

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS MATERIAIS
PbTiO₃ E Pb_{1-x}M_xTiO₃ (M = Ca, Sr, Ba)

Sergio Ricardo de Lazaro*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Dr. Elson Longo

*** bolsista**

São Carlos - SP
2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L431ee

Lazaro, Sergio Ricardo de.

Estudo da estrutura eletrônica dos materiais PbTiO₃ e
Pb_{1-x}MxTiO₃ (M = Ca, Sr, Ba) / Sergio Ricardo de Lazaro.
-- São Carlos : UFSCar, 2007.

97 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2006.

1. Ferroelétricos. 2. Fotoluminescência. 3. Química do
estado sólido. 4. Química quântica. 5. Química de superfície
– teoria. 6. Transição de fase I. Título.

CDD: 537.2448 (20^a)

A vida é simples, entretanto, é composta de uma complexa rede de sentimentos e racionalidade que por simetria gera a experiência humana.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

Meus mais sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

A essas pessoas que estimo e compartilho idéias e ideais junto a essa contribuição científica em forma de tese que desenvolve a pessoa por meio do saber e do relacionamento pessoal. Esse desenvolvimento tecnológico, social e científico tem como objetivo também formar profissionais para o aumento da qualidade de vida do país, para tanto, eu não conseguiria ter me realizado pessoalmente e profissionalmente sem pessoas estratégicas e de grande afetividade que me acompanharam nessa empreitada. Pessoas essas que me cercaram sempre com sugestões e críticas construtivas realizando papéis fundamentais de família, orientador e amigos, aos quais representam o que de melhor já me ocorreu.

Aos diversos profissionais e instituições que conheci e trabalho, tanto no Brasil como no exterior, que me proporcionaram com discussões e aplicações da metodologia científica e filosofias de vida das mais diversas; a isso agradeço pela grande demonstração da criatividade do pensamento humano.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa, CNPQ, pelo apoio financeiro aos anos de trabalho investigativo.

A tudo e a todos, eu agradeço.

LISTA DE ABREVIATURAS

BC	banda de condução
BV	banda de valência
c/a	fator de tetragonalidade
CT:Sm	Titanato de cálcio e samário
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DRX	difração de raios-X
DOS	densidade de estados
EB	estrutura de bandas
ECJT	efeito cooperativo Jahn-Teller
HF	Hartree-Fock
LDA	aproximação da densidade localizada
PT	Titanato de Chumbo
PBT	Titanato de chumbo e bário
PCT	Titanato de chumbo e cálcio
PST	Titanato de chumbo e estrôncio
SCF	campo auto-consistente
XANES	Espectroscopia de Absorção de Raios-X

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: Parâmetros estruturais (Å) em relação às posições iniciais na direção z e cargas de Mulliken (Q) e para os modelos terminados em PbO e TiO ₂	29
TABELA 2.2: Distância interatômicas (Å) para os modelos de camadas PbO e TiO ₂ otimizados.....	30
Tabela 2.3: Resultados de distância de ligação (Å) e recobrimento populacional (m e , em parêntesis) para as ligações Ti-O e Pb-O da superfície e segunda camada dos modelos terminados em TiO ₂ e PbO (001).....	31
TABELA 2.4: “gap” ópticos direto e indireto (eV) para os modelos terminados em PbO e TiO ₂	33
TABELA 3.1: Parâmetros de rede (Å), coordenadas internas e razão entre os parâmetros (c/a).....	43
TABELA 3.2: Resultados de ligações Ti–O _{axial} , Pb–O _{axial} e Me–O _{axial} (Me = Ca, Sr e Ba) para os compostos PT, PCT, PST e PBT (em Å).....	48
TABELA 3.3: Valores do fator de tolerância (t) calculados para diversos compostos.....	51
TABELA 3.4: Distribuição de cargas de Mulliken (Q) para os átomos do material PCT.....	56
TABELA 3.5: Distribuição de cargas de Mulliken (Q) para os átomos do material PST.....	57
TABELA 3.6: Distribuição de cargas de Mulliken (Q) para os átomos do material PBT.....	57

TABELA 4.1: Freqüências (cm^{-1}) de bandas Raman não polarizadas e suas assinaturas para o material CT:Sm.....	80
TABELA 4.2: Níveis de energia e comprimento de onda (nm) para as transições intraconfiguracionais do íon Sm^{3+} no material CT:Sm.....	82
TABELA 4.3: Distribuição de cargas de Mulliken (Q) e deslocamento (Å) para os clusters $\text{TiO}_5 - \text{TiO}_6$ no plano (100).....	87

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Grupos cristalinos gerados pelas operações de simetria, redes Bravais ¹	3
FIGURA 1.2: Estrutura geral dos materiais do tipo perovskita.....	4
FIGURA 1.3: Formação de bandas de níveis de energia devido à aproximação dos átomos em um sólido ²	10
FIGURA 1.4: Ilustração do mecanismo proposto por Buerger para transição de fase por deslocamento da estrutura NaCl (a) para a estrutura CsCl (b).....	17
FIGURA 1.5: Esquema de absorção e emissão de fóton pelo elétron.....	19
FIGURA 1.6: Absorção de fótons em um semiconductor. (a) “gap” direto; (b) “gap” indireto.....	21
FIGURA 2.1: Modelos periódicos para cálculos bidimensionais – slab - terminados em PbO (a) e TiO ₂ (b).....	26
FIGURA 2.2: Análise para a célula unitária do PbTiO ₃ : (a) Descrição dos pontos $\Gamma = (0; 0; 0)$; $X = (0; \frac{1}{2}; 0)$; $M = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$; $R = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ do espaço recíproco, (b) Estrutura de bandas e (c) DOS total e projetada sobre os átomos de Pb, Ti e O.....	32
FIGURA 2.3: Análise para os modelos de camadas do PbTiO ₃ , (a) Descrição dos pontos $\Gamma = (0, 0, 0)$; $X = (0, \frac{1}{2}, 0)$; $M = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ do espaço recíproco, (b) Estrutura de bandas para o plano PbO e (c) Estrutura de bandas para o plano TiO ₂	34
FIGURA 2.4: Projeção da densidade de estados (unid. arb.) entre as bandas 72 a 91 para o modelo terminado em PbO: (a) sobre os átomos de Pb, Ti e O; (b) sobre os orbitais atômicos 3d e 2p dos átomos Ti e O, respectivamente.....	35

FIGURA 2.5: Projeção da densidade de estados (unid. arb.)entre as bandas 83 a 104 para o modelo terminado em TiO_2 : (a) sobre os átomos de Pb, Ti e O; (b) sobre os orbitais atômicos 3d e 2p dos átomos de Ti e O, respectivamente.....	36
FIGURA 2.6: Densidade eletrônica das superfícies.....	38
FIGURA 3.1: Células unitárias para $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ (M = Ca, Sr, Ba). (a) $x = 0,25$; (b) $x = 0,50$ w (c) $x = 0,75$	42
FIGURA 3.2: Resultados de difrações de raios-x teóricos para o material PT (a), e as soluções sólidas PCT, PST e PBT.....	46
FIGURA 3.3: Variação do volume de supercélula (2x2x1) para PCT, PST e PBT....	49
FIGURA 3.4: DOS projetado para os átomos de Ca, Pb, Ti, O_{axial} e O_{eq} . (a) PbTiO_3 ; (b) $\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{TiO}_3$; (c) $\text{Pb}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{TiO}_3$; (d) $\text{Pb}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{TiO}_3$	54
FIGURA 3.5: Cargas de Mulliken para o formador da rede TiO_6 nos compostos PT, PCT, PST e PBT.....	58
FIGURA 3.6: Variação do momento de dipolo para PT, PCT, PST e PBT.....	60
FIGURA 3.7: Análise da variação da polarização para os materiais PT, PCT, PST e PBT.....	61
FIGURA 3.8: Potencial químico para os diversos óxidos complexos estudados.....	62
FIGURA 3.9: Diferença entre os potenciais químicos do material PT em relação aos materiais PCT, PST, PBT, CT, ST e BT.....	63
FIGURA 4.1: Células unitárias dos modelos utilizados para o estudo do PbTiO_3 em fase cristalina (a) e fase amorfa (b).....	66

FIGURA 4.2: Estrutura de bandas do PbTiO_3 para a fase cristalina (a) “gap” igual a 2,92 eV e para a fase amorfa (b) “gap” igual a 2,78 eV. As coordenadas fracionárias dos pontos da zona de Brillouin considerados são: $\Gamma = 0,0,0$; $M = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $X = 0, \frac{1}{2}, 0$; $R = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$68

FIGURA 4.3: Densidade de estados (DOS) para o PbTiO_3 total e projetada sobre todos os átomos de Pb, O e Ti; (a) estado ordenado, (b) estado desordenado.....69

FIGURA 4.4: Contribuição dos orbitais atômicos dos átomos de O, Pb e Ti para o material PbTiO_3 nas três últimas bandas de valência, ponto X $(0, \frac{1}{2}, 0)$ (parte inferior); nas quatro primeiras e na sexta a décima bandas de condução, ponto $\Gamma(0, 0, 0)$ (parte superior). (a) ordenado; (b) desordenado.....71

FIGURA 4.5: Densidades eletrônicas para o PbTiO_3 ; estado ordenado: (a) diagonal maior da célula unitária, (b) centro da célula unitária; (c) face PbO; estado desordenado: (d) diagonal maior da célula unitária, (e) centro da célula unitária; (f) face PbO.....72

FIGURA 4.6: Amostras tratadas a 350, 400 e 450°C: (a) espectro Raman, (b) resultado de DRX, (c) banda larga de emissão fotoluminescente e resultado DOS para os seguintes deslocamentos (d) 0,50 Å, (e) 0,40 Å e (f) 0,30 Å.....77

FIGURA 4.7: Resultados para as amostras tratadas a 500 e 550°C: (a) Espectro Raman, (b) DRX, (c) emissão da banda larga da fotoluminescência e DOS e seus respectivos deslocamentos (d) 0,20 Å e (e) 0.10Å.....79

FIGURA 4.8: Amostras tratadas a 600°C: (a) espectro Raman, (b) resultados de DRX, (c) Espectro de emissão de Sm, (d) DOS.....81

FIGURA 4.9: Contribuição relativa de emissão fotoluminescente de alta energia (verde) baixa energia (vermelha) para as amostras tratadas.....85

FIGURA 4.10: Mapas de superfície e contorno de densidade de carga (100) para vários deslocamentos da ligação Ti-O.....86

RESUMO

A presente tese sobre o ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO MATERIAL PbTiO_3 apresenta resultados, discussões e conclusões a respeito do uso de química teórica – computacional para modelar estruturas tipo Perovskita com aplicações na área de eletro-eletrônico. Essa área mais especificamente é voltada para memórias ferroelétricas (FRAM). Como em qualquer estudo químico a estrutura molecular em questão é de fundamental importância para o desenvolvimento do projeto. Para a propriedade de ferroeletricidade a influência da superfície da partícula e da transformação da fase do sólido, por meio de adições de átomos causa modificações na simetria local. Essa simetria local se encontra no átomo de Ti sendo denominado formador da rede para os titanatos. Os átomos de Pb, Ca, Sr e Ba são especificados como modificadores da rede.

Idealizou-se essa proposta devido à necessidade do melhor entendimento da influência dos fatores: superfície, substituição de átomos e defeitos na estrutura eletrônica das cerâmicas do tipo Perovskitas para prever tendências por meio de modelos para esses materiais. Está implícito nesse trabalho o uso do efeito Jahn-Teller para entender o conceito de ordem-desordem local, responsável por propriedades como a fotoluminescência a temperatura ambiente em sólidos amorfos; aqui chamados sólidos desordenados. Essas matérias têm grande possibilidade de aplicação em dispositivos tipo LED's (Light Emission Devices).

Utilizou-se método *ab initio* e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o potencial B3LYP para o cálculo da estrutura eletrônica dos materiais PbTiO_3 (PT) e $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ (M = Ca, Sr e Ba). Para isso utilizaram-se resultados como a densidade de estados (DOS) que é a estatística das contribuições dos orbitais atômicos (autovetores) em cada orbital cristalino (autovalor). A análise da estrutura de bandas é a distribuição dos níveis de energia do sólido entre suas regiões simétricas (Zonas de Brillouin). Cargas de Mulliken é uma forma de se estimar a carga dos átomos do material. O dado de polarização entre átomos está restrito ente dois átomos; e o potencial químico foi estimado pela energia de Fermi do sistema a temperatura de zero Kelvin que, no presente nível de cálculo, coincide com a energia da última banda de valência do sistema em investigação.

ABSTRACT

In this project about STUDY OF THE STRUCTURE ELECTRONIC OF THE PbTiO_3 MATERIAL is presented results, discussions and conclusions to respect of the use of theoretical-computational chemistry in the modeling of structures type Perovskites at applications in the eletro-electronic area. It was used *ab initio* methodology and the Density of Funcional Theory (DFT) to calculate the structure electronic of the PbTiO_3 (PT) e $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ (M = Ca, Sr e Ba) materials. It was idealized this propose due to need of better understanding the influence of the surface, the substitution of atoms and defects in the lattice ceramic type Perovskites and anticipate tendencies through modeling of these materials. The density of states (DOS), bands structure, Mulliken charges, polarization and chemical potential were used to analysis of these systems.

SUMÁRIO

CAPITULO 1 - Introdução	1
1.1 Simetria e a estrutura Perovskita.....	2
1.2 Mecânica Quântica e Teoria do Estado Sólido.....	6
1.2.1 Aspectos em relação ao método Hartree-Fock.....	6
1.2.2 Aspectos em relação à Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....	7
1.2.3 Teoria do Estado Sólido.....	9
1.3 Modelos Finitos e Periódicos.....	12
1.4 Superfície.....	12
1.5 Transição de fase.....	13
1.6 Fotoluminescência.....	18
1.6.1 Conceito geral.....	18
1.6.2 O papel das bandas de energia no estado sólido.....	20
OBJETIVOS	23
CAPITULO 2 – Superfície	24
2.1 Modelo para Superfície.....	25
2.2 Resultados para estudo das superfícies do material PbTiO_3	28
CAPITULO 3 - Transição de Fase	39
3.1 Modelos para Transição de Fase.....	40
3.1.1 Estrutura molecular.....	41
3.1.2 Parâmetros de rede, coordenadas internas e difratogramas de raios-X.....	42
3.2 Densidade de Estados (DOS).....	52
3.3 Cargas de Mulliken.....	55

3.4 Polarização.....	58
3.5 Potencial Químico.....	61
CAPITULO 4 – Fotoluminescência.....	65
4.1 Modelo para a fotoluminescência à temperatura ambiente.....	66
4.2 Resultados para o modelo de fotoluminescência do PbTiO ₃	67
4.3 Estudo da influência do Sm na rede ortorrômbica do CaTiO ₃ , um trabalho experimental – teórico.....	74
4.4 Uma metodologia para o estudo do Sm na rede de CaTiO ₃	75
4.5 Análise da influência do íon Sm ³⁺ na estrutura do CaTiO ₃	76
Conclusões Gerais.....	88
Referência Bibliográfica.....	90

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Simetria e a estrutura molecular

Um cristal é um sólido em que átomos e íons estão arranjados em uma disposição periódica. Como resultado, as posições dos átomos e íons são aproximadamente fixas no espaço, isto é, existe um espaço pouco variável entre os átomos ou íons, e os mesmos átomos ou íons serão repetidos depois de uma dada translação ao longo da direção do cristal. Desta forma, pode-se considerar que periodicidade é uma das mais importantes propriedades de um cristal, a partir dela temos a propriedade conhecida como simetria. Essa propriedade pode efetivamente reduzir a complexidade de uma estrutura cristalina por meio de transformações matemáticas, simplificando o estudo do sólido. Tais transformações matemáticas simétricas podem ser classificadas em três tipos:

1) Simetria de Inversão: é o processo de repetição da estrutura cristalina depois de uma inversão total dos átomos.

2) Simetria de Reflexão: é a reprodução da rede do cristal após uma operação de reflexão de um plano atômico. É o análogo do reflexo em um espelho.

3) Simetria Rotacional: essa operação de simetria é obtida depois da rotação de todos os átomos ou íons ao redor de um determinado eixo cristalino por um ângulo fixo. Esse ângulo de rotação é sempre uma fração de 2π radiano.

As operações de simetria são mais freqüentemente utilizadas para classificar diferentes estruturas cristalinas encontradas no sólido. Essa propriedade pode gerar até 14 estruturas cristalinas básicas, as quais são chamadas Redes Bravais (FIGURA 1.1). Essas redes de Bravais são agrupadas em sete sistemas de acordo com o tipo da célula unitária: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal.

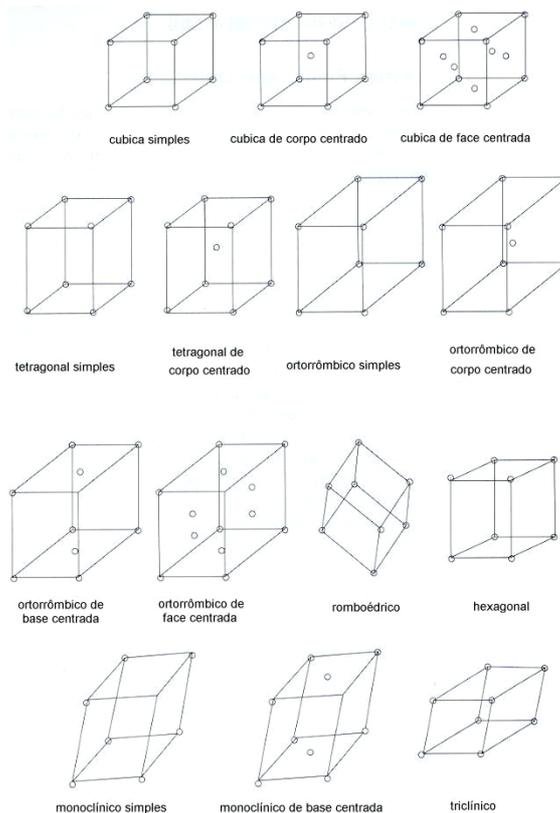


FIGURA 1.1: Grupos cristalinos gerados pelas operações de simetria, redes Bravais¹.

Os átomos ou íons em um cristal podem ser associados a cada ponto da rede cristalina formando a base do cristal. A rede cristalina é uma abstração matemática, constituída pela translação repetitiva dos pontos da célula unitária e definida por três vetores unitários (h, k, l). Assim sendo, a célula unitária é a mais fácil visualização do sólido, mas não é necessariamente a menor unidade de reprodução pela translação repetitiva. Para tanto, a menor célula unitária que reproduz a rede cristalina é chamada célula primitiva¹.

Os óxidos complexos tipo perovskitas possuem forma geral ABO_3 , esta denominação é dada com a condição de que as somas das cargas dos cátions A e B devam ser igual a seis em contrapartida as cargas dos oxigênios. Esse grupo de óxidos mistos tem propriedades de empacotamento compacto, propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas (FIGURA 1.2). Com a pesquisa cada vez mais intensa em materiais semicondutores com propriedades piezolétricas, ferroelétricas e ferromagnéticas, a importância para sua utilização em dispositivos eletrônicos tornou-se cada vez maior³. Na formação de uma rede cristalina desses óxidos complexos tipo perovskitas, há dois ou mais formadores e seus modificadores.

Considerando o titânio como formador da rede se obtém a classe dos titanatos, $ATiO_3$, em que A pode ser representado por Ca, Sr, Ba ou Pb (modificadores da rede). Esses materiais apresentam diferentes comportamentos ferroelétricos, paraelétricos e propriedades fotoluminescentes em estado amorfo a temperatura ambiente, em decorrência de distorções da rede³⁻⁹. Chen *et al*⁴ estudaram teoricamente a estabilidade dos titanatos utilizando os diversos grupos de simetria possíveis, calculando a energia total, as superfícies de energia superficial, o deslocamento atômico, entre outras propriedades. Pizani *et al*¹⁰ investigaram os titanatos experimentalmente por meio das técnicas de ultravioleta (UV) e Raman. Muitos trabalhos sobre o comportamento dos titanatos sob diferentes elementos modificadores de rede (A) e formadores de rede (B), comprovam que as suas propriedades variam de acordo com o tipo e tamanho dos átomos que formam determinada ligação química, que a mistura de óxidos proporciona^{4,11,12}.

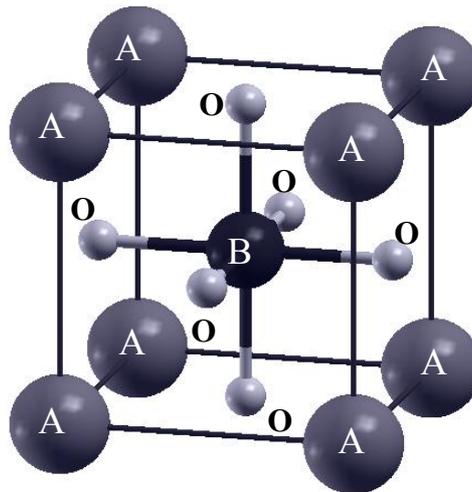


FIGURA 1.2: Estrutura geral dos materiais do tipo perovskita.

As cerâmicas ferroelétricas são materiais que possuem propriedade de polarização permanente e espontânea, isto é, polarização sem aplicação de campo elétrico externo¹³. Tal comportamento estabelece uma relação não linear com o campo elétrico aplicado, dando origem a uma curva típica, conhecida como histerese ferroelétrica.

A ferroeletricidade possui temperatura de transição, modificação de estrutura, na qual há perda da propriedade de dipolo permanente. Essa temperatura é conhecida como temperatura de Curie.

A polarização dos materiais ferroelétricos é sensível a, ou influenciada pelos fatores abaixo citados:

- temperatura (*efeito piroelétrico*, que consiste na variação da polarização do material quando a temperatura do cristal é alterada: cargas elétricas podem ser observadas nas faces do cristal que são perpendiculares aos eixos polares);

- tensão mecânica (*efeito piezoelétrico*, que consiste na variação da polarização elétrica do material quando submetido a forças externa. A piezoeletricidade é uma propriedade presente em estruturas cristalinas complicadas e com baixo grau de simetria);

- luz (*efeito eletroóptico*, que consiste na variação da polarização elétrica do material quando submetido à radiação luminosa).

Além disto, estes materiais apresentam, em geral, alta constante dielétrica, podendo armazenar uma grande quantidade de carga elétrica em volumes relativamente pequenos¹.

Um dos representantes mais estudado desses materiais é o semicondutor ferroelétrico PbTiO_3 (PT), com diversas propriedades ferroelétricas e ópticas utilizadas para sensores, memórias e dispositivos eletrônicos³. Investigações teóricas sobre pressão de transição de fase tetragonal – cúbica^{14,15} e estados vibracionais¹⁶ ajudam a entender as propriedades ópticas, reativas e elétricas do PT. Devido ao recente interesse da literatura sobre os efeitos de substituintes, tais como Ca, Sr, Ba, etc, na família dos titanatos (ABO_3), decidiu-se focar parte dessa tese nesse sentido.

Jan *et al*¹⁷ tem estudado as bordas K do átomo de O e $L_{2,3}$ do átomo de Ti pela medida de Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES) e cálculos de pseudopotencial *ab initio* para investigar as mudanças estruturais eletrônicas na peroviskita $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. Eles observaram que no espectro da borda K do átomo de O existe a combinação entre os orbitais O 2px, 2py, 2pz; Ti 3dxy, 3dxz, 3dyz, $3d^2-x^2-y^2$, $3d^2$; Pb 6px, 6py, 6pz; e Ca 3dxy, 3dxz, 3dyz, $3d^2-x^2-y^2$, $3d^2$. Essa contribuição mostrou que a substituição parcial de átomos de Pb por átomos de Ca não somente diminui a hibridização entre os orbitais O 2px, 2py, 2pz - Pb 6px, 6py, 6pz, mas também interfere na hibridização entre os orbitais O 2px, 2py, 2pz - Ti 3dxy, 3dxz, 3dyz, $3d^2-x^2-y^2$, $3d^2$.

1.2 Mecânica Quântica e Teoria do Estado Sólido

1.2.1 Aspectos em relação ao método Hartree-Fock

A mecânica quântica utiliza como fonte de informação a resolução da equação de Schrödinger (I). Ao encontrarmos a função de onda temos condições de sabermos várias propriedades eletrônicas do sistema em questão, essa equação tem a forma abaixo:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{I})$$

em que: Ψ – função de onda do sistema;

H – operador Hamiltoniano;

E – energia do sistema.

Porém, não há solução trivial para a equação de Schrödinger. Para resolver a equação e obter a função de onda é envolvida uma matemática muito complexa. Essa equação somente tem resolução exata o átomo de hidrogênio e, para os chamados sistemas hidrogenóides, por exemplo, H_2^+ , He^+ , Li^{2+} , etc. O cálculo quântico dos estados eletrônicos e das energias num sólido é bastante complexo e só pode ser feito com várias aproximações no problema. Uma dessas aproximações consiste em supor que os núcleos dos átomos são fixos e com posições conhecidas na rede cristalina, sendo denominada como a aproximação de Born-Oppenheimer. Outra aproximação consiste em considerar que o sistema seja tratado contendo um elétron e que todos os outros são considerados parte integrante de um potencial.

A grande maioria dos métodos existentes hoje tem como referência o método desenvolvido intuitivamente por Hartree e elaborado por Fock e por Slater, conhecido atualmente como o método Hartree-Fock (HF). O método de HF alcança o seu auge a partir da formulação feita por Roothaan. É interessante mencionar que Roothaan transformou as equações íntegro-diferenciais de Hartree-Fock em equações matriciais. Desta forma, em 1951, o tratamento estava pronto para se beneficiar do extraordinário avanço dos recursos computacionais que se iniciaria nos anos 60.

Entretanto, para casos de poucos elétrons é possível obter uma solução por meios de métodos numéricos, mas a forma mais conveniente consiste em utilizar a aproximação algébrica conhecida como: combinação linear de orbitais atômicos (CLOA). Essa aproximação utiliza funções matemáticas denominadas conjunto de base para obtenção da função de onda.

Porém, a energia obtida pelo método de Hartree-Fock possui inerentemente uma deficiência: a forma de tratamento da correlação entre elétrons. A energia de HF é a melhor possível para o caso específico de um único determinante. As interações eletrônicas perderam seus detalhes e foram tratadas por uma interação média auto-consistente. Não mais se contabiliza o movimento correlacionado entre as partículas. Esta é uma deficiência característica do método variacional usando um único determinante. Assim, a energia de correlação é definida como sendo a diferença entre a energia obtida pelo método de HF e a energia exata não relativística do problema descrita pela equação II:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} . \quad (\text{II})$$

Ou seja, a energia eletrônica total de um sistema atômico ou molecular pode convenientemente ser dividida em duas partes. Uma é a energia auto-consistente (SCF: self-consistent-field) de HF que é obtida de uma função de onda consistindo de um único determinante e a outra parte é a energia de correlação. Embora o método SCF, freqüentemente, obtenha mais de 99% da energia total (não relativística) do sistema, este aproximadamente 1% restante, que é a energia de correlação, é essencial para a descrição precisa dos processos eletrônicos¹⁸.

1.2.2 Aspectos em relação à Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A utilização de métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT)¹⁹ tem se mostrado muito favoráveis dentro da química computacional. Anteriormente restrita quase que exclusivamente à área de estado sólido, a DFT tem sido aplicada de forma crescente em várias áreas como a química quântica, a física molecular e no estudo da estrutura eletrônica de líquidos. Originado na teoria de Thomas-Fermi-Dirac para o gás de elétrons livres e com contribuições importantes de Slater nos anos 50; a DFT atinge sua forma mais moderna a partir de dois

teoremas mostrados por Hohenberg e Kohn²⁰ que estabelecem a existência de um funcional único da densidade que determina a energia do estado fundamental do sistema a partir de um teorema variacional. Ou seja, a densidade é determinada de forma inequívoca pelo potencial e a energia do estado fundamental é mínima para esta densidade. Infelizmente, o teorema, ou nada posterior, nos ensinou ainda como obter o funcional exato. Aplicações práticas foram então desenvolvidas a partir do método formulado por Kohn e Sham que assumem um funcional composto por um termo de energia cinética e um termo de troca-correlação E_{xc} . Na prática, cálculos Kohn-Sham são auto-consistentes e resolvidos iterativamente de forma similar às equações de HF. Aqui, é de interesse apenas mencionar que em aplicações práticas é usual dividir a energia de troca-correlação em dois termos,

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (\text{III})$$

Os termos de troca e correlação podem ser de natureza local ou não-local. Uma aproximação de troca local é dada pela aproximação LDA (local density approximation), sendo que ρ é escolhido de tal forma que E_x^{LDA} reproduza a energia do gás de elétrons. Correções de gradiente podem ser introduzidas. Na área das moléculas, Becke^{21,22} formulou gradientes para corrigir o funcional de troca que se torna um dos principais funcionais utilizados na literatura. Métodos DFT necessitam então de um termo de troca e de um termo de correlação. Um funcional de correlação que ganhou muita aceitação foi desenvolvido por Lee, Yang e Parr²³. Assim um método referido como BLYP significa que se usa o termo de troca de Becke e o de correlação de Lee-Yang-Parr. Funcionais híbridos, que usam o termo de troca de outras fontes, incluindo HF, também têm sido muito usados. Um deles é referido como B3LYP, que usa três parâmetros determinados por Becke. Dois servem para misturar termos de troca de HF e de LDA e termos de troca de Becke. O terceiro parâmetro mistura termos de correlação de Lee-Yang-Parr com aqueles desenvolvidos por Vosko, Wilk e Nusair (VWN)²⁴. Assim, termos como B3P86 também podem ser encontrados onde se utiliza o termo de correlação desenvolvido por Perdew em 1986²⁵.

Esta pequena descrição dos funcionais de densidade mostra que existe uma grande variedade para os termos de troca e correlação²⁶. Ao contrário dos métodos discutidos anteriormente, não existe uma maneira sistemática de aprimorar um

resultado DFT. Por outro lado, graças às equações de Kohn-Sham, o problema de correlação eletrônica, do ponto de vista computacional, é um esforço equivalente ao método de HF. E isto é muito atraente, principalmente quando se considera que os métodos perturbativos escalam tipicamente com N^6 , enquanto que os métodos SCF escalam com N^3 ^{18,26}.

1.2.3 Teoria do Estado Sólido

A teoria do estado sólido aliada à mecânica quântica e as técnicas computacionais são de grande importância para o estudo de materiais. Esses materiais estão sendo simulados com grande fidelidade nos mais diversos níveis de teoria, como por exemplo, na Teoria do Funcional de Densidade (TFD ou DFT) e Hartree-Fock (HF). Para isso, faz uso de conceitos como parâmetro de rede, coordenadas internas, ângulos, grupo de simetria espacial e átomos para definição do sistema a ser investigado. A partir desses dados e dos conjuntos de base para cada átomo, o programa utiliza as operações de simetria, permitidas pelo grupo espacial, para o cálculo da estrutura eletrônica do material.

Em termos gerais, dois tipos de sólidos podem ser distinguidos pela dependência com a temperatura em relação à condutividade elétrica:

_ Metal, é o sólido com uma condutividade elétrica que diminui com o aumento da temperatura;

_ Semicondutor, é o sólido que aumenta a condutividade com o aumento da temperatura.

Nesse trabalho são focados somente materiais semicondutores, principalmente materiais da família dos titanatos.

Um elétron em um átomo isolado tem estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia discretos e quantizados, correspondendo aos orbitais atômicos designados por 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc. Num átomo com muitos elétrons, o estado fundamental é obtido distribuindo os vários elétrons nos níveis de menor energia possível, obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. Como o elétron é dotado de spin, cada estado orbital comporta dois elétrons de spins

opostos. Entretanto, em estado sólido os átomos são numerosos e muito próximos em células unitárias que se repetem infinitamente. Essa característica causa uma perturbação nos níveis de energia dos átomos, isto é, se aproximarmos um grande número de átomos teremos um grande número de níveis energéticos próximos uns dos outros formando uma banda de energia quase contínua. Isto é ilustrado na FIGURA 1.3, que apresenta a variação das energias dos estados eletrônicos com a distância interatômica para N átomos de sódio, cuja configuração é $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^1$.

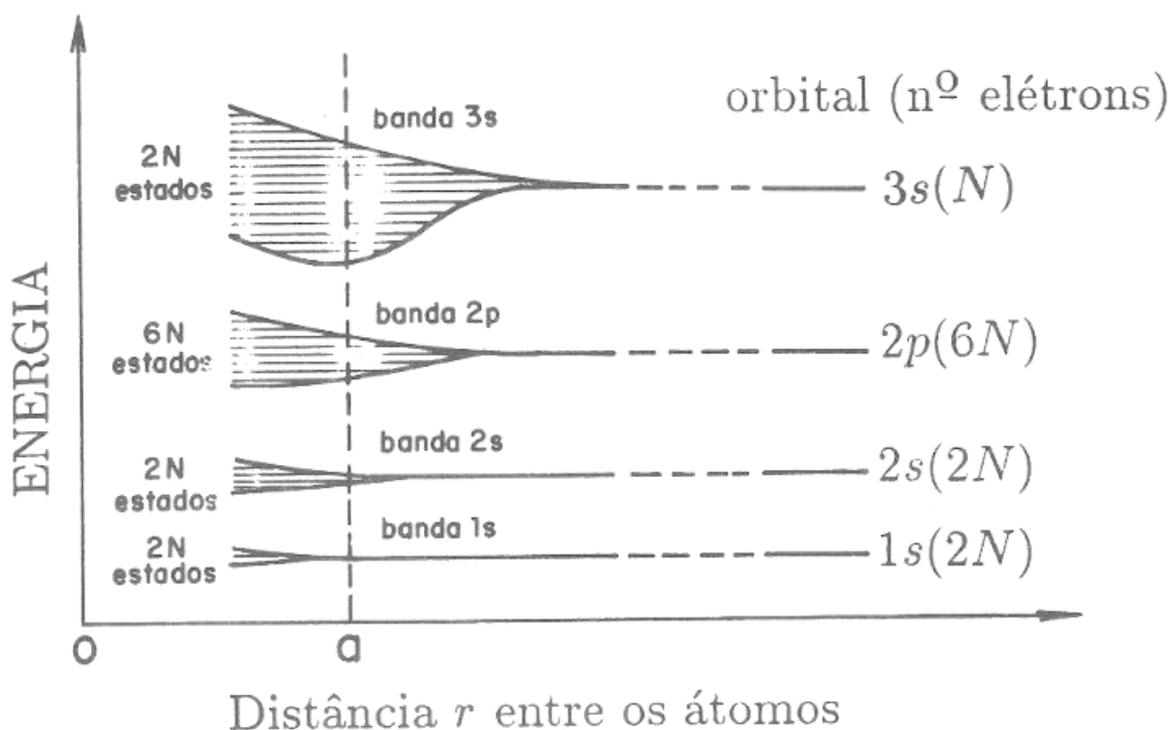


FIGURA 1.3: Formação de bandas de níveis de energia devido à aproximação dos átomos em um sólido².

Para uma distância infinita, os níveis de energia de estados equivalentes coincidem e são iguais aos de um átomo isolado. À medida que a distância diminui, os níveis se separam devido à interação entre os vizinhos, dando origem a várias bandas de energia. Na distância de separação atômica $r = a$, temos quatro bandas, cada uma correspondendo a um estado orbital. É recordado que o número de níveis em uma banda é igual a $2(2l + 1)N$ sendo l o número quântico orbital. Esta descrição do aparecimento das bandas de energia é extremamente simplificada e esconde

algumas características essenciais dos estados eletrônicos. Na realidade é a natureza ondulatória dos elétrons nos cristais que dá origem as bandas de energia.

O tratamento teórico de materiais cerâmicos, alvo de inúmeras pesquisas no decorrer dos últimos anos, tem um aspecto fundamental em ciências e engenharia de materiais, sobretudo pelo crescente progresso tecnológico. A teoria é voltada para modelar estruturas e propriedades utilizando os princípios da Física e da Química do estado sólido, auxiliando o desenvolvimento de novos materiais e aplicações, tais como: catalisadores, células solares, capacitores, sensores de gases, memórias entre outros^{27,37}. Em particular, materiais que apresentam tais aplicações são os óxidos complexos denominados Perovskitas, que possuem uma fórmula geral ABO_3 , em que A e B são denominados elementos modificadores e formadores de rede (FIGURA 1.2). Sendo que, a soma das cargas dos cátions A e B deve ser igual a seis. Estes óxidos mistos apresentam camadas de composição AO_3 que se empilham sem que os cátions A entrem em contato, originando um empacotamento compacto nos quais os cátions B ocupam os buracos octaédricos, formando octaedros de composição BO_6 . Com esta disposição, o número de octaedros de composição BO_6 é igual ao número de cátions A e, quando se ocupam todos esses buracos octaédricos, a estequiometria resultante do óxido é ABO_3 .

Dentre os titanatos, o $PbTiO_3$ exhibe importantes aplicações em filmes finos, sensores de gases e dispositivos eletrônicos³⁸⁻⁴³, podendo também destacar as suas propriedades fotoluminescentes a temperatura ambiente no estado amorfo^{10,11,44,45}.

O titanato de chumbo possui fases cúbica e tetragonal com características paraelétrica e ferroelétrica, respectivamente^{4,14,15}. A fase ferroelétrica é processada a temperatura ambiente enquanto que a cúbica é caracterizada a aproximadamente 500°C . Esse material pode ser obtido em forma de pó ou filmes finos. O maior interesse investigativo está na forma de filmes finos sintetizados a partir de soluções homogêneas, mais especificamente o método de precursores poliméricos. Este método consiste na formação de uma solução aquosa de quelatos metálicos com ácido cítrico para obtenção de uma resina. Tal resina pode ser depositada por “dip-coating” ou “spin-coating” em diversos substratos tais como: Pt / SiO_2 / Si entre outros para posterior calcinação^{9,12,46-48}.

1.3 Modelos Finitos e Periódicos

Um modelo finito ou aglomerado poder ser entendido como um pequeno número de átomos que representem de modo mais adequado à região do sólido que se pretenda estudar. Esse tipo de modelo tem vantagens e desvantagens. Uma vantagem indiscutível é permitir o uso de qualquer método da química quântica, como HF, MP2, DFT etc. Em conseqüência, é possível estudar tanto o estado fundamental como estados excitados considerando que o caráter físico destes estados deve ser essencialmente local.

A maior dificuldade que ocorre na construção de modelos finitos é o de minimizar os efeitos da superfície para evitar que estes possam interferir nas conclusões que se derivem da utilização do mesmo. Aumentar o tamanho do modelo até o limite da capacidade computacional, permite estudar a convergência dos resultados com respeito ao tamanho do modelo. Desta forma podemos decidir se as conclusões conseqüentes da utilização do modelo são significativas ou se, pelo contrário, esta aproximação não é conveniente no sistema de interesse.

Para modelos periódicos existe a necessidade de se aplicar a simetria translacional para estudar a ordem a longo alcance. Nesse modelo a simetria translacional é baseada na célula unitária e nas operações de simetria dos 230 grupos espaciais das 14 redes de Bravais. A repetição ordenada dessa célula unitária por um determinado grupo espacial gera o sistema cristalino de interesse. Entretanto, para estudar esse sistema é necessário utilizar a célula unitária de Wigner Seitz da rede recíproca que se denomina célula de Brillouin.

A célula unitária de Wigner Seitz é obtida unindo as mediatrizes dos segmentos que unem um ponto da rede com seus vizinhos mais próximos⁴⁹.

1.4 Superfície

Uma superfície também representa uma ruptura da simetria translacional. Tecnicamente se pode abordar o problema utilizando o modelo de camadas (slab model), onde a célula unitária consiste em uma camada de átomos com simetria translacional em duas dimensões. Para isso faz-se que um dos vetores unitários seja muito grande, gerando assim duas superfícies que podem ser tratadas separadas, sendo a interação entre ambas fraca. Aproveitando, alguns elementos de

simetria (como um plano no centro da camada) ou pode ser saturada (no caso de sistemas com ligações covalentes) por uma das faces. No caso de abordar problemas de adsorção, também se pode utilizar a técnica de supercélula, permitindo estudar, por exemplo, o efeito de recobrimento.

Diversos grupos de pesquisa têm trabalhado no desenvolvimento destes materiais. Chen e co-autores⁴ apresentam um estudo teórico-experimental comparando quatro diferentes titanatos, observando os distintos comportamentos ferroelétricos. Estes autores utilizam métodos de pseudopotenciais para analisar barreiras de energia por meio dos deslocamentos dos átomos de Ti na célula unitária. Heifets e colaboradores publicaram uma série de artigos relacionados ao estudo de perovskitas⁵⁰⁻⁵². Em particular⁵³, compararam diferentes métodos teóricos, analisando a estrutura eletrônica de superfícies do SrTiO₃ para as duas possíveis terminações (SrO e TiO₂). No grupo LIEC – UFSCar de São Carlos e Laboratório de Simulação Molecular – Unesp – Bauru tem-se desenvolvido trabalhos teóricos e experimentais relacionados ao estudo de sólidos cristalinos modificados por método mecânico e sólido amorfo obtido por método químico, com propriedades fotoluminescentes a temperatura ambiente^{8,11,44,54}.

1.5 Transição de fase

No estudo de defeitos e impurezas em sólidos, que destroem a simetria translacional, se utiliza o método da supercélula, constituído em considerar uma célula unitária, de maior tamanho, de modo que o defeito se reproduz periodicamente, mas sem interação entre os defeitos.

Existem vários tipos diferentes de transição de fase, incluindo os exemplos comuns de fusão e vaporização, sólido – sólido. Para estudar esse fenômeno é possível utilizar propriedades termodinâmicas das substâncias, e em particular, o comportamento do potencial químico para classificar os diferentes tipos de transição de fase.

Em cálculos mecânicos-quânticos a temperatura (T) é considerada igual a 0 K. Nessa temperatura os elétrons ocupam os orbitais moleculares individuais das bandas de acordo com o princípio da exclusão de Pauli, analogamente as moléculas mais simples. Se cada átomo fornece um elétron s, então, a T = 0 K, os $\frac{1}{2} N$ orbitais

mais baixos estão ocupados. O orbital mais alto ocupado a $T = 0$ K é chamado de nível de Fermi; esse orbital encontra-se próximo ao centro da banda.

Em temperaturas acima de $T = 0$ K, a população, P , de orbitais é dada pela distribuição de Fermi-Dirac, a qual é uma versão da distribuição de Boltzmann que leva em conta a restrição que não mais do que dois elétrons podem ocupar qualquer nível. A distribuição tem a forma da equação IV:

$$P = \frac{1}{[e^{(E - \mu) / KT} + 1]}, \quad (\text{IV})$$

Sendo μ o potencial químico, o qual neste contexto é a energia do nível para o qual $P = 1/2$. O potencial químico depende da temperatura, e na $T = 0$ K é igual à energia do nível de Fermi. À medida que a temperatura aumenta, o potencial químico eleva-se acima do nível de Fermi, porque os elétrons começam a ocupar os estados mais altos e o nível no qual $P = 1/2$ torna-se mais alto em energia. Para altas energias ($E \gg \mu$), o 1 no denominador da distribuição de Fermi-Dirac pode ser desprezado e as populações para $T > 0$ K assemelham-se à distribuição de Boltzmann.

Quando a banda não está completamente preenchida, os elétrons próximos ao nível de Fermi podem facilmente ser promovidos para os níveis vazios mais próximos. Como resultado, eles são móveis, e podem mover-se com relativa liberdade através do sólido.

Muitas transições de fase cotidianas, como fusão e vaporização, são acompanhadas por mudanças de entalpia e volume. Essas mudanças têm implicações na forma dos potenciais químicos em cada transição de fase. Então, na transição de uma fase α para outra fase β temos as equações V e VI,

$$(\partial\mu_\beta/\partial p)_T - (\partial\mu_\alpha/\partial p)_T = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m} = \Delta_{\text{trs}}V, \quad (\text{V})$$

$$(\partial\mu_\beta/\partial T)_p - (\partial\mu_\alpha/\partial T)_p = -S_{\beta,m} + S_{\alpha,m} = -\Delta_{\text{trs}}S = -\Delta_{\text{trs}}H / T_{\text{trs}} \quad (\text{VI})$$

Entretanto, $\Delta_{\text{trs}}V$ e $\Delta_{\text{trs}}H$ não são zero para fusão e vaporização. As primeiras derivadas dos potenciais químicos com respeito à pressão e temperatura são

descontínuas na transição, sendo então classificada como transição de primeira ordem.

Uma transição de fase de segunda ordem, no ponto de vista de classificação de Ehrenfest, é a primeira derivada de μ com respeito à temperatura é contínua, mas, a segunda derivada é descontínua. Um tipo de transição de segunda ordem está associado com uma mudança de simetria da estrutura cristalina de um sólido. Por exemplo, em uma célula tetragonal os parâmetros de rede a e b , de menores dimensões em relação a c , expandem mais rapidamente quando existe um aumento da temperatura. Esse comportamento ocorre até as três dimensões tornarem-se iguais, nesse ponto o cristal tem simetria cúbica e para altas temperaturas continuará a se expandir igualmente nas três direções. A transição de fase tetragonal – cúbica ocorreu, mas, como não existe a descontinuidade na interação de energia entre os átomos ou o volume que eles ocupam a transição não é de primeira ordem.

O conceito de uma quantidade molar parcial pode ser entendido para qualquer função de estado extensiva. Para uma substância pura, o potencial químico é exatamente o outro nome para a energia molar de Gibbs. Para uma substância em uma mistura, o potencial químico é definido como sendo a energia molar parcial de Gibbs, equação VII:

$$\mu_j = (\partial G / \partial n_j)_{p, T} \quad \text{(VII)}$$

Isto é, o potencial químico é a tangente de uma curva de energia de Gibbs pela quantidade de matéria J , com a pressão, temperatura e a quantidade das outras substâncias constantes. Entretanto, a energia total de Gibbs pode ser escrita como na equação VIII:

$$G = n_A \mu_A + n_b \mu_b + \dots \quad \text{(VIII)}$$

Sendo μ_A e μ_b os potenciais químicos dos componentes da mistura. Isto é, o potencial químico de uma substância em uma mistura é a contribuição da substância para a energia total de Gibbs da mistura.

Em um sistema aberto de composição constante, a energia de Gibbs depende da composição, pressão e temperatura. Então, G pode mudar quando a

pressão, temperatura e a composição mudarem, e, para um sistema de componentes A, B..., a equação $dG = Vdp - SdT$ pode ser escrita como na equação IX:

$$dG = Vdp - SdT + n_A \mu_A + n_b \mu_b + \dots \quad (IX)$$

Essa expressão é a equação fundamental da termodinâmica química. Entretanto, quando a pressão e temperatura são constantes a equação acima é simplificada para a equação X:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_b dn_b + \dots \quad (X)$$

Porém, existem outros pontos de vista para a transição de fase além da proposta por Ehrenfest. Partindo do conhecimento de química dos cristais, pode-se prever a natureza das mudanças estruturais nas transições de fase de sólidos iônicos simples. Baseando-se nessas previsões, tem-se a vantagem de que transições térmicas de estrutura cristalina em maiores temperaturas possuem maior simetria que as estruturas cristalinas em menor temperatura. Em transições de fase sob pressão, a estrutura cristalina em altas pressões possuirá um empacotamento fechado maior (maior número de coordenação) e menor volume em relação à estrutura cristalina em pressões menores. Então, sob aplicação de pressão, sólidos do tipo NaCl são transformados em sólidos do tipo CsCl. Por outro lado, sólidos do tipo CsCl são transformados em sólidos do tipo NaCl sob aquecimento. Em estruturas tipo AB_2 , pode-se esperar uma estrutura tipo rutilo distorcida ou a estrutura fluorita em altas temperaturas. Uma perovskita distorcida seria transformada em uma estrutura cúbica a altas temperaturas. O modelo de Born de sólidos iônicos com parâmetros repulsivos e de van der Waals apropriados podem explicar as estabilidades relativas das estruturas cristalinas; em sólidos parcialmente covalentes, um parâmetro de iônico poderia ser usado para prever a estrutura cristalina preferida.

Buerger em 1951 classificou as transições de fase com base de mudanças estruturais envolvendo coordenação primária ou secundária como abaixo:

(i) Transformações envolvendo a coordenação primária, por exemplo: CsCl – NaCl, aragonita – calcita.

(a) reconstrutiva – lenta

(b) dilatação – rápida

(ii) Transformações envolvendo coordenação secundária ou alta coordenação, por exemplo: BaTiO_3 , quartzo $\alpha - \beta$.

(a) reconstrutiva – lenta

(b) deslocamento – rápida.

Em particular, transições de fase por deslocamento ocorrem somente por pequenas mudanças no arranjo de coordenação do poliedro. Transições reconstrutivas requerem a quebra e formação de ligações, mas o mesmo pode ser realizado por um mecanismo simples de dilatação. Buerger propôs assim um mecanismo de transformação da estrutura NaCl para a estrutura CsCl (FIGURA 1.4)⁵⁵.

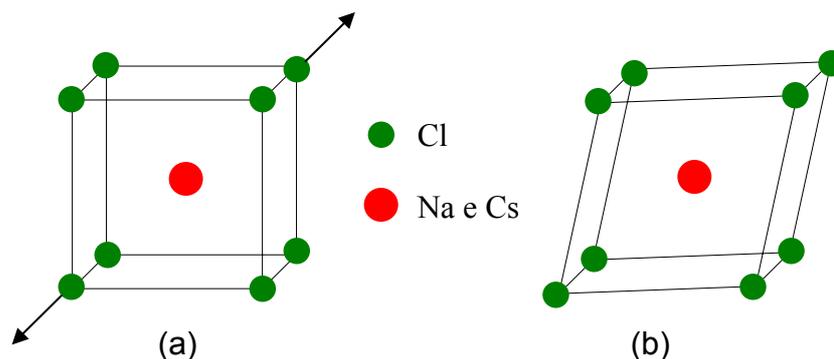


FIGURA 1.4: Ilustração do mecanismo proposto por Buerger para transição de fase por deslocamento da estrutura NaCl (a) para a estrutura CsCl (b).

De acordo com o teorema Jahn-Teller⁵⁶, se o estado fundamental de um íon em um cristal é degenerado e sem nenhuma outra perturbação presente, o cristal será distorcido para uma estrutura de menor simetria para eliminar a degeneração dos orbitais. Existem alguns sólidos que exibem distorção tetragonal devido a presença dos íons Jahn-Teller tal como Mn^{3+} e Cu^{2+} . A distorção preserva o centro de gravidade do nível e_g do cátion e o íon pode, portanto, atingir estabilização igual por meio da distorção à simetria tetragonal com $c/a > 1$ ou < 1 . Se existe acoplamento entre os estados eletrônicos e os modos de vibração, tem-se uma situação chamada de efeito Jahn-Teller^{57,58} dinâmico.

Desde que o mecanismo do efeito Jahn-Teller⁵⁶ envolva interação entre ligantes deslocados devido à propriedade elástica da rede, o cristal inteiro pode tornar-se instável com respeito à distorção se a concentração dos íons Jahn-Teller é grande. Transições de fase surgem de tais interações entre a rede e a concentração desses íons. O efeito cooperativo Jahn-Teller (ECJT)⁵⁹ é assim uma transição de fase dirigida pela interação entre os estados eletrônicos de um dos íons no cristal e os fônons. A transição pode ser de primeira ou segunda ordem, sendo que por outro ponto de vista existirá uma distorção de baixa simetria e separação de níveis eletrônicos.

1.6 Fotoluminescência

1.6.1 Conceito geral

A energia de determinado comprimento de onda de uma radiação está associada a um fóton em particular dada por intermédio da expressão (XI) abaixo:

$$E_{\text{fóton}} = h\nu \quad , \quad (\text{XI})$$

em que: h = constante de Planck e

ν = frequência da onda eletromagnética, Hz.

Como ν pode ser expresso como o inverso do comprimento de onda (λ), tem-se (XII):

$$E_{\text{fóton}} = hc/\lambda \quad , \quad (\text{XII})$$

em que: c = velocidade da luz, m/s

λ = comprimento de onda, m.

Relacionando-se diretamente o comprimento de onda com a energia do fóton dessa radiação.

Em um semiconductor quando um fóton de energia $h\nu$, igual ou superior ao “gap” do composto, incide sobre um elétron da banda de valência (BV) ocorre à

excitação do mesmo à banda de condução (BC), gerando um buraco na banda de valência. Os elétrons excitados da banda de condução podem perder energia em forma de um fóton de energia adequado ao passar de um nível energético próximo ou recombinar-se com os buracos da banda de valência e dissipar essa energia em forma de calor. É bem conhecido que um “gap” indireto ($X \rightarrow \Gamma$ no nosso caso) tende a inibir a recombinação entre elétrons e buracos, já que as transições desde o menor nível da banda de condução ao mais alto da banda de valência são dificultadas⁶⁰.

A absorção de radiação excita elétrons que estão em níveis energéticos fundamentais no sólido. A FIGURA 1.5 representa a absorção de um fóton pelo elétron, o qual é excitado de um nível de energia menor para um nível de energia maior, no caso de sólidos da BV para a BC, seguindo-se a emissão de um fóton energeticamente diferente ao retornar para o estado fundamental. Nesse fenômeno de absorção e emissão de radiação, os fótons que passam pelo sólido também polarizam os elétrons de valência e os íons na rede iônica. Tal interação induz dipolos, os quais mudam a constante dielétrica e o índice de refração do material.

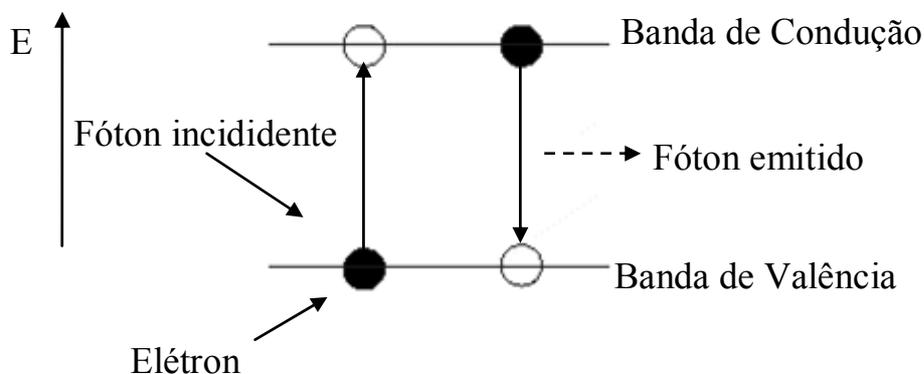


FIGURA 1.5: Esquema de absorção e emissão de fóton pelo elétron.

As absorções de radiação em sólidos semicondutores e isolantes são idênticas porque ambos contêm um “gap” de energia entre a BV e a BC. Num material puro, não há absorção de radiação ultravioleta quando a energia luminosa é menor que o “gap” de energia (região transparente). Ao diminuirmos o comprimento de onda, a absorção banda-banda ocorrerá, e elétrons e “buracos” serão criados (região de absorção). Esse processo pode resultar num aumento significativo de condutividade que é chamado de fotocondutividade.

A emissão de fótons pode ocorrer naturalmente em alguns sólidos, esse processo é chamado de luminescência. Existem muitas formas diferentes de luminescência. A fotoluminescência é a emissão de fótons após a incidência de alguma radiação com comprimento de onda adequado. Outras formas de luminescência incluem fluorescência, a qual ocorre simultaneamente com o processo de absorção; a fosforescência ocorre quando a emissão de luz persiste por um longo tempo depois de que a excitação luminosa terminou; a bioluminescência existe somente em organismos vivos.

1.6.2 O papel das bandas de energia no estado sólido

Em um cristal semicondutor, somente na temperatura $T = 0 \text{ K}$ a última banda de valência se encontra completamente cheia. Quando a temperatura é maior que zero, elétrons da banda de valência (BV) podem ganhar energia térmica suficiente para atingirem a banda seguinte, chamada de banda de condução (BC), que estava vazia a $T = 0 \text{ K}$. A passagem de elétrons para a BC deixa na BV estados que se comportam como portadores de carga elétrica positiva, chamados buracos. Os elétrons na BC e os buracos na BV produzem corrente elétrica sob a ação de um campo externo. A condutividade do material depende do número de elétrons que passam para a BC. Este número é tanto maior quanto maior a temperatura e quanto menor for a energia que separa as duas bandas. Esta energia pode ser representada por E_g , aonde o índice g vem da palavra “gap”, que significa intervalo, em inglês. Essa energia é calculada teoricamente como a diferença entre a BC e a BV, e experimentalmente pode ser obtida por espectroscopia de ultravioleta.

As propriedades de condução dos semicondutores são determinadas principalmente pelo número de elétrons na BC. Então, elas dependem fortemente da razão E_g/k_bT e, portanto, do valor do “gap” - E_g . Por outro lado, as propriedades ópticas dependem muito da forma das bandas de energia. As transições eletrônicas no sólido ocorrem pelas bandas de energia e são acompanhadas pela emissão ou absorção de fótons em um cristal e devem conservar a energia e o momentum.

Para que isso seja favorecido o máximo da BV e o mínimo da BC devem estar na mesma região de simetria do sólido, isto é, na mesma zona de Brillouin. Essa condição conserva o momentum da transição eletrônica. “Gap” direto é a denominação para a transição eletrônica que emite um fóton de energia no

decaimento entre bandas de energia dentro da mesma zona de Brillouin (FIGURA 1.6a). Entretanto o “gap” do material pode estar localizado entre regiões distintas da zona de Brillouin. Essa condição altera e diferencia a conservação de momentum do fóton. É possível então, ter uma transição através do “gap” com a emissão, ou absorção, de um fóton, desde que acompanhada da emissão ou absorção de um fônon. Esse processo indireto de decaimento é chamado de “gap” indireto (FIGURA 1.6b).

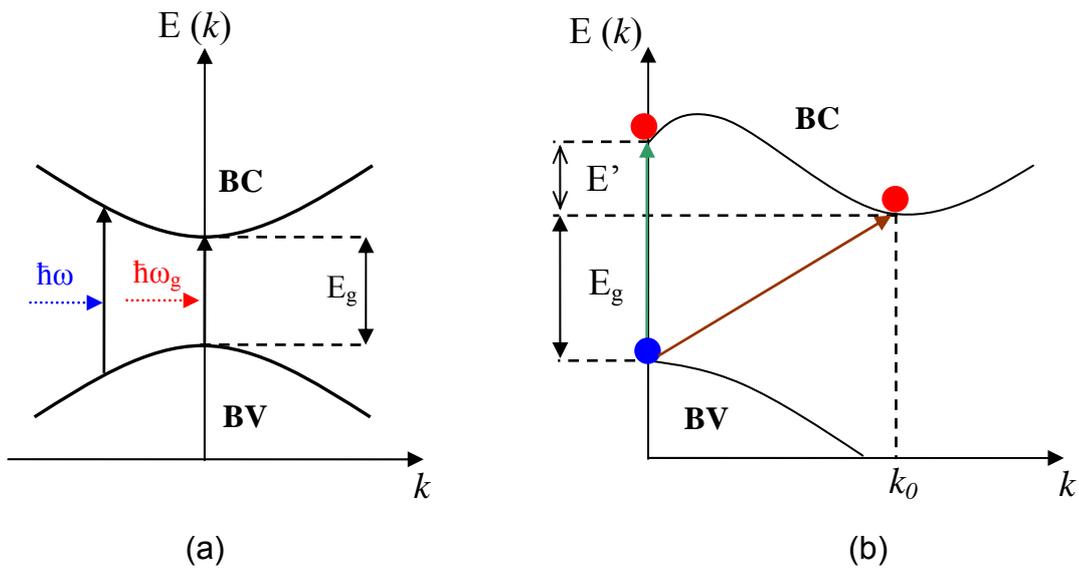


FIGURA 1.6: Absorção de fótons em um semiconductor. (a) “gap” direto; (b) “gap” indireto.

No caso de cristais, o tratamento quântico da interação radiação-matéria deve levar em conta o fato de que os elétrons são descritos por funções de onda com vetor de onda \vec{k} . Além disso, eles têm energia $E(k)$ na forma de bandas e não em níveis discretos. No caso de transições produzidas apenas por fótons têm-se as equações (XIII e XIV):

$$E_f - E_i = \pm \hbar \omega , \quad \text{(XIII)}$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{k} , \quad \text{(XIV)}$$

sendo, E_f e E_i as energias do elétron nos estados final e inicial, respectivamente, k_f e k_i são os vetores de onda correspondentes, ω e k são a frequência e o vetor de onda do fóton absorvido ($E_f > E_i$) ou emitido ($E_f < E_i$) na

transição. A FIGURA 1.6a ilustra duas transições de absorção entre as bandas de valência e de condução num semiconductor de “gap” direto. A transição com energia mínima é aquela que ocorre no centro da zona de Brillouin, $k_f = k_i = 0$, e com fótons de energia igual ao “gap” do semiconductor, $\hbar\omega_g = E_g$. Fótons com energia menor que E_g atravessam o semiconductor sem absorção por transição entre as bandas. Por outro lado, fótons com $\omega > \omega_g$ são facilmente absorvidos porque há um grande número de estados eletrônicos com $k_f = k_i > 0$. A situação em semicondutores de “gap” indireto é mais complicada. Como ilustrado na FIGURA 1.6b, a transição de um elétron do topo da BV para o mínimo da BC, requer uma grande mudança no vetor de onda. Isto não pode ser feito somente com a absorção de um fóton, pois, este tem $k \approx 0$. Esta transição pode ocorrer com a absorção de um fóton com energia $\hbar\omega$ e vetor de onda desprezível ($k \approx 0$) acompanhada da absorção de um fônon de energia $\hbar\Omega$ e momentum $\hbar k$ ou da emissão de um fônon com energia $\hbar\Omega$ e momentum $-\hbar k$.

Portanto, a propriedade de absorver fótons de energia maior que E_g conduz a geração de par elétron-buraco. Este processo possibilita o uso de semicondutores em detectores de radiação eletromagnética. O processo inverso pelo qual fótons são emitidos na recombinação de par elétron – buraco é chamado luminescência. Essa é a base da operação dos diodos emissores de luz e do laser semiconductor².

O número de estados de energia em uma região dividida pela largura da mesma é chamado de densidade de estados (DOS). A densidade de estados não é uniforme ao longo de uma banda porque os níveis de energia podem apresentar-se mais próximos em algumas regiões do que em outras. Esta variação é aparente, mesmo em uma dimensão (comparada com as extremidades), o centro de uma banda é relativamente esparsa em orbitais. A razão para este comportamento está relacionada às diferentes formas de produzir uma combinação linear de orbitais atômicos. Há somente uma maneira de formar um orbital molecular totalmente ligante (parte inferior da banda). Entretanto, existem muitas maneiras (em um arranjo tridimensional de átomos) de formar um orbital cristalino com uma energia no interior da banda⁶¹.

OBJETIVOS

Na presente tese estudou-se as propriedades de superfície e fotoluminescência a temperatura ambiente do material PbTiO_3 , bem como sua dopagem com Ca, Sr e Ba nas proporções de 25%, 50% e 75% em mol. Essa investigação utiliza cálculos *ab initio* mecânico quântico para modelar a estrutura eletrônica e obter resultados teóricos de estrutura de bandas, densidade de estados (DOS), cargas de Mulliken e momento de dipolo. Para essa finalidade a Teoria do Funcional de Densidade (TFD ou DFT) é utilizada como ferramenta teórico-computacional.

O trabalho explanado tem como objetivo investigar as propriedades entre o bulk e a superfície do material PbTiO_3 e sua parte covalente. Em relação às dopagens pretende-se discutir sobre as modelagens da estrutura eletrônica de soluções sólidas denominadas pseudocúbicas e comportamentos da polarização do material conforme as dopagens propostas. Na fotoluminescência é proposto o entendimento desse fenômeno tanto no composto PbTiO_3 como no $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$ para verificar a metodologia teórico-computacional junto a teoria do par elétron – buraco.

CAPITULO 2

SUPERFÍCIE

2.1 Modelo para Superfície

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

Os métodos computacionais da química quântica permitem prever de modo qualitativo e quantitativo a estrutura e as propriedades de sistemas em fase condensada, podendo-se distinguir dois grupos: i) sólidos cristalinos (ordenados) e ii) sólidos amorfos (desordenados). Este estudo estará restrito aos sólidos do primeiro grupo.

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

A fase cúbica do PbTiO_3 , termodinamicamente estável a aproximadamente 500°C , possui um grupo de simetria espacial $Pm3m$ (n° 221), $Z = 1$ e parâmetro de rede $a = 3,8647 \text{ \AA}^{15}$. A célula unitária é definida por um átomo de titânio no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio localizados na face do cubo com átomos de chumbo situados nos vértices.

Os cálculos serão desenvolvidos com o programa CRYSTAL98⁶²⁻⁶⁵ aplicando-se a teoria do funcional de densidade, com o funcional híbrido B3LYP^{22,66} e o conjunto de funções de base 86411-d41⁶⁷ para os átomos de Ti, 6-31G⁶⁷ para os átomos de O e o Effective Core Potencial (ECP) [DB]-31G⁶⁸ para os átomos de Pb, sendo DB a designação para o pseudopotencial Durand-Barthelard. Cabe observar que na maioria dos casos onde se exige um alto custo computacional, pode surgir a necessidade de utilizar pseudopotenciais para determinados elementos que exigem um conjunto de base muito amplo para descrever o grande número de elétrons e seus efeitos relativísticos, tais como Ti e Pb. Neste caso optaremos em descrever o

átomo de Ti com todos os elétrons e utilizar pseudopotencial para o átomo de Pb, adaptado para reproduzir propriedades de sólidos. Este nível teórico é amplamente utilizado no estudo de uma grande variedade de sólidos^{53,69,70}.

A partir do parâmetro de rede otimizado da célula unitária, constroem-se duas estruturas periódicas com 5, 7, 9 e 11 camadas (slab), alternando entre um plano contendo átomos de Ti e O (TiO₂) e outro plano contendo átomos de Pb e O (PbO). Um modelo “slab” consiste em uma reprodução periódica infinita da geometria no plano x,y e finita na direção z. As FIGURAS 2.1a e 2.1b ilustram ambas estruturas, terminadas em superfície de TiO₂ e PbO, respectivamente, as quais são as únicas terminações possíveis na direção (001).

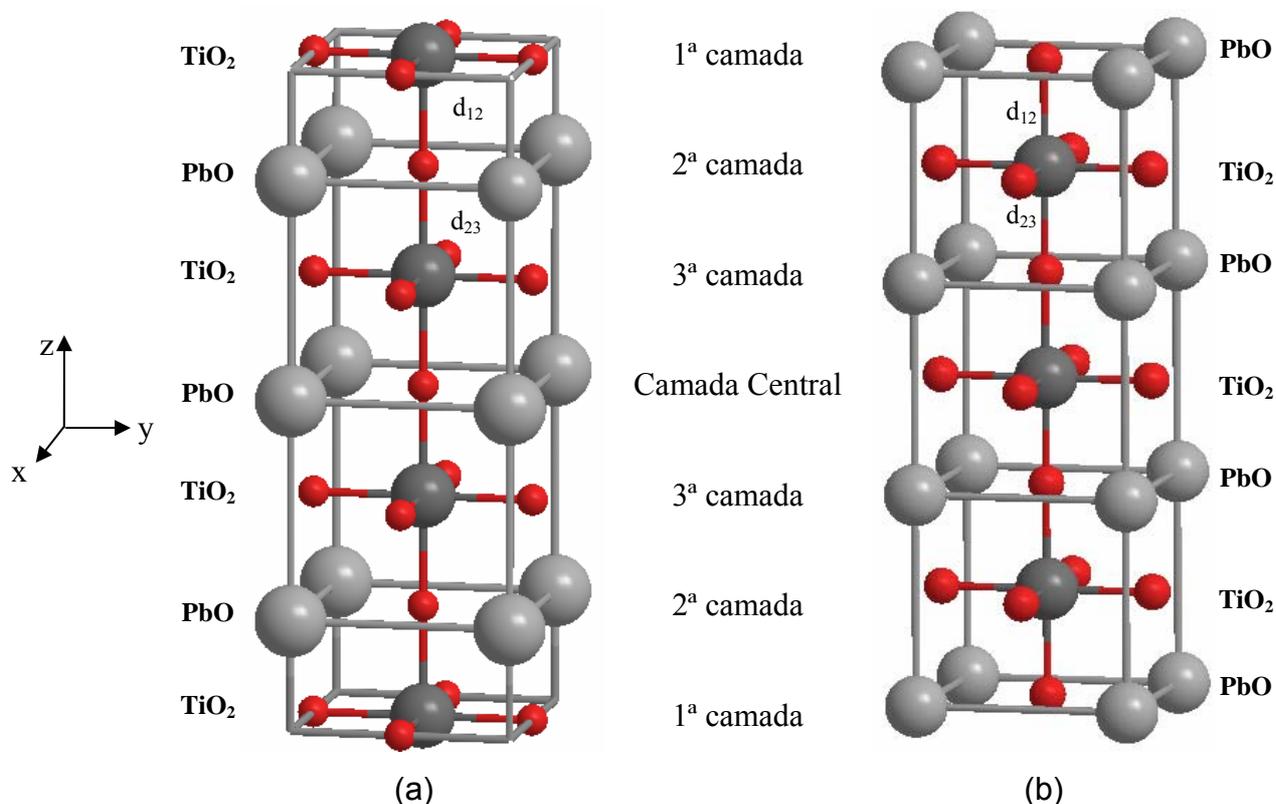


FIGURA 2.1: Modelos periódicos para cálculos bidimensionais – slab - terminados em PbO (a) e TiO₂ (b).

A escolha do número de camadas para os cálculos teóricos será realizada considerando a Energia de Corte (E_C) não otimizada, bem como as cargas obtidas pela análise populacional de Mulliken⁷¹⁻⁷⁴. Define-se a Energia de Corte como, $E_C = \frac{1}{4} [E_{\text{super(PbO)}} + E_{\text{super(TiO}_2\text{)}} - n \cdot E_{\text{bulk}}]$ em que $E_{\text{super(PbO)}}$ é a energia total do modelo terminado na camada de PbO; $E_{\text{super(TiO}_2\text{)}}$ a energia total para o modelo terminado

em TiO_2 ; n o número de camadas e E_{bulk} a energia total da célula unitária⁵⁰. Note que a Energia de Corte está diretamente relacionada com o número de camadas selecionadas, isto é, a influência do tamanho do “bulk” sobre as superfícies estudadas.

Desta forma, serão avaliados os modelos para $n = 5, 7, 9$ e 11 camadas, observando o limite computacional de 11 camadas, considerando o custo e a disponibilidade computacional. Em relação à análise populacional de Mulliken⁷¹⁻⁷⁴, será observado se as cargas dos cátions e átomos de oxigênio apresentam valores similares para todos os modelos. Portanto, em decorrência da convergência da E_C , a energia de “gap” e cargas de Mulliken, poderemos optar por trabalhar com o melhor modelo, assumindo um compromisso entre a relação de E_C e o esforço computacional no processo de relaxação da estrutura sem afetar a qualidade dos resultados.

As posições atômicas foram relaxadas nas duas primeiras camadas em relação ao eixo z em ambas as terminações (FIGURA 2.1a e 2.1b), não se permitirá qualquer deslocamento nas demais direções ou a quebra de simetria. Para tal finalidade empregaremos em conjunto ao programa CRYSTAL98 o método de minimização SIMPLEX⁷⁵. O programa gráfico XcrysDen⁷⁶ será utilizado na análise e obtenção das figuras, resultados de densidade de estados (DOS), estrutura de bandas (EB), cargas de Mulliken e mapas de densidade eletrônica.

De maneira resumida o DOS pode ser interpretado como a contribuição de átomos ou orbitais dentro de um determinado intervalo de energia, seguindo uma distribuição estatística dos dados. A diferença para a EB está na forma básica de extrair os dados. Nessa análise as energias das bandas de valência e condução estão em função das zonas de Brillouin elegidas e próprias para cada grupo espacial. As bandas são formadas pela combinação linear dos orbitais cristalinos calculados e seu preenchimento determina as bandas de valência e a banda de condução. Previsões de “gap” também podem ser realizadas por meio da análise da EB.

As cargas de Mulliken são interpretadas de modo qualitativo, como tendência da distribuição de carga presente em determinado átomo. Essa propriedade é avaliada, de maneira prática, como sendo a subtração entre a carga formal e a carga calculada. O mapa de densidade eletrônica é derivado da matriz densidade para resultados qualitativos. As isolíneas de densidade representam o comportamento

eletrônico em duas dimensões da densidade eletrônica em determinado plano direcional.

2.2 Resultados para estudo das superfícies do material PbTiO_3

Na TABELA 2.1 apresenta-se os deslocamentos para os átomos da primeira e segunda camada dos modelos terminados em PbO e TiO_2 com relação ao eixo z . Observa-se que os átomos de Pb e Ti da primeira camada, para seus respectivos modelos, sofrem um deslocamento de 0,175 e 0,144 Å em direção ao interior do sólido (Δz negativo). Para a segunda camada, no modelo terminado em TiO_2 , os átomos de Pb sofrem um deslocamento positivo, em direção ao exterior do sólido (Δz positivo), da mesma ordem de grandeza dos átomos de Ti da segunda camada do modelo terminado em PbO . Os átomos de oxigênios da primeira camada de ambos os modelos, tem um deslocamento em direção ao interior do sólido da ordem de 0,020 Å. Os átomos de O da segunda camada, modelo terminado em PbO , tem um deslocamento de 0,053 Å em direção ao exterior do sólido; por outro lado, os átomos de oxigênio da segunda camada, modelo terminado em TiO_2 , sofrem um deslocamento de 0,005 Å em direção ao interior do sólido (Δz negativo). De uma maneira geral, deslocamentos entre a primeira e segunda camada com direções opostas resultam em uma aproximação entre as camadas. Essas diferentes posições atômicas em uma mesma camada, implicam num momento de dipolo permanente. Porém, devido à alta simetria da fase cúbica do PbTiO_3 esses dipolos formados anulam-se.

É conhecido que as cargas de Mulliken possuem limitações, tal como a dependência da base, devendo ser interpretadas com cuidado. Também existe a dificuldade em se discutir os valores absolutos das cargas para os átomos de Ti , O e Pb , entretanto, a evolução qualitativa dessas cargas pode demonstrar a influência nas interações entre átomos ou ligações químicas. Descrevem-se na TABELA 2.1 as cargas de Mulliken para a célula unitária e modelos de camadas. Observa-se que existe uma pequena variação das cargas dos modelos de camadas em relação à célula unitária. Porém, nota-se uma maior variação das cargas na primeira camada do modelo terminado em PbO com relação ao modelo terminado em TiO_2 . Estas cargas são provavelmente as mais afetadas em função da esfera de coordenação

incompleta dos átomos que formam a primeira camada em contraposição aos átomos no interior do sólido, que possuem a esfera de coordenação completa.

TABELA 2.1: Parâmetros estruturais (Å) em relação às posições iniciais na direção z e cargas de Mulliken (Q) |e| para os modelos terminados em PbO e TiO₂.

	<i>Superfície terminada em PbO</i>		<i>Superfície terminada em TiO₂</i>	
1ª camada	Pb	O	Ti	O
Δz	-0,175(2,99%)*	-0,020 (0,34%)	-0,144 (2,46%)	-0,021 (0,36%)
Q	1,04	-0,95	2,12	-1,07
2ª camada	Ti	O	Pb	O
Δz	0,099 (2,54%)	0,053 (1,36%)	0,099 (2,54%)	-0,005 (0,13%)
Q	2,18	-1,10	1,03	-1,04
3ª camada	Pb	O	Ti	O
Q	1,04	-1,09	2,19	-1,08
Camada Central	Ti	O	Pb	O
Q	2,20	-1,09	1,06	-1,08
Célula Unitária	Ti	O	Pb	-
Q	2,19	-1,09	1,08	-

* valores entre parênteses referentes ao percentual de deslocamento em relação as posições atômicas dos modelos de camadas não otimizados.

A TABELA 2.2 mostra as distâncias entre átomos na primeira camada, segunda camada, primeira e segunda camadas (d_{12}) e segunda e terceira camadas (d_{23}). A distância metal-metal se refere à distância ortogonal entre as respectivas camadas. Para o modelo terminado em PbO, a distância de ligação no plano Pb–O (primeira camada) sofre um acréscimo de 0,15%, por outro lado, no modelo terminado em TiO₂, a distância de ligação no plano Ti–O (primeira camada) tem um acréscimo de 0,21%, em relação a célula unitária otimizada. As distâncias Pb–O e Ti–O no plano da segunda camada apresenta uma variação em menor escala. Para as distâncias entre átomos da primeira e segunda camada (FIGURA 2), em ambos os modelos, existem um decréscimo das ligações Ti–O. Nas distâncias entre átomos da segunda e terceira camada, a maior variação está na ligação Ti–O para o modelo terminado em PbO. Por meio dessas variações de distância de ligação nas camadas

otimizadas, observou-se um decréscimo das interações cátion–oxigênio no mesmo plano e um acréscimo das interações entre as camadas.

TABELA 2.2: Distância interatômicas (Å) para os modelos de camadas PbO e TiO₂ otimizados.

	<i>Célula Unitária</i>		<i>Terminado em PbO</i>		<i>Terminado em TiO₂</i>	
1ª Camada	Ti – O	1,950	Pb – O	2,762 (0,15%)	Ti – O	1,954 (0,21%)
	Pb – O	2,758	Ti – O	1,951 (0,05%)	Pb – O	2,760 (0,07%)
d₁₂	Pb – Ti	1,950	O – Ti	1,831 (-6,10%)	Ti – O	1,811 (-7,13%)
	-	-	Pb – Ti	1,874 (-0,04%)	Pb – Ti	1,934 (-0,01%)
	-	-	Ti – O	2,049 (5,08%)	O – Ti	1,945 (-0,26%)
	-	-	Ti – Pb	2,049 (0,05%)	Ti – Pb	2,049 (0,05%)

O comprimento de ligação na primeira e segunda camada, junto com o espaço entre camadas entre os dois planos próximos a superfície são apresentados na TABELA 2.2. Não existem diferenças significativas entre as ligações com a mesma camada atômica e aquelas do bulk. Por outro lado, o comprimento da ligação Ti-O (ou O-Ti) usados como uma medida entre camadas diminui de 7% a 6% para os modelos terminados em TiO₂ ou PbO, respectivamente. Esses valores de contração são comparados com a redução das distâncias entre camadas reportadas por Meyer *et al*⁷⁷, 4,4% e 4,2% para os modelos terminados em TiO₂ e PbO, respectivamente, calculadas como a diferença entre a média dos deslocamentos atômicos da primeira e segunda camadas, e ligeiramente maior que para as estruturas de SrTiO₃ e BaTiO₃^{50,77}. O caráter covalente das ligações Ti-O é confirmado pelo recobrimento eletrônico na TABELA 2.3. Esse caráter aumenta levemente do bulk para o modelo terminado em TiO₂. As ligações Pb-O mostram um

caráter covalente baixo, e seu recobrimento populacional também aumentam passando do bulk para o modelo terminado em PbO.

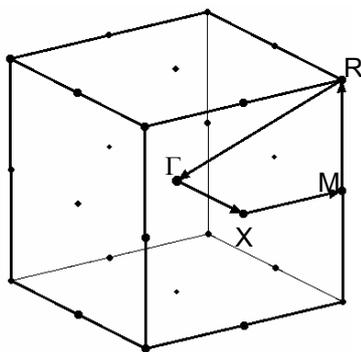
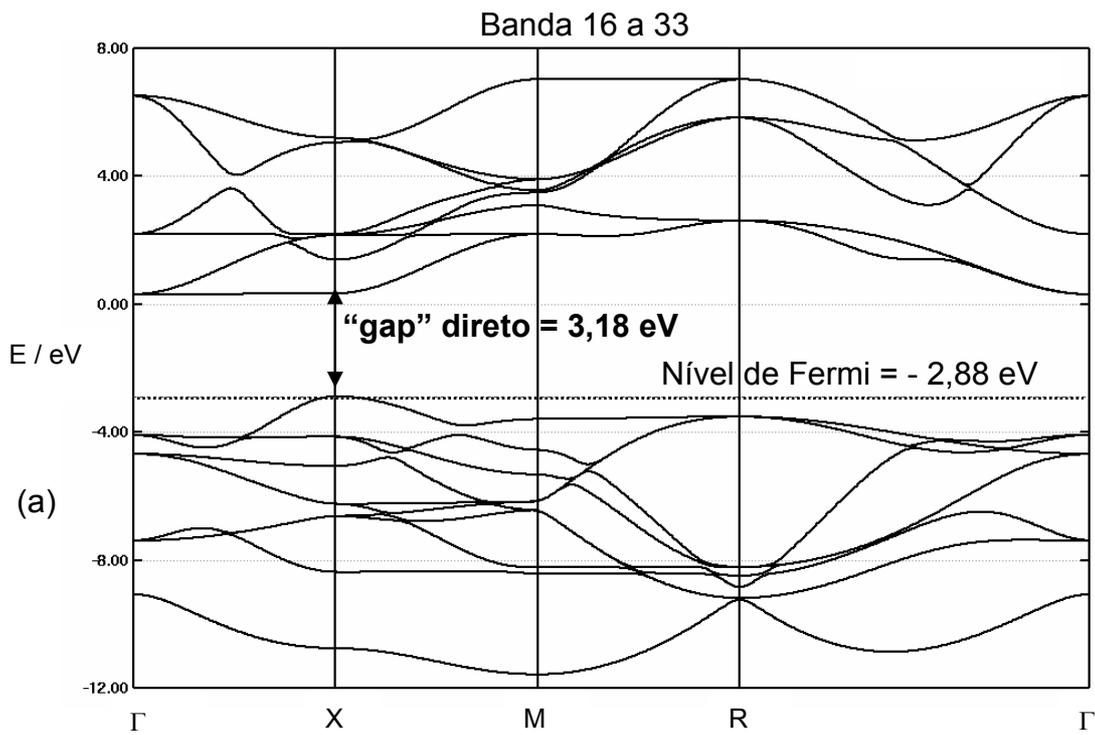
Tabela 2.3: Resultados de recobrimento populacional ($m|e|$) para as ligações Ti-O e Pb-O da superfície e segunda camada dos modelos terminados em TiO_2 e PbO (001).

	<i>Bulk</i>	<i>Superfície TiO_2</i>	<i>Superfície PbO</i>
1ª camada	Ti-O 57	Ti-O 69	Pb-O 37
2ª camada	Pb-O 16	Pb-O 5	Ti-O 50
d_{12}	---	Ti-O 69	O-Ti 69

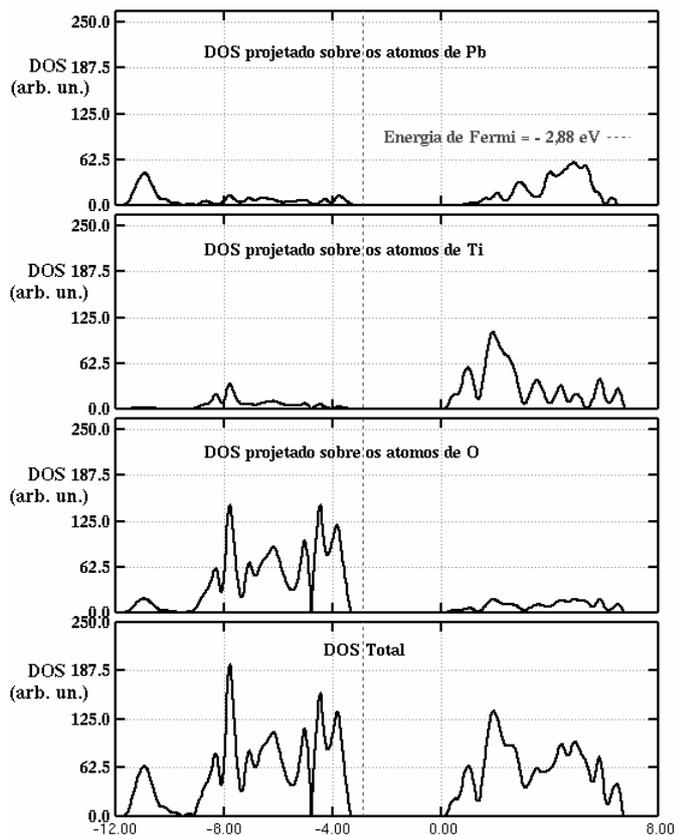
d_{12} representa o recobrimento populacional entre as 1ª e 2ª camadas.

Um conceito de muita utilidade na análise da estrutura eletrônica de sistemas periódicos é a estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) que é o equivalente a um diagrama de níveis de energia em um sistema finito.

A FIGURA 2.2a e 2.2b mostram a Zona de Brillouin selecionada e as estruturas de bandas para a célula unitária do PbTiO_3 , respectivamente. A escolha da zona de Brillouin se deve ao fato de que esta representa a região que contém todos os pontos equivalentes no espaço recíproco com relação ao grupo de simetria utilizado. Observa-se que para a célula unitária a lacuna de energia, “*gap*”, definido como a diferença entre as energias da banda de condução (BC) e banda de valência (BV), é de 3,18 eV em concordância com valores experimentais⁷⁸. Em particular, existem dois tipos de “*gap*”, um indireto no ponto $X - \Gamma$ e outro direto no ponto X (TABELA 2.4). Isto se deve a forma da primeira banda de condução entre os pontos $\Gamma - X$ ter um comportamento constante (plano). Voltando nossa atenção para a densidade de estados da célula unitária, FIGURA 2.2c, a maior contribuição para a BV se deve aos átomos de O. Observa-se que na região de -11 eV (BV) a contribuição mais significativa pertence aos átomos de Pb, seguidos dos átomos de O. Para a BC a maior contribuição se deve aos átomos de Ti e Pb.



(b)



(c)

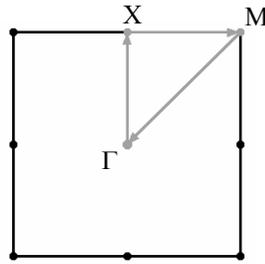
FIGURA 2.2: Análise para a célula unitária do PbTiO_3 : (a) Estrutura de bandas, (b) Descrição dos pontos $\Gamma = (0; 0; 0)$; $X = (0; \frac{1}{2}; 0)$; $M = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$; $R = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ do espaço recíproco e (c) DOS total e projetada sobre os átomos de Pb, Ti e O.

Nas FIGURAS 2.3a, 2.3b e 2.3c ilustra-se a zona de Brillouin bi-dimensional e a estrutura de bandas para os modelos terminados em PbO e em TiO₂. Analisando-se a estrutura de bandas do modelo terminado em PbO (FIGURA 2.3b), observa-se que na BV o ponto X é o de maior energia, por outro lado, o ponto Γ é o de menor energia na BC, acarretando em um “gap” indireto de 3,03 eV, no ponto X – Γ (TABELA 4), sendo o nível de Fermi igual a -5,16 eV. No modelo terminado em TiO₂ (FIGURA 2.3c), com nível de Fermi de -5,07 eV, verifica-se a existência de uma onda plana como primeira banda de condução (Γ - X). Isso demonstra que o “gap” é indireto nos pontos M – X e M – Γ , ambos com um valor de 2,99 eV. O ponto M é o de energia mais alta, simultaneamente para a BV e BC.

TABELA 2.4: “gap” ópticos direto e indireto (eV) para os modelos terminados em PbO e TiO₂.

		<i>Célula Unitária</i>	<i>PbO</i>	<i>TiO₂</i>
“GAP” DIRETO	Γ	4,43	3,61	3,77
	X	3,18	3,82	3,12
	M	5,80	6,02	4,89
“GAP” INDIRETO	M – Γ	3,85	4,05	2,99
	X – Γ	3,18	3,03	3,12

A densidade de estados para a superfície terminada em PbO (FIGURA 2.4a), demonstra que a contribuição para a BC dos átomos de Pb é predominante na primeira camada. A contribuição na BC dos átomos de Ti na segunda camada é mais elevada que para os titânios da camada central, considerando a mesma faixa de energia. Os átomos de O da primeira e segunda camada são os que mais contribuem para a BV e os átomos de O da camada central são os que menos contribuem. Esse comportamento demonstra que no modelo terminado no plano PbO a contribuição dos átomos O decresce em direção ao interior do sólido. Voltando a atenção para a projeção do DOS sobre os orbitais 2p_x, 2p_y e 2p_z dos átomos de O (FIGURA 2.4b) observa-se que os orbitais 2p_x e 2p_y têm um comportamento análogo. Analisando-se os orbitais 3d dos átomos de Ti, destacando as contribuições mais significativas, observa-se que os orbitais 3dxz, 3dyz e 3dz² são os que mais contribuem, enquanto que, não existe contribuição significativa dos orbitais 3dxy e 3dx² – y².



(a)

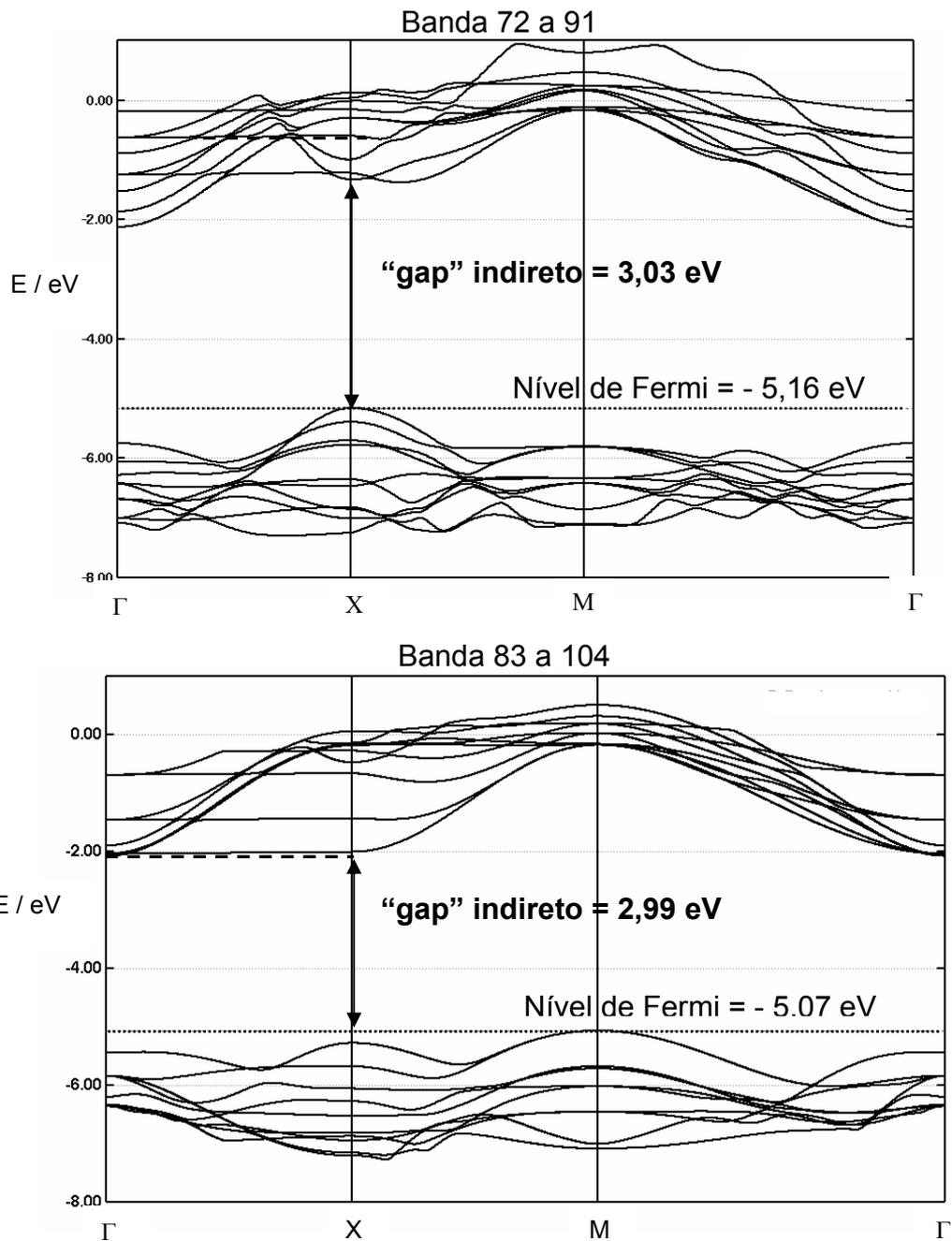


FIGURA 2.3: Análise para os modelos de camadas do PbTiO_3 , (a) Descrição dos pontos $\Gamma = (0, 0, 0)$; $X = (0, \frac{1}{2}, 0)$; $M = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ do espaço recíproco, (b) Estrutura de bandas para o plano PbO e (c) Estrutura de bandas para o plano TiO_2 .

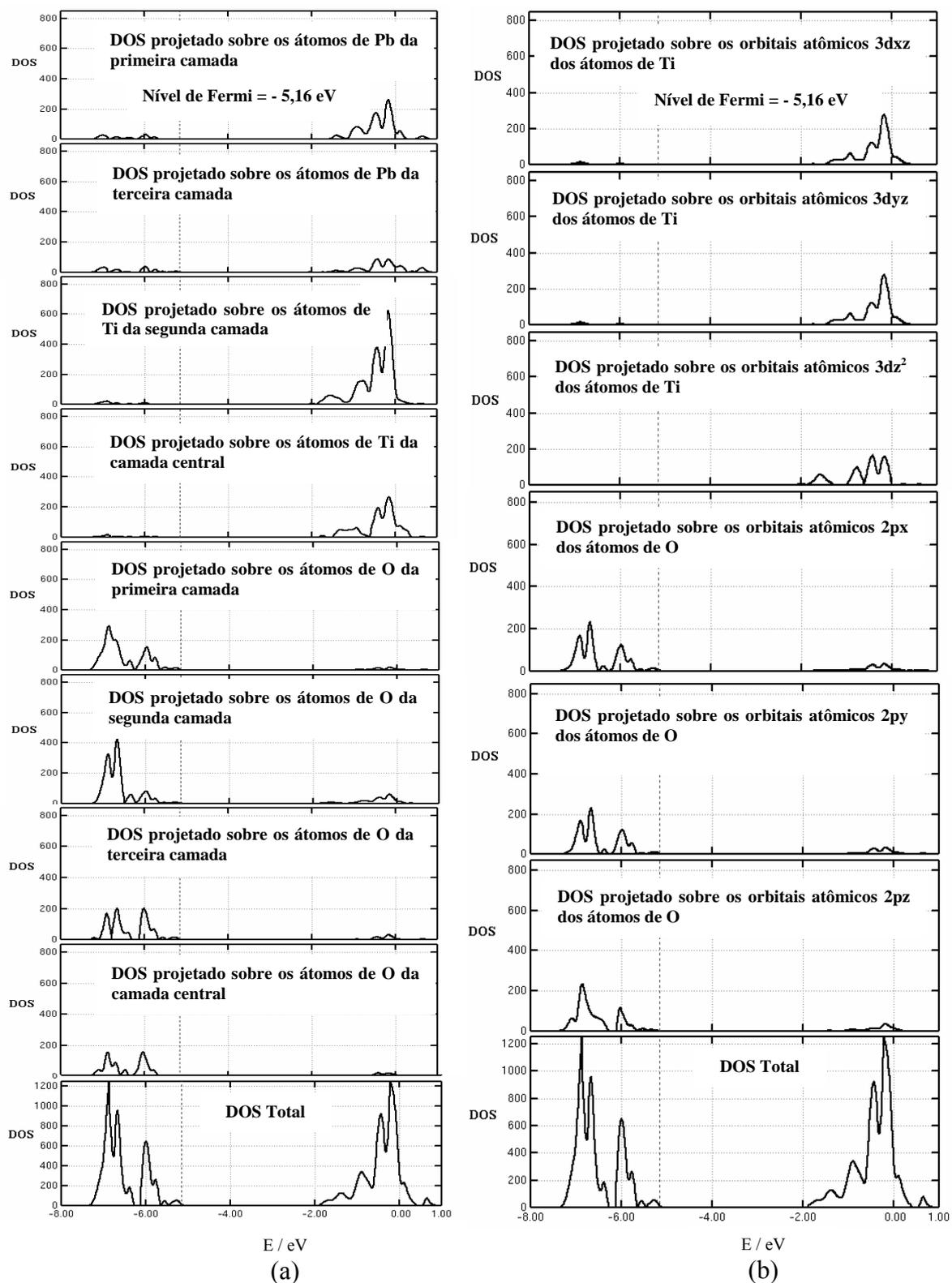


FIGURA 2.4: Projeção da densidade de estados (unid. arb.) entre as bandas 72 a 91 para o modelo terminado em PbO: (a) sobre os átomos de Pb, Ti e O; (b) sobre os orbitais atômicos 3d e 2p dos átomos Ti e O, respectivamente.

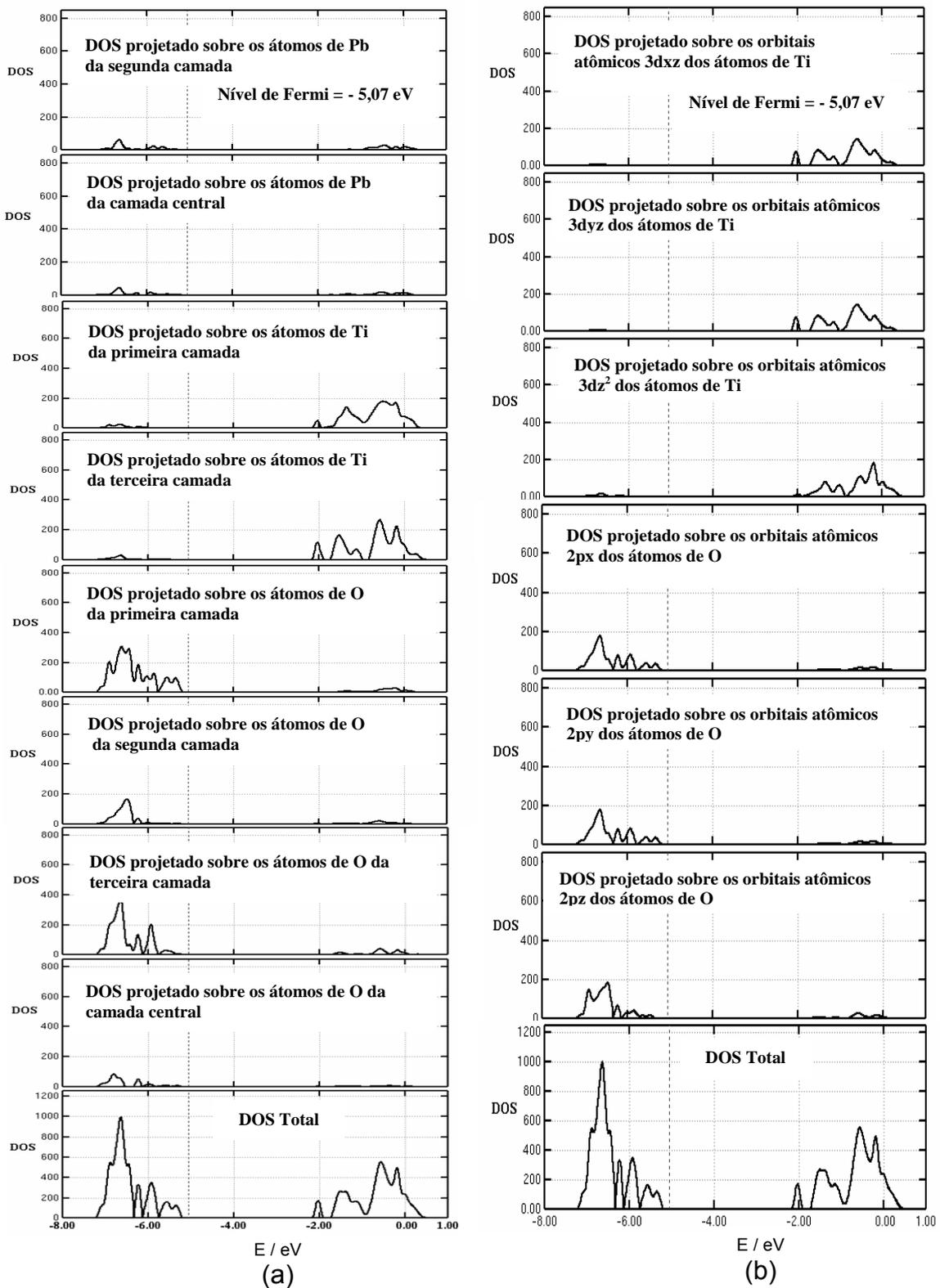


FIGURA 2.5: Projeção da densidade de estados (unid. arb.) entre as bandas 83 a 104 para o modelo terminado em TiO₂: (a) sobre os átomos de Pb, Ti e O; (b) sobre os orbitais atômicos 3d e 2p dos átomos de Ti e O, respectivamente.

Na superfície de PbO (FIGURA 2.4a) os átomos de Pb possuem uma contribuição maior do que a contribuição desses mesmos átomos para a superfície terminada em TiO₂ (FIGURA 2.5a). Nesse último resultado (FIGURA 2.5a), observa-se que os átomos de Pb não têm contribuição significativa para ambas as bandas de condução e valência, sendo que, os átomos de O são predominantes na BV e os átomos de Ti na BC. Analisando-se cada átomo e suas respectivas contribuições por camadas, verifica-se que os titânios da primeira e terceira camadas possuem contribuições semelhantes para a mesma faixa de energia. Com relação aos átomos de O observa-se uma maior contribuição na primeira e terceira camadas. Isso comprova que a maior influência na BV é dos átomos de O nos planos formados por átomos de Ti e O. Para uma discussão mais detalhada com relação aos átomos de oxigênios, calculou-se a densidade de estados projetada para os orbitais 2p. A BV é influenciada predominantemente pelos orbitais 2p_x e 2p_y. Para os orbitais 3d dos átomos de Ti as contribuições mais significativas para a faixa de energia adotada se deve aos orbitais 3dx_z, 3dy_z e 3dz². Observou-se que não há contribuição dos orbitais 3dx_y e 3dx² – y².

Como conhecido na literatura^{3,52,79-81} a família dos titanatos ATiO₃ são óxidos de caráter iônico com propriedades ferroelétricas e piezoelétricas. Sendo assim, obteve-se a densidade eletrônica para a primeira camada dos modelos terminados em PbO e TiO₂ (FIGURA 2.6a). Para a camada de PbO observa-se que não existe isolínea comum entre os átomos de Pb e O, isto é, isolínea que contorne ou abarque ambos átomos. Esse comportamento caracteriza qualitativamente o caráter iônico da camada PbO, pois, não há um maior compartilhamento de elétrons, os átomos interagem como cargas pontuais. Observa-se na FIGURA 2.6b para a camada de TiO₂ que a interação entre os átomos de Ti e O tem uma contribuição covalente. Qualitativamente as isolíneas contornam os átomos da camada TiO₂ com uma densidade eletrônica contínua. Esse comportamento concorda com a análise de Heifel *et al.*^{60,53} para o SrTiO₃, no qual se observa uma pequena interação covalente.

A FIGURA 2.6c ilustra o mapa de densidade eletrônica para o plano (110). Esse mapa confirma um caráter parcial covalente da ligação Pb – O de acordo com o proposto por Meyer *et al.*⁷⁷. É interessante observar que esse caráter se localiza na direção z do sólido, a mesma direção da propriedade piezoelétrica e verifica-se que para uma mesma interação entre átomos, a direção da análise da densidade eletrônica mostra-se importante para entender as propriedades elétricas do sólido.

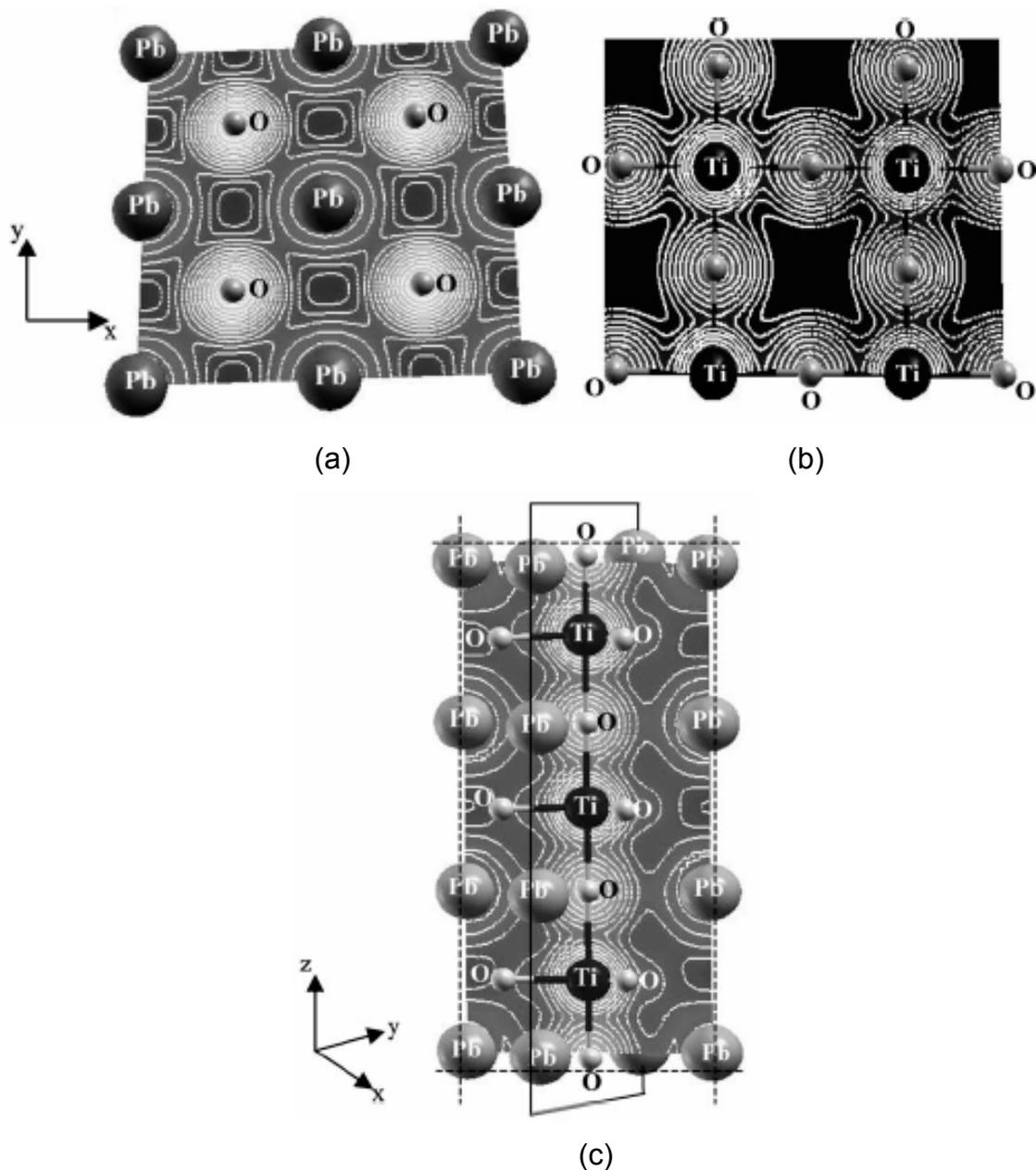


FIGURA 2.6: Densidade eletrônica das superfícies nas direções (a) e (b) (110); (c) (111).

Calculou-se as energias de superfície de ambos os modelos como descrito no trabalho de Heifets⁵⁰, obtendo-se os valores de 1,04 eV para o modelo terminado em PbO e 1,11 eV para o modelo terminado em TiO₂, respectivamente. Os valores calculados são similares, sendo que o modelo terminado em TiO₂ é ligeiramente mais estável que o modelo terminado em PbO.

CAPÍTULO 3

Transição de Fase

3.1 Modelos para Transição de Fase

Soluções sólidas de composição geral $AA'TiO_3$ cristalizam em uma estrutura tipo perovskita. A estrutura da célula unitária pode ser descrita como o átomo de Ti no centro da célula, seis oxigênios distribuídos nas faces e os átomos de A e A' localizados nos vértices. Esse material tem uma simetria espacial denominada pseudocúbica, apesar do composto ferroelétrico $PbTiO_3$ possuir simetria tetragonal.

A técnica experimental de difração de Raios-X (DRX) detecta a organização a longa distancia dos átomos em uma estrutura cristalina periódica. Conhecer detalhadamente a estrutura dessa classe de óxidos é muito importante para elucidar a natureza de suas propriedades ferroelétricas.

Alguns trabalhos reportados na literatura mostram que a adição de cálcio na rede cristalina do material $PbTiO_3$ (PT), diminui o coeficiente entre os parâmetros de rede (c/a) em torno de 40% do seu valor inicial. Nesse ponto pode ser identificada uma transição de fase tetragonal – cúbica. Esse comportamento pode ser observado em termos de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman. Um estudo teórico torna-se uma importante ferramenta para investigar os fatores químicos que agem na transição ferro/paraelétrica dos óxidos tipo perovskita.

A posição do átomo de Ti no centro da célula unitária (0; 0; 0) da solução sólida $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (PCT) é responsável pela polarização espontânea dos domínios ferroelétricos do material, que podem ser orientados pela ação de um campo elétrico. Óxidos de estrutura perovskita produzem um deslocamento nas frequências vibracionais relacionadas às modificações de curta distância do cristal, isto é, perturbações no estiramento “soft mode”^{4,7}.

Em particular, o material PT modificado com cálcio tem recebido considerável atenção, tanto na forma de pó como de filmes finos, devido a seus fortes efeitos piezoelétricos e boas propriedades piroelétricas. Experimentos envolvendo constante dielétrica e espectroscopia Raman⁸² sobre filmes finos, em função da temperatura, demonstram uma fase ferroelétrica abrangente junto a uma dependência linear da temperatura de transição com o aumento da quantidade de cálcio. Chopra e colaboradores⁸³ têm investigado experimentalmente o material PCT, relatando que a solução sólida é formada em 650 °C com uma estrutura tetragonal e, o fator tetragonal (c/a) diminui com o aumento da quantidade de cálcio.

As propriedades ferroelétricas são observadas em todas as proporções de cálcio no material PT. A melhor proporção de cálcio está ao redor de $x = 0,25$ ⁸³⁻⁸⁶.

Cálculos baseados nos primeiros princípios têm sido muito bem sucedidos no estudo de propriedades eletrônicas e estruturais de materiais cristalinos^{87,17}. Correlações entre técnicas experimentais e teóricas trazem esclarecimentos sobre estruturas cristalinas. A teoria do funcional de densidade (DFT) pode fornecer importantes informações acerca das propriedades dos sólidos e aprofundar a interpretação de resultados experimentais. Cálculos baseados em método pseudopotencial com aproximação de densidade local foram correlacionados com resultados de XANES para elucidar a hibridização de entre átomos de titanato de chumbo e cálcio (PCT) e para identificar suas contribuições nos estados energéticos (DOS)¹⁷.

Embora as propriedades estruturais e eletrônica do “bulk” e superfície de perovskitas estejam sendo extensivamente estudadas, alguns comportamentos de materiais ferro e piezoelétricos não são bem aprofundados. Essa parte do trabalho remete a uma interpretação da influência de átomos do grupo 2: Ca, Sr e Ba, na rede do material titanato de chumbo (PT). O interesse por esse sistema tem como base o decréscimo da tetragonalidade, coeficiente c/a dos parâmetros de rede, que induz a formação de uma fase denominada pseudocúbica. Essa fase apresenta propriedades idênticas as do material PT, porém, é acrescentada uma melhora em qualidade na resposta ferro – piezoelétrica do material. Para isso realizamos um estudo visando estudar a alteração química causada quando adicionados esses elementos.

3.1.1 Estrutura do material

Na FIGURA 3.1 ilustram-se os modelos para o material $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (PCT) realizados com cálculos periódicos DFT utilizando o funcional híbrido de troca não-local Becke²² combinado com o funcional de correlação de gradiente corrigido Lee-Yang-Parr⁶⁶, B3LYP. Estes parâmetros foram utilizados no programa CRYSTAL98⁶²⁻⁶⁴. Em particular, tem-se empregado esse funcional em estudos sobre propriedades eletrônicas e estruturais do “bulk” e superfícies do composto $PbTiO_3$ ⁸⁸ e $TiO_2 - SnO_2$ ⁸⁹. Os átomos de Ti, Ca, Sr, Ba, Pb e O são descritos pelos seguintes conjuntos de base: 86411-d(41)⁶⁷, 86-511d3G⁶⁷, [HAYWSC]-31(3d)G, [HAYWSC]-

31G, [DB]-31G e 6-31G*⁶⁷, respectivamente. Aqui [DB] e [HAYWSC] se referem aos pseudopotenciais não-relativísticos obtidos por Durand-Barthelat⁶⁸ e Hay-Wadt⁹⁰, respectivamente.

Obtiveram-se os diagramas de densidade de estados (DOS), cargas de Mulliken, polarização e potencial químico para as análises das correspondentes representações dos materiais PT, PCT, PST e PBT em todas as proporções.

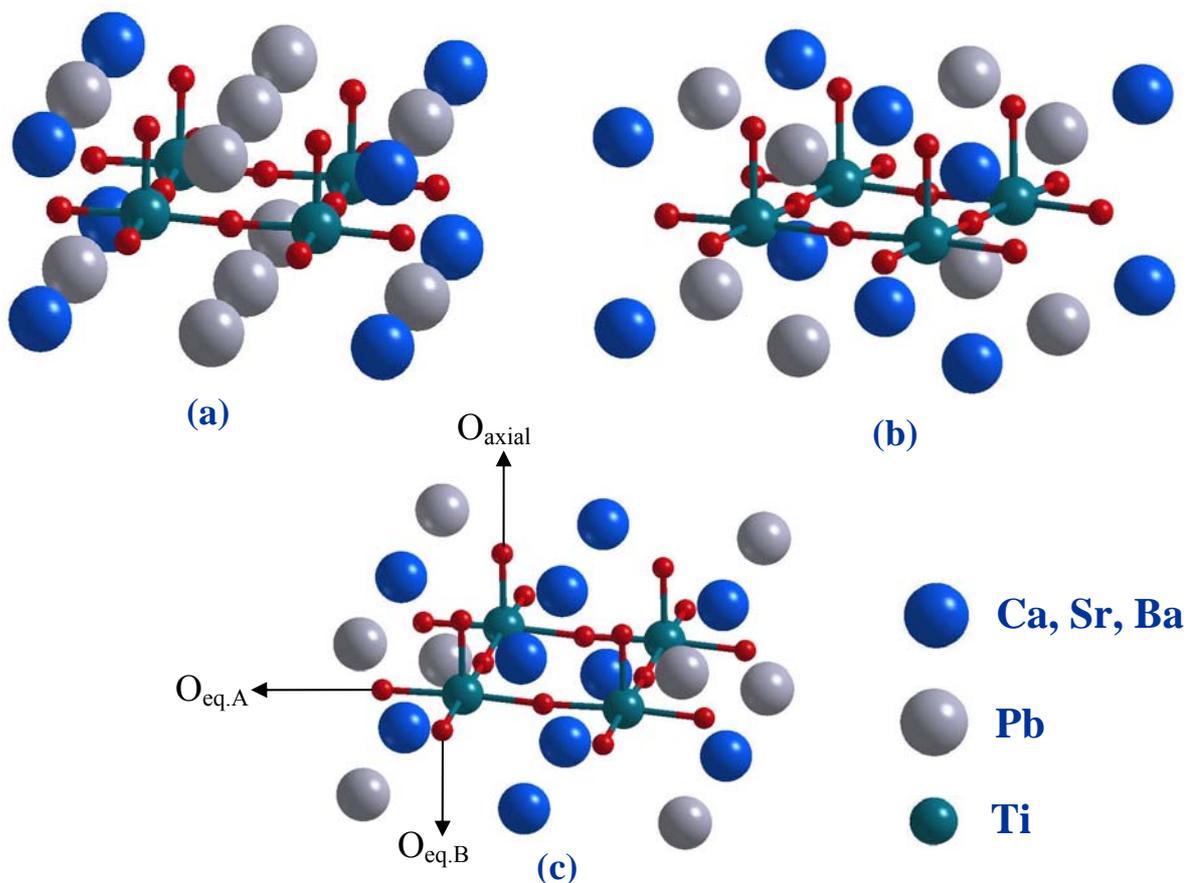


FIGURA 3.1: Células unitárias para $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$). (a) $x = 0,25$; (b) $x = 0,50$ w (c) $x = 0,75$.

3.1.2 Parâmetros de rede, coordenadas internas e difratogramas de raios-X

É conhecido que para diferentes quantidades de cálcio existem modificações estruturais verificadas na célula unitária do PbTiO_3 , por exemplo, pela diminuição de sua tetragonalidade. Após essas modificações as estruturas são genericamente denominadas de pseudocúbicas. Vários trabalhos experimentais mostram que o

decréscimo de tetragonalidade e do volume da célula unitária são causados pela adição de cálcio na rede cristalina de PT^{91,92}.

Os resultados experimentais de difração de raios-X (DRX) e os valores teóricos para os parâmetros de rede, coordenadas atômicas e distorção da tetragonalidade, c/a , para todos os modelos estão resumidos na TABELA 3.1.

TABELA 3.1: Parâmetros de rede (Å), coordenadas internas e razão entre os parâmetros (c/a).

	a	c	x	y	z	c/a
PT*	3,864	4,125	0,539	0,111	0,625	1,075
PCT-25	3,888	3,885	0,4997	0,0123	0,5164	0,999
PST-25	3,896	3,912	0,5086	0,0398	0,5401	1,004
PBT-25	3,890	3,990	0,4995	0,0419	0,5502	1,026
PCT-50	3,864	3,893	0,5002	0,0106	0,5139	1,008
PST-50	3,892	3,933	0,5092	0,0366	0,5404	1,011
PBT-50	3,907	4,005	0,4886	0,0281	0,5155	1,025
PCT-75	3,854	3,858	0,5066	0,0201	0,5248	1,001
PST-75	3,893	3,922	0,5079	0,0286	0,5291	1,007
PBT-75	3,938	4,056	0,4855	0,0332	0,5247	1,030

* valores para o PbTiO₃ otimizado com simetria espacial P4/mm.

Observam-se as coordenadas internas para os átomos de Ti, O_{axial} e O_{equatorial} (TABELA 3.1). Sabe-se que as coordenadas internas de um sólido é a distribuição espacial dos átomos dentro da célula unitária de volume determinado pelos parâmetros de rede. Essa distribuição está relacionada com o grupo espacial do sólido em questão. A grande contribuição desse resultado está em mostrar que a estrutura periódica apresentada dos modelos de soluções sólidas PCT, PST e PBT em suas substituições particulares, não possui o octaedro (TiO₆) em uma formação perfeitamente cúbica, isto é, as coordenadas internas não se encontram em posições ideais. Isso está relacionado com a densidade eletrônica particular de cada

sistema. Portanto, esses átomos conservam um desordenamento característico da simetria tetragonal possuindo um grau de polaridade espontânea¹³.

O composto PbTiO_3 tem uma grande distorção tetragonal: teórica, $c/a = 1,075$ e experimental obtido por DRX, $c/a = 1,054$, a temperatura ambiente. Valores teóricos para a estrutura tetragonal ($x = 0,0$) para a estrutura pseudocúbica ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$) mostram que a presença dos átomos de Ca, Sr e Ba induzem as variações nos parâmetros de célula unitária: um decréscimo do parâmetro de rede c conduz a um decréscimo da distorção tetragonal c/a (TABELA 3.1) em função da quantidade dos átomos de Ca, Sr e Ba. Os resultados de DRX têm o mesmo comportamento. De maneira geral, os resultados teóricos indicam que os parâmetros de rede tetragonais têm a tendência ao parâmetro de rede cúbico. Esses parâmetros de rede distorcidos geram um resultado assimétrico nos dados obtidos por DRX resultando na estrutura pseudocúbica. Essas variações são as tendências de modificações progressivas nos parâmetros de rede, sempre para pseudocúbico. Esse comportamento foi descrito na literatura em vários trabalhos representando a influência dos íons Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} . Por outro lado, as coordenadas internas mostram que o átomo de Ti se encontra deslocado do centro simétrico da célula unitária, posição (0; 0; 0). É importante observar que o deslocamento não faz do átomo de Ti e seu seis oxigênios vizinhos um centro simétrico cúbico ideal.

Resultados experimentais semelhantes foram observados por Pontes *et al.*⁹². Esses autores relatam uma análise de DRX para uma quantidade de cálcio, $x = 0,40$, em que a estrutura cristalina é dita pseudocúbica, enquanto que, dados de Raman revelam uma pequena distorção tetragonal. Alguns autores associam o decréscimo da tetragonalidade sobre a solução sólida PCT para $x = 0,40$, nessa quantidade de Ca o sistema perovskita se encontra muito próximo à estrutura cúbica (pseudocúbica). Lemanov *et al.*⁸⁵ observaram que a adição de Pb no CaTiO_3 causa um aumento da constante dielétrica para quantidades ao redor de $x = 0,30$ mol. Ainda nesse trabalho, a concentração crítica para a transição de fase ferroelétrica é de $x_c = 0,28$ mol e a temperatura de transição (T_c) é função da quantidade de Ca obedecendo à relação linear. De maneira geral, os dados experimentais demonstraram que quantidades semelhantes de cálcio em PbTiO_3 como de chumbo em CaTiO_3 causam propriedades semelhantes em ambas as redes.

Difratogramas de DRX teóricos para os compostos PbTiO_3 (PT), $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (PCT), $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (PST) e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (PBT) são ilustrados na FIGURA 3.2.

Esses resultados confirmam que a transição de fase ferroelétrica - paraelétrica é acompanhada pelo decréscimo de tetragonalidade. Muitos trabalhos experimentais estão em concordância que a adição de modificadores de rede de mesma ou diferente valência nas soluções sólidas, como por exemplo, soluções sólidas baseadas em perovskitas, causam transições de fase^{17,82-85,93-101}.

Analisando os resultados de DRX teóricos (FIGURA 3.2) pode-se observar que o difratograma para o composto PT demonstra picos característicos da simetria tetragonal P_{4MM} (FIGURA 3.2a). Esses picos representam os planos característicos desse grupo espacial. Para as soluções sólidas PCT, PST e PBT é observado que os picos (100), (101), (111), (200) e (211) estão presentes na simetria cúbica, isto é, o rearranjo dos átomos é mostrado pelo deslocamento de planos para esses picos, portanto, existe o ganho de simetria da rede cristalina. Todavia, para a região entre 20 e 40 graus ocorre o deslocamento dos picos (001) e (110). Para a região localizada entre 40 e 60 graus, com exceção do plano (211), todos os planos são deslocados. Na última região desses resultados de 60 a 75 graus todos os planos são deslocados sem exceção. Esse comportamento evidencia a influência dos alcalinos terrosos no rearranjo atômico do sólido. É observado que o átomo de cálcio é o que organiza melhor a rede de PT seguido pelo átomo de Sr e posteriormente o Ba.

A partir de trabalhos *ab initio* podem-se prever posições atômicas não equivalentes para os átomos dentro de determinado grupo espacial. Isso tem como relevância o auxílio à análise de Rietveld que consiste em uma metodologia, em termos sucintos, baseada em difração de raios-X com maior tempo de exposição à fonte de raios-X e rotina com baixas variações do ângulo de incidência; após a coleta dos dados realiza-se um tratamento matemático para determinação das posições atômicas. Esses valores podem ser utilizados como coordenadas de partida para determinar as posições tanto de cátions como ânions da rede cristalina, aumentando a precisão do resultado de caracterização da estrutura.

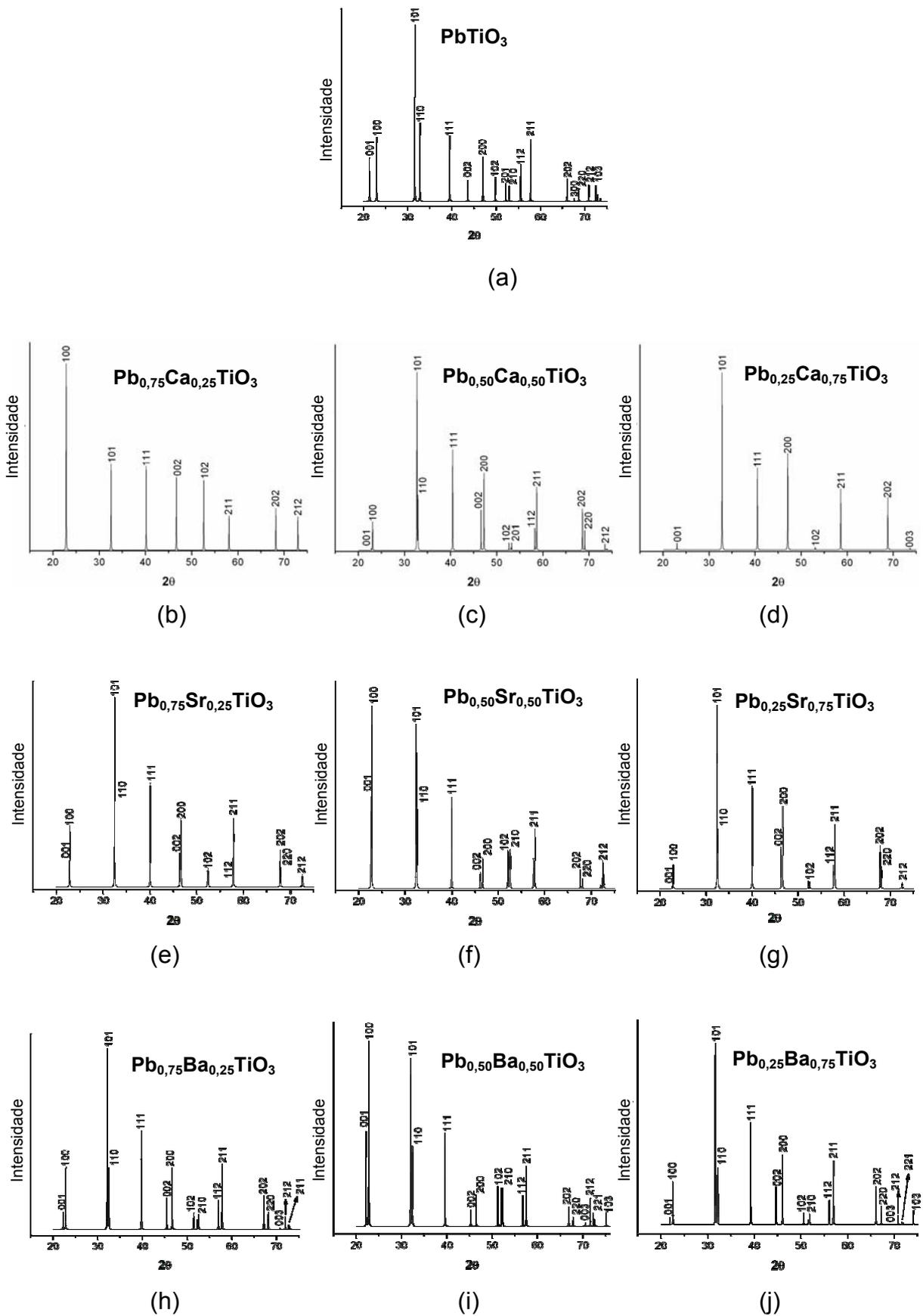


FIGURA 3.2: Resultados de difrações de raios-x teóricos para o material PT (a), e as soluções sólidas PCT, PST e PBT.

Na TABELA 3.2 são descritos os resultados das ligações $\text{Ti-O}_{\text{axial}}$, $\text{Pb-O}_{\text{axial}}$ e $\text{Me-O}_{\text{axial}}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba) para os compostos PT, PCT, PST e PBT. Observa-se que para todas as ligações $\text{Ti-O}_{\text{axial}}$ ocorre um aumento mínimo desta ligação em relação à ligação $\text{Ti-O}_{\text{axial}}$ no material PT. Entre as ligações $\text{Pb-O}_{\text{axial}}$ e $\text{Me-O}_{\text{axial}}$ é observado a mesma distância entre os átomos, isso é devido à contração da rede e a necessidade de interação homogênea entre esses cátions e os oxigênios vizinhos influenciados pelas interações com os átomos de Ti. Essas ligações são decrescentes para o material PCT, constantes para o material PST e crescentes para o composto PBT caracterizando a influência particular de cada íon na rede cristalina do material PT. Comparando-se os valores na coluna de $x = 0,25$ para as ligações $\text{Ti-O}_{\text{axial}}$ observa-se um decréscimo desse resultado, enquanto que para as ligações $\text{Pb-O}_{\text{axial}}$ e $\text{Me-O}_{\text{axial}}$ ocorre um pequeno aumento. Na coluna de $x = 0,50$ a ligação $\text{Ti-O}_{\text{axial}}$ tem o decréscimo mais significativo entre os compostos estudados, entretanto, as ligações $\text{Pb-O}_{\text{axial}}$ e $\text{Me-O}_{\text{axial}}$ possuem um aumento em suas respectivas ligações de acordo com o átomo adicionado no composto PT. Todavia, na coluna $x = 0,75$, sendo a coluna que os átomos adicionados sobrepõe a quantidade de átomos de chumbo na rede cristalina, observa-se um pequeno decréscimo na ligação $\text{Ti-O}_{\text{axial}}$, para as ligações $\text{Pb-O}_{\text{axial}}$ e $\text{Me-O}_{\text{axial}}$ ocorre um aumento nas distâncias dependendo do átomo adicionado. Em geral, com o aumento do caráter iônico dos átomos adicionados, $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$, existe uma diminuição da interação $\text{Ti-O}_{\text{axial}}$ de característica covalente⁸⁸ e um aumento nas ligações $\text{Pb-O}_{\text{axial}}$ e $\text{Me-O}_{\text{axial}}$ alterando assim as características para cada solução sólida. Essa característica pode ser a causa da melhor resposta piezoelétrica dos materiais PCT, PST e PBT porque geram ligações diferentes do material PT (TABELA 3.2).

Na FIGURA 3.3 são ilustrados os resultados de variação de volume da célula unitária para os diversos compostos estudados. Observa-se que existe um comportamento diferenciado entre as curvas de acordo com o átomo substituinte e o volume da rede PT. Esse comportamento evidencia uma transição de fase estrutural devido à variação de volume em relação ao material PT.

É evidenciado que para todos os íons substituintes até a quantidade de $x = 0,25$ ocorre a diminuição de volume na rede cristalina em relação ao material PT. Entretanto, o íon Ca^{2+} é o que mais diminui o volume da rede cristalina. Para as quantidades do íon Sr^{2+} ocorre a preservação da rede cristalina praticamente com o

mesmo volume; enquanto que o íon Ba^{2+} expande a supercélula do sólido a partir de $x = 0,25$ em mol. Os átomos de Ca, Sr e Ba, interferem na estrutura cristalina devido às características singulares de cada interação, formando assim, um ponto de contração ou expansão local dentro da rede cristalina.

TABELA 3.2: Resultados de ligações $Ti-O_{axial}$, $Pb-O_{axial}$ e $Me-O_{axial}$ (Me = Ca, Sr e Ba) para os compostos PT, PCT, PST e PBT (em Å).

PCT				
x	0,0	0,25	0,50	0,75
Ti-O_{axial}	1,78	1,90	1,91	1,88
Ti-O_{eq.}	1,97	1,94	1,92	1,93
Pb-O_{axial}	2,77	2,75	2,72	2,73
Ca-O_{axial}	---	2,75	2,72	2,73
PST				
Ti-O_{axial}	1,78	1,83	1,86	1,88
Ti-O_{eq.}	1,97	1,95	1,95	1,95
Pb-O_{axial}	2,77	2,76	2,76	2,76
Sr-O_{axial}	---	2,76	2,76	2,76
PBT				
Ti-O_{axial}	1,78	1,83	1,84	1,83
Ti-O_{eq.}	1,97	1,96	1,96	1,98
Pb-O_{axial}	2,77	2,76	2,77	2,79
Ba-O_{axial}	---	2,76	2,77	2,79

O comportamento da variação de volume para esses sólidos (FIGURA 3.3) está em concordância com uma visão mais clássica da estrutura perovskita, a qual leva em consideração uma análise geométrica e relativa ao raio dos átomos, que na realidade são as variações das densidades eletrônicas. Essa visão clássica está baseada em uma célula unitária cúbica e na influência da distorção da rede cristalina

em maior ou menor grau pelos cátions modificadores (Ca, Sr, Ba e Pb). Pode-se quantificar esta distorção da estrutura cúbica ideal da perovskita por meio de um fator de tolerância (t) que possui valores entre $0,8 \leq t \leq 1$ (1 para estruturas Perovskitas regulares e $< 0,8$ para estruturas mais estáveis que a perovskita), mas não se pode prever qual é o tipo de distorção (tetragonal, ortorrômbica, etc.). Como exemplo, os titanatos dessa distorção temos o BaTiO_3 ($t = 0,93$), PbTiO_3 ($t = 0,88$), SrTiO_3 ($t = 0,86$) e o CaTiO_3 ($t = 0,81$). Este fator também é influenciado pela temperatura^{81,102}.

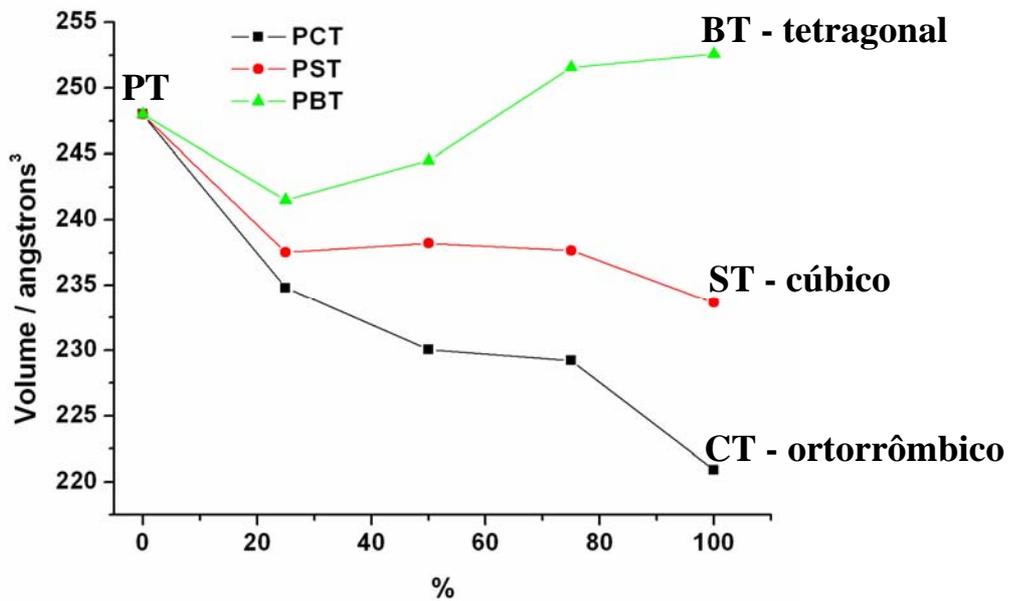


FIGURA 3.3: Variação do volume de supercélula (2x2x1) para PCT, PST e PBT.

A equação que descreve esse fator t é descrita abaixo:

$$r_o + r_{Ti} = t \cdot (2)^{1/2} \cdot (r_o + r_M)$$

Sendo, r_o - o raio do átomo de oxigênio, r_{Ti} - o raio do átomo de Ti, t - fator de tolerância da estrutura molecular, e r_M - o raio para os átomos de Ca, Sr, Ba e Pb, respectivamente. Entretanto, ao analisarmos essa equação observa-se que o termo $r_o + r_{Ti}$ pode ser substituído pela distância de ligação Ti - O, conseqüentemente, substitui-se o termo $r_o + r_M$ pela distância de ligação M - O ($M = \text{Ca, Sr, Ba e Pb}$). Reescreve-se enfim essa equação como:

$$L_{Ti-O} = t \cdot (2)^{1/2} \cdot L_{M-O}$$

Torna-se claro que o fator de tolerância é a razão entre as ligações do formador de rede pelas ligações do modificador de rede. O objetivo de se realizar essa modificação é tornar o fator de tolerância dependente da ligação química entre os átomos que compõe a estrutura perovskita. Todavia, existem algumas condições que devem ser impostas a esse novo tratamento. Sabe-se, por exemplo, que existem ligações Ti – O que não são equivalentes para as simetrias que não pertencem ao grupo espacial cúbico, como o PbTiO_3 , BaTiO_3 ou CaTiO_3 . A partir desse fato a análise será restringida ao grupo espacial tetragonal.

Analisando-se essa estrutura é possível notar que existem quatro ligações Ti – O_{eq} , que formam a camada TiO_2 e duas ligações Ti – O_{axial} perpendiculares a essa camada. Entretanto, as quatro ligações Ti – O_{eq} são equivalentes e como valor da distância de ligação é o mesmo pode-se restringir a uma única distância de ligação, enquanto que, para as duas ligações Ti – O_{axial} existe uma relação de dependência pelo fato de que uma aproximação, ou diminuição da distância de ligação, do átomo de Ti a um dos O_{axial} causa um aumento da distância de ligação ao outro O_{axial} . A não equivalência entre distâncias de ligação também ocorre com as ligações M – O. Essa não equivalência é o fato de que para uma simetria tetragonal o parâmetro de rede c é maior do que os parâmetros de rede a e b, causando faces não equivalentes na célula unitária. Porém, como é de conhecimento geral os átomos M interagem tanto com os O_{axial} , como com os O_{eq} , mas, a distância de ligação deve ser a mesma. Para explicar esse fato existe o deslocamento da camada TiO_2 ¹³.

Portanto, levando-se em consideração essas condições reescreve-se a equação anterior como:

$$\chi_{\text{LTi-O}} = t \cdot (2)^{\frac{1}{2}} \cdot L_{\text{M-O}}$$

Sendo $\chi = (L_{\text{Ti-Oeq}} + L_{\text{Ti-Oaxial}})/2$.

A TABELA 3.3 mostra os valores obtidos para os diversos sistemas estudados. É observado que o valor de t se encontra entre $0,48 \leq t \leq 0,57$, nesse intervalo a estrutura perovskita é mais estável que outra estrutura proposta.

TABELA 3.3: Valores do fator de tolerância (t) calculados para diversos compostos.

Composto	t	Composto	t
SrTiO ₃	0,50	PCT75	0,49
PCT25	0,49	PST75	0,48
PST25	0,48	PBT75	0,48
PBT25	0,49	BaTiO ₃	0,50
PCT50	0,50	PbTiO ₃	0,48
PST50	0,49	CaTiO ₃	0,57
PBT50	0,49		

Este novo modelo proposto altera o significado dos valores de tolerância e os reduz a praticamente à metade para os compostos. Este modelo utiliza um dado mais preciso da interação entre os átomos do que somente a simples soma dos raios atômicos que é um valor clássico e variável de composto para composto. Além disso, se observa como as pequenas variações nas distâncias de ligações influenciam na estrutura molecular do sólido.

O problema encontrado no cálculo do fator de tolerância (t) das soluções sólidas PCT, PST e PBT é a mesma distância de ligação para diferentes interações. Esse fato pode ser atribuído ao efeito de que cálculos *ab initio* ainda não representam com tanta eficiência a ligação com caráter covalente entre os planos TiO₂ e MO (M = Ca, Sr, Ba ou Pb) ou que realmente exista uma compensação homogênea do plano TiO₂ com o plano MO. Esse último plano possui dois cátions diferentes, um efeito semelhante ao de irregularidade da superfície em relação ao interior do sólido (“bulk”) que é mais rígido e os átomos possuem coordenações completas. Essa relação é a responsável pelas propriedades de superfície, como por exemplo, energia de superfície, reatividade, etc.; enquanto que, no “bulk” as propriedades de cargas, estabilidade eletrônica, fotoluminescente, etc.

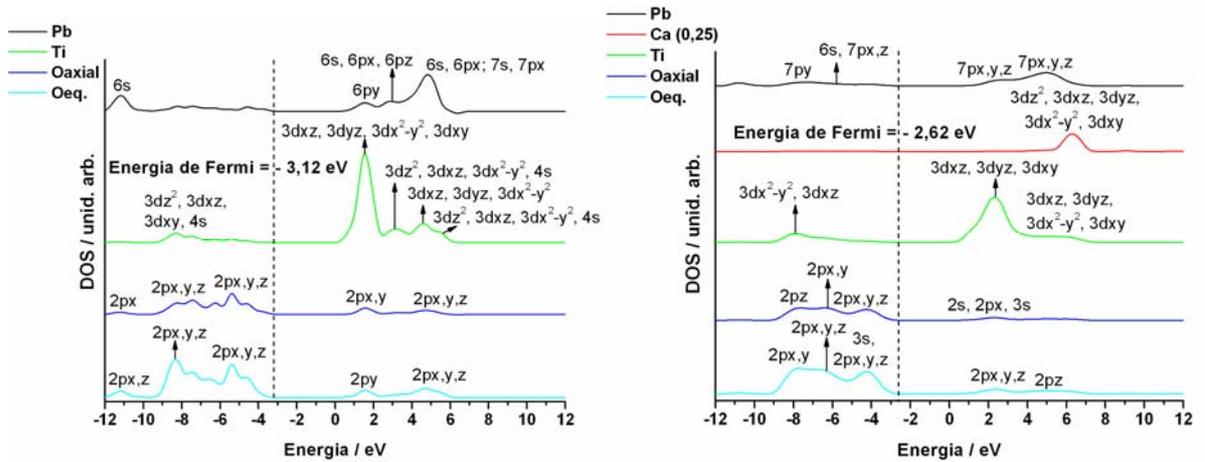
Desse modo, todo tratamento apresentado até esse momento é uma representação do efeito da função do modificador da rede, MO, no processo de distorção estrutural em relação ao formador de rede, no caso TiO₂.

3.2 Densidade de Estados (DOS)

Na FIGURA 3.4 são ilustradas as projeções de densidade de estados (DOS) dos átomos para as diversas quantidades de cálcio, estrôncio e bário em relação ao material PT. Pode-se observar que os estados de cálcio se localizam na região entre 6 e 8 eV; os átomos de estrôncio tem comportamento semelhante aos átomos de bário, ambos possuem contribuição entre 4 e 10 eV, essas contribuições estão localizadas em regiões de energia mais elevadas da BC¹⁷. Os átomos de oxigênio são os predominantes próximos a BV, enquanto que os átomos de Ti são os predominantes na BC. Devido ao aumento da porcentagem dos átomos do grupo alcalino terroso ocorre um decréscimo da contribuição dos átomos de chumbo e a degenerescência da contribuição dos átomos de titânio. Os átomos oxigênio axial (O_{axial}) e oxigênio equatorial ($O_{eq.}$) são influenciados de modo a se degenerarem próximo ao “gap” do material. Respectivamente aos átomos de oxigênio para todas as quantidades dos átomos adicionados ocorre uma redistribuição nas suas contribuições. Esse comportamento é observado nos resultados de DOS caracterizando a influencia da adição de Ca, Sr e Ba na rede. Mesmo sem ter contribuição direta na faixa de energia próxima ao “gap”, esses átomos influenciam o comportamento dos átomos formadores de rede nessa região.

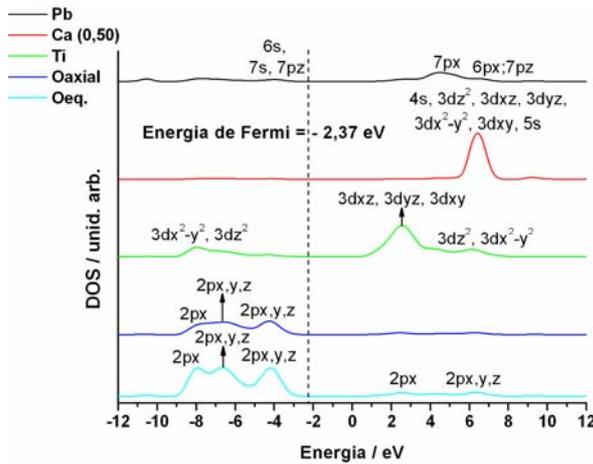
Em uma mesma faixa de energia a contribuição entre oxigênios e cátions é caracterizada como interações ligantes. A contribuição excedente dessas interações ligantes é considerada como interações não-ligantes. Para os átomos de oxigênios na BV, as contribuições não ligantes são as localizações de elétrons do composto. Todavia, as contribuições não-ligantes na BC são consideradas como a localização dos buracos, situados na contribuição excedente dos átomos de titânio. Portanto, a alteração das contribuições nos resultados de DOS estão relacionadas com modificações nos níveis de energia dos estados e, posteriormente, influenciadas pela quantidade de átomos de cálcio, estrôncio e bário na combinação elétron – buraco para os materiais PCT, PST e PBT. Isso pode ser constatado pelas variações nas energias de Fermi em relação ao composto PT. Cabe ressaltar que a energia de Fermi também é influenciada pelas quantidades dos átomos alcalinos terrosos.

Analisaram-se os orbitais atômicos junto ao DOS dos átomos para a caracterização das ligações dos sistemas. Em relação aos orbitais do material PT a adição dos átomos alcalino terrosos causa uma degenerescência dos orbitais 2p dos oxigênios, 3d dos titânios e alteração dos orbitais 6s, 6p dos átomos de chumbo. Na BV a região ligante entre os átomos Ti – O está localizada aproximadamente entre 8 e 9 eV, entretanto quando ocorre a adição dos cátions alcalinos terrosos essa

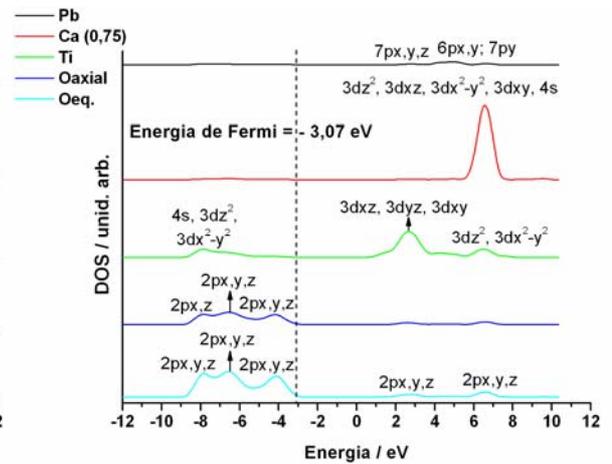


(a)

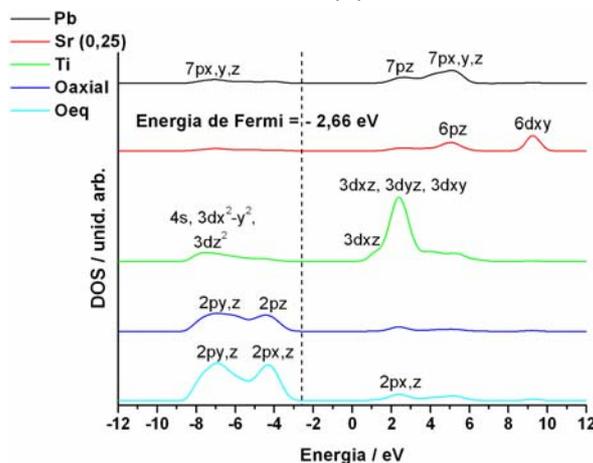
(b)



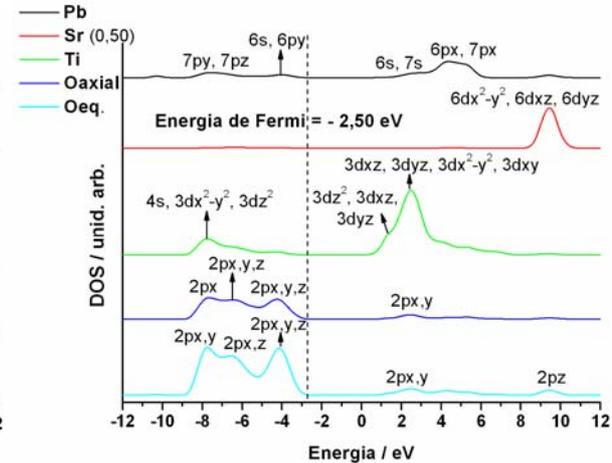
(c)



(d)



(e)



(f)

localizada nos átomos de Ti. Essa predominância é constituída pelos orbitais $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$, orbitais estes em que se localizam os buracos devido à característica catiônica. No intervalo de 4 a 6 eV e para energia de 9 eV ocorre a presença de orbitais 6d dos átomos de Sr e Ba para as quantidades de $x = 0,25$ e $0,75$; na quantidade de $x = 0,50$ os orbitais 6d se localizam entre 9 e 10 eV. As contribuições dos átomos de Pb e conseqüentemente os seus orbitais 6s e 6p são modificadas de acordo com a adição dos metais alcalinos terrosos.

3.3 Cargas de Mulliken

A TABELA 3.4 mostra a análise das cargas de Mulliken para os diferentes modelos. Nessa TABELA observa-se que a carga positiva sobre os átomos de chumbo é constante com o aumento da quantidade de cálcio. Entretanto, a carga do átomo de Ti não é modificada. Esse resultado indica que em termos da carga dos cátions, a maior influência está sobre os átomos de chumbo. Para os O_{axial} (oxigênio formador da camada de óxido de chumbo) foi observado que existe um aumento na carga negativa com o aumento na porcentagem de cálcio. Esse comportamento se deve ao fato de que o O_{axial} é responsável pelas interações simultâneas entre Pb e Ca. Isso indica que com o aumento da quantidade de cálcio, aumenta a carga positiva nos átomos de chumbo e um aumento da carga negativa nos átomos O_{axial} . A diferença de cargas entre os oxigênios chamados equatoriais, $O_{eq. A}$ e $O_{eq. B}$ existem pelas diferentes propriedades entre os átomos vizinhos de cálcio e chumbo nas proporções de 0,25 e 0,75. Nessas proporções observou-se que um aumento da carga negativa em ambos os átomos, indicando que esses átomos não são equivalentes como nas proporções de $x = 0,0$ e $0,50$. Portanto, o número de vizinhos diferentes, Pb e Ca, geram a formação de centros assimétricos de cargas entre as várias proporções. Essa interação de carga é devido ao fato das densidades eletrônicas desiguais gerarem um campo de interação heterogêneo. Tal efeito causa uma irregularidade nos parâmetros de rede.

TABELA 3.4: Distribuição de cargas de Mulliken (Q) para os átomos do material PCT.

	0,0	0,25	0,50	0,75
Ti	2,18	2,18	2,18	2,17
Pb	1,02	1,07	1,06	1,07
Ca	----	1,59	1,60	1,59
O_{axial}	-1,00	-1,12	-1,17	-1,21
O_{eq. A}	-1,10	-1,17	-1,17	-1,17
O_{eq. B}	----	-1,09	----	-1,25

Foram analisados os resultados de carga de Mulliken para os compostos PST (TABELA 3.5) e PBT (TABELA 3.6) de modo análogo a análise realizada para o material PCT. Para esses resultados, os compostos PST e PBT apresentam a presença da diferença entre o O_{axial} e os $O_{eq. A}$ e $O_{eq. B}$ para as quantidades de $x = 0,25$ e $0,75$. Observa-se que existe uma tendência de transferência de carga dos oxigênios para o átomo de Ti em todas as adições de Ca, Sr e Ba. Entretanto, para os átomos de Pb existe um valor constante para a adição de Sr e Ba, enquanto que o átomo O_{axial} agrega carga negativa de acordo com o aumento da adição dos átomos do grupo 2, o mesmo comportamento ocorre com os $O_{eq. A}$ e $O_{eq. B}$. O acréscimo de carga negativa entre os átomos de Ti e O mostra uma preferência da concentração de cargas entre esses dois átomos, principalmente nos oxigênios da rede.

O comportamento do formador da rede TiO_6 , isto é, a coordenação do átomo de Ti na formação da rede de titanatos, foi analisada utilizando cargas de Mulliken (FIGURA 3.5). Observou-se que há aumento da carga negativa do TiO_6 para todos os átomos alcalino terrosos adicionados na rede do material PT com um comportamento praticamente linear. Esse aumento na carga negativa é um reflexo do aumento da carga negativa nos O_{axial} , $O_{eq.A}$ e $O_{eq.B}$. A diferença entre os resultados aumenta conforme o aumento da quantidade de átomos adicionados. Esse resultado implica que para todos os compostos substituídos existe uma quantidade de carga transferida dos metais alcalinos para os oxigênios, agregando

carga negativa aos mesmos. Isso demonstra que a quantidade de cálcio, estrôncio e bário influenciam diretamente no acúmulo de carga no formador de rede TiO_6 podendo, por exemplo, potencializar efeitos piezoelétricos.

TABELA 3.5: Distribuição de cargas de Mulliken (Q) para os átomos do material PST.

	<i>0,0</i>	<i>0,25</i>	<i>0,50</i>	<i>0,75</i>
Ti	2,18	2,18	2,17	2,16
Pb	1,02	1,02	1,00	1,03
Sr	----	1,74	1,74	1,74
O_{axial}	-1,00	-1,12	-1,17	-1,24
O_{eq. A}	-1,10	-1,19	-1,19	-1,19
O_{eq. B}	----	-1,08	----	-1,30

TABELA 3.6: Distribuição de cargas de Mulliken (Q) para os átomos do material PBT.

	<i>0,0</i>	<i>0,25</i>	<i>0,50</i>	<i>0,75</i>
Ti	2,18	2,17	2,16	2,14
Pb	1,02	1,01	1,03	1,02
Ba	----	1,66	1,67	1,68
O_{axial}	-1,00	-1,10	-1,16	-1,20
O_{eq. A}	-1,10	-1,18	-1,18	-1,17
O_{eq. B}	----	-1,08	----	-1,27

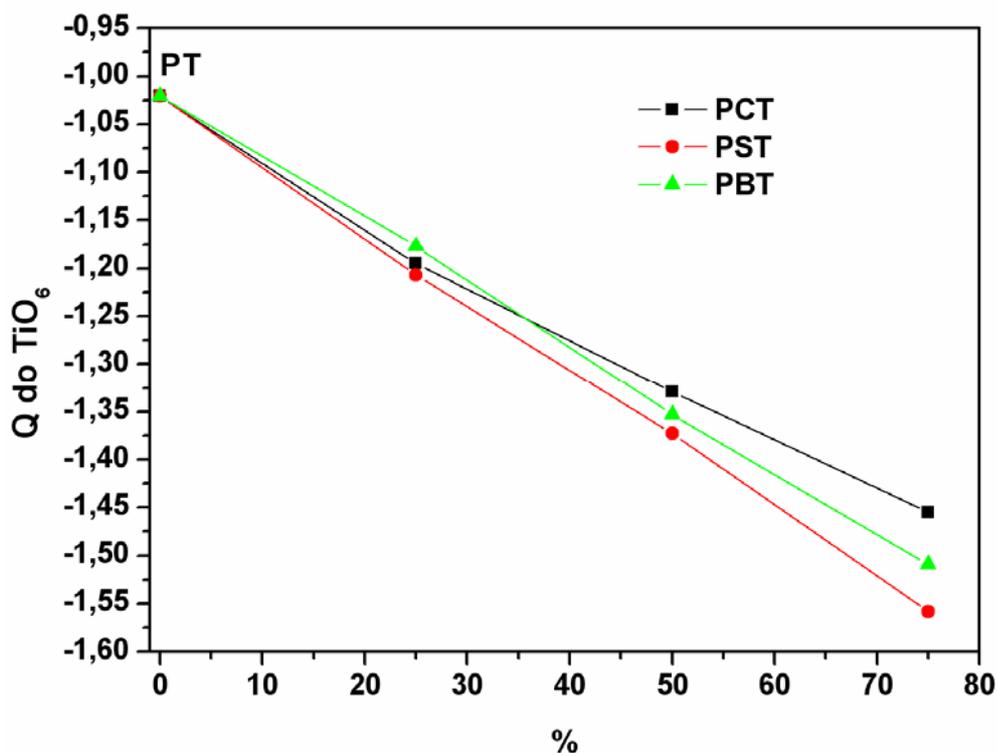


FIGURA 3.5: Cargas de Mulliken (Q) para o formador da rede TiO₆ nos compostos PT, PCT, PST e PBT.

3.4 Polarização

Os semicondutores têm grande importância para a eletrônica, pois são necessários para montar ou isolar eletricamente fios e partes de dispositivos e de circuitos. Os materiais mais usados nessas aplicações são cerâmicas de óxidos inorgânicos, resina e uma grande variedade de materiais poliméricos comumente chamados de plásticos. Entretanto, os elétrons livres não são os únicos responsáveis pela resposta dos materiais a um campo elétrico externo. Em geral, os semicondutores têm íons ou moléculas que, sob a ação de um campo externo, sofrem pequenos deslocamentos ou reorientações. Desta forma, mesmo sem produzir corrente elétrica, esses materiais apresentam uma resposta ao campo elétrico. Esses materiais são chamados de materiais dielétricos.

O comportamento dos materiais dielétricos num campo elétrico externo é determinado pelas propriedades de seus dipolos elétricos microscópicos. Esses dipolos podem ser permanentes ou induzidos pelo campo elétrico externo. Eles são produzidos pela separação entre as cargas positivas dos núcleos e as negativas dos

elétrons, nos átomos, íons ou moléculas que formam o cristal. Os materiais que têm dipolos elétricos microscópicos permanentes são chamados polares, enquanto os que não têm dipolos permanentes são não-polares. Devido às forças opostas que um campo elétrico exerce sobre as positivas e negativas, os dipolos são orientados de acordo com o sentido do campo externo. Como resultado, os dipolos criam um campo que se superpõe ao campo externo e determinam a resposta dielétrica do material.

O dipolo elétrico criado pela separação de duas cargas de sinais opostos, $\pm Q$, distantes uma da outra por um vetor deslocamento \vec{d} , têm momento:

$$\vec{p} = Q \vec{d}$$

Macroscopicamente, a grandeza que representa o estado dielétrico de um material é o vetor polarização \vec{P} . Esse vetor é definido como sendo o momento de dipolo elétrico por unidade de volume,

$$\vec{P} = (1 / V) \sum \vec{p}$$

Sendo que o somatório é feito sobre todos os pontos nos quais existem dipolos microscópicos no interior do volume V ².

Entretanto, essa formulação possui uma peculiaridade: a variação do volume pode conduzir a resultados diferentes de polarização com uma mesma quantidade de matéria. Por exemplo, se considerarmos o volume muito pequeno a polarização será grande, em contrapartida, considerando-se um volume muito grande a polarização será pequena. Portanto, o volume é importante para que o momento dipolar permaneça constante para cada material.

Baseado nessas equações é proposto uma análise qualitativa do momento de dipolo calculado para os materiais PT, PCT, PST e PBT. Essa análise tem como objetivo observar qualitativamente o comportamento da polarização dessas moléculas e entender como a quantidade dos átomos de Ca, Sr e Ba modificam a propriedade momento de dipolo elétrico dessas soluções sólidas, visto que o momento de dipolo elétrico é uma propriedade muito conhecida e bem determinada no nível de cálculo usado.

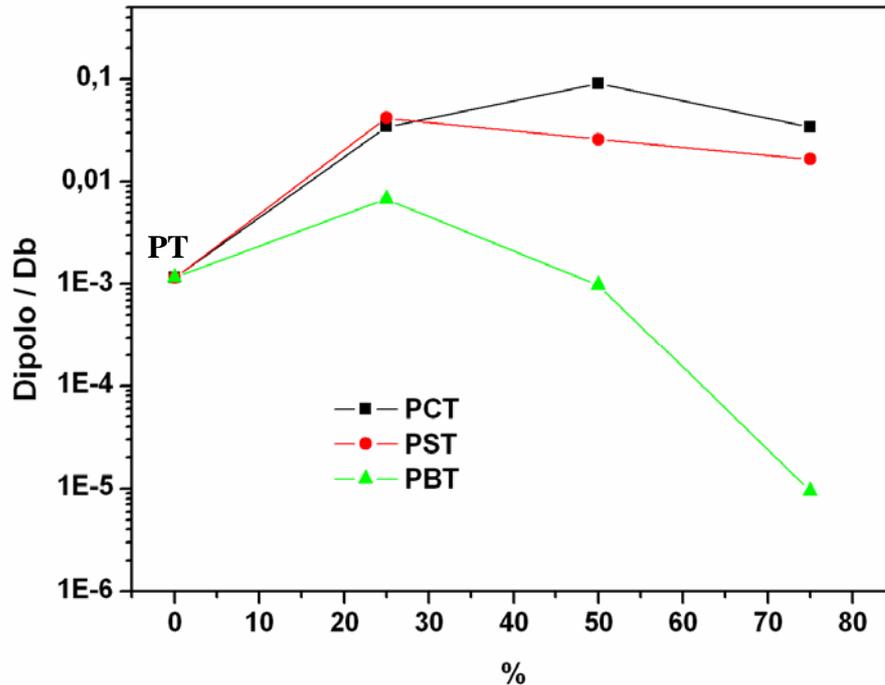


FIGURA 3.6: Variação do momento de dipolo para PT, PCT, PST e PBT.

Na FIGURA 3.6 é ilustrado o resultado dos momentos de dipolo calculados para os materiais PT, PCT, PST e PBT. É observado que os átomos de Ca e Sr são os que para todas as quantidades possuem maior momento de dipolo em relação ao material PT. Isso caracteriza uma maior relação entre as cargas opostas, $\pm Q$ e suas respectivas distâncias. Para o material PBT somente para a quantidade de $x = 0,25$ mol o momento de dipolo é maior do que o momento de dipolo do material PT, enquanto que para as outras quantidades $x = 0,50$ e $0,75$ mol o momento de dipolo decresce em relação ao composto PT. Esse comportamento indica que a quantidade de átomos de Ba tende a diminuir o momento de dipolo.

Na FIGURA 3.7 é ilustrado o comportamento entre a relação $1/V$ e o momento de dipolo. Esse gráfico vem a polarização de cada sistema e tem o objetivo de agrupar as possíveis polarizações em respeito ao material PbTiO_3 . É importante observar que as polarizações têm comportamentos distintos, na medida em que cada modificador da rede influencia de modo particular as cargas e distâncias interatômicas. As polarizações para as diversas quantidades de Ca no material PCT se concentram em uma região de maior polarização, apesar da variação desses valores as polarizações são aproximadamente cem vezes maior que a polarização do titanato de chumbo (PT). Para os resultados do composto PST, $x = 0,25$; $0,50$ e $0,75$, é observada como uma região de polarização mais restrita e constante e esses

valores se encontram acima de dez vezes mais em relação ao PT. Entretanto, para o material PBT existe uma queda linear em relação ao material PT. Esse decréscimo linear é acompanhado pela quantidade de bário na rede, a maior polarização é para $x = 0,25$ mol de Ba, seguido de uma polarização igual para $x = 0,50$ mol e polarização menor para $x = 0,75$ mol em relação ao composto PT.

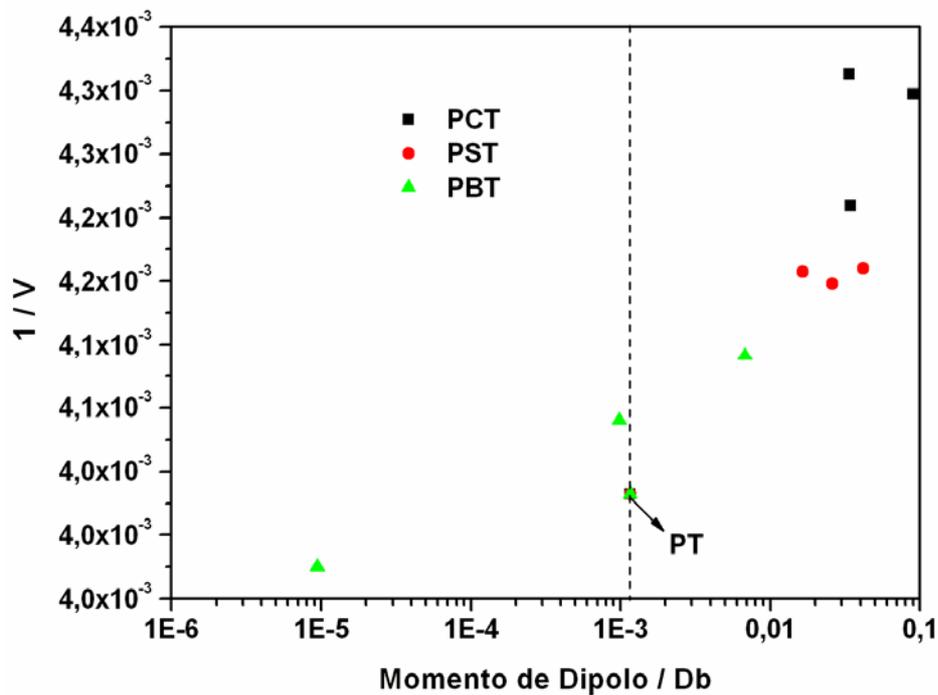


FIGURA 3.7: Análise da variação da polarização para os materiais PT, PCT, PST e PBT.

3.5 Potencial Químico

A FIGURA 3.8 ilustra o comportamento do potencial químico para os materiais estudados nesse trabalho. Observa-se que a curva para a mistura PCT possui um potencial químico muito próximo do potencial químico do material PST e PBT na quantidade de $x = 0,25$. Essa curva passa por um máximo na concentração de $x = 0,50$ de Ca em PT e decai até o potencial químico do material CT. Para a curva do material PST na quantidade de $x = 0,25$ de Sr em PT o potencial químico está próximo aos dos materiais PCT e PBT e igual ao material PBT para $x = 0,50$. Entretanto, para $x = 0,75$ o potencial químico desse material é o maior das soluções sólidas estudadas. O composto $Pb_{0,25}Ba_{0,75}TiO_3$ possui potencial químico

intermediário quando comparado com os materiais PCT e PST nas quantidades de $x = 0,75$.

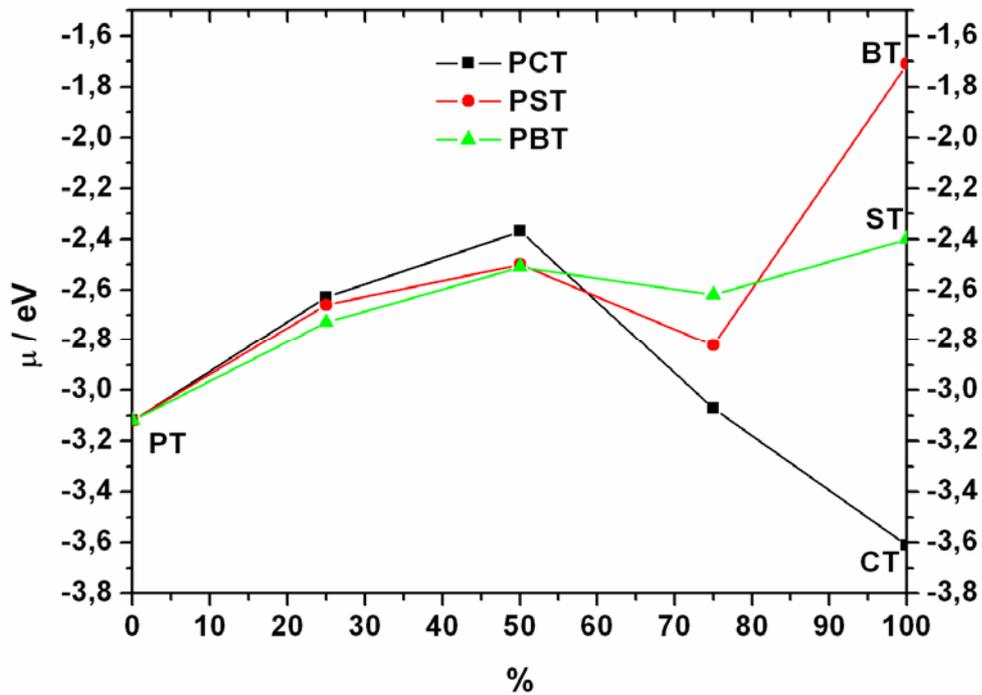


FIGURA 3.8: Potencial químico para os diversos óxidos complexos estudados.

Analisando-se qualitativamente as soluções sólidas PCT, PST e PBT em relação ao material PT, é observado que para quantidades de $x = 0,25$ e $0,50$ existe um aumento do potencial químico, enquanto que, a partir dessa concentração, há um decréscimo do mesmo até a quantidade $x = 0,75$. Posteriormente a essa quantidade de átomos de Ca, Sr e Ba na rede cristalina do PT, o comportamento do potencial químico torna-se singular, influenciado cada vez mais por cada átomo em particular. É possível observar também que para cada ponto de intersecção entre as curvas das soluções sólidas existe um mesmo potencial químico para materiais de diferentes átomos, entretanto, esses materiais não se encontram em equilíbrio químico de misturas. Há uma ordem decrescente do potencial químico: $CT < PT < ST < BT$.

É conhecido que o potencial químico pode ser usado para prever se dois materiais podem, por exemplo, formar uma heterojunção em eletrodos devido à aproximação energética entre seus níveis de Fermi, isto é, por meio da reatividade química^{103,104}.

A FIGURA 3.9 ilustra o resultado da diferença de potencial (ΔG) entre os diversos materiais estudados. É possível observar que heterojunções podem ser estudadas entre proporções diferentes de alcalinos terrosos para as soluções sólidas PCT, PST e PBT. O ΔG foi estabelecido como:

$$\Delta G = \mu_{PT} - \mu_{PAT}$$

Sendo, A = Ca, Sr, Ba; portanto, para $\Delta G < 0$ o potencial químico do PT tem a espontaneidade de se igualar ao do outro material; $\Delta G = 0$ ou $\Delta G \approx 0$ o sistema se encontra em equilíbrio ou muito próximo ao mesmo e $\Delta G > 0$ há espontaneidade do outro material em se igualar ao potencial químico do material PT. Assim, analisando a curva de ΔG para o material PCT é observado um aumento na diferença para quantidades até $x = 0,50$ e posteriormente uma diminuição passando pelo equilíbrio e a troca de espontaneidade para quantidades acima de $x = 0,75$.

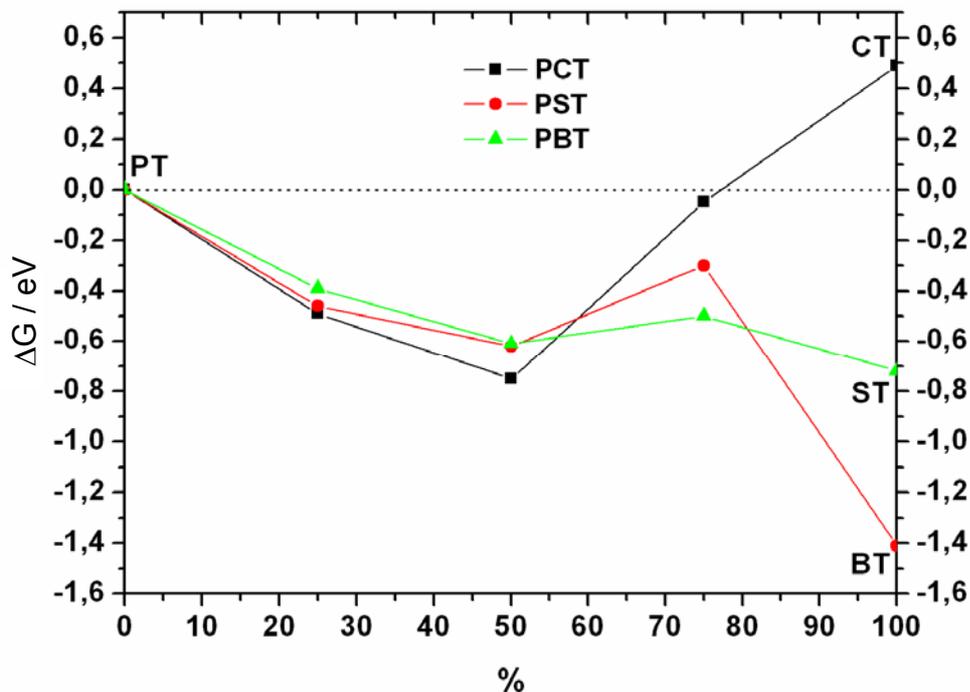


FIGURA 3.9: Diferença entre os potenciais químicos do material PT em relação aos materiais PCT, PST, PBT, CT, ST e BT.

Os pontos das curvas para os materiais PST e PBT são semelhantes com maior diferença para quantidade acima de $x = 0,75$. Em termos gerais, o comportamento para a diferença de potencial entre essas soluções sólidas é

semelhante para quantidades abaixo de $x = 0,50$ diferenciando-se mais para quantidades acima desse valor. Isso pode ser explicado pela definição de potencial químico $(\partial G / \partial n)_{T,p}$ porque torna evidente a influência da quantidade de matéria nessa energia, alterando o comportamento quando obtida uma heterojunção com esses materiais.

Esse resultado mostra-se extremamente relevante para previsão da possibilidade de análise energética de heterojunções em materiais com diferentes composições. A partir dessa análise pode-se quantificar e prever o quanto de energia será gasto para que os níveis de Fermi entre os materiais se encontrem em equilíbrio para que ocorra o mecanismo do par transportador elétron-buraco.

CAPITULO 4

FOTOLUMINESCÊNCIA

4.1 Modelo para a fotoluminescência à temperatura ambiente

Neste trabalho realizaram-se cálculos periódicos ab-initio para o titanato de chumbo, PbTiO_3 , com estrutura perovskita e grupo espacial P_{4mm} , com o programa CRYSTAL98⁶²⁻⁶⁵. Utilizou-se o formalismo da teoria do funcional de densidade e o funcional híbrido B3LYP^{22,66}. O conjunto de base para os átomos de Pb foi o [DB]-31G, sendo DB referente ao pseudopotencial Durand-Barthelat⁶⁸ para os elétrons do “core”, enquanto que para os átomos de Ti e O utilizaram-se os conjuntos de base 86411G-(41d)⁶⁷ e 6-31G⁶⁷, respectivamente.

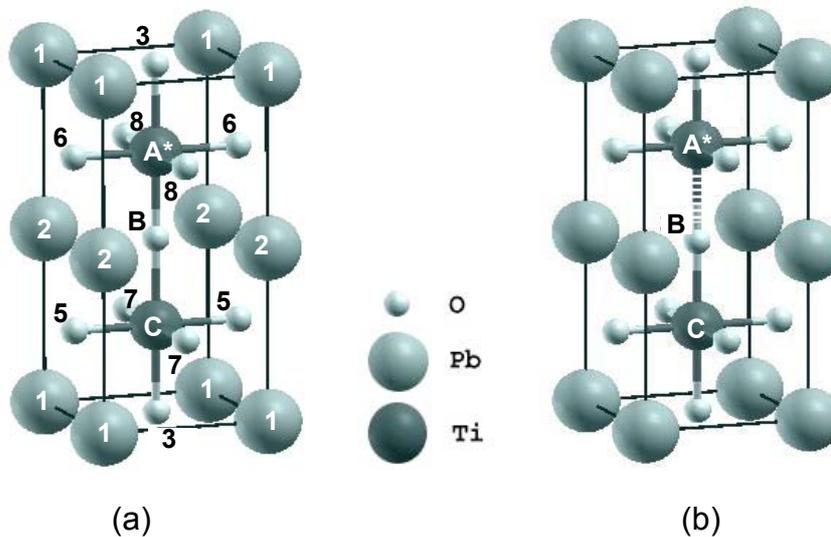


FIGURA 4.1: Células unitárias dos modelos utilizados para o estudo do PbTiO_3 em fase ordenada (a) e fase desordenada (b).

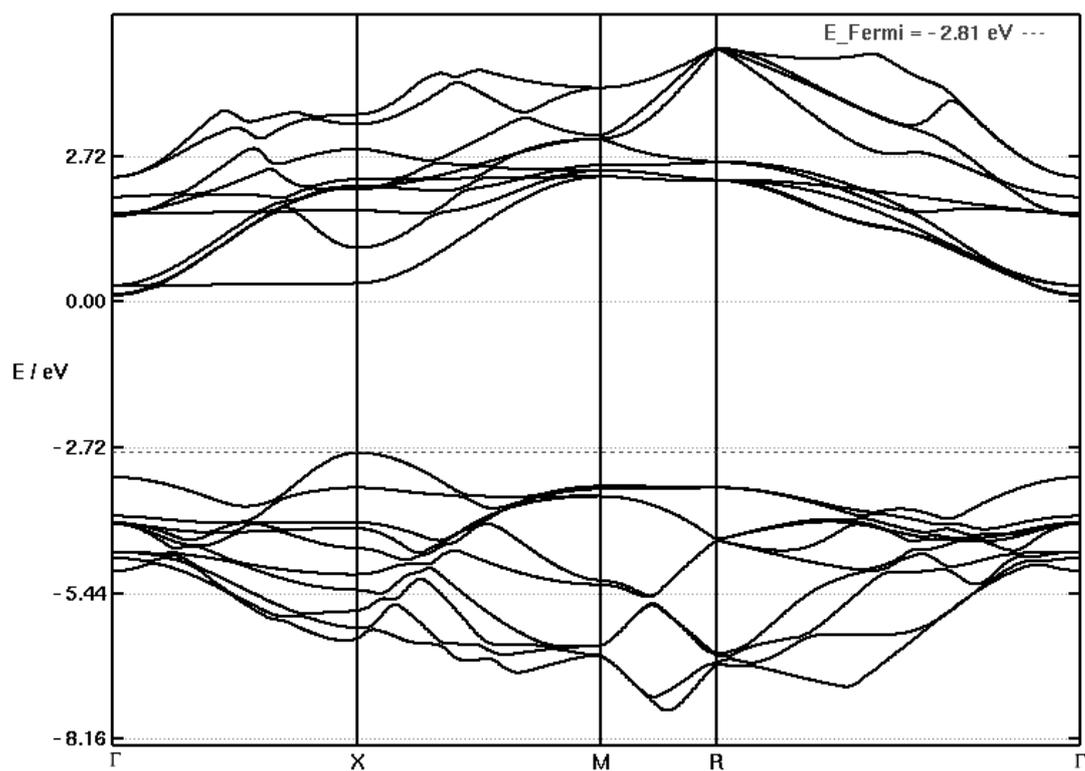
Com os modelos utilizados (FIGURA 4.1) foram obtidos os resultados de estrutura de bandas, densidade de estados (DOS), e as contribuições dos orbitais atômicos no ponto de maior energia da banda de valência (ponto X) e no ponto de menor energia da banda de condução (ponto Γ). Investigou-se a influência do deslocamento da ligação $\text{TiA}^* - \text{OB}$ como ponto chave para entender o fenômeno da fotoluminescência do material desordenado a temperatura ambiente. Para isso recorreu-se a opção ATOMDISP para representar esse estado, isso foi realizado deformando-se a ligação em $\text{TiA}^* - \text{OB}$ 0,5 Å como meio de interferir nos níveis eletrônicos do material. Para a visualização e interpretação dos dados da estrutura de bandas e DOS utilizou-se o programa XCRYSDEN⁷⁶.

A distorção realizada tem por objetivo representar um estado desordenado ou distorcido em relação ao estado cristalino, mas, não representar propriamente o estado amorfo do material. Essa idéia é introduzida como forma de investigar o porquê da fotoluminescência a temperatura ambiente desse material em um estado completamente desordenado ou amorfo.

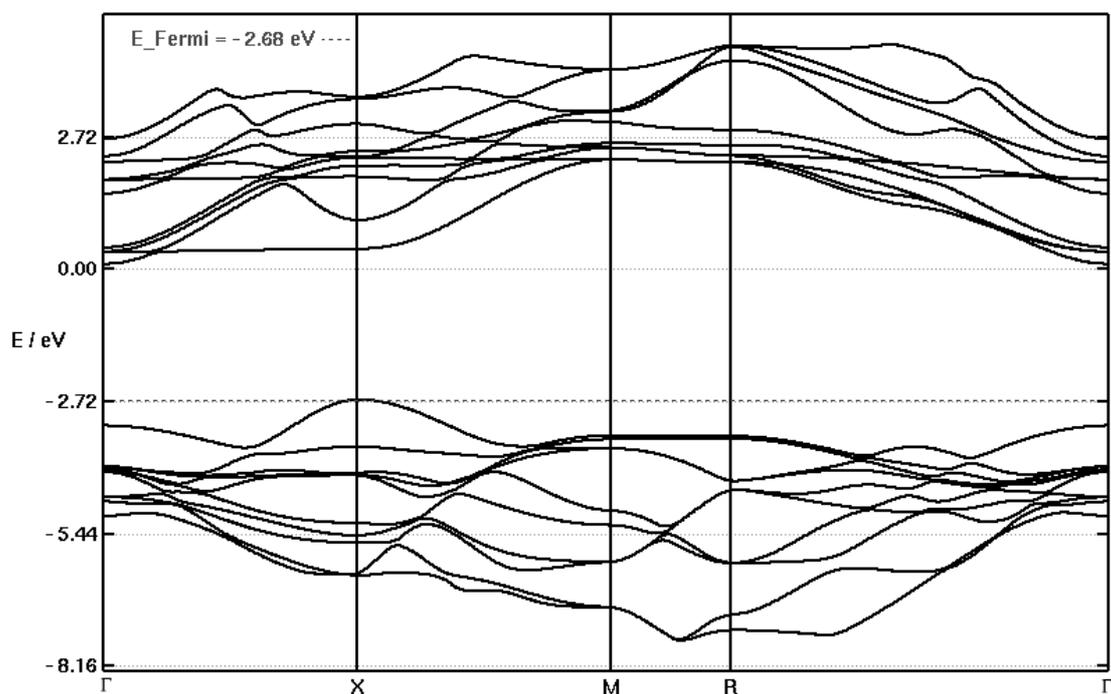
4.2 Resultados para o modelo de fotoluminescência do PbTiO_3

A perda de simetria da célula unitária conduz a um menor estado de organização e a diminuição do valor de “gap” do material. É comprovado que com a modificação da ligação $\text{TiA}^* - \text{OB}$ e a conseqüente perda de simetria o material adquire propriedades fotoluminescentes. Existem trabalhos publicados que relatam a fotoluminescência na família dos titanatos em estado amorfo obtidos tanto por método químico^{9,12,105}, como por método mecânico^{44,45}.

Em relação às estruturas de bandas para os modelos ordenado e desordenado (FIGURA 4.2) se observa que ao deslocar o TiA^* em respeito ao OB, as bandas da banda de condução que na estrutura cristalina estão degeneradas (FIGURA 4.2a), se desdobram para estados não-degenerados (FIGURA 4.2b). Ao contrário, na banda de valência, entre os pontos Γ e X, ao passar do material ordenado para o desordenado algumas bandas se degeneram, entretanto, nos pontos M e R existe ainda um pequeno desdobramento, aumentando assim a energia da banda de valência entre os modelos. O “gap” do material diminui da fase ordenada para a fase desordenada, nos dois casos este “gap” é indireto com transição do ponto X (banda de valência) até o ponto Γ (banda de condução), passando seu valor de 2,92 eV para o PbTiO_3 ordenado para 2,78 eV para o PbTiO_3 desordenado.



(a)



(b)

FIGURA 4.2: Estrutura de bandas do PbTiO_3 para a fase cristalina (a) “gap” igual a 2,92 eV e para a fase amorfa (b) “gap” igual a 2,78 eV. As coordenadas fracionarias dos pontos da zona de Brillouin considerados são: $\Gamma = 0,0,0$; $M = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $X = 0, \frac{1}{2}, 0$; $R = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Este decréscimo de energia é o resultado qualitativo e quantitativo de que uma estrutura desordenada favorece a transição da banda de valência para a banda de condução, gerando o par elétron – buraco. O mais importante, o desdobramento de níveis energéticos próximos à zona de menor energia da banda de condução, auxiliam em entender o porquê da fotoluminescência a temperatura ambiente ser observada nesses materiais desordenados.

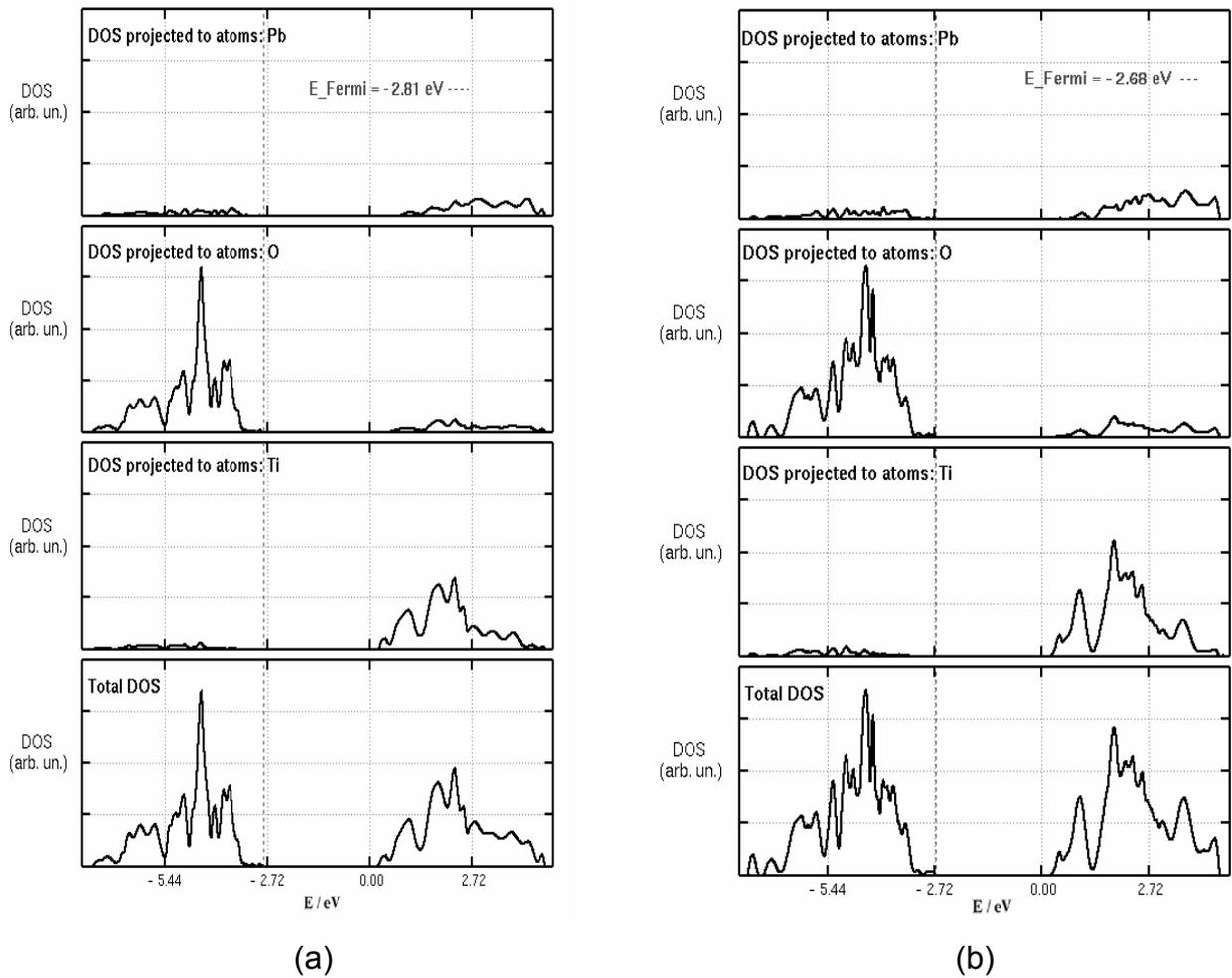
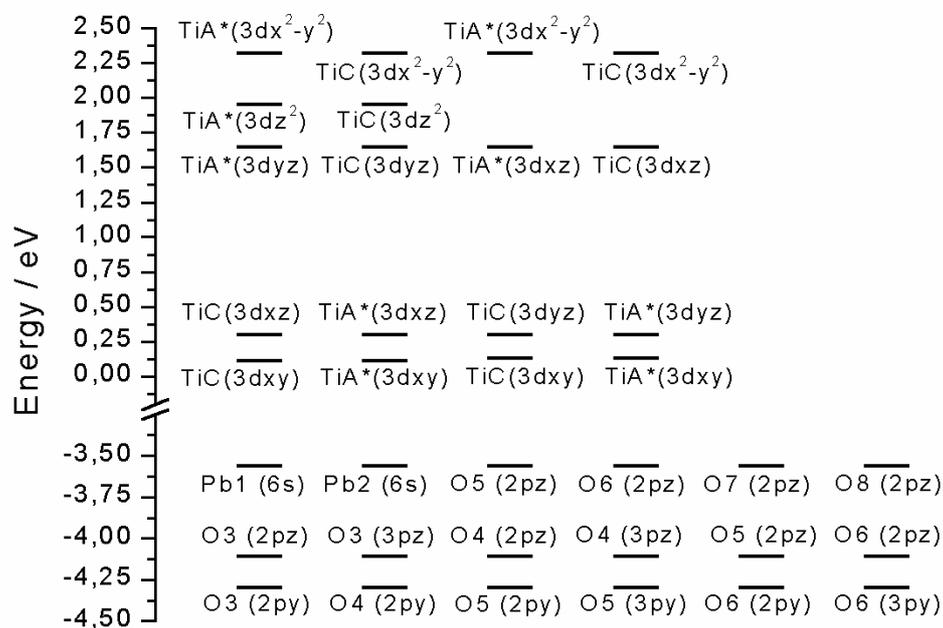


FIGURA 4.3: Densidade de estados (DOS) para o PbTiO_3 total e projetada sobre todos os átomos de Pb, O e Ti; (a) estado ordenado, (b) estado desordenado.

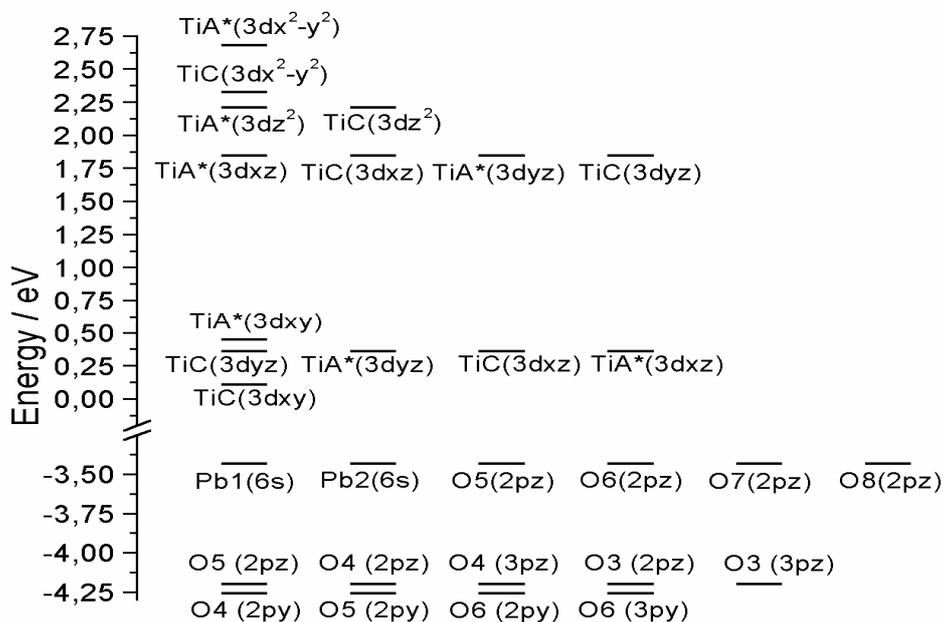
Ao analisar o resultado de DOS sobre os orbitais atômicos dos átomos de PbTiO_3 (FIGURA 4.3) fica constatado o predomínio dos estados dos oxigênios na banda de valência, e o predomínio dos estados do átomo de Ti na banda de condução. Em relação às propriedades fotoluminescentes deste material, a análise anterior mostra que os átomos de oxigênio são os que proporcionam mais elétrons excitáveis e os orbitais dos átomos de Ti são os que melhor podem receber esses elétrons. Com essa distribuição de estados atômicos em regiões particulares da estrutura de bandas de

A análise da contribuição dos orbitais atômicos nas bandas do material ordenado (FIGURA 4.4a) ilustra uma contribuição de orbitais 6s do chumbo na última banda de valência no ponto X, a contribuição dos orbitais atômicos para o modelo desordenado é análoga (FIGURA 4.4b). A principal mudança ocorre na banda de condução do PbTiO_3 desordenado, no qual o átomo TiC passa a possuir a maior contribuição na primeira banda de condução e o átomo TiA^* possui a maior contribuição na quarta banda de condução, no ponto Γ . A separação entre as bandas e a reorganização das contribuições dos orbitais 3d do TiC e TiA^* nas primeiras quatro bandas de condução se deve exclusivamente ao deslocamento dos átomos da ligação $\text{TiA}^* - \text{OB}$. As energias de banda do TiC e TiA^* no estado ordenado são degeneradas e suas contribuições iguais. No estado desordenado ocorre a separação de energias entre as bandas de condução e a reorganização dos orbitais 3d_{xy} do TiC (primeira banda de condução) e TiA^* (quarta banda de condução), contribuindo exclusivamente em uma só banda e originando características singulares para cada banda. Os orbitais 3d_{xz} e 3d_{yz} da segunda e terceira bandas de condução do estado desordenado permanecem inalterados. Em relação à localização do par elétron – buraco, pode-se entender que após a excitação os elétrons localizados principalmente nos níveis eletrônicos 2p dos átomos de oxigênio, esses passam a níveis eletrônicos com contribuições predominantes dos níveis 3d dos átomos de Ti originando o elétron na banda de condução e o buraco na banda de valência. Com o decréscimo do valor de “gap” pode-se esperar três formas de deslocamento das bandas de valência e condução: i) a energia da banda de valência aumenta e a energia da banda de condução diminui; ii) a energia da banda de valência permanece constante e a energia da banda de condução diminui; e iii) a energia da banda de valência aumenta e a energia da banda permanece constante. Observando o comportamento das bandas

nas FIGURAS 4.2, 4.3 e 4.4, pode-se considerar a terceira forma como a que melhor descreve a influência do deslocamento da ligação TiA* - OB.



(a)



(b)

FIGURA 4.4: Contribuição dos orbitais atômicos dos átomos de O, Pb e Ti para o material PbTiO_3 nas três últimas bandas de valência, ponto X $(0, \frac{1}{2}, 0)$ (parte inferior); nas quatro primeiras e na sexta a décima bandas de condução, ponto $\Gamma(0, 0, 0)$ (parte superior). (a) ordenado; (b) desordenado.

A densidade eletrônica para os estados ordenado e desordenado está representada na FIGURA 4.5. O acréscimo de ligações geradas pelo deslocamento do TiA^* (FIGURA 4.5d, e, f) é um modo do programa de visualização ilustrar a diferença de posição do átomo TiA^* em relação ao PT ordenado (FIGURA 4.5a, b, c). Os resultados de densidade eletrônica podem ser interpretados devido à forma de isolíneas de densidade eletrônica. Se o plano direcional possui isolíneas de densidade eletrônica que contornam átomos diferentes é um indício qualitativo do

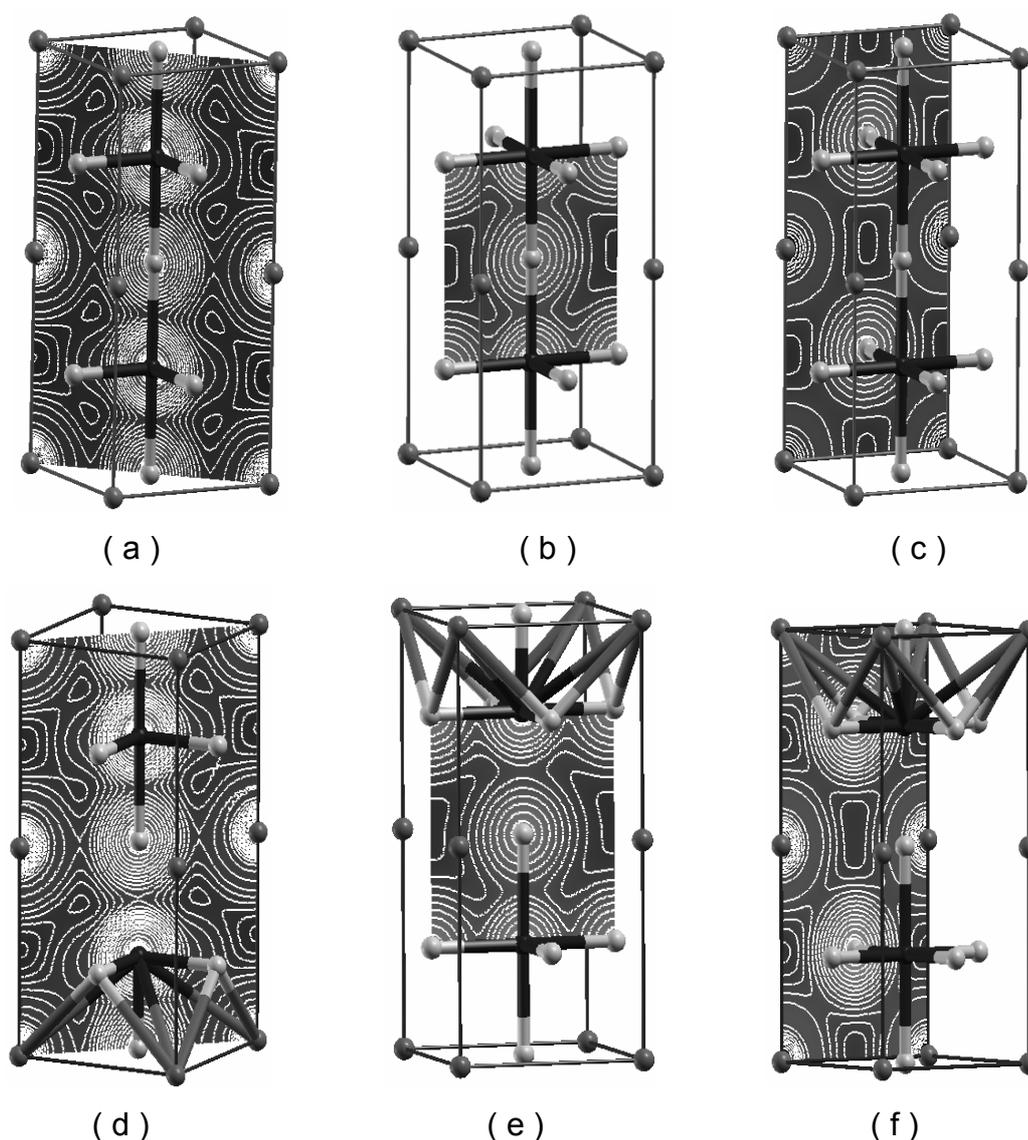


FIGURA 4.5: Densidades eletrônicas para o $PbTiO_3$; estado ordenado: (a) diagonal maior da célula unitária, (b) centro da célula unitária; (c) face PbO ; estado desordenado: (d) diagonal maior da célula unitária, (e) centro da célula unitária; (f) face PbO .

caráter covalente da ligação, entretanto, se a densidade eletrônica é baixa e o plano direcional não possui isolíneas comuns, mas sim centradas nos núcleos atômicos, a ligação tem caráter qualitativo predominantemente iônico¹⁰². As análises das faces e diagonal maior são equivalentes a suas faces e diagonais simétricas. No caso do plano diagonal maior das células unitárias (FIGURA 4.5a e 4.5b) existem isolíneas que abarcam os átomos de oxigênio e titânio e entre os átomos de oxigênio e chumbo. Este caráter covalente da interação entre os átomos de oxigênio e os átomos de chumbo é diferente das interações entre esses mesmos átomos nas faces das células unitárias (FIGURAS 4.5c e 4.5f). Há interações covalentes na região de deformação da célula unitária tanto no caso ordenado como no caso desordenado (FIGURAS 4.5b e 4.5e) e não se observa alterações significativas.

A análise de DOS tem mostrado os orbitais atômicos predominantes em cada banda, no caso da banda de valência são os átomos de oxigênio, com pequena participação dos orbitais dos átomos de chumbo, enquanto que os orbitais dos átomos de Ti são predominantes na banda de condução. Os átomos que têm elétrons excitáveis na banda de valência são os oxigênios, e os que recebem esses elétrons são os átomos de Ti que se encontram na banda de condução. A análise da contribuição dos orbitais atômicos nas bandas de valência e de condução permitiu estudar as modificações com respeito ao deslocamento da ligação $TiA^* - OB$, mais importantes para o fenômeno de fotoluminescência. Neste caso, os orbitais atômicos dos átomos de Ti se separam ao estirar a ligação $TiA^* - OB$. Observou-se uma redução do “gap” indireto, causada pelo aumento da energia da banda de valência, mantendo-se constante a energia da banda de condução. Os orbitais dos átomos de chumbo, modificador da rede, contribuem para a banda de valência, não ocorrendo com os modificadores de rede Ca, Sr e Ba.

Observou-se que a interação entre os átomos de oxigênio e os de chumbo se modificam segundo o plano de átomos de interesse: planos situados nas faces têm interações mais iônicas que os planos no interior da célula unitária, planos das diagonais. Nas faces as isolíneas representam qualitativamente interações iônicas e nas diagonais da célula unitária as isolíneas representam interações covalentes.

O fenômeno da fotoluminescência a temperatura em titanatos com estruturas desorganizadas tem sua origem na organização – distorção da rede cristalina, influenciada pelos modificadores de rede.

4.3 Estudo da influência do Sm na rede ortorrômbica do CaTiO_3 , um trabalho experimental – teórico.

O desenvolvimento de novos materiais fotoluminescentes é muito atrativo para a tecnologia atual. As perovskitas da família dos titanatos ATiO_3 (A = Pb, Ca, Sr e Ba) têm atraído considerável atenção e constituem uma das mais importantes classes de óxidos mistos semicondutores por suas propriedades físicas e aplicações em dispositivos eletro-ópticos^{106,107}. Muito interesse tem sido dedicado para o estudo da fotoluminescência em materiais nanoestruturados¹⁰⁸⁻¹¹¹ ou em fase amorfa¹¹²⁻¹¹⁴. Íons terra-rara são usados como dopantes em óxidos tipo perovskitas não somente como uma referência para investigação de centros simétricos locais¹¹⁵⁻¹¹⁸, mas também para provocar mudanças no comportamento óptico¹¹⁹. Em trabalhos sobre a fotoluminescência em titanatos à temperatura ambiente e em fase amorfa^{9,12} a desordem do sistema é fundamental para esse fenômeno. Se um sistema se encontra totalmente desordenado ou totalmente ordenado esses materiais não exibem fotoluminescência¹²⁰. Nesses casos, é necessária uma ordem mínima no sistema para que exista a fotoluminescência. A técnica experimental de X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) comprovou em SrTiO_3 na fase amorfa¹² a coexistência de dois tipos de átomos de Ti coordenados, chamados de pentacoordenado (TiO_5), com geometria estrutural de uma pirâmide de base quadrada e hexacoordenado (TiO_6), de geometria octaédrica. Sendo a geometria octaédrica de maior simetria que a geometria de pirâmide de base quadrada, está correto dizer que a ordem está relacionada com a presença dos clusters TiO_6 , enquanto que, a desordem é associada à presença dos clusters TiO_5 . A emissão fotoluminescente ocorre pela interação do par TiO_5 - TiO_6 ¹²¹.

Nesse efeito da fotoluminescência em sólido amorfo à temperatura ambiente, é observada uma dependência em relação ao aumento da temperatura. Dessa forma, a ordem estrutural do material tem grande importância devido aos estados intermediários de energia decorrentes desse fato. Entretanto, em fase condensada se podem distinguir, de maneira geral, dois tipos de sólidos:

- _ os que possuem ordem a longo alcance (cristais ou ordenados);
- _ os que não possuem essa ordem (amorfos ou desordenados).

Óxidos complexos de metais de transição, como por exemplo, a família dos titanatos, é estudada por possuírem íons em relação de ordem-desordem a longo e curto alcance na rede cristalina. Isso pode ser caracterizado, por exemplo, por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman. Resumidamente, a existência de ordem, tanto a longo como em curto alcance, implica em rigidez estrutural.

Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos relacionando desordem estrutural e cálculos mecânicos quânticos^{122,123}. Esses autores usaram cálculos periódicos DFT/B3LYP para relacionar a desordem estrutural com as propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente. A base da metodologia utilizada está centrada no deslocamento atômico para estudar a transferência de carga entre os clusters TiO_5 - TiO_6 e os estados eletrônicos na região do “gap” do material.

De acordo com discussões na literatura existe um conceito de ordem-desordem encontrado para materiais vítreos¹²⁴, amorfos^{125,126} e cerâmicos⁹⁵ para elucidar algumas propriedades desses sólidos. Esse conceito é desenvolvido em termos da organização estrutural do material como uma transição de fase⁹⁵ e técnicas para determinar a ordem em curta, média e longa distância^{125,126}. A proposta nesta etapa do trabalho foi o uso da espectroscopia Raman, DRX, emissão fotoluminescente e cálculo mecânico quântico para observar e entender a ordem-desordem à curta e longa distância. Em particular, utilizou-se a emissão fotoluminescente como ferramenta para observar o aumento da ordem estrutural do composto $\text{Ca}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{TiO}_3$ (CT:Sm).

4.4 Uma metodologia para o estudo do Sm na rede de CaTiO_3

Para a modelagem teórica das amostras de CT:Sm usou-se cálculos periódicos baseados em metodologia DFT/B3LYP^{22,66} e o programa computacional CRYSTAL98⁶³. Os conjuntos de base utilizados para descrever os átomos de Ca, Ti e O foram 86-511d3G, 86411-d(41) e 6-31G*⁶⁷, respectivamente. Para representar os efeitos do átomo de Sm na rede cristalina de CaTiO_3 utilizaram-se resultados de parâmetros de rede e coordenadas internas obtidos de medidas de difração de raios-X e refinamento realizado pelo método de Rietveld.

Para auxiliar a investigação da ordem-desordem da solução sólida CT:Sm utilizou-se a análise de densidade de estados (DOS), cargas de Mulliken e mapas de distribuição de cargas. Entretanto, para associar esses resultados com o material

ordenado e desordenado atribuiu-se a ordem estrutural ao complexo TiO_6 e a desordem estrutural ao deslocamento de 0,5 Å do átomo de Ti na estrutura – complexo TiO_5 .

4.5 Análise da influência do íon Sm^{3+} na estrutura do CaTiO_3

O CT:Sm é um composto muito interessante para o estudo da propriedade fotoluminescente devido a sua transição ordem-desordem. As estruturas desordenadas e ordenadas TiO_5 - TiO_6 podem ser obtidas dependendo do tratamento térmico com correspondentes mudanças na propriedade fotoluminescente. Esse composto tratado a 350, 400 e 450 °C não mostra os modos fônicos no espectro de Raman e picos de DRX (FIGURA 4.6a e 4.6b). Isso confirma que esses pós estão desordenados em curta e longa distância. Nessa faixa de temperatura a desordem é caracterizada pela presença de emissão fotoluminescente intrínseca do material (FIGURA 4.6c). Esse comportamento pode ser explicado como a seguir. Como os materiais começam a se organizar na forma cristalina, a intensidade da emissão fotoluminescente chega a virtualmente zero devido a mudança dos complexos TiO_5 para TiO_6 . Os clusters TiO_5 e TiO_6 são encontrados no sistema desordenado¹². Pode-se propor que a deficiência em oxigênio no material CT:Sm cause a resposta de banda larga fotoluminescente a temperatura ambiente. Por outro lado, Kan *et al.*¹²⁷ reporta emissão de luz azul a temperatura ambiente em amostra de SrTiO_3 irradiada por um canhão de íons Ar^+ mostrando que a irradiação introduz vacâncias de oxigênio a uma faixa de aproximadamente 20 nm a partir da superfície do cristal. Realizaram-se todas as caracterizações fotoluminescentes em mesmas condições. Para as amostras tratadas a 400 e 450°C observou-se a presença de picos correspondentes a emissões do íon Sm^{3+} . Resultados de DOS mostram que o deslocamento do átomo de Ti, como uma forma aproximada de desordem, causa perturbação na região próxima ao “gap” do material (FIGURA 4.6d, 4.6e e 4.6f). Existe um decréscimo da Energia de Fermi relativo à diminuição da deformação da ligação Ti – O. É observado o aumento do “gap” do material com a diminuição da desordem na ligação Ti – O. Os estados 2px, 2py e 2pz são os predominantes na banda de valência (BV), localizados na região de -5 e -3 eV. Esses estados estão hibridizados principalmente com os estados 3dyz, 3dxz do átomo de Ti e 3dyz, 3px e 4s do átomo de Ca. Entretanto, nem todos os estados estão hibridizados, esses

estados formam estados não-ligantes próximo ao “gap” e são os responsáveis pela concentração dos elétrons. A banda de condução (BC) se encontra na região entre 0.5 e 3 eV, aproximadamente. Nessa faixa estão localizados principalmente os estados 3d do átomo de Ti com baixas hibridizações em relação aos estados 2px, 2py do átomo de O. Observa-se que os estados 3d do átomo de Ti estão deslocados para níveis menores de energia e são os responsáveis pela concentração dos buracos.

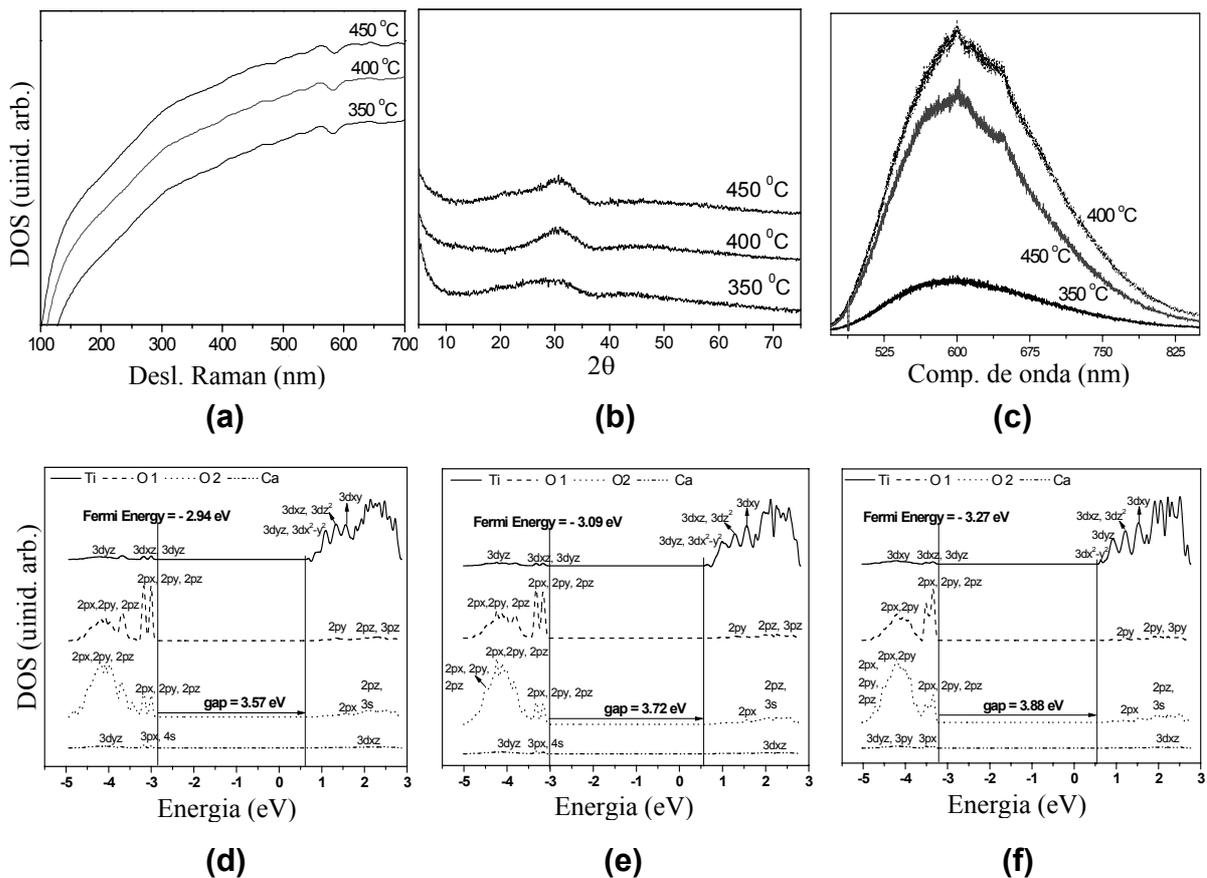


FIGURA 4.6: Amostras tratadas a 350, 400 e 450 °C: (a) espectro Raman, (b) resultado de DRX, (c) banda larga de emissão fotoluminescente e resultado DOS para os seguintes deslocamentos (d) 0,50 Å, (e) 0,40 Å e (f) 0,30 Å.

A FIGURA 4.7 ilustra espectros Raman, resultado de DRX, emissão fotoluminescente e dados de densidade de estados para as amostras tratadas a 500 e 550 °C. Esse é o principal ponto da transição ordem-desordem porque nessa faixa de temperatura ocorre o aumento da ordem do sistema. O espectro Raman do pó tratado a essas temperaturas apresenta modos fônicos (FIGURA 4.7a), indicando um começo de ordem à curta distância. Particularmente, o espectro Raman a 550 °C

não mostra alta resolução (ainda não tem uma ordem completa), mas existe evidência de alguns modos O – Ti – O entre 150 e 350 cm^{-1} (TABELA 4.1).

Entretanto, uma ordem a longo alcance não é observada porque o material tratado a 500 °C não apresenta picos de difração de raios-x (FIGURA 4.7b). Nessa condição é esperada a presença de emissão fotoluminescente visível relacionada ao samário (FIGURA 4.7c). Portanto, o decréscimo da banda larga intensa fotoluminescente na temperatura de tratamento de 550°C é associado a extinção das estruturas TiO_5 . Como resultado existe uma redução no número de defeitos estruturais a curta e longa distância, os quais podem gerar estados localizados no “gap” do material tão bem como uma distribuição de cargas heterogêneas na célula unitária.

As amostras tratadas a 550 °C apresentam uma ordem a curta distância como observado pelos modos dos espectro Raman (FIGURA 4.7a). Nesse espectro podem ser observados os modos O - Ti – O e TiO_3 (TABELA 4.1). Por essa condição de temperatura existem picos de difração de raios-X mostrando o estabelecimento de uma ordem a longo alcance, isto é, periodicidade (FIGURA 4.7b). Apesar do material apresentar ordem à curta e longa distância, ele ainda demonstra uma banda larga fotoluminescente a temperatura ambiente, indicando que o mesmo não se encontra completamente ordenado (FIGURA 4.7c). Considerando esses resultados, pode ser proposto que, nessa condição, o material não apresenta uma ordem completa.

Pode ser observado que o material não se encontra totalmente organizado a longa distância (FIGURA 4.7c), porém, o efeito do campo cristalino estabelece uma ordem ao redor do íon Sm^{3+} produzindo um pico referente à excitação interna desse íon.

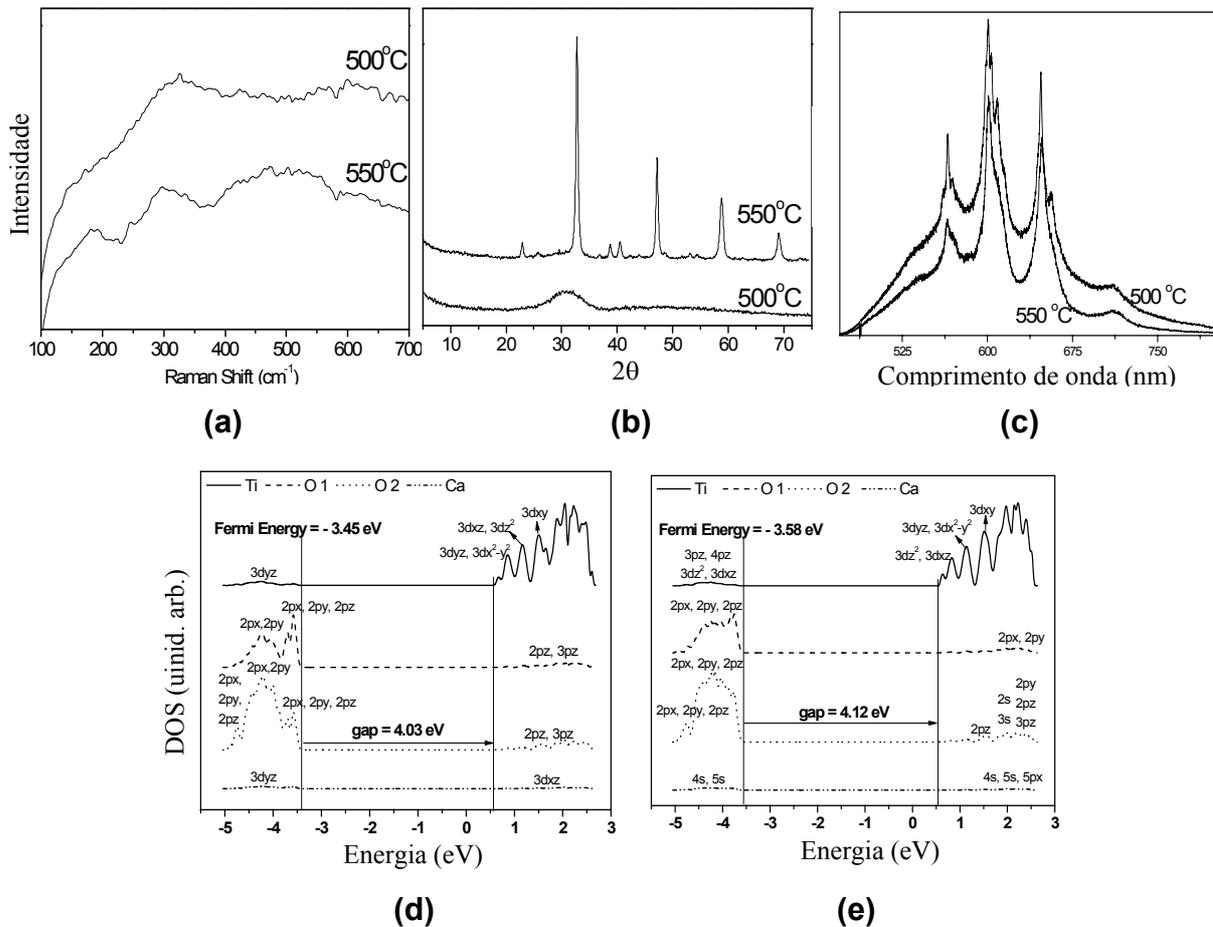


FIGURA 4.7: Resultados para as amostras tratadas a 500 e 550°C: (a) Espectro Raman, (b) DRX, (c) emissão da banda larga da fotoluminescência e DOS e seus respectivos deslocamentos (d) 0,20 Å e (e) 0,10Å.

As FIGURAS 4.7d e 4.7e ilustram os resultados de densidade de estados em relação ao deslocamento de 0,20 e 0,10 Å na ligação Ti – O. Pode ser observado que na BV os estados 2px, 2py e 2pz estão localizados entre -4,6 e -0,6 eV. Também é observada uma mudança na hibridização entre os estados 2p e 3d dos átomos de O e Ti, respectivamente. O estado 3dyz do átomo de Ti muda para os estados 3dz², 3dxz; isso está correlacionado a estabilização da ligação Ti – O na direção z, alterando a direção da transferência de carga para esses estados. Na BC ocorre uma inversão da posição entre os estados 3dyz, 3dx²-y² e 3dxz, 3dz² do átomo de Ti; isso indica que a estabilização do estado 3dz² é o maior responsável pela ligação Ti – O na direção z. De acordo com esse decréscimo na deformação da ligação Ti – O, os estados do átomo de Ca podem ser estabilizados demonstrando uma pequena contribuição nessa faixa de energia.

TABELA 4.1: Freqüências (cm^{-1}) de bandas Raman não polarizadas e suas assinaturas para o material CT:Sm.

	Notação	Ref. 27	Ref. 28	Ref. 29	Este trabalho
	referente à				
	FIGURA 4.8a				
Ca-TiO₃ rede	a	-	-	-	128
	b	155	153	-	160
O-Ti-O modos	c	180	178	183	181
	d	226	222	225	220
	e	247	244	247	245
	f	286	281	288	295
	g	337	333	339	339
modos de torção Ti-O₃	h	471	467	470	471
	i	495	490	494	495
Estiramento simétrico Ti-O	j	639	-	641	644

A ordem completa é encontrada para a amostra tratada a 600°C . Esse comportamento é observado pela presença dos modos bem definidos no espectro Raman (FIGURA 4.8a) que indica a fase ortorrômbica para o CT:Sm ordenado¹²⁸⁻¹³⁰. Picos a 128 e 160 cm^{-1} são observados e atribuídos para os modos de rede Ca-TiO₃ (TABELA 4.1), demonstrando um sistema ordenado quando comparado com a FIGURA 2a. Essa atribuição está baseada no trabalho de Parlinski, *et al.*¹³¹ que calculou a densidade de estados vibracionais para o CaTiO₃. A FIGURA 4.8b mostra a resolução dos picos do DRX e comparados com resultado de DRX para o CaTiO₃^{132,133}. Isso é relatado para estabelecer a ordem a curto e longo alcance. Em termos de fotoluminescência (FIGURA 4.8c), os resultados observados mostram que somente a emissão de Sm é evidente devido à parte da banda de transferência de carga da ligação $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}$, e as transições da configuração eletrônica $4f^5\text{ Sm}^{3+}$ (TABELA 4.2)¹³⁴⁻¹³⁶. Portanto, essa amostra tratada a 600°C apresenta ordem a curta e longa distâncias. Resumindo, o material apresenta modos fônicos no

espectro Raman (FIGURA 4.8a) indicando ordem à curta distância; os resultados de DRX (FIGURA 4.8b) confirmam a ordem à longa distância. A ausência da banda larga de fotoluminescência do material corrobora com a ordem completa desse material (FIGURA 4.8c).

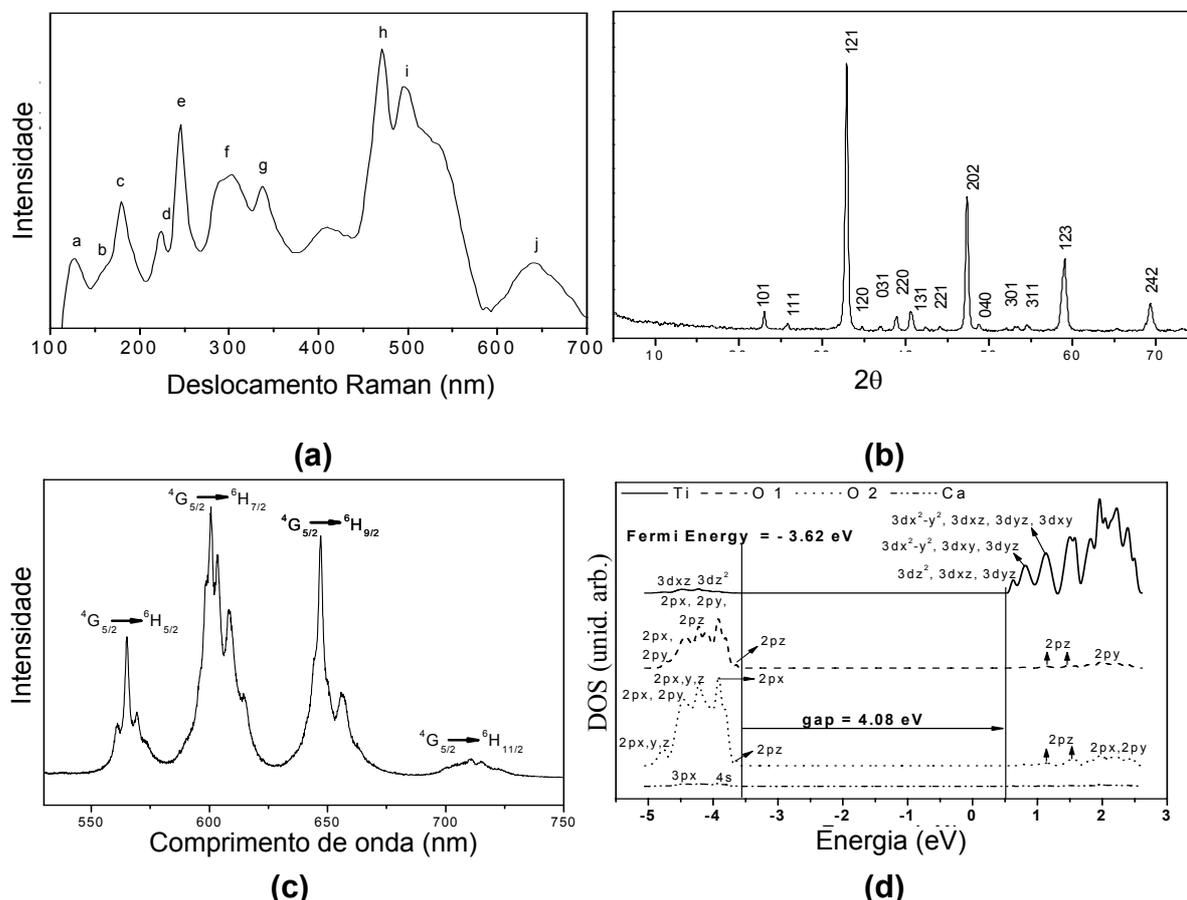


FIGURA 4.8: Amostras tratadas a 600°C: (a) espectro Raman, (b) resultados de DRX, (c) Espectro de emissão de Sm, (d) DOS.

Entretanto, é bem conhecido que a organização estrutural intermediária entre a ligação química (ordem estrutural a curta distância) e redes cristalinas periódicas (ordem estrutural a longa distância) estão presentes no material CT:Sm. Esse fato corresponde a uma grande distância na organização dos materiais e, entender sua origem é a chave para revelar os detalhes da ordem à média distância. Aqui, nós empregamos resultados do espectro de emissão do átomo de Sm para designar um padrão específico de organização estrutural intermediária com rede do material CT:Sm (Fig 4.7c and 4.8c).

TABELA 4.2: Níveis de energia e comprimento de onda (nm) para as transições intraconfiguracionais do íon Sm^{3+} no material CT:Sm.

Transições (FIGURA 4.8c)	Ref. 34	Ref. 35	Este trabalho
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	563	565	561
	564		565
	568		569
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$	597	600	600
	600		603
	603		608
	605		614
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	649	645	647
	652		656
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	704	705	710
	715		714

O comportamento fotoluminescente para o composto CT:Sm pode ser resumido como a seguir: a intensidade da emissão fotoluminescente, previamente discutida, passa por alterações de acordo com a evolução da ordem estrutural do material CT:Sm. É observado que essa alteração tem um máximo de emissão a 400°C e, posteriormente, ocorre um decréscimo da intensidade da emissão seguida de seu desaparecimento a 600°C . A fotoluminescência remanescente é devida ao íon Sm^{3+} . É proposto que a emissão fotoluminescente deve ser analisada como uma possível ferramenta de análise estrutural, principalmente entre fases ordenadas e desordenadas.

Cálculos de DOS para o CT:Sm cristalino são mostrados na FIGURA 4.8d. É observado uma grande degenerescência entre os estados 3d do átomo de Ti

principalmente na região entre 0.6 e 1.3 eV. A hibridização entre os estados 3d do átomo Ti e 2p do átomo de O entre -4.6 e -4.0 eV também é observada. Os estados 2p do átomo de O também se tornam degenerados na BV. Os estados do átomo de Ca são estabilizados na direção da BV.

Pode ser observado na projeção de DOS que as contribuições próximas à energia de Fermi são estados não-ligantes. Esses estados são contraídos (degenerados) levando ao decréscimo da distorção do sistema. O comportamento descrito está relacionado à simetria Jahn-Teller⁵⁶, isto é, a distorção molecular está associada com perturbações nos níveis eletrônicos degenerados dos átomos. Considerando que as degenerescências desses estados contribuem para o aumento do “gap” e estabilização da energia de Fermi, a desordem nos sólidos é causa de ambos, a degenerescência e desestabilização nos estados localizados dos átomos, suportando o fenômeno fotoluminescente em sólidos amorfos.

Pela descrição prévia o aumento da temperatura de tratamento causa um aumento na ordem estrutural, a qual é responsável pela mudança de intensidade fotoluminescente. A intensidade fotoluminescente aumenta gradualmente para as amostras tratadas a 350 e 400°C e, para as amostras tratadas a 450, 500, 550 e 600°C o fenômeno fotoluminescente diminui gradualmente. É conhecido que a fotoluminescência está associada à presença de clusters TiO₅ e TiO₆^{12,120,121} responsáveis pela introdução de níveis eletrônicos deslocalizados próximos a BV. Esses níveis geram níveis energéticos dentro do “gap” agindo como o par elétron-buraco.

A fotoluminescência observada para o composto CT:Sm mostra que as transições nesse material são dos níveis de energia intermediários entre as BV e BC, desde que a energia de excitação é menor que a energia do “gap” desse material. Para investigar esse comportamento as curvas de fotoluminescência (FIGURAS 4.6c e 4.7c) foram decompostas em duas curvas. Observou-se que uma das curvas de decomposição está centrada em menores regiões de comprimento de onda, a região verde, e a outra curva se localiza na região de maior comprimento de onda, a região vermelha. Esse comportamento representa os níveis de transição dentro do “gap” do material.

Com o aumento da temperatura de calcinação a transição de fase amorfo-cristalino é provocada em consequência do aumento na quantidade de clusters TiO₆, aumentando a ordem no sólido. É importante observar que existe uma contração da

BV devido ao aumento da ordem do sistema (TiO_6), resultando no aumento da energia “gap” do material. Esses resultados são as evidências de que a ordem-desordem presente no material (TiO_6 - TiO_5) é a maior responsável pela degenerescência entre os níveis eletrônicos gerando níveis deslocalizados fundamentais para o fenômeno fotoluminescente.

As FIGURAS 4.6c, 4.7c e 4.8c ilustram o espectro de banda larga fotoluminescente para o material CT:Sm tratados de 350 a 600°C por 2 horas. Esses espectros podem ser decompostos dentro de duas funções tipo Gaussianas, um pico na região vermelha e outro na região verde. Obteve-se a FIGURA 4.9 dividindo a área de cada curva de decomposição (A_0) pela área da curva do espectro de fotoluminescência (A). Ao expormos os resultados (FIGURA 4.9), é observado que os componentes verde e vermelho possuem um mínimo e um máximo a 400°C, respectivamente. Para a curva verde, os níveis de transição intermediários são menores que aquelas observadas na curva vermelha. Conseqüentemente, esses pontos possuem um ponto em comum, localizado na intercessão das curvas. Posteriormente, os níveis intermediários de maior energia (verde) superam os níveis intermediários de menor energia (vermelha). A intercessão dessas curvas ocorre em aproximadamente 529°C. Portanto, a região antes da intercessão mostra uma maior desordem que ordem e depois desse ponto, uma maior ordem que desordem. Isso está em concordância com investigações prévias sobre titanatos com maior temperatura de tratamento (550°C), a pentacoordenação do átomo de Ti e a emissão de banda larga fotoluminescente (FIGURA 4.7c). Seguindo o exemplo de Macke *et al.*¹³⁷, é possível relacionar a componente verde e vermelha das bandas largas fotoluminescente para um tipo particular de coordenação do átomo de Ti coexistente na estrutura. Ponader *et al.*¹³⁸ detectou a presença de hexa e pentacoordenações do átomo de Ti em silicatos de titânio.

A componente vermelha deve de algum modo estar relacionada com o Ti pentacoordenado e a componente verde relacionada com o Ti hexacoordenado. O material completamente ordenado (600°C) não apresenta qualquer fotoluminescência quando excitado com o laser de comprimento de onda em 480 nm, só existindo a emissão do íon Sm^{3+} .

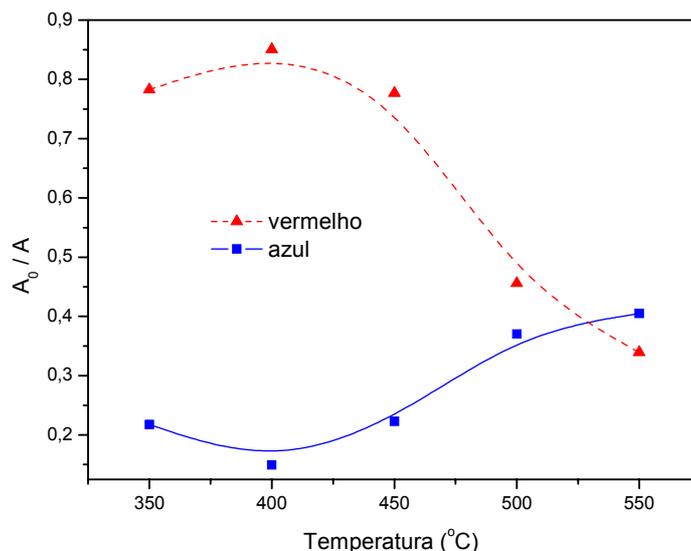
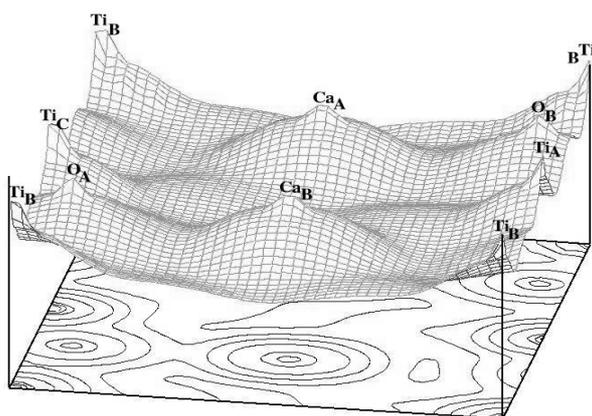
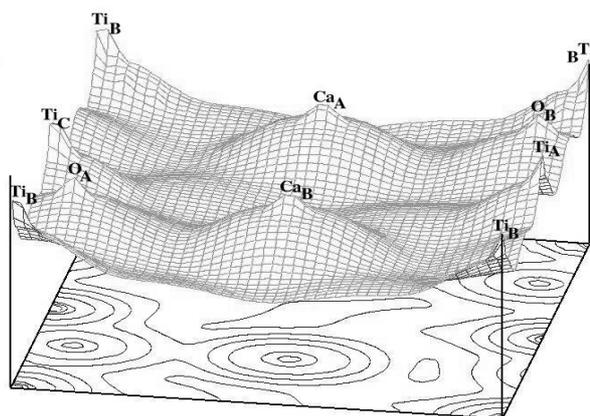


FIGURA 4.9: Contribuição relativa de emissão fotoluminescente de alta energia (verde) baixa energia (vermelha) para as amostras tratadas.

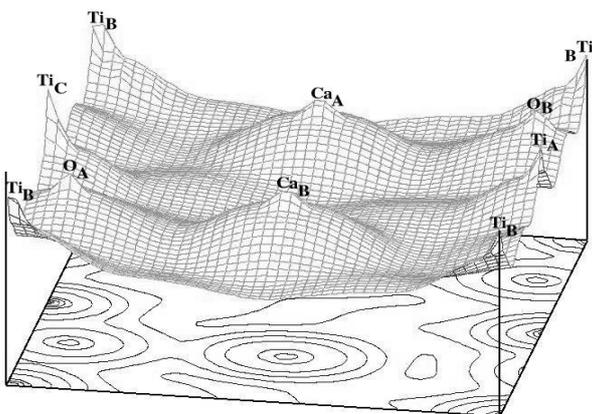
Em trabalhos anteriores^{114,120,121} os resultados de fotoluminescência para materiais amorfos a temperatura ambiente foram atribuídos ao efeito de transferência de carga entre os clusters TiO_5 - TiO_6 . Então, é importante analisar a transferência de carga para esse sistema. Análise de transferência de cargas de Mulliken tem sido regularmente usada na literatura para elucidar esse fenômeno^{121,139}. A escolha de uma partição Mulliken é arbitrária, desde que não existe um método único de partição de densidade de carga. Nesse trabalho será usada uma partição de densidade de cargas para avaliar a distribuição de cargas entre os modelos. O principal fator nesses modelos é a escolha da direção de deslocamento do átomo Ti. Escolheu-se essa direção depois da análise da distribuição do mapa de carga (FIGURA 4.10). Nesse mapa de distribuição de cargas é observado o comportamento da densidade de carga na formação do cluster TiO_6 com o decréscimo do deslocamento dos átomos de Ti_A e Ti_C . Essa formação é caracterizada por uma natureza covalente entre as ligações $\text{Ti}_A\text{-O}_B$ e $\text{Ti}_C\text{-O}_A$. Observa-se que existem diferentes denominações de átomos devido a diferentes cargas de Mulliken assumidas de acordo com a escolha do deslocamento.



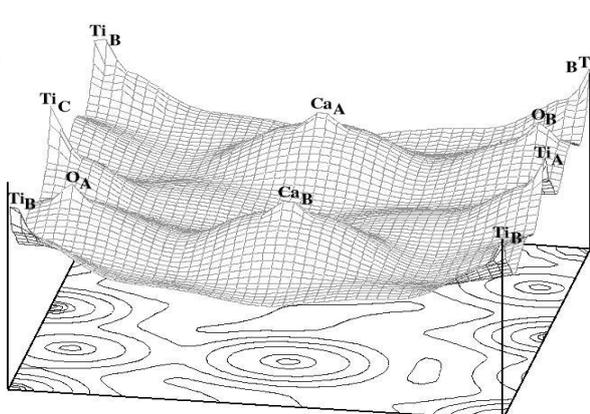
Mapa de carga – 050



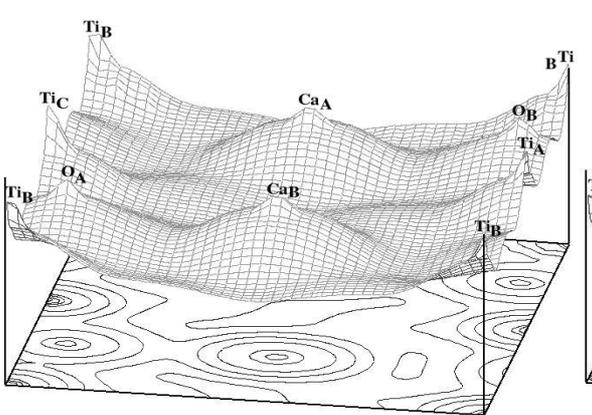
Mapa de carga - 040



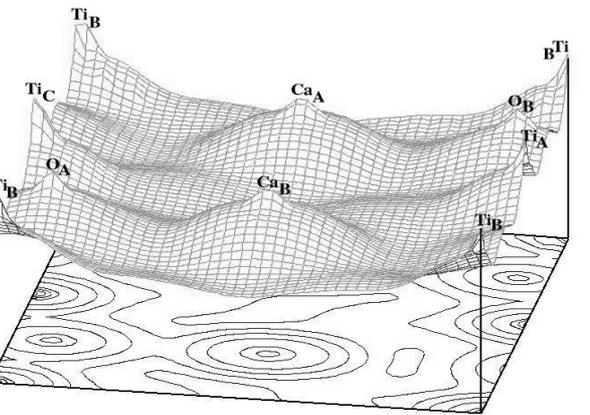
Mapa de carga – 030



Mapa de carga - 020



Mapa de carga – 010



Mapa de carga - 0

FIGURA 4.10: Mapas de superfície e contorno de densidade de carga (100) para vários deslocamentos da ligação Ti-O.

Resultados de carga de Mulliken para clusters $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ são mostrados na TABELA 4.3. É observado nessa tabela um decréscimo da transferência de carga entre os clusters $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ devido ao aumento da simetria do sistema. Entretanto, nesse sistema ortorrômbico os diferentes deslocamentos dos titânios TiA e TiC

levam a diferentes quantidades de clusters Ti-O₅. Essa transferência de carga entre os clusters é semelhante aos resultados de fotoluminescência (FIGURA 4.6c, 4.7c, 4.8c) que mostra um decréscimo da transferência de carga associada à temperatura de tratamento das amostras CT:Sm. Portanto, o deslocamento proposto gera uma transferência de carga do centro para a vizinhança. Isso é semelhante ao conceito de ordem-desordem⁹⁵, isto é, um efeito em um ponto localizado da estrutura afeta pontos vizinhos dessa estrutura.

TABELA 4.3: Distribuição de cargas de Mulliken (Q) e deslocamento (Å) para os clusters TiO₅ – TiO₆ no plano (100).

Deslocamento (Å)	Ti_BO₆	Ti_AO₅	Ti_CO₅
0.50	-2.62	-1.32	-1.47
0.40	-2.62	-1.35	-1.45
0.30	-2.63	-1.40	-1.40
0.20	-2.63	-1.40	-1.40
0.10	-2.63	-1.40	-1.40
0.00	-2.64	-	-

Em conclusão, a introdução do íon Sm³⁺ na rede de CaTiO₃ proporcionou observar que a emissão fotoluminescente de compostos desordenados CT:Sm é independente da emissão fotoluminescente do íon Sm³⁺. Análises baseadas em fotoluminescência de banda larga e espectro de emissão do íon Sm³⁺ têm mostrado que é possível acompanhar o comportamento a curta e longa distância para o CT:Sm em associação com o conceito de ordem-desordem. Esses resultados estão relacionados a níveis de energia intermediários dentro do “gap” do material como demonstrado pela análise das áreas dos picos e modelagem mecânica quântica. A desordem em sólidos provoca degenerescência e desestabilização nos estados localizados dos átomos agindo como o par elétron-buraco e suportando o fenômeno fotoluminescente. Níveis eletrônicos são fundamentais para entender o processo de ordem-desordem no estado sólido.

Conclusões Gerais

O estudo de Perovskitas tem se mostrado de grande interesse acadêmico e tecnológico, principalmente em áreas como dispositivos eletrônicos, sensores, catalisadores, etc. A família de titanatos mostrou ser uma opção para memórias, DRAM, SDRAM, entre outras, devido as suas boas propriedades de armazenamento de cargas, como polarização, constante dielétrica e histerese. Essa família de compostos deve ser explorada em termos de alternativa aos dispositivos já existentes tanto em eficiência como versatilidade.

Portanto, no sentido de contribuir cientificamente com esse conjunto de dados, a presente tese investigou alguns aspectos do comportamento de materiais baseados na estrutura Perovskita com o formador de rede Ti. Esse trabalho se baseou em simulações teóricas baseadas em equações da mecânica quântica e metodologias matemáticas para a resolução das mesmas. A metodologia utilizada para simular esses materiais se baseou em aplicações da Teoria do Estado Sólido e Teoria do Funcional de Densidade. O potencial elegido foi o B3LYP que se mostrou de grande eficiência para calcular a estrutura eletrônica e propriedades desses compostos.

A precisão dos resultados teóricos foi de reconhecida eficiência apesar das limitações a eles impostas pela própria teoria em si, os aspectos qualitativos e quantitativos foram alcançados e a estrutura eletrônica desses materiais de maior contribuição iônica foi representada coerentemente com resultados experimentais já conhecidos. O programa CRYSTAL98 e, mais recentemente CRYSTAL06, se mostra um programa confiável e tem sido cada vez mais atualizado e utilizado. Esses resultados são as predições de valores como o “gap” do material, a densidade de estados (DOS), estrutura de bandas, cargas de Mulliken, polarização e energia de superfície.

No estudo das superfícies do material PbTiO_3 a simulação demonstrou conseguir representar bem a questão da parte covalente desse sólido que talvez seja a maior responsável por suas propriedades ferroelétricas. A metodologia de camadas (slab) usada se mostrou de grande valia para estudos futuros de adsorção de moléculas de pequena dimensão, por exemplo, O_2 , N_2 , etc., em superfícies com sítios completamente ocupados.

Os resultados do trabalho de substituição com metais do grupo alcalinos terrosos, Ca, Sr e Ba, revelaram um comportamento semi-quantitativo da estrutura eletrônica em concordância aos resultados experimentais. Esses dados mostraram que cada elemento causa uma determinada contração na rede cristalina, causando assim uma perturbação nos níveis eletrônicos dos átomos, principalmente no átomo de Ti. Essa perturbação conduz a modificações nos resultados de DRX e mudanças nas respostas ferroelétricas desses materiais.

A metodologia aplicada no estudo da fotoluminescência se mostrou de importante valor para entender o porquê desse fenômeno. Por meio da introdução de defeito na rede cristalina existe uma modificação da estrutura de bandas, diminuindo o “gap” do material. Esse comportamento gera diferença de cargas entre clusters, TiO_5 – TiO_6 , dentro do material, sendo associado ao par elétron – buraco. A presença de defeitos nesse processo causa o efeito Jahn – Teller gerando níveis eletrônicos deslocalizados ou não degenerados fundamentais para o fenômeno fotoluminescente.

Referências Bibliográficas:

1. KWOK, H. L. *Electronic Materials*. PWS Publishing Company. 1997.
2. REZENDE, S. M. *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Editora Universitária da UFPE. 1996.
3. DAMJANOVIC, D. "Piezoelectric properties of perovskite ferroelectrics: Unsolved problems and future research". *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, **26** (1): 99, 2001.
4. CHEN, Z. X., CHEN, Y. &JIANG, Y. S. "Comparative study of ABO(3) perovskite compounds. 1. ATiO(3) (A = Ca, Sr, Ba, and Pb) perovskites". *J. Phys. Chem. B*, **106** (39): 9986, 2002.
5. DAMJANOVIC, D., BREM, F. &SETTER, N. "Crystal orientation dependence of the piezoelectric d(33) coefficient in tetragonal BaTiO₃ as a function of temperature". *Appl. Phys. Lett.*, **80** (4): 652, 2002.
6. LEMANOV, V. V., SOTNIKOV, A. V., SMIRNOVA, E. P., WEIHNACHT, M., KUNZE, R. "Perovskite CaTiO₃ as an incipient ferroelectric". *Solid State Commun.*, (110): 611, 1999.
7. LINES, M. E., GLASS, A. M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press. 1977.
8. PINHEIRO, C. D., LONGO, E., LEITE, E. R., PONTES, F. M., MAGNANI, R., VARELA, J. A., PIZANNI, P. S., BOSCHI, T. M. &LANCIOTTI, F. "The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO₃". *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, **77** (1): 81, 2003.
9. PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D., LONGO, E., LEITE, E. R., DE LAZARO, S. R., VARELA, J. A., PIZANI, P. S., BOSCHI, T. M. &LANCIOTTI, F. "The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃". *Mat. Chem. Phys.*, **78** (1): 227, 2002.
10. PIZANI, P. S., BASSO, H. C., LANCIOTTI, F., BOSCHI, T. M., PONTES, F. M., LONGO, E. &LEITE, E. R. "Visible photoluminescence in amorphous ABO(3) perovskites". *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2): 253, 2002.
11. PIZANI, P. S., LEITE, E. R., PONTES, F. M., PARIS, E. C., RANGEL, J. H., LEE, E. J. H., LONGO, E., DELEGA, P. &VARELA, J. A. "Photoluminescence of disordered ABO(3) perovskites". *Appl. Phys. Lett.*, **77** (6): 824, 2000.
12. PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D., LONGO, E., LEITE, E. R., DE LAZARO, S. R., MAGNANI, R., PIZANI, P. S., BOSCHI, T. M. &LANCIOTTI, F. "Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route". *J. Lumi.*, **104** (3): 175 2003.
13. COHEN, R. E. "Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides". *Nature*, **358** (6382): 136, 1992.
14. SANI, A. &HANFLAND, M. "Pressure and temperature dependence of the ferroelectric-paraelectric phase transition in PbTiO₃". *J. Solid State Chem.*, **167** (2): 446, 2002.
15. SANI, A., HANFLAND, M. &LEVY, D. "The equation of state of PbTiO₃ up to 37 GPa: a synchrotron x-ray powder diffraction study". *J. Phys.-Condes Matter*, **14** (44): 10601, 2002.
16. RAMIREZ, R., LAPEÑA, M. F. &GONZALO, J. A. "Pressure dependence of free-energy expansion coefficients in PbTiO₃ and BaTiO₃ and tricritical-point behavior". *Phys. Rev. B*, **42** (4): 2604, 1990.

17. JAN, J. C., KUMAR, K. P. K., CHIOU, J. W., TSAI, H. M., SHIH, H. L., HSUEH, H. C., RAY, S. C., ASOKAN, K., PONG, W. F., TSAI, M. H., KUO, S. Y. &HSIEH, W. F. "Effect of the Ca content on the electronic structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ perovskites". *Appl. Phys. Lett.*, **83** (16): 3311, 2003.
18. HUSSEIN, M. S. &SALINAS, S. R. A. *100 anos de física quântica*. Editora Livraria da Física. 2001.
19. KHON, W. "Electronic structure of matter—wave functions and density functionals". *Rev. Mod. Phys.*, **71**: 1253, 1999.
20. HOHENBERG, P. &KHON, W. "Inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev. B*, **136**: B864, 1964.
21. BECKE, A. D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Phys. Rev. A*, **38**: 3098, 1998.
22. BECKE, A. D. "Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange." *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648, 1993.
23. LEE, C., YANG, W. &PARR, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density". *Phys. Rev. B*, **37**: 785, 1988.
24. VOSLO, H., WILK, L. &NUSAIR, M., *Can. J. Phys.* **58**: 1200, 1980.
25. PERDEW, J. P. "Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas". *Physical Review B*, **33**: 8822, 1986.
26. MORGON, N. H. &CUSTODIO, R. "Teorica do Funcional de Densidade". *Química Nova*, **18** (1): 44, 1995.
27. BALCELLS, L., CALVO, E. &FONTCUBERTA, J. "Room-temperature anisotropic magnetoresistive sensor based on manganese perovskite thick films". *J. Magn. Mater.*, **242**: 1166, 2002.
28. FONTCUBERTA, J., BALCELLS, L., BIBES, M., NAVARRO, J., FRONTERA, C., SANTISO, J., FRAXEDAS, J., MARTINEZ, B., NADOLSKI, S., WOJCIK, M., JEDRYKA, E. &CASANOVE, M. J. "Magnetoresistive oxides: new developments and applications". *J. Magn. Mater.*, **242**: 98, 2002.
29. HUI, S. Q. &PETRIC, A. "Evaluation of yttrium-doped SrTiO_3 as an anode for solid oxide fuel cells". *J. European Ceram. Soc.*, **22** (9-10): 1673, 2002.
30. PREIS, W., BUCHER, E. &SITTE, W. "Oxygen exchange measurements on perovskites as cathode materials for solid oxide fuel cells". **106** (1-2): 116, 2002.
31. PYATNITSKY, Y. I., ILCHENKO, N. I., DOLGIKH, L. Y. &PAVLENKO, N. V. "Methane oxidative coupling over SrCoO_3 -based perovskites in periodic regime". *Top. Catal.*, **11** (1-4): 229, 2000.
32. SCOTT, J. F. "Correction". *Science*, **246** (4937): 1549, 1989.
33. SCOTT, J. F. "Ferroelectric Memories". *Phys. World*, **8** (2): 46, 1995.
34. SCOTT, J. F. &DEARAUJO, C. A. P. "Ferroelectric Memories". *Science*, **246** (4936): 1400, 1989.
35. SRDIC, V. V., NIKOLIC, L. &PEJOVIC, V. "Strontium-doped LaCoO_3 perovskites in solid oxide fuel cells". *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **5** (1): 337, 2003.
36. THANGADURAI, V. &WEPPNER, W. "Synthesis and electrical properties of K- and Pr-substituted LaGaO_3 and LaInO_3 perovskites". *J. Electrochem. Soc.*, **148** (12): A1294, 2001.
37. VIVIANI, M., BUSCAGLIA, M. T., BUSCAGLIA, V., LEONI, M. &NANNI, P. "Barium perovskites as humidity sensing materials". *J. European Ceram. Soc.*, **21** (10-11): 1981, 2001.
38. FASQUELLE, D., CARRU, J. C., EUPHRASIE, S., PERNOD, P. &DAVIERO-MINAUD, S. "Hydrothermal synthesis of PbTiO_3 ferroelectric films: Characterizations with large frequency and temperature ranges and sensor application". *Ferroelectrics*, **288**: 39, 2003.

39. NOGUERA, C. *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*. Cambridge University Press. 1996.
40. PARKER, L. H. &TASCH, A. F. "Ferroelectric Materials For 64 Mb and 256 Mb Drams". *Ieee Circuits and Devices Magazine*, **6** (1): 17, 1990.
41. POYKKO, S. &CHADI, D. J. "First principles study of Pb vacancies in PbTiO₃". *Appl. Phys. Letters*, **76** (4): 499, 2000.
42. RUAN, S. P., WANG, J., ZHANG, L., YANG, D. &XUAN, L. "Effects of surface state of nanocrystal PbTiO₃ on their dielectric properties". *Acta Physico-Chimica Sinica*, **19** (7): 593, 2003.
43. SCHWARTZ, R. N., WECHSLER, B. A. &WEST, L. "Spectroscopic and Photorefractive Properties of Molybdenum- Doped Barium-Titanate". *Appl. Phys. Lett.*, **67** (10): 1352, 1995.
44. LANCIOTTI, F., PIZANI, P. S., CAMPOS, C. E. M., LEITE, E. R., SANTOS, L. P. S., CARRENO, N. L. V. &LONGO, E. "Amorphization and grain size effect on milled PbTiO₃ studied by Raman scattering and visible photoluminescence emission". *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, **74** (6): 787, 2002.
45. LEITE, E. R., SANTOS, L. P. S., CARRENO, N. L. V., LONGO, E., PASKOCIMAS, C. A., VARELA, J. A., LANCIOTTI, F., CAMPOS, C. E. M. &PIZANI, P. S. "Photoluminescence of nanostructured PbTiO₃ processed by high-energy mechanical milling". *Appl. Phys. Lett.*, **78** (15): 2148, 2001.
46. PONTES, F. M., LEE, E. J. H., LEITE, E. R., LONGO, E. &VARELA, J. A. "High dielectric constant of SrTiO₃ thin films prepared by chemical process". *J. Mat. Sci.*, **35** (19): 4783, 2000.
47. PONTES, F. M., RANGEL, J. H. G., LEITE, E. R., LONGO, E., VARELA, J. A., ARAUJO, E. B. &EIRAS, J. A. "Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO₃ thin films prepared by the polymeric precursor method". *Thin Solid Films*, **366** (1-2): 232, 2000.
48. PONTES, F. M., LONGO, E., LEITE, E. R., LEE, E. J. H., VARELA, J. A., PIZANI, P. S., CAMPOS, C. E. M., LANCIOTTI, F., MASTELARO, V. &PINHEIRO, C. D. "Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO₃ thin films obtained by chemical solution deposition". *Mat. Chem. Phys.*, **77** (2): 598, 2002.
49. ANDRÉS, J. &BELTRÁN, J. *Química Teórica y Computacional*. Universitat Jaume I, v.2. 2000.
50. HEIFETS, E., EGLITIS, R. I., KOTOMIN, E. A., MAIER, J. &BORSTEL, G. "Ab initio modeling of surface structure for SrTiO₃ perovskite". *Phys. Rev. B*, **64** (23): 235417, 2001.
51. HEIFETS, E., KOTOMIN, E. A. &BORSTEL, G. "Atomistic calculations of (110) surface relaxation for perovskite titanates". *Surf. Rev. Lett.*, **6** (6): 1215, 1999.
52. HEIFETS, E., KOTOMIN, E. A. &MAIER, J. "Semi-empirical simulations of surface relaxation for perovskite titanates". *Surf. Sci.*, **462** (1-3): 19, 2000.
53. HEIFETS, E., EGLITIS, R. I., KOTOMIN, E. A., MAIER, J. &BORSTEL, G. "First-principles calculations for SrTiO₃(100) surface structure". *Surf. Sci.*, **513** (1): 211, 2002.
54. LEE, E. J. H., PONTES, F. M., LEITE, E. R., LONGO, E., VARELA, J. A., ARAUJO, E. B. &EIRAS, J. A. "Preparation and properties of ferroelectric BaTiO₃ thin films produced by the polymeric precursor method". *J. Mat. Sci. Lett.*, **19** (16): 1457, 2000.
55. RAO, C. N. R. &GOPALAKRISHNAN, J. *New directions in solid state chemistry*. University Press. 1986.
56. JAHN, H. A. &TELLER, E. "Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States". *Proc. R. Soc. London A*, **161**: 220, 1937.

57. MACFARLANE, R. M., WONG, J. Y. & STURGE, M. D. "Dynamic Jahn-Teller effect in Octahedrally Coordinated d1 Impurity Systems". *Phys. Rev.*, **166** (2): 250, 1968.
58. STURGE, M. D. "Jahn Teller Effect in the $^4T_{2g}$ Excited State of V^{2+} in MgO". *Phys. Rev.*, **140** (3A): A880, 1965.
59. GEHRING, G. & GEHRING, K. "Co-operative Jahn-Teller effects". *Rep. Prog. Phys.*, **38**: 1 1975.
60. COX, P. A. *Elementary Band Theory*. Oxford University Press. 1998.
61. SHRIVER, D. F. & ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. Artmed Editora. 2003.
62. PISANI, C., DOVESI, R. & ROETTI, C. *Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems*. Springer-Verlag, v.48. 1988.
63. DOVESI, R., SAUNDERS, V. R., ROETTI, C., CAUSÀ, M., HARRISON, N. M., ORLANDO, R. & APRÀ, E. CRYSTAL98 User's Manual, University of Torino, 1998. <http://www.crystal.unito.it>
64. ORLANDO, R., DOVESI, R., UGLIENGO, P., ROETTI, C. & SAUNDERS, V. R. "A quantum mechanical periodic ab initio approach to materials science: the CRYSTAL program". *Int. J. Inorg. Mat.*, **1** (2): 147, 1999.
65. CIVALLERI, B., D'ARCO, P., ORLANDO, R., SAUNDERS, V. R. & DOVESI, R. "Hartree-Fock geometry optimisation of periodic systems with the CRYSTAL code". *Chemical Physics Letters*, **348** (1-2): 131, 2001.
66. LEE, C., YANG, W. & PARR, R. G. "Development of the Coll-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." *Phys. Rev. B*, **37**: 785, 1988.
67. <http://www.crystal.unito.it/>
68. DURAND, P. & BARTHELAT, J. C. "Theoretical Method to Determine Atomic Pseudopotentials for Electronic-Structure Calculations of Molecules and Solids". *Theor. Chim. Acta*, **38** (4): 283, 1975.
69. GIORDANO, L., PACCHIONI, G., FERRARI, A. M., ILLAS, F. & ROSCH, N. "Electronic structure and magnetic moments of Co-4 and Ni-4 clusters supported on the MgO(001) surface". *Surf. Sci.*, **473** (3): 213, 2001.
70. MUSCAT, J., WANDER, A. & HARRISON, N. M. "On the prediction of band "gap"s from hybrid functional theory". *Chem. Phys. Lett.*, **342** (3-4): 397, 2001.
71. MULLIKEN, R. S. "Electronic Population Analysis on Lcao-Mo Molecular Wave Functions .3. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations". *J. Chem. Phys.*, **23** (12): 2338, 1955.
72. MULLIKEN, R. S. "Electronic Population Analysis on Lcao-Mo Molecular Wave Functions .4. Bonding and Antibonding in Lcao and Valence-Bond Theories". *J. Chem. Phys.*, **23** (12): 2343, 1955.
73. MULLIKEN, R. S. "Electronic Population Analysis on Lcao-Mo Molecular Wave Functions .1". *J. Chem. Phys.*, **23** (10): 1833, 1955.
74. MULLIKEN, R. S. "Electronic Population Analysis on Lcao-Mo Molecular Wave Functions .2. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies". *J. Chem. Phys.*, **23** (10): 1841, 1955.
75. NELDER, J. A. & MEAD, R. "A Simplex-Method for Function Minimization". *Comp. J.*, **7** (4): 308, 1965.
76. KOKALJ, A. "XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities". *J. Mol. Graph.*, **17** (3-4): 176, 1999.
77. MEYER, B., PADILLA, J. & VANDERBILT, D. "Theory of PbTiO₃, BaTiO₃, and SrTiO₃ surfaces". *Faraday Discussions* (114): 395, 1999.
78. ZHAO, Q., FAN, Z. X., TANG, Z. S., MENG, X. J., SONG, J. L., WANG, G. S. & CHU, J. H. "Highly (III)-oriented PbTiO₃ films prepared by rf planar magnetron sputtering and their optical properties". *Surf. Coat. Technol.*, **160** (2-3): 173, 2002.

79. CHEN, I. W. "Structural origin of relaxer ferroelectrics - revisited". *J. Phys. Chem. Solids*, **61** (2): 197, 2000.
80. COHEN, R. E. "Theory of ferroelectrics: a vision for the next decade and beyond". *J. Phys. Chem. Solids*, **61** (2): 139, 2000.
81. AMORÓS, J. L., BARBA, A. & BELTRÁN, V. *Estructuras Cristalinas de los Silicatos y Óxidos de la Materias Primas Cerámicas*. AICE-ITC Instituto de Tecnología Cerámica. 1994.
82. PONTES, F. M., PONTES, D. S. L., LEITE, E. R., LONGO, E., CHIQUITO, A. J., MACHADO, M. A. C., PIZANI, P. S. & VARELA, J. A. "A Raman and dielectric study of a diffuse phase transition in $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ thin films". *Appl. Phys. A*, **78** (3): 349, 2004.
83. CHOPRA, S., SHARMA, S., GOEL, T. C. & MENDIRATTA, R. G. "Structural, dielectric and pyroelectric studies of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ thin films". *Solid State Communications*, **127** (4): 299, 2003.
84. BAO, D. H., WU, X. Q., ZHANG, L. Y. & YAO, X. "Preparation, electrical and optical properties of $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ thin films using a modified sol-gel technique". *Thin Solid Films*, **350** (1-2): 30, 1999.
85. LEMANOV, V. V., SOTNIKOV, A. V., SMIRNOVA, E. P. & WEIHNACHT, M. "From incipient ferroelectricity in CaTiO_3 to real ferroelectricity in $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ solid solutions". *Appl. Phys. Lett.*, **81** (5): 886, 2002.
86. MENDIOLA, J., RAMOS, P. & CALZADA, M. L. "Effect of pretreatments on the ferroelectricity of $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ thin films". *J. Phys. Chem. Solids*, **59** (9): 1571, 1998.
87. CATLOW, C. R. A., GALE, J. D., GRIMES & W., R. "Recent computational studies in solid-state chemistry". *J. Sol. State Chem.*, **106** (1): 13, 1993.
88. DE LAZARO, S., LONGO, E., SAMBRANO, J. R. & BELTRAN, A. "Structural and electronic properties of PbTiO_3 slabs: a DFT periodic study". *Surf. Sci*, **552** (1-3): 149, 2004.
89. SAMBRANO, J. R., VASCONCELLOS, L. A., MARTINS, J. B. L., SANTOS, M. R. C., LONGO, E. & BELTRAN, A. "A theoretical analysis on electronic structure of the (110) surface of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ mixed oxide". *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **629**: 307, 2003.
90. HABAS, M. P., DOVESI, R. & LICHANOT, A. "The B1 reversible arrow B2 phase transition in alkaline-earth oxides: a comparison of ab initio Hartree-Fock and density functional calculations". *J. Phys. Cond. Matter.*, **10**: 6897, 1998.
91. KHOLKIN, A. L., BDIKIN, I. & MENDIOLA, J. "Raman scattering in sol-gel derived PbTiO_3 films modified with Ca". *Mater. Chem. Phys.*, **85**: 176, 2004.
92. PONTES, F. M., PONTES, D. S. L., LEITE, E. R., LONGO, E., SANTOS, E. M. S., MERGULHAO, S., CHIQUITO, A., PIZANI, P. S., LANCIOTTI, F., BOSCHI, T. M. & VARELA, J. A. "Influence of Ca concentration on the electric, morphological, and structural properties of $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ thin films". *Journal of Applied Physics*, **91** (10): 6650, 2002.
93. DESHPANDE, S. B., KHOLLAM, Y. B. & POTDAR, H. S. "Microwave-hydrothermal (MH) synthesis of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST)". *Ferroelectrics*, **327**: 39, 2005.
94. LAHIRY, S. & MANSINGH, A. "Sol-gel derived $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ films for microwave applications". *Ferroelectrics*, **329**: 943, 2005.
95. MALIBERT, C., DKHIL, B., KIAT, J. M., DURAND, D., BERAR, J. F. & SPASOJEVICDEBIRE, A. "Order and disorder in the relaxor ferroelectric perovskite $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN): comparison with simple perovskites BaTiO_3 and PbTiO_3 ". *J. Phys.-Condes. Matter*, **9** (35): 7485, 1997.
96. MASTELARO, V. R., NEVES, P. P., DE LAZARO, S. R., LONGO, E., MICHALOWICZ, A. & EIRAS, J. A. "Electronic structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

- ferroelectric materials from Ti 2p and O 1s soft x-ray absorption spectroscopy". *J. Appl. Phys.*, **99** (4), 2006.
97. NEVES, P. P., DORIGUETTO, A. C., MASTELARO, V. R., LOPES, L. P., MASCARENHAS, Y. P., MICHALOWICZ, A. & EIRAS, J. A. "XAS and XRD Structural Characterization of Lanthnum-Modified PbTiO₃ Ceramic Materials". *J. Phys. Chem. B*, **108**: 14840 2004.
 98. PONTES, D. S. L., LEITE, E. R., PONTES, F. M., LONGO, E. & VARELA, J. A. "Preparation and properties of ferroelectric Pb_{1-x}CaxTiO₃ thin films produced by the polymeric precursor method". *J. Mat. Sci.*, **36** (14): 3461, 2001.
 99. PONTES, F. M., LONGO, E., RANGEL, J. H., BERNARDI, M. I., LEITE, E. R. & VARELA, J. A. "Ba_{1-x}SrxTiO₃ thin films by polymeric precursor method". *Mater Lett*, **43** (5-6): 249, 2000.
 100. PONTES, F. M., LEAL, S. H., SANTOS, M., LEITE, E. R., LONGO, E., SOLEDADE, L. E. B., CHIQUITO, A. J., MACHADO, M. A. C. & VARELA, J. A. "Structural and ferroelectric properties of Pb_{1-x}SrxTiO₃ thin films". *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, **80** (4): 875, 2005.
 101. TSENG, Y. K., LIU, K. S., JIANG, J. D. & LIN, I. N. "Pyroelectric properties of (Pb_{1-x}Lax)TiO₃ thin films deposited using SrRuO₃ as a buffer layer". **72** (25): 3285, 1998.
 102. GALASSO, F. G. *Perovskites and High Tc Superconductors*. Gordon and Breach Science Publishers. 1990.
 103. DUARTE, H. A. "Indices de reatividade química a partir da Teoria do Funcional de Densidade: formalismo e perspectivas". *Química Nova*, **24** (4): 501, 2001.
 104. JANAK, J. F. "PROOF THAT DELTA-E-DELTA-NI=EPSILON-I IN DENSITY-FUNCTIONAL THEORY". *Phys. Rev. B*, **18** (12): 7165, 1978.
 105. PONTES, F. M., LEITE, E. R., LEE, E. J. H., LONGO, E. & VARELA, J. A. "Preparation, microstructural and electrical characterization of SrTiO₃ thin films prepared by chemical route". *J. European Ceram. Soc.*, **21** (3): 419, 2001.
 106. LEE, S. Y., CUSTODIO, M. C. C., LIM, H. J., FEIGELSON, R. S., MARIA, J. P. & TROLIER-MCKINSTRY, S. "Growth and characterization of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O-3 and Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O-3-PbTiO₃ thin films using solid source MOCVD techniques". *J. Cryst. Growth*, **226** (2-3): 247, 2001.
 107. MURALT, P. "Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review". *J. Micromech. Microeng.*, **10** (2): 136, 2000.
 108. DRAEGER, E. W., GROSSMAN, J. C., WILLIAMSON, A. J. & GALLI, G. "Optical properties of passivated silicon nanoclusters: The role of synthesis". *J. Chem. Phys.*, **120** (22): 10807, 2004.
 109. FARMER, S. C. & PATTEN, T. E. "Photoluminescent polymer/quantum dot composite nanoparticles". *Chem Mat.*, **13** (11): 3920, 2001.
 110. FUJIHARA, S., OGAWA, Y. & KASAI, A. "Tunable visible photoluminescence from ZnO thin films through Mg-doping and annealing". *Chem. Mat.*, **16** (15): 2965, 2004.
 111. XIONG, H. M., LIU, D. P., XIA, Y. Y. & CHEN, J. S. "Polyether-grafted ZnO nanoparticles with tunable and stable photoluminescence at room temperature". *Chem. Mat.*, **17** (12): 3062, 2005.
 112. BOL, A. A., VAN BEEK, R. & MEIJERINK, A. "On the incorporation of trivalent rare earth ions in II-VI semiconductor nanocrystals". *Chem. Mat.*, **14** (3): 1121, 2002.
 113. ORHAN, E., PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D., BOSCHI, T. M., LEITE, E. R., PIZANI, P. S., BELTRAN, A., ANDRES, J., VARELA, J. A. & LONGO, E. "Origin of photo luminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study". *J. Solid State Chem.*, **177** (11): 3879, 2004.

114. WESTIN, G., EKSTRAND, A., ZANGELLINI, E. & BORJESSON, L. "Preparation and optical studies of Er-doped Al-Si-Ti oxide glasses using the ErAl₃(OPri)₁₂ isolated Er-ion precursor". *J. Phys. Chem. Solids*, **61** (1): 67, 2000.
115. AITASALO, T., DEREN, P., HOLSA, J., JUNGNER, H., KRUPA, J. C., LASTUSAARI, M., LEGENDZIEWICZ, J., NIITYKOSKI, J. & STREK, W. "Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions". *J. Solid State Chem.*, **171** (1-2): 114, 2003.
116. DIALLO, P. T., JEANLOUIS, K., BOUTINAUD, P., MAHIOU, R. & COUSSEINS, J. C. "Improvement of the optical performances of Pr³⁺ in CaTiO₃". *J. Alloy. Compd.*, **323**: 218, 2001.
117. DUNBAR, T. D., WARREN, W. L., TUTTLE, B. A., RANDALL, C. A. & TSUR, Y. "Electron paramagnetic resonance investigations of lanthanide-doped barium titanate: Dopant site occupancy". *J. Phys. Chem. B*, **108** (3): 908, 2004.
118. KYOMEN, T., SAKAMOTO, R., SAKAMOTO, N., KUNUGI, S. & ITOH, M. "Photoluminescence properties of Pr-doped (Ca,Sr,Ba)TiO₃". *Chem. Mat*, **17** (12): 3200, 2005.
119. BLOCK, B. A. & WESSELS, B. W. "Photoluminescence Properties of Er³⁺-Doped BaTiO₃ Thin-Films". *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1): 25, 1994.
120. LONGO, E., ORHAN, E., PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D., LEITE, E. R., VARELA, J. A., PIZANI, P. S., BOSCHI, T. M., LANCIOTTI, F., BELTRAN, A. & ANDRES, J. "Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: Photoluminescent properties and structural disorder". *Phys. Rev. B*, **69** (12), 2004.
121. ORHAN, E., VARELA, J. A., ZENATTI, A., GURGEL, M. F. C., PONTES, F. M., LEITE, E. R., LONGO, E., PIZANI, P. S., BELTRAN, A. & ANDRES, J. "Room-temperature photoluminescence of BaTiO₃: Joint experimental and theoretical study". *Phys. Rev. B*, **71** (8), 2005.
122. ORHAN, E., ANICETE-SANTOS, M., MAURERA, M., PONTES, F. M., PAIVA-SANTOS, C. O., SOUZA, A. G., VARELA, J. A., PIZANI, P. S. & LONGO, E. "Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO₄ thin films: the role of disorder". *Chem. Phys.*, **312** (1-3): 1, 2005.
123. SAMBRANO, J. R., ORHAN, E., GURGEL, M. F. C., CAMPOS, A. B., GOES, M. S., PAIVA-SANTOS, C. O., VARELA, J. A. & LONGO, E. "Theoretical analysis of the structural deformation in Mn-doped BaTiO₃". *Chem. Phys. Lett.*, **402** (4-6): 491, 2005.
124. SCIORTINO, F. "Disordered materials - One liquid, two glasses". *Nature Materials*, **1** (3): 145, 2002.
125. HUFNAGEL, T. C. "Amorphous materials - Finding order in disorder". *Nature Materials*, **3** (10): 666, 2004.
126. SALMON, P. S. "Amorphous materials - Order within disorder". *Nature Materials*, **1** (2): 87, 2002.
127. KAN, D. S., TERASHIMA, T., KANDA, R., MASUNO, A., TANAKA, K., CHU, S. C., KAN, H., ISHIZUMI, A., KANEMITSU, Y., SHIMAKAWA, Y. & TAKANO, M. "Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃". *Nature Materials*, **4** (11): 816, 2005.
128. BALACHANDRAN, U. & EROR, N. G. "Laser-Induced Raman-Scattering in Calcium Titanate". *Solid State Commun.*, **44** (6): 815, 1982.
129. QIN, S., WU, X., SEIFERT, F. & BECERRO, A. I. "Micro-Raman study of perovskites in the CaTiO₃-SrTiO₃ system". *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* (19): 3751, 2002.

130. ZHENG, H., DE GYORGYFALVA, G., QUIMBY, R., BAGSHAW, H., UBIC, R., REANEY, I. M. & YARWOOD, J. "Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO₃-based microwave ceramics". *J. European Ceram. Soc.*, **23** (14): 2653, 2003.
131. PARLINSKI, K., KAWAZOE, Y. & WASEDA, Y. "Ab initio studies of phonons in CaTiO₃". *J. Chem. Phys.*, **114** (5): 2395, 2001.
132. QIN, S., BECERRO, A. I., SEIFERT, F., GOTTSMANN, J. & JIANG, J. Z. "Phase transitions in Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ perovskites: effects of composition and temperature". *J. Mat. Chem.*, **10** (7): 1609, 2000.
133. VASHOOK, V., VASYLECHKO, L., KNAPP, M., ULLMANN, H. & GUTH, U. "Lanthanum doped calcium titanates: synthesis, crystal structure, thermal expansion and transport properties". *J. Alloy. Compd.*, **354** (1-2): 13, 2003.
134. HONMA, T., BENINO, Y., FUJIWARA, T., SATO, R. & KOMATSU, T. "Micro-Raman and photoluminescence spectra of Sm³⁺-doped beta-BaB₂O₄ crystal lines written by YAG laser irradiation in glass". *J. Phys. Chem. Solids*, **65** (10): 1705, 2004.
135. KODAIRA, C. A., BRITO, H. F., TEOTONIO, E. E. S., CLAUDIA, M., FELINTO, M., MALTA, O. L. & BRITO, G. E. S. "Photoluminescence behavior of the Sm³⁺ and Tb³⁺ ions doped into the Gd-2(WO₄)₃ matrix prepared by the Pechini and ceramic methods". *J. Braz. Chem. Soc.*, **15** (6): 890, 2004.
136. MAKISHIM, S., YAMAMOTO, H., TOMOTSU, T. & SHIONOYA, S. "Luminescence Spectra of Sm³⁺ in Batio₃ Host Lattice". *J. Phys. Soc. Jpn*, **20** (12): 2147, 1965.
137. MACKE, A. J. H. "Investigations on Luminescence of Titanium-Activated Stannates and Zirconates". *J. Solid State Chem.*, **18** (4): 337, 1976.
138. PONADER, C. W., BOEK, H. & DICKINSON, J. E. "X-ray absorption study of the coordination of titanium in sodium-titanium-silicate glasses". *J. Non-Cryst. Solids*, **201** (1-2): 81, 1996.
139. ORHAN, E., PONTES, F. M., SANTOS, M. A., LEITE, E. R., BELTRAN, A., ANDRES, J., BOSCHI, T. M., PIZANI, P. S., VARELA, J. A., TAFT, C. A. & LONGO, E. "Combined experimental and theoretical study to understand the photoluminescence of Sr_{1-x}TiO_{3-x}". *J. Phys. Chem. B*, **108** (26): 9221, 2004.