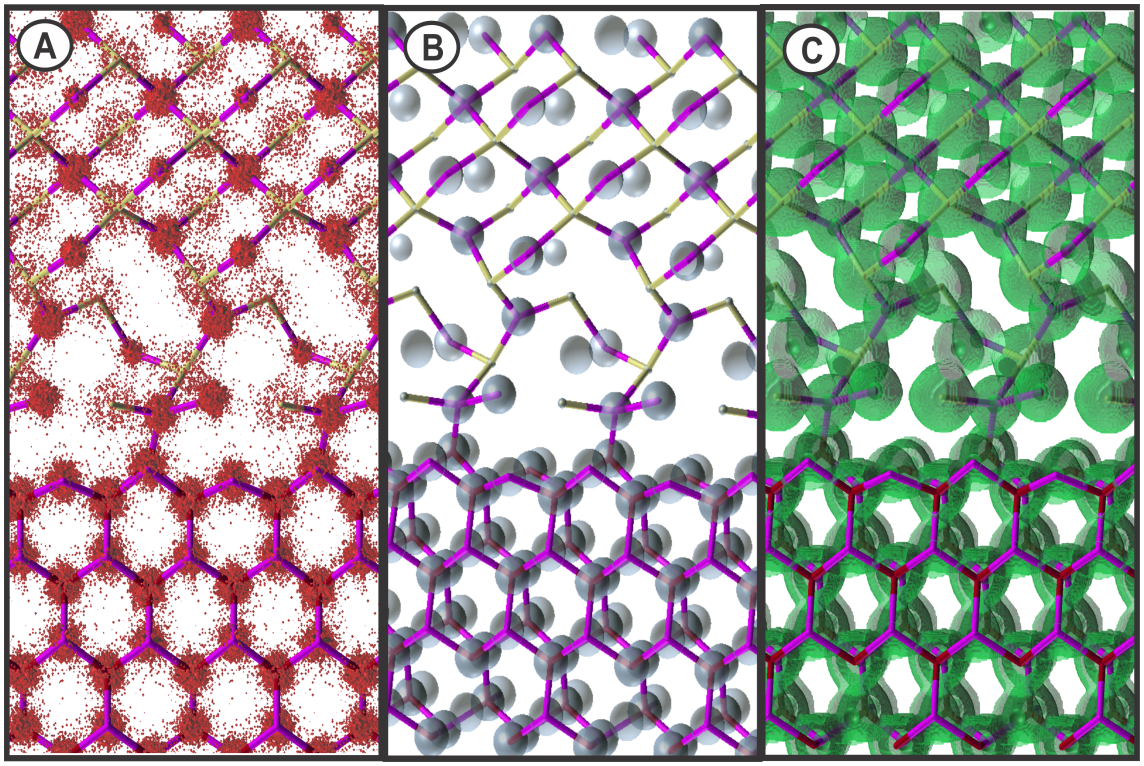

Figura 34 Imagens de pós-processamento da estrutura ZnO@ZnS-zb mostrando, respectivamente: (a) função de localização eletrônica, (b) densidade local de estados integrada até topo da VB e (c) gradiente da densidade reduzida.

Esse fatores estruturais levam a mudança das propriedades eletrônicas alterando a propriedade de fotoluminescência do sistema, a criação de uma interface permite que haja transferência da CB para VB com menos energia, causando um *red shift* na banda de emissão, ao mesmo tempo que a separação de carga espacial diminui a taxa de recombinação que por sua vez diminuição a intensidade da fotoluminescência. Essa explicação encontra respaldo no trabalho experimental de (FLORES, 2015) cujos resultados de fotoluminescência são reproduzidos na Figura 35(A2) correspondendo a um sistema *core-shell* onde o ZnS adsorvido está na fase blenda de zinco como pode ser visto pela baixa intensidade do espectro de Raman da Figura 35(A1), característico de sistemas cúbicos.

4.5.5 Core-shell ZnO@ZnS: ZnS na fase wurtzita

Ao formar um *core-shell* ZnO@ZnS com ZnS na fase wurtzita (ZnO@ZnS-w), observamos um comportamento bem diferente daquele para o caso do ZnS cúbica. Apesar da maior similaridade estrutural das duas estruturas, a diferença de parâmetro de rede da superfície do ZnO($1\bar{1}00$) a=6,4Å para um a=2$\times$3,88Å =7,76Å para o ZnS($1\bar{1}00$) induz fortes tensões compressivas na estrutura, veja Figura 25. Isso leva a uma transição de fase justamente para a fase ZnS tipo NaCl que é estável a pressões mais elevadas (CARDONA et al., 2010; AZPIROZ et al., 2012; DING; WANG; WANG, 2004), conforme mostrado na Figura 27 com um desalinhamento de aproximadamente 15°. Não espera-se que

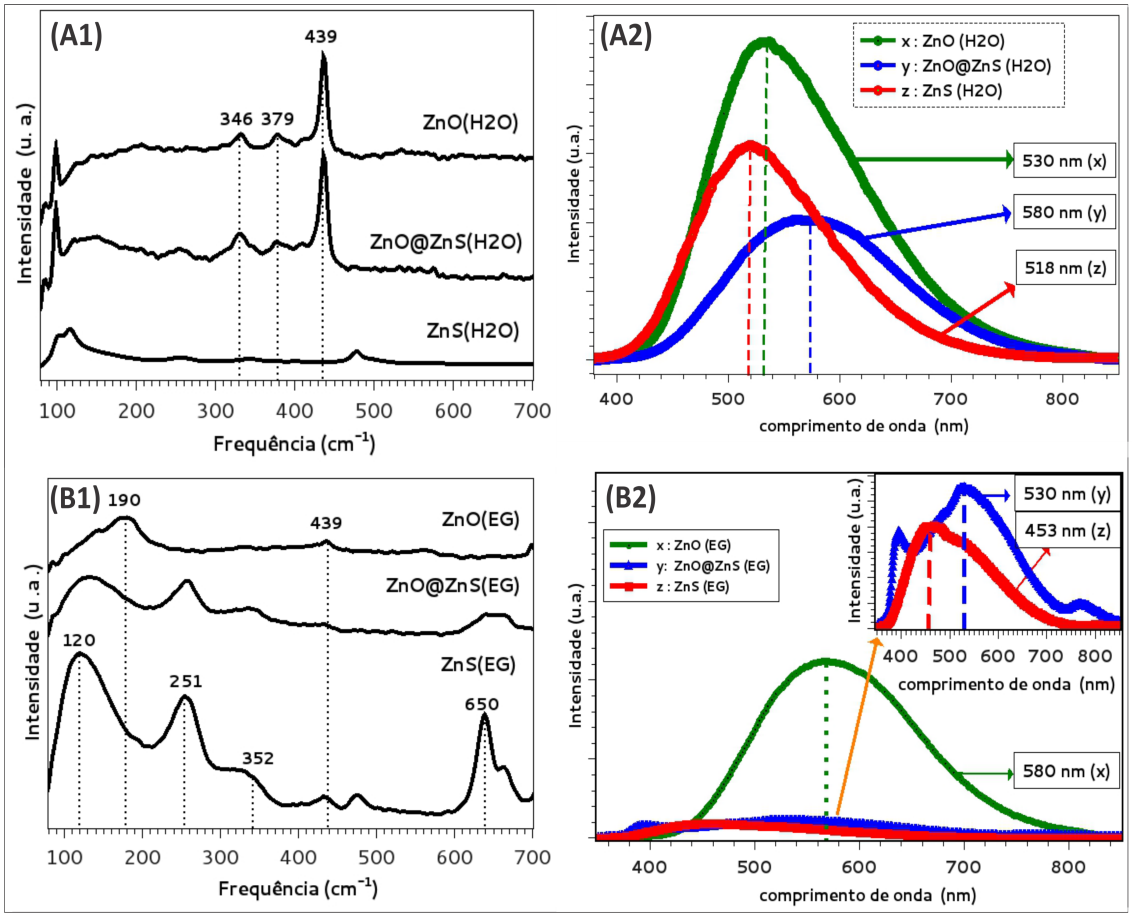

Figura 35 Medidas experimentais de Raman (A1, B1) e fotoluminescência (A2, B2), sendo as amostras A correspondentes a um *core-shell* ZnO@ZnS obtidas em H_2O e as amostras B correspondentes a um *core-shell* ZnO@ZnS obtidas em etilenoglicol. Reproduzido de: FLORES, 2015.

experimentalmente uma estrutura desse tipo seja observada por longo alcance por não ser estável em condições normais de temperatura e pressão, mas apenas por poucos angstroms como uma interface desordenada e logo retorne a fase mais estável do ZnS hexagonal. Entretanto se comprovada a presença de uma fase com alta simetria como o NaCl para esse tipo de heteroestrutura, essa seria uma explicação plausível para a queda na intensidade de fotoluminescência observada em alguns trabalhos experimentais como de (FLORES, 2015)

As curvas de DOS e PDOS para o *core-shell* ZnO@ZnS na fase wurtzita são mostradas na Figura 36 e 37. Diferente do caso em que o ZnS adsorvido é cúbico, observa-se na Figura 36 que os estados de S $3p$ têm uma contribuição mais expressiva na banda de valência do sistema sem estarem condicionados pelos estados O $2p$ do ZnO. Isso se deve principalmente ao fato de não surgir uma interface entre as duas fases como ocorre no sistema ZnO@ZnS-zb mas uma transição brusca do ZnS da fase hexagonal para cúbica de NaCl.

Quando analisamos o PDOS discriminando cada uma das fases na Figura 37 percebemos claramente uma separação entre os estados pertencentes ao ZnS e ZnO, aqueles átomos que atuam como interface no ZnS apresentam padrão muito similar a do ZnS em posições *bulk*. Inclusive, átomos de ZnS da interface não contribuem para o alargamento das bandas dos estados Zn $3d$ e de valência

como fica evidente pela presença de um pequeno *gap* no sistema ZnO@ZnS-w que não acontece para o ZnO@ZnS-zb.

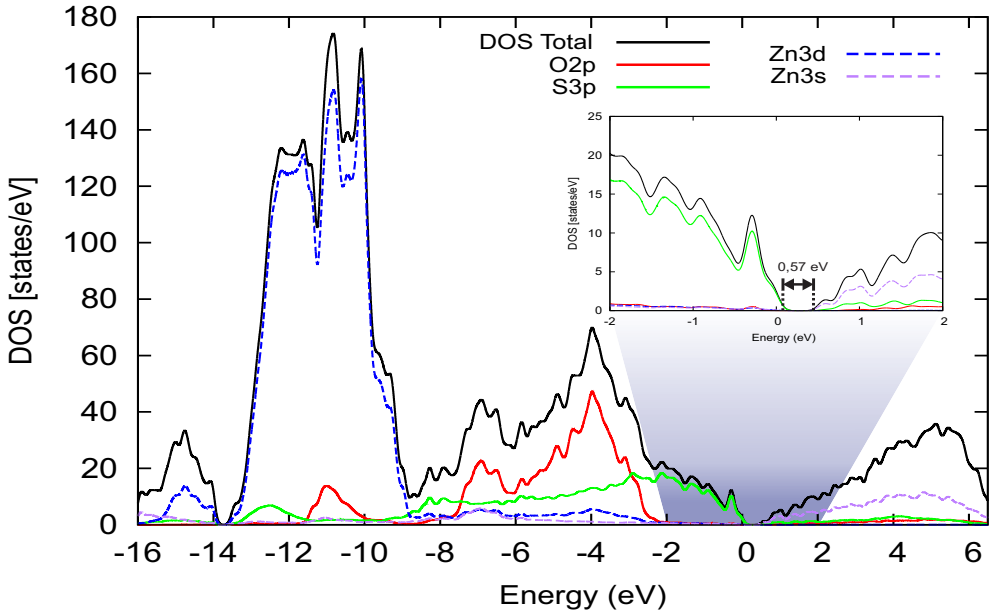

Figura 36 As curvas de PDOS do ZnO com ZnS wurtzita (fase NaCl após relaxação) adsorvida são mostradas na figura com as respectivas composições orbitais. As energias são normalizadas em relação a energia de Fermi da estrutura.

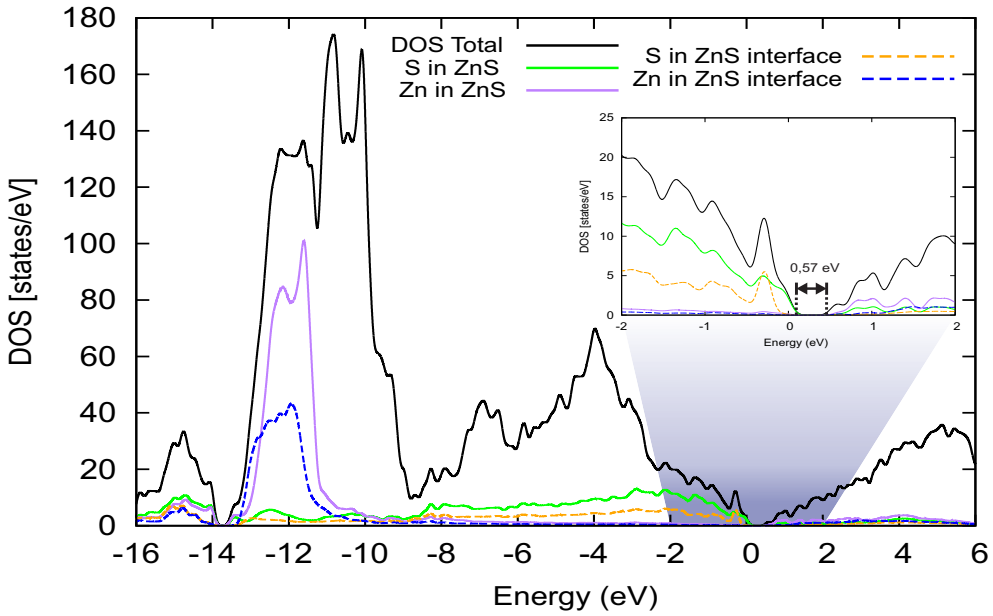

Figura 37 As curvas de PDOS do ZnO com ZnS wurtzita (fase NaCl após relaxação) adsorvida são mostradas na figura com as respectivas composições separadas por camadas. As energias são normalizadas em relação a energia de Fermi da estrutura.

Portanto, não existe uma interface para separação dos portadores de carga nesse sistema o que significa que a recombinação é facilitada. Essa observação é reforçada quando analisamos a estrutura eletrônica resolvida no espaço

conforme mostrada na Figura 38(A), observa-se que a transição brusca da estrutura hexagonal para a cúbica conduz a uma mudança na estrutura eletrônica igualmente descontínua. Essa transição também não ocorre em conjunto com formação de estados diferenciados como acontece no sistema ZnO@ZnS-zb, a partir da interface uma distribuição de estados característica do ZnS em fase NaCl já é evidente como pode ser visto nas Figuras 38(B,C). Ao realizar a análise de Bader também não apresentam-se anômalias a distribuição de carga, ficando bem definida uma perda de carga dos átomos de Zn de 1,3182e, 0,964e e 1,2442e no ZnO, ZnS e nos átomos de Zn na interface, respectivamente.

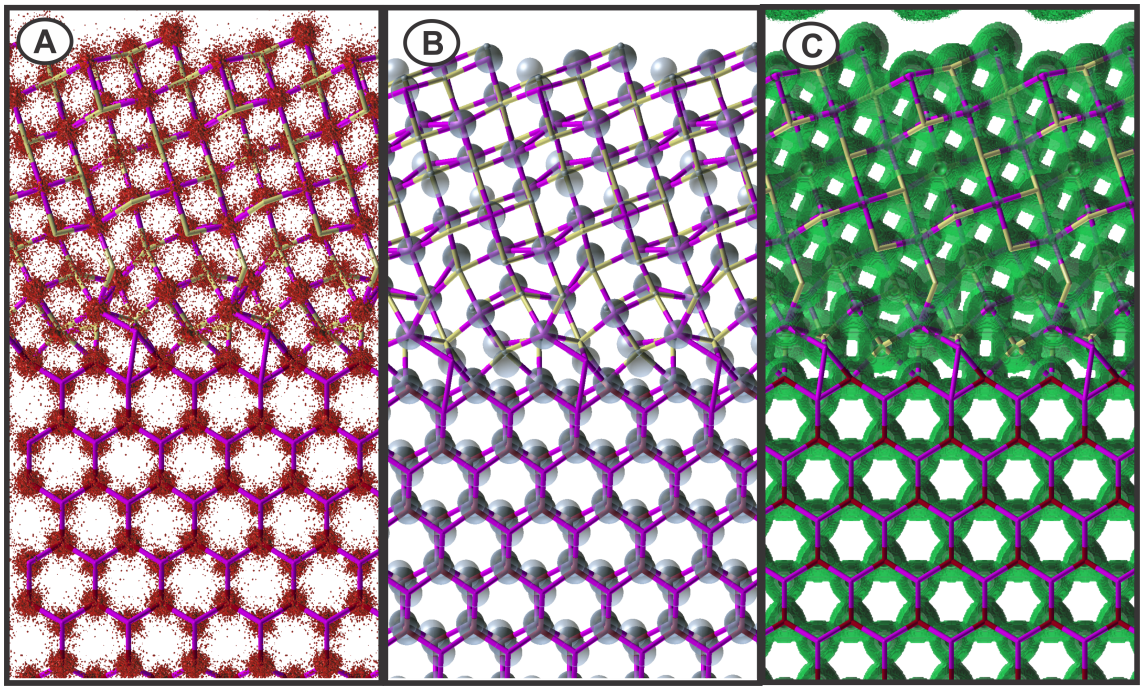

Figura 38 Imagens de pós-processamento da estrutura ZnO@ZnS-w mostrando, respectivamente: (a) função de localização eletrônica, (b) densidade local de estados integrada até topo da VB e (c) gradiente da densidade reduzida.

Ao mesmo tempo que a ausência de estados que realizam a transição eletrônica dos estados do mínimo da CB do ZnO para a VB do ZnS (e vice-versa), implica que um elétron excitado na banda do Zn2s pode decair para o estado S3p da valência emitindo uma energia muito menor (0,5 eV como mostrado pela DOS) em relação a do sistema isolado. Logo, espera-se que esse sistema seja ineficaz para aplicações que necessitem baixa recombinação (como DSSCs) e também baixa eficiência de conversão fotoluminescente por apresentar uma redução drástica do gap que não é compensada por uma interface de separação de portadores.

Existe um acordo parcial com o trabalho experimental de (FLORES, 2015) conforme reproduzido na Figura 35. Nesse trabalho ZnS wurtzita é sintetizado em preferência ao ZnS blenda de zinco pela utilização de etilenoglicol como solvente, os modos vibracionais característicos da fase hexagonal são mostradas na Figura 35(B1). Em relação aos resultados de fotoluminescência, os cálculos teóricos aqui realizados corroboram os resultados experimentais mostrados na Figura 35(B2). O ZnS assim obtido fica adsorvido sobre o ZnO wurtzita, porém,

não é possível saber se uma interface ou uma fase cúbica do tipo NaCl também foi formada para o ZnS como previsto teoricamente, visto que essa fase não apresentaria modos Raman ativos. Uma saída para responder essa questão é realizar uma caracterização em um *core-shell* ZnO@ZnS-w por absorção extendida de raios-X de estrutura fina (EXAFS) que permite a determinação do estado químico local da estrutura mesmo em concentrações muito baixas. Essa caracterização poderá ser realizada em âmbito nacional mediante a submissão de um projeto ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS).

4.6 Conclusões preliminares

O trabalho realizado permitiu determinar o valor da correção de Hubbard para o ZnO e para o ZnS capaz de atender simultaneamente ao tamanho do gap eletrônico e a posição dos orbitais d na banda de valência. Os valores da correção foram U_d=10 eV para o zinco em ambos compostos e U_p=5.5 eV para o oxigênio e U_p=3.9 eV para o enxofre. O sucesso da correção de Hubbard se estendeu para a superfície $(1\bar{1}00)$ estudada, obtendo o mesmo valor de gap que aquele calculado por (MARANA et al., 2008) através de funcional híbrido B3LYP e bases *all-electron*. Também foi possível explicar com base nas curvas de PDOS o fenômeno de redução de gap que é observado quando uma simples monocamada de ZnS é adsorvida sobre o ZnO conforme o trabalho experimental de (LAHIRI; BATZILL, 2008) atribuindo a redução do gap a um efeito sinergético entre estados O $2p$ e S $3p$ dos átomos na interface dos dois compostos.

Com o estudo das estruturas *core-shell*, foram determinadas as modificações estruturais que ocorrem pela formação de uma interface ZnO/ZnS em função da fase de ZnS adsorvida na superfície ZnO $(1\bar{1}00)$, mais frequentemente exposta. No caso da *core-shell* ZnO@ZnS blenda de zinco, pode-se induzir pelas curvas de DOS que a interface formada pelo ZnS é a provável responsável pelo efeito de separação de cargas observado nesse compósito e levaria à uma melhora de performance para uma aplicação em DSSCs onde a taxa de recombinação deve ser minimizada, porém induziria a um *red shift* pela própria estrutura eletrônica da interface e uma diminuição da atividade luminescente por diminuir a recombinação. No caso da *core-shell* ZnO@ZnS wurtzita, é prevista a transformação do ZnS para uma fase cúbica de NaCl. Essa transformação é brusca e sem uma transição nítida, o que leva a ausência de estados que permitiriam a formação de uma zona de depleção para separar os portadores de carga. Dessa forma, o gap eletrônico fica drasticamente reduzido pelo alinhamento da banda dos dois compostos e sem uma zona de interface para separar os estados de valência O $2p$ do ZnO e S $3p$ do ZnS a transferência de eletróns ocorreria espontaneamente entre esses estados prejudicando muito as emissões luminescentes. Finalmente, foi possível encontrar boa correlação com o trabalho experimental de (FLORES, 2015) em que sistemas *core-shell* ZnO@ZnS contendo ZnS blenda de zinco e ZnS wurtzita foram adsorvidos. Uma investigação mais detalhada da transição prevista no modelo teórico do ZnS wurtzita para uma fase tipo NaCl ainda deve ser realizada a fim de determinar se um sistema desse tipo pode surgir experimentalmente.

5 CONCLUSÃO

Os dois projetos apresentados nesse trabalho comprovam o poder de predição dos cálculos de primeiros-princípios para a compreensão e estimativa de propriedades dos materiais. Através de cálculos de primeiros-princípios foi possível caracterizar as estruturas estudadas a nível atômico, determinar estabilidade e inferir sobre propriedades ópticas e eletrônicas. Sendo que essas são apenas algumas das diversas aplicações que os cálculos de primeiros-princípios encontram em ciência e engenharia de materiais. Motivo pelo qual a técnica de DFT tem se tornado um tema cada vez mais popular na literatura com o desenvolvimento contínuo dos computadores e dos métodos de resolução numérica. É tendência que nos próximos anos haja um estreitamento ainda maior entre cálculos de primeiros-princípios e engenharia de materiais já que esta é a única ferramenta que efetivamente consegue explicar os fenômenos relacionados à nanotecnologia. Finalmente, o uso de DFT não deve ser encarado apenas como um método isolado de predição mas sim como uma ferramenta complementar para quem deseja maior compreensão de seus resultados experimentais.

REFERÊNCIAS

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. Solid State. **Physics (New York: Holt, Rinehart and Winston) Appendix C**, [S.l.], 1976.

AZPIROZ, J. M.; INFANTE, I.; LOPEZ, X.; UGALDE, J. M.; DE ANGELIS, F. A First-Principles Study of II–VI (II= Zn; VI= O, S, Se, Te) Semiconductor Nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, [S.l.], v.22, n.40, p.21453–21465, 2012.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v.98, n.2, p.1372–1377, 1993.

BLASE, X.; ATTACCALITE, C.; OLEVANO, V. First-principles GW calculations for fullerenes, porphyrins, phtalocyanine, and other molecules of interest for organic photovoltaic applications. **Physical Review B**, [S.l.], v.83, n.11, p.115103, 2011.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B.; GRABMAIER, B. **Luminescent Materials**. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin, 1994. v.44.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, [S.l.], v.389, n.20, p.457–484, 1927.

CALZOLARI, A.; NARDELLI, M. B. Dielectric properties and Raman spectra of ZnO from a first principles finite-differences/finite-fields approach. **Scientific Reports**, [S.l.], v.3, 2013.

CALZOLARI, A.; RUINI, A.; CATELLANI, A. Anchor Group Versus Conjugation: toward the gap-state engineering of functionalized zno($10\bar{1}0$) surface for optoelectronic applications. **Journal of American Chemical Society**, [S.l.], v.133, n.15, p.5893–5899, Apr. 2011.

CARDONA, M.; KREMER, R.; LAUCK, R.; SIEGLE, G.; MUÑOZ, A.; ROMERO, A.; SCHINDLER, A. Electronic, vibrational, and thermodynamic properties of ZnS with zinc-blende and rocksalt structure. **Physical Review B**, [S.l.], v.81, n.7, p.075207, 2010.

CAVALCANTE, L.; SCZANCOSKI, J.; ESPINOSA, J.; MASTELARO, V.; MICHALOWICZ, A.; PIZANI, P.; De Vicente, F.; LI, M.; VARELA, J.; LONGO, E. Intense Blue and Green Photoluminescence Emissions at Room Temperature in Barium Zirconate Powders. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v.471, n.1-2, p.253–258, Mar. 2009.

CELIK, V.; METE, E. Range-Separated Hybrid Exchange-Correlation Functional Analyses of Anatase TiO_2 Doped with W, N, S, W/N, or W/S. **Physical Review B**, [S.l.], v.86, n.20, p.205112, Nov. 2012.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, [S.l.], v.45, n.7, p.566, 1980.

CHANDER, H. Development of nanophosphorsâa review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [S.l.], v.49, n.5, p.113–155, 2005.

CHOI, J. **Enhanced Light Output from Luminescent Oxide Nanoparticles**: synthesis, characterization and scintillation application. 2011. Tese — University of Florida.

COCOCCIONI, M. Accurate and Efficient Calculations on Strongly Correlated Minerals with the LDA+U Method: review and perspectives. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, [S.l.], v.71, n.1, p.147–167, Jan. 2010.

DAMICO, N. R.; CANTELE, G.; NINNO, D. First-principles calculations of clean and defected ZnO surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.116, n.40, p.21391–21400, 2012.

DEDOVA, T. **Chemical spray pyrolysis deposition of zinc sulfide thin films and zinc oxide nanostructured layers**. [S.l.]: Tallinn University of Technology, 2007.

DING, Y.; WANG, X. D.; WANG, Z. L. Phase controlled synthesis of ZnS nanobelts: zinc blende vs wurtzite. **Chemical Physics Letters**, [S.l.], v.398, n.1, p.32–36, 2004.

DOZZI, M. V.; SELLI, E. Specific facets-dominated anatase TiO2: fluorine-mediated synthesis and photoactivity. **Catalysts**, [S.l.], v.3, n.2, p.455–485, 2013.

DUDAREV, S.; BOTTON, G.; SAVRASOV, S.; HUMPHREYS, C.; SUTTON, A. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an lsda+ u study. **Physical Review B**, [S.l.], v.57, n.3, p.1505, 1998.

DUTTA, S.; BASAK, S.; SAMANTA, P. K. Enhanced photoluminescence from ZnO/ZnS core-shell structure. **Journal of Chemical Engineering and Materials Science**, [S.l.], v.3, n.2, p.18–22, 2012.

EGLITIS, R. I. First-Principles Calculations of $BaZrO_3$ (001) and (011) Surfaces. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S.l.], v.19, n.35, p.356004, Sept. 2007.

EGLITIS, R. I. Ab-Initio Calculations of the Atomic and Electronic Structure of $BaZrO_3$ (111) Surfaces. **Solid State Ionics**, [S.l.], v.230, p.11, 2008.

ELIDRISSI, B.; ADDOU, M.; REGRAGUI, M.; BOUGRINE, A.; KACHOUANE, A.; BERNEDE, J. Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**, [S.l.], v.68, n.1, p.175–179, 2001.

FADLEY, C.; SHIRLEY, D. Electronic densities of states from X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Research of the National Bureau of Standards A**, [S.l.], v.74, p.543, 1970.

FALCONY, C.; GARCIA, M.; ORTIZ, A.; ALONSO, J. Luminescent properties of ZnS: mn films deposited by spray pyrolysis. **Journal of applied Physics**, [S.l.], v.72, n.4, p.1525–1527, 1992.

FANG, X.; ZHAI, T.; GAUTAM, U. K.; LI, L.; WU, L.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. ZnS nanostructures: from synthesis to applications. **Progress in Materials Science**, [S.l.], v.56, n.2, p.175–287, 2011.

FIERRO, J. L. G. **Metal oxides**: chemistry and applications. [S.l.]: CRC press, 2005.

FLORES, E. M. **Estudo das propriedades estruturais e opticas do sistema ZnO-ZnS core-shell, obtido pelo metodo solvotermico assistido por microondas**. 2015. Dissertação — Programa de Pos-GraduaÃ§Ã£o em FÃsica, UFPel.

GAUDOIN, R.; BURKE, K. Lack of Hohenberg-Kohn Theorem for Excited States. **Phys. Rev. Lett.**, [S.l.], v.93, p.173001, Oct 2004.

GHUMAN, K. K.; SINGH, C. V. a DFT + U Study of Rh, Nb Codoped Rutile TiO_2 : supplementary data. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**, [S.l.], v.25, n.8, p.9–13, Feb. 2013.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCOCCIONI, M.; DABO, I.; Dal Corso, A.; GIRONCOLI, S. de; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S.l.], v.21, n.39, p.395502, Sept. 2009.

GUILLAUME, B.; BOSCHINI, F.; GARCIA-CANO, I.; RULMONT, A.; CLOOTS, R.; AUSLOOS, M. Optimization of $BaZrO_3$ Sintering by Control of the Initial Powder Size Distribution; a Factorial Design Statistical Analysis. **Journal of European Ceramic Society**, [S.l.], v.25, p.3593–3604, 2005.

HAILE, S. M.; STANEFF, G.; RYU, K. H. Non-Stoichiometry, Grain Boundary Transport and Chemical Stability of Proton Conducting Perovskites. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v.36, n.5, p.1149–1160, 2001.

HAMAD, S.; CRISTOL, S.; CATLOW, C. R. A. Surface structures and crystal morphology of ZnS: computational study. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v.106, n.42, p.11002–11008, 2002.

HE, J.; QU, Y.; LI, H.; MI, J.; JI, W. Three-photon absorption in ZnO and ZnS crystals. **Optics Express**, [S.l.], v.13, n.23, p.9235–9247, 2005.

HO, J.; HEIFETS, E.; MERINOV, B. Ab Initio Simulation of the $BaZrO_3$ (001) Surface Structure. **Surface Science**, [S.l.], v.601, n.2, p.490–497, Jan. 2007.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, [S.l.], v.136, n.3B, p.B864, 1964.

HOHENBERG, P.; KOHN, W.; SHAM, L. The beginnings and some thoughts on the future. **Advances in Quantum Chemistry**, [S.l.], v.21, p.7–26, 1990.

HÖPPE, H. A. Recent developments in the field of inorganic phosphors. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.], v.48, n.20, p.3572–3582, 2009.

IWASZUK, A.; NOLAN, M. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S.l.], p.334207, 2011.

JAFFE, J. E.; SNYDER, J. A.; LIN, Z.; HESS, A. C. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. **Physical review B**, [S.l.], v.62, n.3, p.1660, 2000.

KARAZHANOV, S. Z.; RAVINDRAN, P.; KJEKSHUS, A.; FJELLVAG, H.; GROSSNER, U.; SVENSSON, B. Coulomb correlation effects in zinc monochalcogenides. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v.100, n.4, p.043709, 2006.

KEIS, K.; BAUER, C.; BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A.; WESTERMARK, K.; RENSMO, H.; SIEGBAHN, H. Nanostructured ZnO electrodes for dye-sensitized solar cell applications. **Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry**, [S.l.], v.148, n.1, p.57–64, 2002.

KIM, K.; JORDAN, K. Comparison of density functional and MP2 calculations on the water monomer and dimer. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.l.], v.98, n.40, p.10089–10094, 1994.

KIM, Y.; KIM, Y.; KANG, S. Surface Photoluminescence Emission of ZnO Nanorod Arrays: experimental and first-principles investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.114, n.41, p.17894–17898, 2010.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, [S.l.], v.140, n.4A, p.A1133, 1965.

KRÖGER, F.; VINK, H. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. **Solid state physics**, [S.l.], v.3, p.307–435, 1956.

KU, C.-H.; WU, J.-J. Electron transport properties in ZnO nanowire array/nanoparticle composite dye-sensitized solar cells. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v.91, n.9, p.093117, 2007.

LA PORTA, F. d. A. **Um estudo teórico e experimental de nanoestruturas de'ZnS'**: propriedades físicas e químicas. 2014. Tese — Universidade Estadual Paulista (UNESP).

LAHIRI, J.; BATZILL, M. Surface functionalization of ZnO photocatalysts with monolayer ZnS. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.112, n.11, p.4304–4307, 2008.

LAURENT, A. D.; JACQUEMIN, D. TD-DFT benchmarks: a review. **International Journal of Quantum Chemistry**, [S.l.], v.113, n.17, p.2019–2039, 2013.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical review B**, [S.l.], v.37, n.2, p.785, 1988.

LIECHTENSTEIN, A.; ANISIMOV, V.; ZAANEN, J. Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in mott-hubbard insulators. **Physical Review B**, [S.l.], v.52, n.8, p.R5467, 1995.

LIU, X.; BAO, Q.; SHI, S.; SUN, Z.; FAHLMAN, M. Electronic properties of ZnO nanoparticles from synchrotron-based photoemission spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.114, n.41, p.17894–17898, 2012.

LO, S. S.; MIRKOVIC, T.; CHUANG, C.-H.; BURDA, C.; SCHOLES, G. D. Emergent Properties Resulting from Type-II Band Alignment in Semiconductor Nanoheterostructures. **Advanced Materials**, [S.l.], v.23, n.2, p.180–197, 2011.

LUPINA, G.; DABROWSKI, J.; DUDEK, P.; KOZLOWSKI, G.; ZAUMSEIL, P.; LIPPERT, G.; FURSENKO, O.; BAUER, J.; BARISTIRAN, C.; COSTINA, I.; MUSSIG, H.-J.; OBERBECK, L.; SCHRODER, U. Dielectric Constant and Leakage of $BaZrO_3$ Films. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v.94, n.2009, p.152903, 2009.

MA, X.; WU, Y.; LV, Y.; ZHU, Y. Correlation Effects on Lattice Relaxation and Electronic Structure of ZnO within the GGA+ U Formalism. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.117, n.49, p.26029–26039, 2013.

MAEKAWA, T.; KUROSAKI, K.; YAMANAKA, S. Thermal and Mechanical Properties of Perovskite-Type Barium Hafnate. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v.407, p.44–48, 2006.

MARANA, N.; LONGO, V.; LONGO, E.; MARTINS, J.; SAMBRANO, J. Electronic and structural properties of the (1010) and (1120) ZnO surfaces. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S.l.], v.112, n.38, p.8958–8963, 2008.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, [S.l.], v.13, p.5188, 1976.

MOORE, D.; WANG, Z. L. Growth of anisotropic one-dimensional ZnS nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, [S.l.], v.16, n.40, p.3898–3905, 2006.

MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. On the Reversed Crystal Growth of $BaZrO_3$ Decaoctahedron: shape evolution and mechanism. **CrystEngComm**, [S.l.], v.13, p.5818–5824, 2011.

MOREIRA, M. L.; BUZOLIN, P. G. C.; LONGO, V. M.; NICOLETI, N. H.; SAMBRANO, J. R.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Joint Experimental and Theoretical Analysis of Order-Disorder Effects in Cubic $BaZrO_3$ Assembled Nanoparticles Under Decaoctahedral Shape. **Journal of Physical Chemistry A**, [S.l.], v.115, n.17, p.4482–90, May 2011.

MOREIRA, M. L.; JUAN, A.; GRACIA, L.; Beltran Armando; MONTORO, L. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Quantum Mechanical Modeling of Excited Electronic States and Their Relationship to Cathodoluminescence of $BaZrO_3$. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v.114, n.4, p.043714, 2013.

MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; ANDRéS, J.; MONTES, P. J.; VALERIO, M. E.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Radioluminescence Properties of Decaoctahedral $BaZrO_3$. **Scripta Materialia**, [S.l.], v.64, n.2, p.118–121, Jan. 2011.

NAGATA, T.; MURKAMI, H. Development of Dye-sensitized solar cells. **Ulvac Tech. J**, [S.l.], v.70, p.1–5, 2009.

NORTON, D. P.; HEO, Y.; IVILL, M.; IP, K.; PEARTON, S.; CHISHOLM, M. F.; STEINER, T. ZnO: growth, doping & processing. **Materials today**, [S.l.], v.7, n.6, p.34–40, 2004.

O'HARE, I. P.; GOVENDER, K.; O'BRIEN, P.; SMYTH-BOYLE, D. Chemical bath deposition of zinc sulfide from acidic solutions. In: MRS PROCEEDINGS, 2001. **Anais...** [S.l.: s.n.], 2001. v.668, p.H8–15.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOC, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v.98, n.4, p.041301, 2005.

PATHAN, H.; LOKHANDE, C. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. **Bulletin of Materials Science**, [S.l.], v.27, n.2, p.85–111, 2004.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, [S.l.], v.77, n.18, p.3865, 1996.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v.105, n.22, p.9982–9985, 1996.

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

POLSHETTIWAR, V.; BARUWATI, B.; VARMA, R. S. Self-Assembly of Metal Oxides into Three-Dimensional Nanostructures: synthesis and application in catalysis. **ACS Nano**, [S.l.], v.3, n.3, p.728–736, 2009.

RAJALAKSHMI, M.; SOHILA, S.; RAMESH, R.; BHALERAO, G. Enhancement of photoluminescence in ZnS/ZnO quantum dots interfacial heterostructures. **Materials Research Bulletin**, [S.l.], v.47, n.9, p.2668–2672, 2012.

RAPPE, A. M.; RABE, K. M.; KAXIRAS, E.; JOANNOPOULOS, J. Optimized pseudopotentials. **Physical Review B**, [S.l.], v.41, n.2, p.1227, 1990.

RAUBACH, C. W.; SANTANA, Y. V. de; FERRER, M. M.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; AVANSI, W.; BUZOLIN, P. G.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, E. Strutural and optical approach of CdS@ ZnS core–shell system. **Chemical Physics Letters**, [S.l.], v.536, p.96–99, 2012.

ROUHI, J.; MAMAT, M. H.; OOI, C. R.; MAHMUD, S.; MAHMOOD, M. R. High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Based on Morphology-Controllable Synthesis of ZnO–ZnS Heterostructure Nanocone Photoanodes. **PloS one**, [S.l.], v.10, n.4, 2015.

SANTOS, L. S. dos. **Um estudo ab-initio de propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de óxido de magnésio**. 2009. Tese — Universidade de Sao Paulo.

SARKAR, B.; VERMA, A.; SHARMA, S.; KUNDU, S. First-principles calculations of the structural, phonon and thermal properties of ZnX (X= S, Se, Te) chalcogenides. **Physica Scripta**, [S.l.], v.89, n.7, p.075704, 2014.

SCHOENHALZ, A. L. **Efeitos de Superfície em Nanocristais de ZnO**. 2011. Tese — Universidade Federal do ABC.

SHANKAR, R. **Principles of quantum mechanics**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.

SHAO, L.-X.; CHANG, K.-H.; HWANG, H.-L. Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications. **Applied Surface Science**, [S.l.], v.212, p.305–310, 2003.

SHEETZ, R. M.; PONOMAREVA, I.; RICHTER, E.; ANDRIOTIS, A. N.; MENON, M. Defect-induced optical absorption in the visible range in ZnO nanowires. **Physical Review B**, [S.l.], v.80, n.19, p.195314, 2009.

SHOLL, D.; STECKEL, J. A. **Density functional theory**: a practical introduction. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.

SINGH, D. J.; PLANEWAVES, P. **the LAPW Method, ed**. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994.

SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. **Physical Review**, [S.l.], v.81, n.3, p.385, 1951.

STOKES, S. J.; ISLAM, M. S. Defect Chemistry and Proton-Dopant Association in $BaZrO_3$ and $BaPrO_3$. **Journal of Materials Chemistry**, [S.l.], v.20, n.30, p.6258, 2010.

STØLEN, S.; BAKKEN, E.; MOHN, C. E. Oxygen-Deficient Perovskites: linking structure, energetics and ion transport. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v.8, p.429–447, 2006.

SULPIZI, M.; FOLKERS, G.; ROTHLISBERGER, U.; CARLONI, P.; SCAPOZZA, L. Applications of Density Functional Theory-Based Methods in Medicinal Chemistry. **Quantitative Structure-Activity Relationships**, [S.l.], v.21, n.2, p.173–181, 2002.

TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A Grid-Based Bader Analysis Algorithm Without Lattice Bias. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S.l.], v.21, n.8, p.084204, Feb. 2009.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical review B**, [S.l.], v.43, n.3, p.1993, 1991.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, [S.l.], v.41, n.11, p.7892, 1990.

VOGEL, D.; KRÜGER, P.; POLLMANN, J. Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors. **Physical Review B**, [S.l.], v.54, n.8, p.5495, 1996.

VOLNIANSKA, O.; BOGUSLAWSKI, P.; KACZKOWSKI, J.; JAKUBAS, P.; JEZIERSKI, A.; KAMINSKA, E. Theory of doping properties of Ag acceptors in ZnO. **Physical Review B**, [S.l.], v.80, n.24, p.245212, 2009.

VON BARTH, U. The Electronic Structure of Complex Systems. **NATO Advanced Study Institute, Serie B: Physics**, [S.l.], v.113, n.11, p.7892, 1984.

WALLE, C. G. Van de; NEUGEBAUER, J. First-principles calculations for defects and impurities: applications to iii-nitrides. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v.95, n.8, p.3851–3879, 2004.

WALSH, A.; DA SILVA, J. L.; WEI, S.-H. Theoretical description of carrier mediated magnetism in cobalt doped ZnO. **Physical review letters**, [S.l.], v.100, n.25, p.256401, 2008.

WANG, B.; CALLAHAN, M.; XU, C.; BOUTHILLETTE, L.; GILES, N.; BLISS, D. Hydrothermal growth and characterization of indium-doped-conducting ZnO crystals. **Journal of Crystal Growth**, [S.l.], v.304, n.1, p.73–79, 2007.

WANG, X.; ZHU, H.; XU, Y.; WANG, H.; TAO, Y.; HARK, S.; XIAO, X.; LI, Q. Aligned ZnO/CdTe core- shell nanocable arrays on indium tin oxide: synthesis and photoelectrochemical properties. **ACS nano**, [S.l.], v.4, n.6, p.3302–3308, 2010.

XIE, L.; ZHU, J. The Electronic Structures, Born Effective Charges, and Interatomic Force Constants in $BaMO_3$ (M = Ti, Zr, Hf, Sn): a comparative first-principles study. **Journal of American Ceramic Society**, [S.l.], v.95, n.11, p.3597–3604, Nov. 2012.

YAMANAKA, S.; FUJIKANE, M.; HAMAGUCHI, T.; MUTA, H.; OYAMA, T.; MATSUDA, T.; KOBAYASHI, S. I.; KUROSAKI, K. Thermophysical Properties of $BaZrO_3$ and $BaCeO_3$. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v.359, p.109–113, 2003.

YAMANAKA, S.; KUROSAKI, K.; MAEKAWA, T.; MATSUDA, T.; KOBAYASHI, S. I.; UNO, M. Thermochemical and Thermophysical Properties of Alkaline-Earth Perovskites . **Journal of Nuclear Matter**, [S.l.], v.344, p.61–66, 2005.

YEN, W. M.; YAMAMOTO, H. et al. **Phosphor handbook**. [S.l.]: CRC press, 2006.

YU, L.; YU, X.-F.; QIU, Y.; CHEN, Y.; YANG, S. Nonlinear photoluminescence of ZnO/ZnS nanotetrapods. **Chemical Physics Letters**, [S.l.], v.465, n.4, p.272–274, 2008.

ZETTILI, N. **Quantum mechanics**: concepts and applications. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.

Zeudmi Sahraoui, D.; MINEVA, T. Effect of Dopant Nature on Structures and Lattice Dynamics of Proton-Conducting $BaZrO_3$. **Solid State Ionics**, [S.l.], v.253, p.195–200, Dec. 2013.

ZHANG, Q.; DANDENEAU, C. S.; ZHOU, X.; CAO, G. ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, [S.l.], v.21, n.41, p.4087–4108, 2009.

ZHOU, W. Reversed Crystal Growth: implications for crystal engineering. **Advanced Materials**, [S.l.], v.22, n.28, p.3086–3092, 2010.