

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTRUTURA CRISTALINA E ELETRÔNICA DO CaS: TEORIA DO
FUNCIONAL DE DENSIDADE APLICADA A MODELOS PERIÓDICOS”**

Amanda Fernandes Gouveia Dias*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Elson Longo

*** bolsista FAPESP (nº 2012/07967-1)**

São Carlos - SP

2014

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

D541ec Dias, Amanda Fernandes Gouveia.
Estrutura cristalina e eletrônica do CaS : teoria do
funcional de densidade aplicada a modelos periódicos /
Amanda Fernandes Gouveia Dias. -- São Carlos : UFSCar,
2014.
46 f.

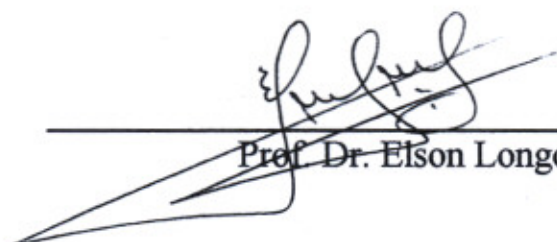
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2014.

1. Física e química teórica. 2. Sulfeto de cálcio. 3. DFT. 4.
Semicondutores. 5. Cálculos teóricos. I. Título.

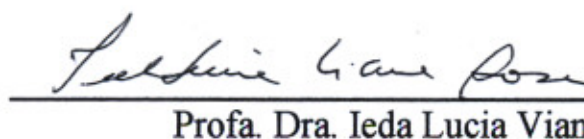
CDD: 541 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata Amanda Fernandes Gouveia Dias, realizada em 26 de fevereiro de 2014:


Prof. Dr. Elson Longo da Silva


Profa. Dra. Prescila Glauca Christianini Buzolin


Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa

PUBLICAÇÃO

Longo, E.; Cavalcante, L. S.; Volanti, D. P.; Gouveia, A. F.; Longo, V. M.; Varela, J. A.; Orlandi, M. O. & Andres, J. Direct in situ observation of the electron-driven synthesis of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ crystals. **Scientific Reports**, 3 2013.

ARTIGOS ACEITOS

Raubach, C. W.; Gouveia, A. F.; de Santana, Y. V. B.; Varela, J. A.; Ferrer, M. M.; Li, M. S. & Longo, E. Toward controlled synthesis and better understanding of the CaS crystals blue shift. **Journal of Materials Chemistry C**. IN PRESS, 2014.

Longo, V. M.; De Foggi, C. C.; Ferrer, M. M.; Gouveia, A. F.; André, R. S.; Avansi, W.; Vergani, C. E.; Machado, A. L.; Andrés, J.; Cavalcante, L. S.; Hernandez, A. C. & Longo, E. Potentiated Electron Transference in α -Ag₂WO₄ Microcrystals With Ag Nanofilaments as Microbial Agent. **The Journal of Physical Chemistry A**. IN PRESS, 2014.

Dedico este trabalho a minha família, por estar sempre presente durante esta longa jornada e ao meu esposo, que sempre me apoiou.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a **Deus**, pelo dom da sabedoria e inteligência, pois sem os quais, não seria possível finalizar mais uma etapa da minha vida.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Elson Longo** por ter acreditado no meu trabalho, auxiliando-me em todos os momentos.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica & Cerâmica (LIEC), em especial a **Cristiane, Rafaela, Leilane, Mateus e Yuri**.

Ao **Prof. Dr. Juan Andrés** e a **Dr^a Lourdes Gracia**, por terem esclarecido dúvidas que surgiram no desenvolver do projeto.

Ao apoio financeiro concedido pela **FAPESP** (PROCESSO n^o: 2012/07967-1);

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química**, por ter me aceitado como aluna.

A minha **família**, que mesmo longe sempre incentivaram meus estudos.

Ao meu esposo, **Diego**, pelo companheirismo deste o início da minha vida acadêmica, com muito amor e carinho.

LISTA DE ABREVIATURAS

$[CaS_6 \cdot V_S^0]$	Cluster de CaS com vacância zero de enxofre
$[CaS_5 \cdot V_S^x]$	Cluster de CaS com vacância neutra de enxofre
$[CaS_5 \cdot V_S^*]$	Cluster de CaS com vacância positiva de enxofre
$[CaS_5 \cdot V_S^{**}]$	Cluster de CaS com vacância duplamente positiva de enxofre
°C	Grau Celsius
Å	Angstrom
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
Ca	Cálcio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CaS	Sulfeto de cálcio
CaS-d	Sulfeto de cálcio desorganizado
CaS-o	Sulfeto de cálcio organizado
CFC	Cúbico de fase centrada
CsCl	Cloreto de cézio
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DOS	Densidade de estados
EB	Estrutura de bandas
EDP	Equação diferencial parcial
eV	Elétronvolt
FEG-MEV	Microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo
GHz	Gigahertz
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Data</i>
INCTMN	Instituto Nacional de Ciências dos Materiais em Nanotecnologia
kV	Kilovolt
LCAO	<i>Linear Combinations of Atomic Orbitals</i>
mA	Miliampère
MgS	Sulfeto de magnésio
min	Minutos
ml	Mililitros
mmols	Milimol

Na ₂ S·9H ₂ O	Sulfeto de sódio nonahidratado
NaCl	Cloreto de sódio
nm	Nanômetro
OA	Orbitais atômicos
pH	Potencial hidrogeniônico
PTFE	Politetrafluoretileno
S	Enxofre
SAM	Solvotérmico assistido por micro-ondas
SrS	Sulfeto de estrôncio
THF	Tetrahidrofurano
UV-vis	Ultravioleta-visível
W	Watt
XCrySDen	<i>X-window CRYstalline Structures and DENsities</i>
Γ	Gama

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Relações entre os parâmetros de rede das geometrias das células unitárias para sete sistemas cristalinos.....	5
TABELA 2 – Parâmetros de rede e coordenadas internas experimentais e teóricos obtidos para o CaS.....	20
TABELA 3 – Valores de E_{gap} (em eV) para o CaS na fase cúbica	22
TABELA 4 – Valores de E_{gap} (em eV) teóricos e experimentais.....	26
TABELA 5 – Contribuições (%) dos orbitais atômicos (OA) dos átomos de Ca e S..	32
TABELA 6 – Energia de superfície (em J/m^2) e E_{gap} (em eV) para o modelo na direção (001) e (110).....	36

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Células primitivas e as 14 redes de Bravais.	6
FIGURA 2 – Estrutura do CaS com sítio octaédrico [SCa ₆].	7
FIGURA 3 – Esquema comparativo entre as energias entre as bandas de valência e condução em um: (a) condutor, (b) semicondutor e, (c) isolante.	9
FIGURA 4 – Sistema solvotérmico assistido por micro-ondas.	12
FIGURA 5 – Célula unitária do CaS.	14
FIGURA 6 – Difratoograma de raios-X das amostras de CaS sintetizadas em diferentes tempos.	16
FIGURA 7 – Imagens de FEG-MEV das amostras de CaS: (a) 4 min, (b) 8 min e, (c) 16 min.	17
FIGURA 8 – Espectro de UV-Vis para os cristais de CaS sintetizados a 110 °C com diferentes tempos: (a) 4 min, (b) 8 min e, (c) 16 min.	19
Figura 9 – Modelo de célula unitária.	20
FIGURA 10 – Estrutura de bandas para o CaS.	21
FIGURA 11 – Densidade de estados para o CaS: (a) sobre os átomos e, (b) sobre os orbitais.	23
FIGURA 12 – Mapa de cargas do CaS.	24
FIGURA 13 – Modelo de supercélula 1x1x2: (a) estrutura organizada, CaS-o e, (b) estrutura desorganizada, CaS-d.	25
Figura 14 – Estrutura de bandas para os modelos: (a) CaS-o e, (b) CaS-d 0,1 Å. ...	27
Figura 15 - Estrutura de bandas para os modelos: (a) CaS-d 0,3 Å e, (b) CaS-d 0,5 Å.	28
FIGURA 16 – Modelo teórico para explicar a mudança de <i>E_{gap}</i>	29
Figura 17 – Densidade de estados total e parcial para os modelos: (a) CaS-o e, (b) CaS-d 0,1 Å.	30
FIGURA 18 – Densidade de estados total e parcial para os modelos: (a) CaS-d 0,3 Å e, (b) CaS-d 0,5 Å.	31
FIGURA 19 – Mapa de cargas na direção (100) para os modelos: (a) CaS-o, (b) CaS-d 0,1 Å, (c) CaS-d 0,3 Å e, (d) CaS-d 0,5 Å.	34
Figura 20 – Modelo de superfície com 5 camadas: (a) direção (001) e, (b) direção (110).	35

FIGURA 21 – Energia de superfície para as direções (001) e (110) em função do número de camadas.....	36
FIGURA 22 – Estrutura de bandas para o modelo com 19 camadas: (a) direção (001) e, (b) direção (110).	38
FIGURA 23 – Densidade de estados para o modelo com 19 camadas: (a) direção (001) e, (b) direção (110).	39
FIGURA 24 – Mapa de cargas para o modelo com 19 camadas: (a) (001) e, (b) (110).....	40

RESUMO

ESTRUTURA CRISTALINA E ELETRÔNICA DO CaS: TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE APLICADA A MODELOS PERIÓDICOS

A busca incessante por melhores materiais com aplicações diversas e tamanhos cada vez menores tem sido realizada por inúmeros grupos de pesquisa. O semicondutor sulfeto de cálcio tem sido foco de estudos para aplicações nesse campo. Esse semicondutor pode ser aplicado em vários dispositivos devido às suas propriedades foto- e eletroluminescente. O crescente avanço tecnológico na área computacional permitiu o aprimoramento em diferentes campos de pesquisa, ressaltando a Química Teórica que é capaz de aprimorar, induzir e prever novas propriedades em materiais com potenciais aplicações tecnológicas. O objetivo deste projeto foi aplicar a Química Teórica, a fim de proporcionar uma melhor compreensão das propriedades químicas e estruturais do sulfeto de cálcio. Foram desenvolvidos modelos e simulações computacionais para analisar as propriedades eletrônicas e estruturais desse material em nível de cristal e superfície. Os resultados foram comparados aos dados experimentais obtidos pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas e discutidos em termos estrutura de bandas, densidade de estados e mapa de carga. Com relação ao parâmetro de rede e as coordenadas internas, a teoria utilizada apresentou bons resultados, corroborando com os dados obtidos experimentalmente. Valores de *band gap* teórico também se mostraram similares com os valores experimentais e indicaram transição direta em todos os modelos estudados.

Palavras-Chave: CaS. DFT. Semicondutor. Cálculos teóricos.

ABSTRACT

CRYSTALLINE AND ELECTRONIC STRUCTURE OF CaS: DENSITY FUNCTIONAL THEORY APPLIED TO PERIODIC MODELS

The incessant search for better materials with diverse applications and increasingly smaller size has been performed by numerous research groups. The calcium sulfide semiconductors have been the focus of study for applications in this field. This semiconductor can be applied in to various devices due to photo- and electroluminescent properties. The technological advances in computational area allowed the improvement in different research fields such as Theoretical Chemistry, which is able to enhance, induce and predict new material properties with potential technological applications. The objective of this project was to apply the Theoretical Chemistry, in order to provide a better understanding of the chemical and structural properties of the calcium sulfide. Models and computer simulations were developed to analyze the electronic and structural properties of this material in crystal and surface level. The results were compared to the experimental data obtained by the microwave-assisted solvothermal method and discussed in terms of band structure, density of states and of charge map. With respect to the lattice parameter and internal coordinates, the theory used show good results, confirming the data obtained experimentally. Theoretical band gap values were also similar to the experimental values and indicated direct transition in all models studied.

Keywords: CaS. DFT. Semiconductor. Theoretical calculations.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Métodos utilizados na Química Teórica	1
1.1.1 – A equação de Schödinger.....	2
1.1.2 – Método Hartree-Fock-Roothaan	2
1.1.3 – Teoria do Funcional de Densidade	3
1.2 – Estrutura Cristalina	4
1.3 – Sulfeto de Cálcio	6
1.4 – Semicondutor	8
2 – OBJETIVO	10
3 – METODOLOGIA	11
3.1 – Metodologia experimental	11
3.1.1 – Síntese.....	11
3.1.2 – Caracterização.....	12
3.1.2.1 – Difração de raios-X.....	12
3.1.2.2 – Microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV)	13
3.1.2.3 – Espectroscopia de absorbância na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	13
3.2 – Modelos Periódicos.....	13
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
4.1 – Resultados Obtidos Experimentalmente.....	16
4.2 – Modelo de Célula Unitária.....	19
4.3 – Modelo com Defeito	25
4.4 – Modelo de Superfície	35
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
REFERÊNCIAS.....	43

1 – INTRODUÇÃO

A princípio, toda matéria pode ser um material em potencial. Isso será definido de acordo com o momento. A importância dos materiais na vida humana é tão significativa, que as diferentes eras da civilização foram definidas de acordo com o material utilizado, como por exemplo: idade da pedra, do bronze, do ferro.¹

Material é uma definição bem ampla de todos os tipos de substâncias, seja ela pura ou mistura, na qual pode ser utilizado para construir dispositivos de acordo com a propriedade característica apresentada.^{1, 2} A busca incessante por novos dispositivos tecnológicos gerou grandes avanços em todas as áreas industriais e da tecnologia, sempre visando a melhora das propriedades apresentadas pelos materiais.³

O grande avanço tecnológico e industrial nas épocas atuais faz com que o desenvolvimento de novos materiais seja um ponto fundamental. Um bom exemplo da sinergia entre a descoberta científica e o desenvolvimento tecnológico, segundo Cushing e coautores, é a indústria eletrônica, na qual levou ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos cada vez menores, com maiores capacidades e velocidades de processamento.³

O avanço tecnológico na área computacional permitiu o aprimoramento em diferentes campos de pesquisas, ressaltando a Química Teórica, na qual utiliza métodos computacionais com a finalidade de aprimorar, induzir e prever novas propriedades em materiais com potenciais aplicações tecnológicas.⁴⁻⁶

1.1 – Métodos utilizados na Química Teórica

Todas as áreas da química utilizam computadores, na qual podem ser um instrumento auxiliar, como nas áreas tipicamente experimentais, ou instrumento básico na pesquisa, como é o caso da área da química teórica.⁷ Assim, a química teórica utiliza computadores para auxiliar na resolução de problemas químicos, simulando modelos que são cada vez mais sofisticados.

Em muitos casos na química teórica, a criação de modelos é realizada utilizando métodos aproximados que resolvem o problema a partir da equação de Schrödinger.

1.1.1 – A equação de Schrödinger

No ano de 1926, Schrödinger^{5, 8} introduziu a equação que leva seu nome (Equação 1). Desde então, um grande número de pesquisadores concentraram seus esforços em resolvê-la, para a determinação precisa de propriedades de sistemas atômicos e moleculares:⁹

$$[(-\hbar^2 / 2m)\nabla^2 + V]\psi(r,t) = i\hbar\partial\psi(r,t)/\partial t, \quad (1)$$

nesta expressão \hbar é igual a $\frac{h}{2\pi}$, na qual h é a constante de Plank, m é a massa do elétron, ∇ é o operador gradiente, V é a energia potencial e ψ é a função de onda, a qual descreve o elétron.

A equação de Schrödinger (Equação 1) é uma equação diferencial parcial (EDP) que, na maioria das vezes, não pode ser resolvida de maneira exata.¹⁰ Sua resolução complexa leva à pesquisa de métodos e técnicas numéricas eficientes e competitivas para se obter uma aproximação da solução teórica e, assim, poder prever o estado do sistema.

Métodos de estrutura eletrônica, onde a equação de Schrödinger é resolvida em vários níveis de aproximação, têm sido amplamente utilizados em química do estado sólido. As principais técnicas de estrutura eletrônica baseiam-se em duas teorias: método Hartree-Fock-Roothaan e a Teoria do Funcional de Densidade.¹¹

1.1.2 – Método Hartree-Fock-Roothaan

O método de Hartree-Fock-Roothaan fornece uma boa solução aproximada para o problema de muitos elétrons. Esse método baseia-se nas aproximações de Born-Oppenheimer e de Hartree-Fock.

Na aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger é dividida nos movimentos dos núcleos e dos elétrons. Essa separação é possível pois os núcleos são muito pesados em relação aos elétrons. Assim, pode-se supor que ao dividir a energia entre núcleos e elétrons, esses últimos se moverão muito mais rapidamente que aqueles. Desta forma, pode-se supor que o elétron realizará todo ciclo de movimento antes que o núcleo tenha variado apreciavelmente sua posição,

por isso, nessa aproximação permite-se separar os movimentos dos núcleos e elétrons^{12, 13}.

Na aproximação de Hartee-Fock, cada elétron move dentro de sua órbita e sofre influência do campo gerado por todos os outros elétrons. Além disso, também é levado em consideração os seus spins respeitando o Princípio de Exclusão de Pauli. Essa aproximação representa uma grande evolução na tentativa de solucionar o problema das interações eletrônicas. Entretanto, encontra dificuldades para resolver sistemas muito grandes.^{5, 10, 13, 14}

Assim, método Hartree-Fock-Roothaan foi desenvolvido com base nas aproximações de Born-Oppenheimer e de Hartree-Fock. Neste método os orbitais atômicos são representados como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – *Linear Combinations of Atomic Orbitals*), na qual são denominados funções de base. Essas funções de base são descrições matemáticas para os orbitais atômicos. O fato desse método eliminar a correlação entre as partículas, faz com que o cálculo gere uma energia superior a energia real do sistema.^{5, 7, 10, 13, 14}

1.1.3 – Teoria do Funcional de Densidade

A utilização de métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT)¹⁵ vêm aumentando consideravelmente no universo da química computacional. Nessa teoria se estabelece a existência de um funcional único de densidade que determina a energia do estado fundamental do sistema por meio 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. O uso da densidade eletrônica no lugar da função de onda para o cálculo da energia é a base fundamental da DFT.¹⁶

Aplicações práticas foram então desenvolvidas por meio do método formulado por Kohn e Sham,¹⁷ e estes assumem um funcional dividido em um termo de energia cinética e em um termo de troca-correlação E_{xc} este, por sua vez, é dividido em dois termos:

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (2)$$

Com relação à área das moléculas, Becke^{18, 19} formulou gradientes para corrigir o funcional de troca que se tornou 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 Parr.²⁰ Assim, um método referido como B3LYP significa que se usa o termo de troca de Becke³ e o de correlação de Lee-Yang-Parr.

Na metodologia do DFT há um ganho em velocidade computacional e espaço em memória,²¹ sendo útil no estudo de sistemas moleculares moderados a grande com uma precisão química aceitável, a um custo computacional correspondente a uma fração daqueles obtidos utilizando-se métodos correlacionados tradicionais.²²

Assim, a modelagem química do estado sólido associada aos métodos quânticos permite fazer um estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos materiais, além de complementar, auxiliar e dar subsídios a fim de corroborar para uma melhor interpretação dos resultados experimentais.

1.2 – Estrutura Cristalina

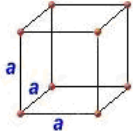
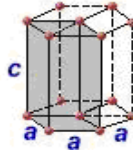
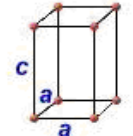
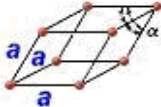
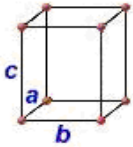
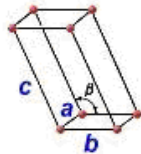
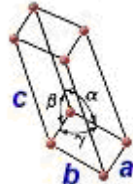
Lifshitz definiu um cristal como sendo “um sólido que tem ordem posicional de longo alcance” e inferiu essa ordem posicional de longo alcance “a partir da existência de picos de Bragg no espectro de Fourier do sólido”.²³ Essa ordem de longo alcance está diretamente relacionada com a periodicidade no cristal, sendo que a forma do cristal resulta dessa ordem interna dos átomos.

A unidade básica que se repete ao longo de um cristal periódico é chamada de célula unitária. Essa célula unitária compartilha com as células vizinhas faces, arestas ou vértices.

A geometria da célula unitária é completamente definida em termos de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas, **a**, **b** e **c**, e os três ângulos entre os eixos, α , β e γ , sendo esses parâmetros denominados parâmetros de rede de uma estrutura cristalina.²⁴

Com base neste princípio, são encontrados cristais que possuem sete possíveis combinações diferentes de **a**, **b** e **c** e α , β e γ , cada um dos quais representa um sistema cristalino. Estes sete sistemas cristalinos são os sistemas: cúbico, hexagonal, tetragonal, romboédrico, ortorrômbico, monoclinico e triclinico.²⁴ As relações para os parâmetros de rede e as configurações das células unitárias para cada um estão representados na Tabela 1.

TABELA 1 – Relações entre os parâmetros de rede das geometrias das células unitárias para sete sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Relações Axiais	Ângulos Interaxiais	Geometria da Célula Unitária
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Quando a célula unitária possui unicamente átomos ou íons nos vértices é chamada primitiva, sendo denominada pela letra **P**. Os sete sistemas primitivos juntamente com os sete sistemas não-primitivos, ou seja, aqueles sistemas que contem pontos adicionais além dos vértices, constituem o que é conhecido como as 14 Redes de Bravais, conforme ilustrado na Figura 1. Foi no ano de 1848 que A. Bravais demonstrou a existência de apenas 14 maneiras fundamentalmente diferentes de dispor, de forma regular, os pontos no espaço.²⁵ As células não-primitivas podem

ser denominadas da seguinte maneira: corpo centrado (**I**), faces centradas (**F**) e bases centradas (**C**).

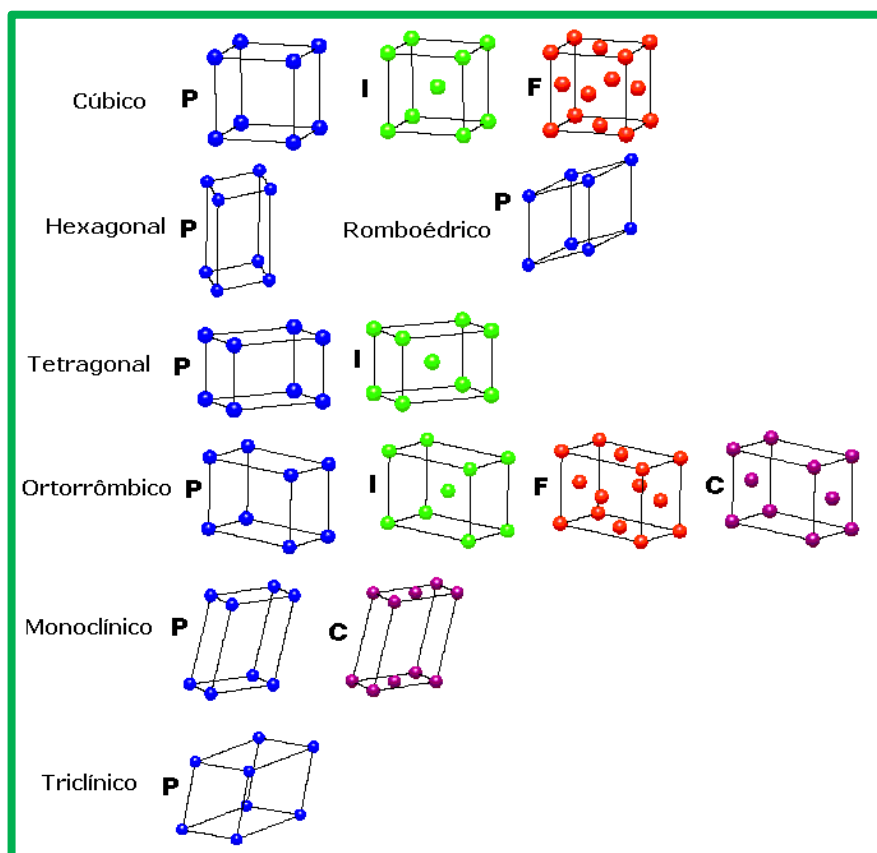


FIGURA 1 – Células primitivas e as 14 redes de Bravais.

O sulfeto de cálcio (CaS), foco de estudo nesse trabalho, apresenta uma estrutura cúbica, com grupo espacial $Fm-3m$, na qual os átomos ocupam sítios octaédricos (número de coordenação 6). Os cátions, átomos de cálcio, estão arranjados na forma de CFC (cúbico de face centrada). Os ânions, átomos de enxofre, ocupam todos os interstícios octaédricos.

1.3 – Sulfeto de Cálcio

Entre os diversos materiais estudados para aplicações tecnológicas, os sulfetos têm atraído foco de muitos trabalhos.²⁶⁻³⁰ Estes possuem diversas aplicações, tais como: fotoluminescência, eletro-óptica, eletroluminescência, foto catálise dentre outras. Os sulfetos formados pelos elementos alcalinos terrosos são considerados excelentes materiais fosforescentes e são conhecidos como semicondutores com *band gap* alto (CaS 3,4-4,4 eV,³¹ MgS 5,27-5,47 eV³² e SrS 4,3 eV³³). De acordo com a literatura,^{34, 35} o comportamento eletrônico e a natureza química dos sulfetos

alcalinos parecem estar entre as dos materiais das famílias II b, VI e os haletos alcalinos.

O fato dos sulfetos serem semicondutores de *band gap* alto desperta o interesse dos pesquisadores devido ao seu potencial tecnológico. O sulfeto de cálcio (CaS) que será abordado nesse projeto, apresenta interessantes propriedades em virtude desse *band gap* alto, podendo ser utilizado como material hospedeiro para aplicação em dispositivos, variando de filmes finos foto e eletroluminescente a dispositivo ópticos³⁶, também podendo ser aplicado em catálise e microeletrônica.³⁷

De acordo com Shaukat e colaboradores³⁶, o CaS pode-se cristalizar em quatro diferentes estruturas, sendo elas: (1) estrutura do NaCl (B1); (2) estrutura do CsCl (B2); (3) zinco blenda (B3); e (4) wurtzita (B4).

A temperatura ambiente, o CaS apresenta a mesma estrutura que o NaCl, também chamada de *rocksalt*. Nessa estrutura cristalina os íons S^{2-} são rodeados por seis íons de Ca^{2+} , da mesma maneira que, os íons Ca^{2+} são rodeados por seis íons de S^{2-} . A Figura 2 ilustra o sítio octaédrico $[SCa_6]$.

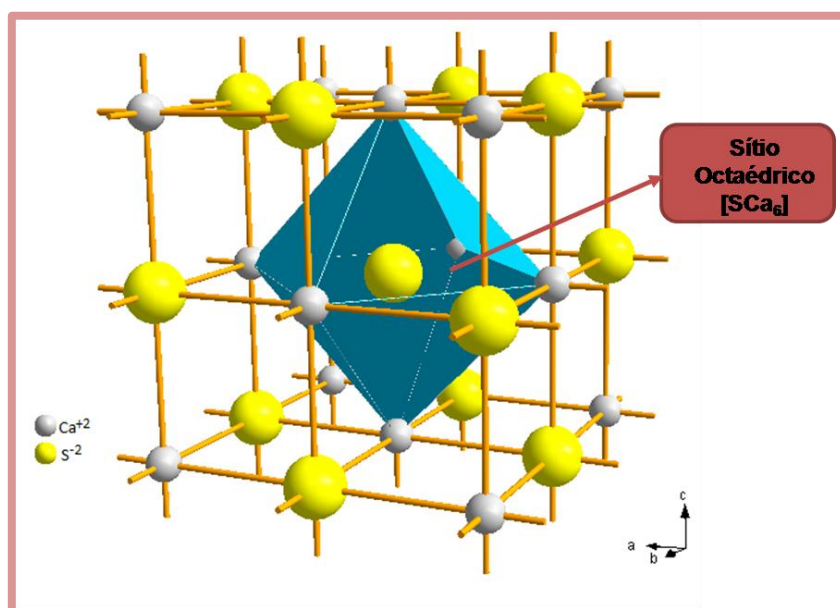


FIGURA 2 – Estrutura do CaS com sítio octaédrico $[SCa_6]$.

Alguns grupos de pesquisa têm estudado as propriedades eletrônica e estruturais do CaS. Wang e colaboradores sintetizaram o CaS utilizando uma rota solvotérmica a 220 °C e obtiveram um parâmetro de rede igual a 5,697 Å, e também analisaram a propriedade fotoluminescente do material, observando um deslocamento para a região do azul (*blue shift*).³⁴

Chen, Xiao e Zu³⁸ estudaram teoricamente as quatro estruturas do CaS (B1, B2, B3 e B4) utilizando o programa computacional DACAPO associado a DFT e ao funcional GGA. Esses pesquisadores calcularam e analisaram as propriedades eletrônicas e estruturais das estruturas do CaS. Também analisaram o efeito da pressão na transição de fase, afirmando que a uma pressão inferior a 36,5 GPa, a estrutura B1 é a mais estável.

Jin e colaboradores³⁹ utilizaram o método de reação química de transporte para sintetizar e estudar as propriedades do CaS puro e dopado com cobalto (Co²⁺). Os autores observaram que o material dopado apresenta um parâmetro de rede maior ($a = 5,980 \text{ \AA}$) e um *band gap* menor ($E_{gap} = 5,14 \text{ eV}$) que o material puro ($a = 5,730 \text{ \AA}$ e $E_{gap} = 5,33 \text{ eV}$).

1.4 – Semicondutor

Semicondutores são sólidos capazes de mudar sua condutividade, passando para um isolante ou para um condutor, de acordo com fatores externos, como por exemplo, a temperatura. Esse aumento da condutividade elétrica está diretamente relacionado ao fato de que, nos semicondutores existe uma região proibida (ausência de níveis de transição eletrônica) separando a banda de valência e a banda de condução, denominada *band gap* (ou intervalo entre bandas). Como resultado, quando é fornecida certa energia ao sólido, elétrons são excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) adquirindo certa mobilidade no sistema.

A Figura 3 ilustra uma comparação entre as BV e BC presentes nos condutores, semicondutores e isolantes. Em um condutor, a BV está parcialmente preenchida, ou há uma sobreposição das bandas, BV com BC. Em um isolante, existe um intervalo muito grande entre essas bandas. Já no semicondutor, há um intervalo estreito entre as bandas. Assim, os materiais semicondutores apresentam propriedades elétricas que são intermediárias entre os condutores e os isolantes.

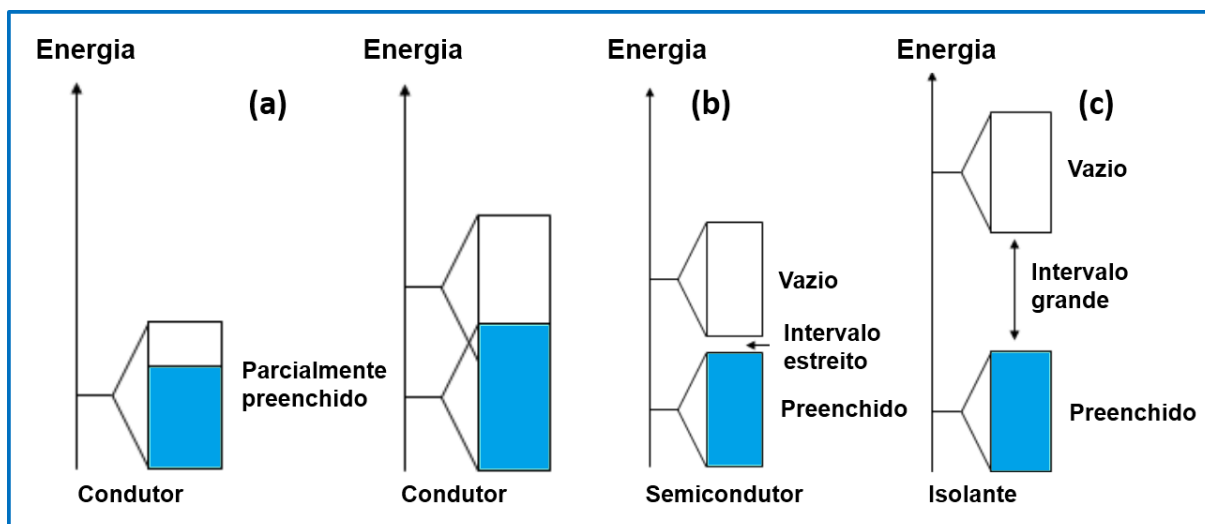


FIGURA 3 – Esquema comparativo entre as energias entre as bandas de valência e condução em um: (a) condutor, (b) semicondutor e, (c) isolante.

O ponto marcante nos materiais semicondutores é o fato da condutividade elétrica poder ser alterada por estímulos externos e internos⁴⁰, o que estimula muitos grupos de pesquisa a estudarem esses materiais⁴¹⁻⁴³.

2 – OBJETIVO

O objetivo deste projeto foi aplicar a Química Teórica, a fim de proporcionar uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas e estruturais do CaS.

Foi utilizado programa computacional para desenvolver simulações em nível de estrutura cristalina do CaS e foi modelado uma estrutura ordenada e uma desordenada, na qual foi colocado um defeito em função da ligação química. A partir da estrutura ordenada, foi desenvolvido simulações das superfícies (001) e (110) do CaS.

Os resultados foram discutidos de acordo com a estrutura de bandas, densidade de estados e mapa de cargas. Por fim, foram correlacionados com os dados experimentais obtidos pelo grupo INCTMN.

3 – METODOLOGIA

Para investigar as propriedades do sulfeto de cálcio foram realizadas simulações computacionais, por meio da teoria do funcional de densidade (DFT), com os parâmetros estruturais provenientes de um refinamento Rietveld. Esses parâmetros estruturais experimentais foram utilizados para determinar a estrutura eletrônica do CaS, a fim de possibilitar um maior entendimento das propriedades eletrônicas e estruturais desse material.

3.1 – Metodologia experimental

A síntese do CaS pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas (SAM) foi obtido pela primeira vez pela Dr^a Cristiane W. Raubach Ratmann.

3.1.1 – Síntese

Inicialmente foi preparada uma solução com 4,0 mmols de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Synth) em 75 ml de etanol (solução 1). Separadamente, outra solução foi preparada por meio da dissolução de 4,0 mmols CaCl_2 (99.90 %, Synth) em 75 ml de etanol (solução 2). Sob agitação, a solução 1 e 2 foram misturadas em uma autoclave de Teflon de 120 ml.

A solução homogênea resultante da mistura das soluções 1 e 2 foi transferida para a célula reacional e colocada em um sistema de micro-ondas doméstico solvotérmico (2.45 GHz, potência máxima de 800 W). Um esquema do sistema do forno micro-ondas pode ser visto na Figura 4.

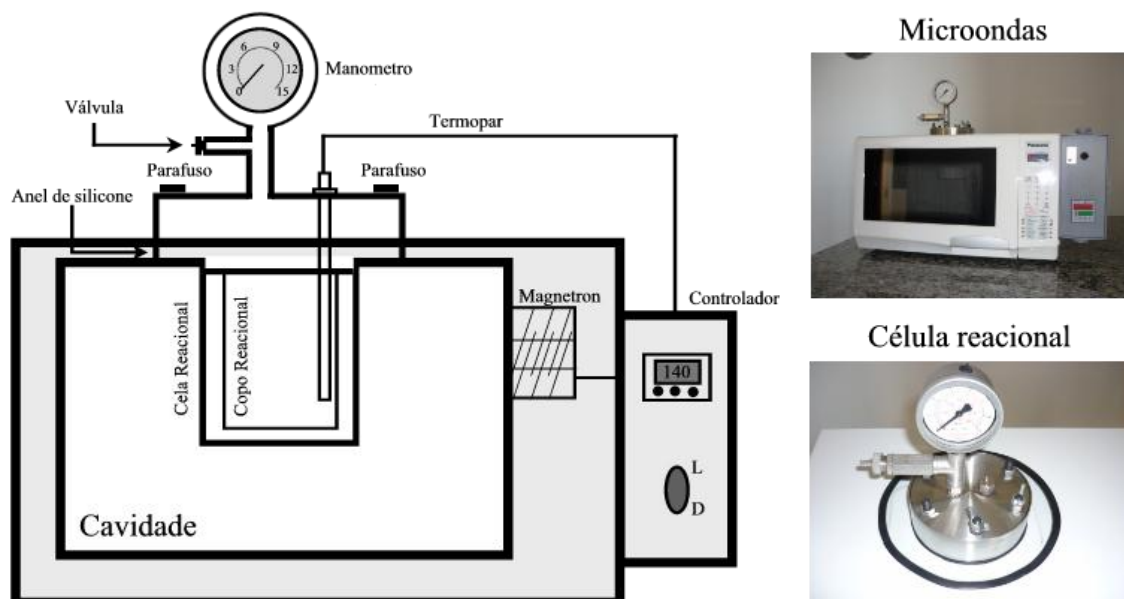


FIGURA 4 – Sistema solvotérmico assistido por micro-ondas.

Este sistema consiste em um micro-ondas doméstico com um sistema de controle acoplado e com um compartimento adequado para a célula reacional.⁴⁴

A célula reacional é constituída por uma válvula de segurança; monômetro, para monitoramento da pressão; compartimento reacional; e termopar, para verificação da temperatura do meio. O compartimento reacional é feito de PTFE (politetrafluoretileno) por ser um material transparente às radiações de micro-ondas, e por ser um material praticamente inerte

O processo SAM foi realizado a 110 °C em diferentes tempos (4, 8 e 16 minutos (min)). A solução resultante foi lavada com tetrahidrofurano (THF) (99,5 %, Merck) por diversas vezes até uma solução com pH neutro (≈ 7). O precipitado foi coletado e seco a 70 °C por 5 horas.

3.1.2 – Caracterização

3.1.2.1 – Difração de raios-X

Para a determinação da fase do CaS foi utilizada a difração de raios-X em um difratômetro Rigaku de ânodo rotatório modelo DMax / 2500PC, usando radiação Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e Cu $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20° a 120° no modo 2 θ com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de

1s/ponto. A fase foi indexada por meio da ficha cristalográfica ICSD (*Inorganic Crystal Structure Data*).

3.1.2.2 – Microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV)

Algumas das características dos sistemas foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV) Zeiss modelo Supra 35 equipado com detector *in lens* que permite maior resolução para altas magnificações. A técnica de FEG-MEV permitiu analisar as partículas de uma forma mais externa, analisando a forma, aglomeração, e possíveis diferenças entre as estruturas.

3.1.2.3 – Espectroscopia de absorbância na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As medidas de refletância difusa foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5G Varian, com o auxílio de uma esfera integradora com intensidade calibrada pelos padrões Labsphere de 0,2 % e 99 % de refletância. Na região de medida (200-800 nm) ocorre uma troca de lâmpada (Visível – UV) em 350 nm. A intensidade do feixe reduzida foi escolhida devido à geometria ótica do equipamento, sendo a coleta de dados realizada com passo de 600 nm/min.

3.2 – Modelos Periódicos

A estrutura cristalina cúbica apresentada pelo sulfeto de cálcio, CaS, é a mesma apresentada pelo cloreto de sódio, NaCl, a qual é chamada de *rock salt*. O CaS apresenta o grupo espacial *Fm-3m* (225). Essa estrutura possui todas as arestas e ângulos iguais, portanto os parâmetros de rede **a**, **b** e **c** são iguais. A Figura 5 ilustra uma célula cúbica do CaS.

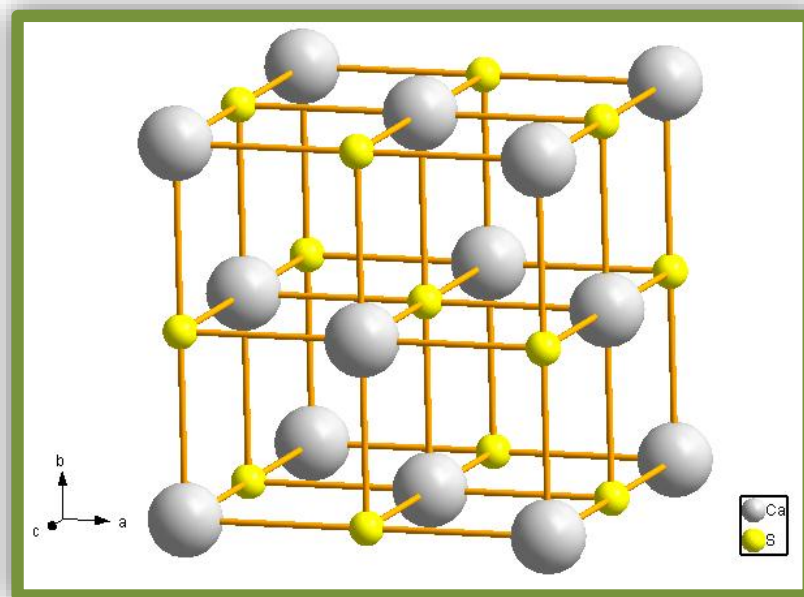


FIGURA 5 – Célula unitária do CaS.

Neste trabalho foram criados três modelos para estudar as propriedades eletrônicas e estruturais do CaS na fase cúbica. Esses modelos são:

- Modelo de célula unitária;
- Modelo de célula com defeitos, utilizando uma supercélula de $1 \times 1 \times 2$;
- Modelo de superfície, na qual foram estudadas as superfícies na direção (001) e (110).

Inicialmente, os modelos tiveram a energia total minimizada em função do parâmetro de rede e das coordenadas dos átomos – modelo de célula unitária.

No modelo de supercélula $1 \times 1 \times 2$, foi estudado um modelo organizado (CaS-o) e um desorganizado (CaS-d), no qual foram criados defeitos na rede, em função da ligação química. Para simular este defeito, um átomo de enxofre foi deslocado na direção z. Os valores desse deslocamento foram: 0,1; 0,3 e 0,5 Å. Essa estratégia de estudo já tem sido utilizada em diversas pesquisas.⁴⁵⁻⁵⁰

Para os modelos estudados, foram analisadas as propriedades eletrônicas: densidade de estados (DOS), estrutura de bandas (EB) e densidade de carga; bem como as propriedades estruturais: parâmetro de rede e coordenadas internas.

Dessa forma, os cálculos *ab initio* foram realizados com o pacote computacional CRYSTAL09⁵¹ por meio da DFT, utilizando o gradiente funcional de

correlação corrigido por Lee, Yang e Parr, combinado com o funcional de correlação de Becke3, B3LYP^{19, 20} que, segundo Muscat e coautores,⁵² é adequado para se calcular os parâmetros estruturais e estruturas de banda para uma grande variedade de sólidos. Os centros atômicos foram descritos para todos os elétrons segundo funções de base encontrados na *Home Page* do Crystal.⁵³ Por fim, o programa XCrySDen foi utilizado para projetar o mapa de cargas.⁵⁴

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os principais dados obtidos experimentalmente para o sulfeto de cálcio que foram utilizados para a realização dos cálculos teóricos.

Também são apresentados os resultados e discussão abordando as propriedades estruturais e eletrônicas para os modelos de: célula unitária, estrutura com defeito e superfície, os quais foram calculados utilizando-se o programa CRYSTAL09, aplicando-se a DFT com o funcional híbrido B3LYP.

4.1 – Resultados Obtidos Experimentalmente

A Figura 6 apresenta o difratograma de raios-X das amostras de CaS sintetizadas pelo método SAM a 110 °C em 4, 8 e 16 minutos.

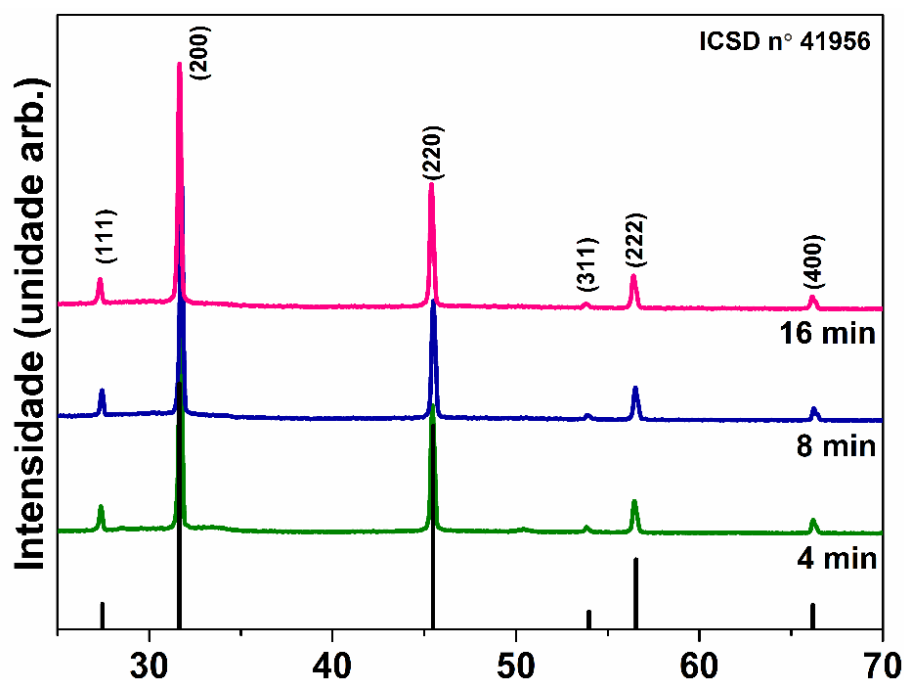


FIGURA 6 – Difratograma de raios-X das amostras de CaS sintetizadas em diferentes tempos.

Os picos de difração indicam a estrutura cúbica do CaS com grupo espacial $Fm-3m$ indexado pela Ficha ICSD n° 041956.⁵⁵ Não foi possível observar outros picos, além dos referentes à fase cúbica, mostrando que o material é possivelmente puro.

A Figura 7 ilustra as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de CaS. Pode-se observar uma modificação das partículas do CaS com os diferentes tempos no micro-ondas. Sendo um aglomerado de partículas no início sem nenhuma característica (Figura 7a), passando por uma morfologia de pequenas partículas arredondadas em superfícies planares (Figura 7b), para, finalmente, partículas rugosas arredondadas (Figura 7c).

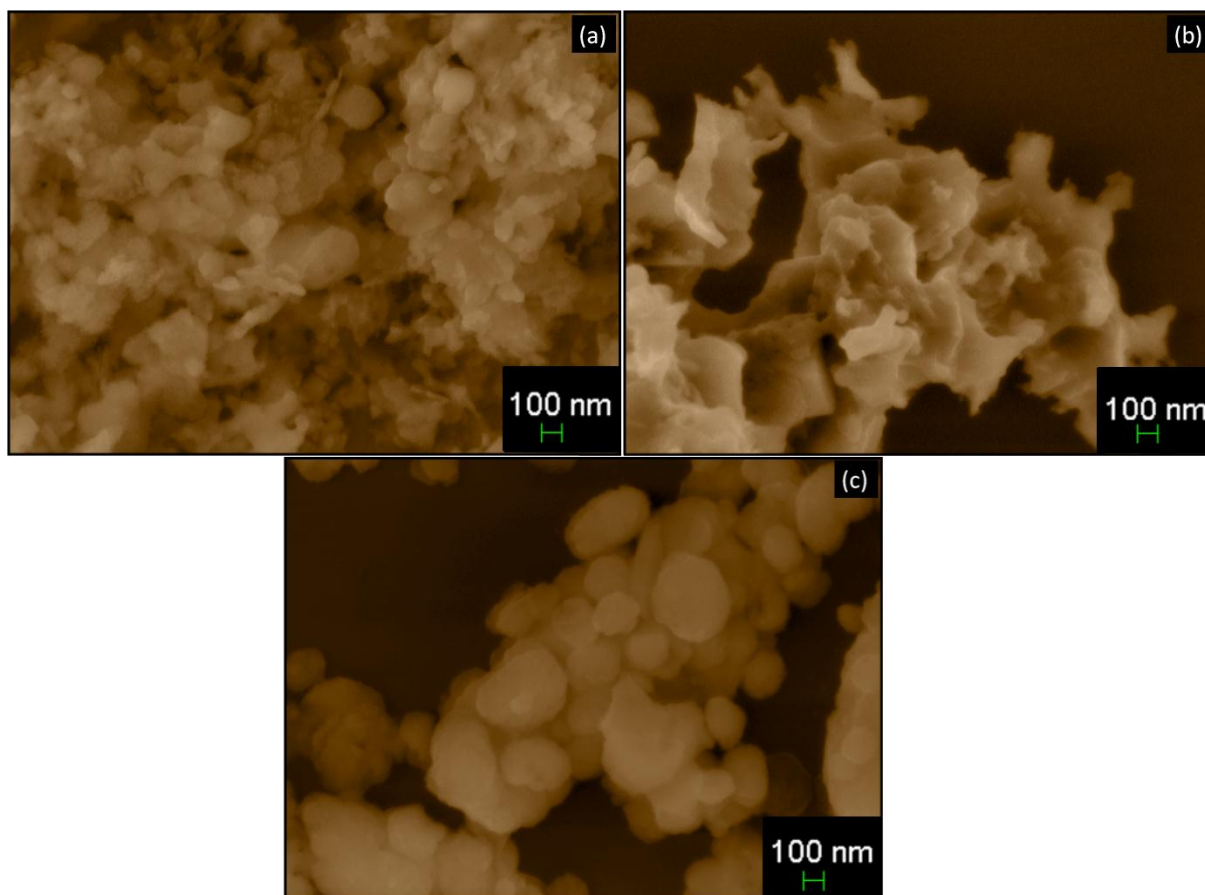


FIGURA 7 – Imagens de FEG-MEV das amostras de CaS: (a) 4 min, (b) 8 min e, (c) 16 min.

A medida de espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis) foi realizada para determinar o *band gap* experimental das amostras. Foi utilizada a equação de Kubelka-Munk⁵⁶ para estimar os valores de E_{gap} . Essa equação é baseada na transformação de medidas de reflectância difusa. Para qualquer comprimento de onda, a equação de Kubelka-Munk é descrita por:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (3)$$

em que $F(R_\infty)$ é a função de Kubelka-Munk ou a reflectância absoluta da amostra; R_∞ é a reflectância ($R_\infty = R_{amostra}/R_{padrão}$); k é o coeficiente de absorção molar e s é o coeficiente dispersão. Em uma estrutura de banda parabólica, o E_{gap} e o coeficiente de absorção de semicondutores pode ser calculado por:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{gap})^n, \quad (4)$$

em que α é o coeficiente de absorção linear do material, $h\nu$ é a energia do fóton, C_1 é a constante de proporcionalidade, E_{gap} é o intervalo de banda óptico e n é uma constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas ($n = 0,5$ para transição permitida direta, $n = 2$ para transição permitida indireta, $n = 1,5$ para transição proibida direta, e $n = 3$ para transição proibida indireta). De acordo com os resultados teóricos (tópico 4.2) e com os encontrados na literatura, o CaS apresenta uma transição eletrônica direta. Nesse fenômeno, após o processo de absorção eletrônica, os elétrons localizados no mínimo da banda de condução (BC) retornam para o máximo da banda de valência (BV) em pontos distintos na zona de Brillouin. Com base nessas informações, os valores de E_{gap} para as amostras de CaS foram calculados utilizando $n = 0,5$ na Equação 4.

A Figura 8 apresenta o espectro de UV-Vis para as amostras de CaS sintetizadas pelo método SAM a 110 °C com diferentes tempos. O E_{gap} foi encontrado extrapolando a regressão linear nas curvas de UV-Vis. Os resultados caracterizam que no CaS não existe uma grande variação no valor de *band gap* quando sintetizado em diferentes tempos.

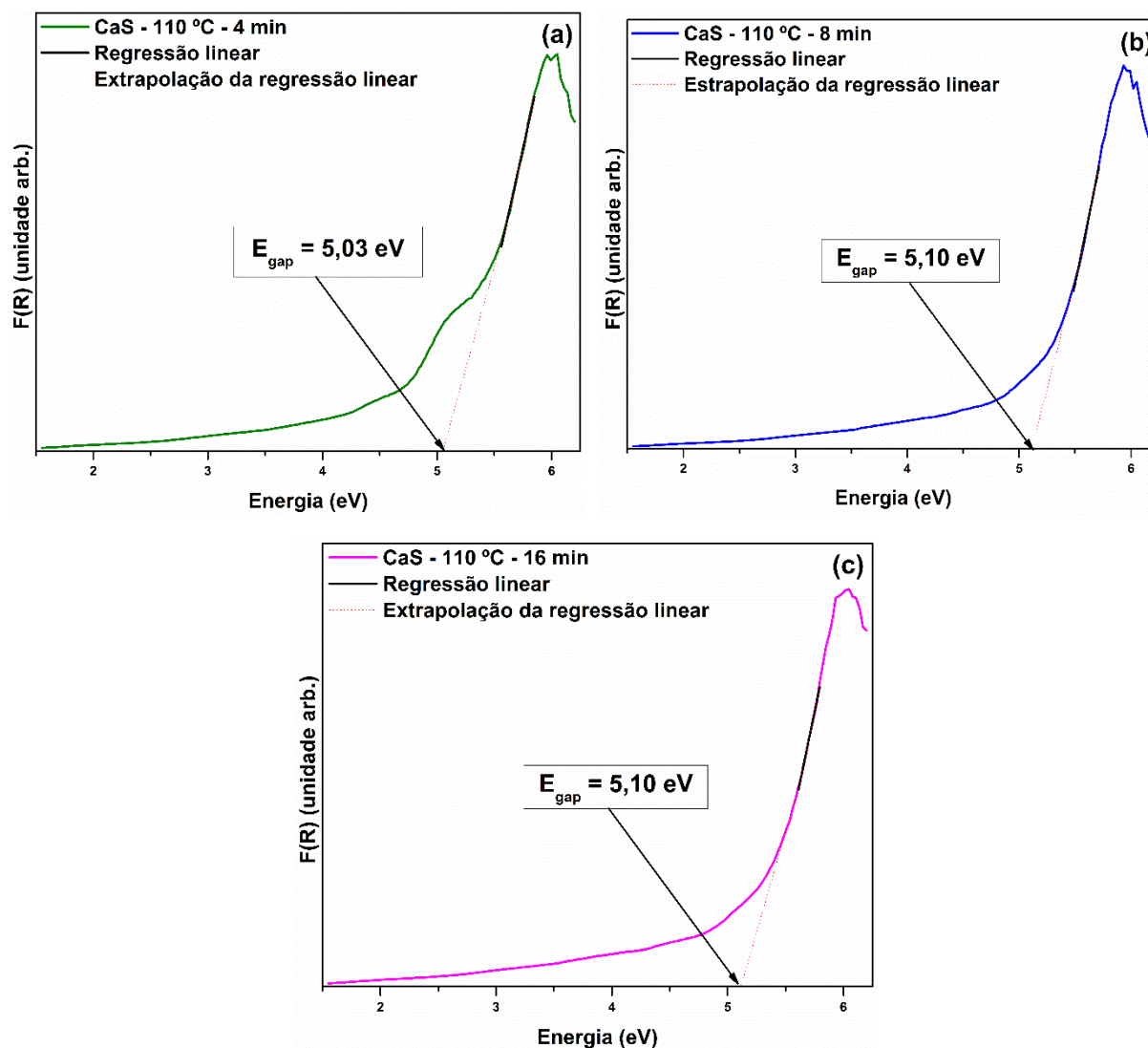


FIGURA 8 – Espectro de UV-Vis para os cristais de CaS sintetizados a 110 °C com diferentes tempos: (a) 4 min, (b) 8 min e, (c) 16 min.

4.2 – Modelo de Célula Unitária

Em uma primeira etapa, foram realizados testes de bases encontradas na literatura a fim de evitar qualquer tipo de erro gerado por bases inadequadas para este tipo de sistema. Deste modo, escolheu-se as bases 86-511d21G e 86-311G* para descrever os orbitais atômicos do cálcio (Ca) e enxofre (S), respectivamente.⁵³ O modelo de célula unitária está ilustrado na Figura 9.

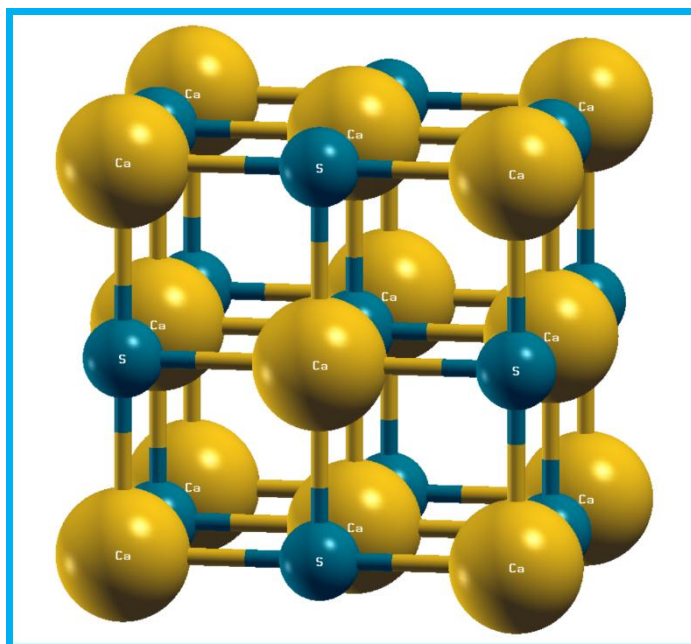


Figura 9 – Modelo de célula unitária.

Com as bases definidas, o parâmetro de rede e as coordenadas internas dos átomos foram otimizados em função da energia total da célula. A Tabela 2 apresenta os valores teóricos e experimentais obtidos.

No processo de otimização da célula do CaS, foi observado uma pequena mudança no valor do parâmetro de rede. Entretanto, as coordenadas internas não se modificaram após a otimização.

TABELA 2 – Parâmetros de rede e coordenadas internas experimentais e teóricos obtidos para o CaS

Dados		Parâmetro de Rede (Å)	Coordenadas Internas
Experimentais	4 min	5,647	Ca 0,0 0,0 0,0 S 0,5 0,5 0,5
	8 min	5,648	
	16 min	5,647	
Teóricos		5,761	Ca 0,0 0,0 0,0 S 0,5 0,5 0,5
Literatura	Experimental	5,697 ^{Ref-34}	Ca 0,0 0,0 0,0 S 0,5 0,5 0,5
		5,730 ^{Ref-39}	
	Teórico	5,701 ^{Ref-38}	

A análise da Tabela 2 permite concluir que os resultados da otimização estão em concordância com os resultados experimentais obtidos pelo método SAM a 110 °C, bem como com os dados encontrados na literatura.^{34, 38, 39}

Essa etapa de otimização é muito importante, pois define os dados que serão utilizados para o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais, tanto do modelo de célula unitária, quanto para os modelos de defeito e superfície.

A partir dos dados otimizados, foi realizada a análise das propriedades eletrônicas do CaS, na qual incluem: estrutura de bandas, densidade de estados e mapa de cargas.

Na Figura 10 encontra-se a estrutura de bandas (EB) para o CaS.

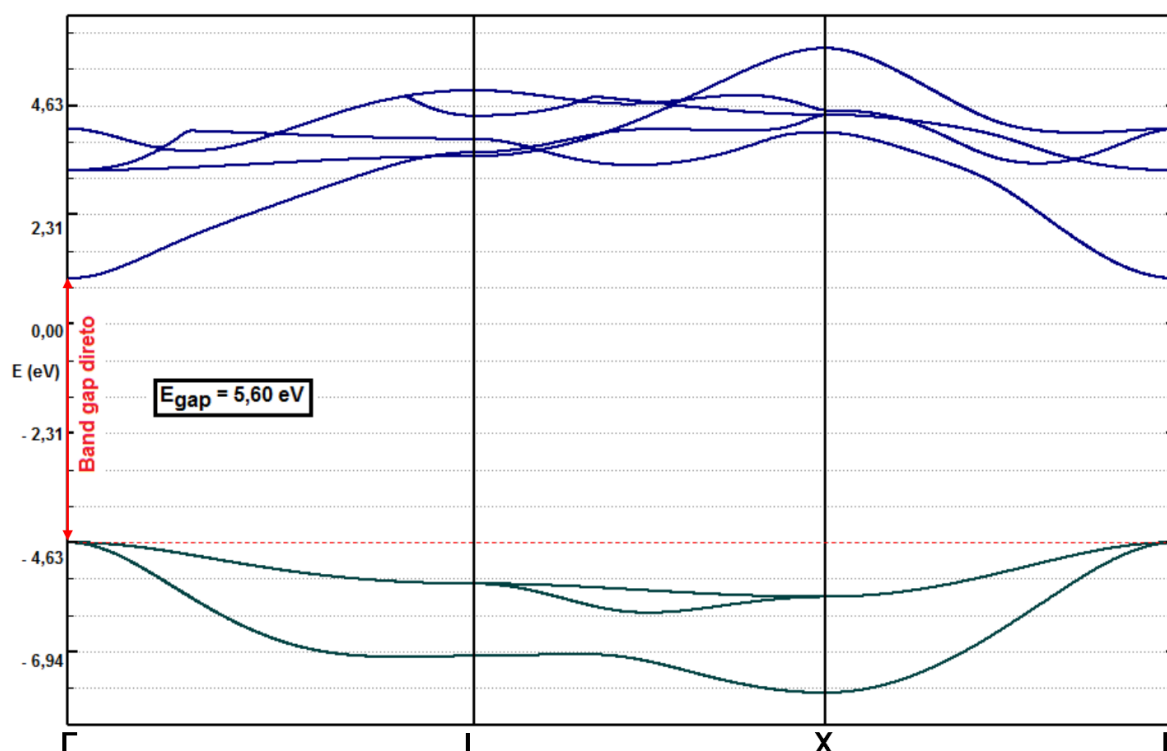


FIGURA 10 – Estrutura de bandas para o CaS.

A EB possibilita a identificação dos níveis eletrônicos presentes na região das bandas de valência (BV) e de condução (BC), além de informar a transição entre essas bandas. Assim, foi possível observar que o *band gap* do CaS é direto no ponto Gama (Γ) da zona de Brillouin, ou seja, onde é encontrado o nível eletrônico máximo da BV e o mínimo da BC.

O valor de E_{gap} calculado está em boa concordância com os valores obtidos experimentalmente pelo método do SAM a 110 °C (ver Tabela 3).

TABELA 3 – Valores de E_{gap} (em eV) para o CaS na fase cúbica

Valores	E_{gap} (eV)
Experimentais	5,03 ^a
	5,10 ^b
	5,10 ^c
	5,33 ^{Ref-39}
Teóricos	5,60 ^d
	4,47 ^{Ref-38}

a = 4 minutos, **b** = 8 minutos, **c** = 16 minutos, **d** = este trabalho (DFT)

O valor de *band gap* calculado por Chen, Xiao e Zu³⁸ é menor do que o valor desse trabalho. Os autores obtiveram esse valor de E_{gap} utilizando o programa computacional DACAPO associado a DFT e ao funcional GGA. A diferença nos valores pode ser atribuída ao programa computacional utilizado, bem como ao funcional escolhido. No presente trabalho foi utilizado o funcional híbrido B3LYP.

A contribuição de cada átomo na formação da EB foi identificada por meio da análise da densidade de estados (DOS) projetado sobre os átomos de Ca e S (Figura 11a) e seus respectivos orbitais (Figura 11b).

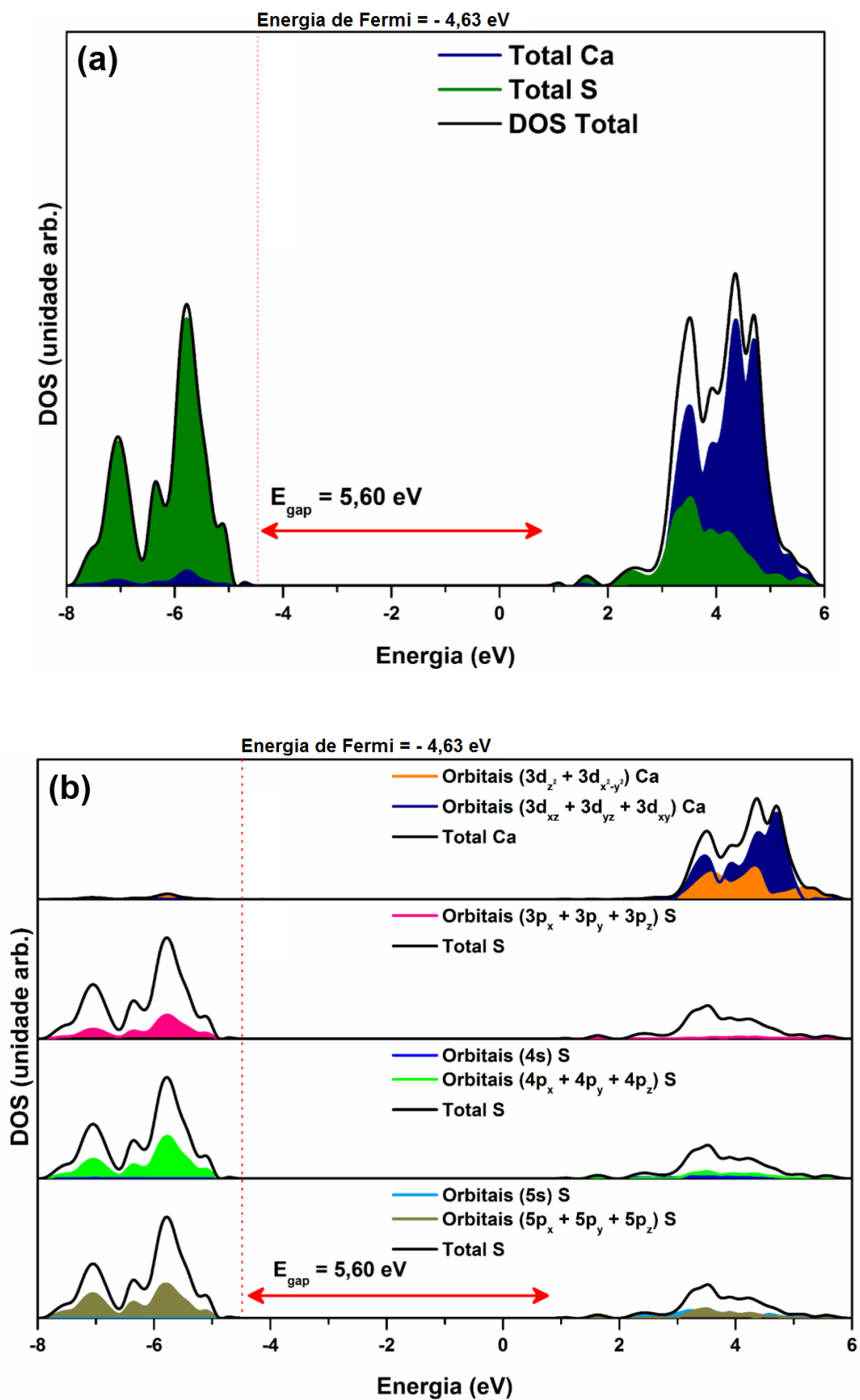


FIGURA 11 – Densidade de estados para o CaS: (a) sobre os átomos e, (b) sobre os orbitais.

Na análise do DOS sobre os átomos de Ca e S e sobre os seus orbitais, foi observado que para a BV há contribuição predominante dos átomos de S, principalmente com os orbitais do tipo p ($3p$, $4p$ e $5p$) e também uma pequena contribuição dos orbitais s , e há uma pequena contribuição dos orbitais $3d$ ($3d_z^2 + 3d_{x^2-y^2}$) do Ca. Assim, a hibridização no CaS é do tipo sp^3d^2 com contribuições dos orbitais s e p dos átomos de S e orbitais d dos átomos de Ca. Essa hibridização caracteriza uma estrutura octaédrica. Para a BC, há predominância dos átomos de cálcio com os orbitais $3d$, com uma maior contribuição dos orbitais $3d_{xz} + 3d_{yz} + 3d_{xy}$.

A Figura 12 apresenta o mapa de cargas para o CaS. O mapa de cargas é interpretado pela maneira que as isolíneas da densidade de cargas estão distribuídas. Se essas isolíneas contornam átomos diferentes ao mesmo tempo, temos a indicação de um caráter predominantemente covalente e, quando estão centradas em um único átomo, a ligação tem um certo caráter iônico.

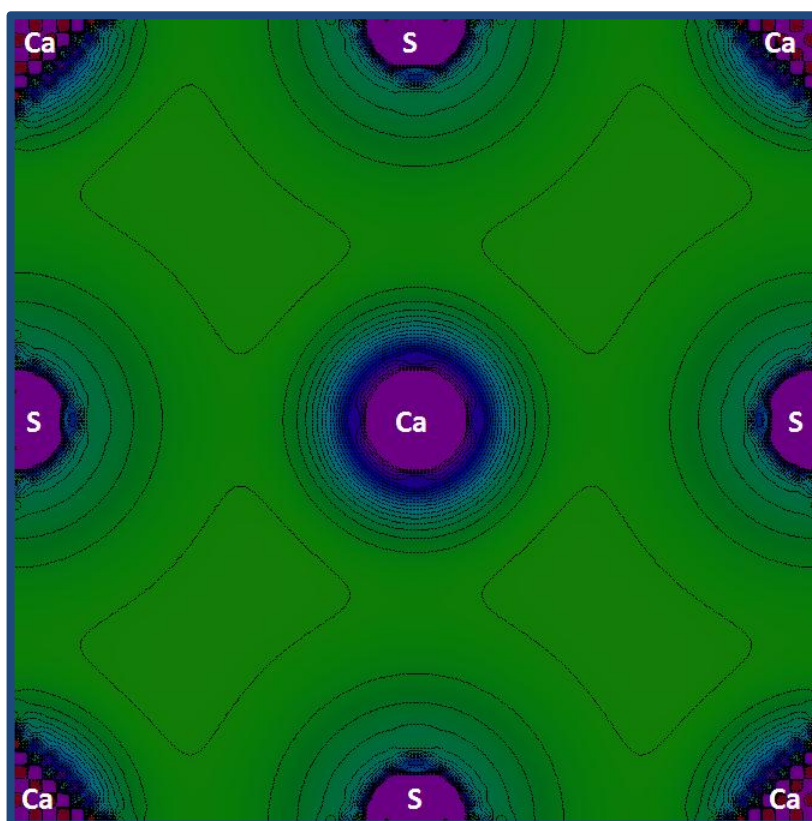


FIGURA 12 – Mapa de cargas do CaS.

A análise da Figura 12 indica um certo caráter iônico das ligações entre os átomos de Ca e S, pois as isolíneas estão centradas nos átomos.

4.3 – Modelo com Defeito

Com as bases definidas, o parâmetro de rede e as coordenadas internas dos átomos otimizados no modelo de célula unitária, foi criado o modelo de supercélula 1x1x2 (Figura 13a), que consiste em duas células unitárias. O defeito foi realizado deslocando um átomo de S no eixo z (Figura 13b). Essa simulação foi realizada a fim de correlacionar as diferenças estruturais observadas nos resultados experimentais.

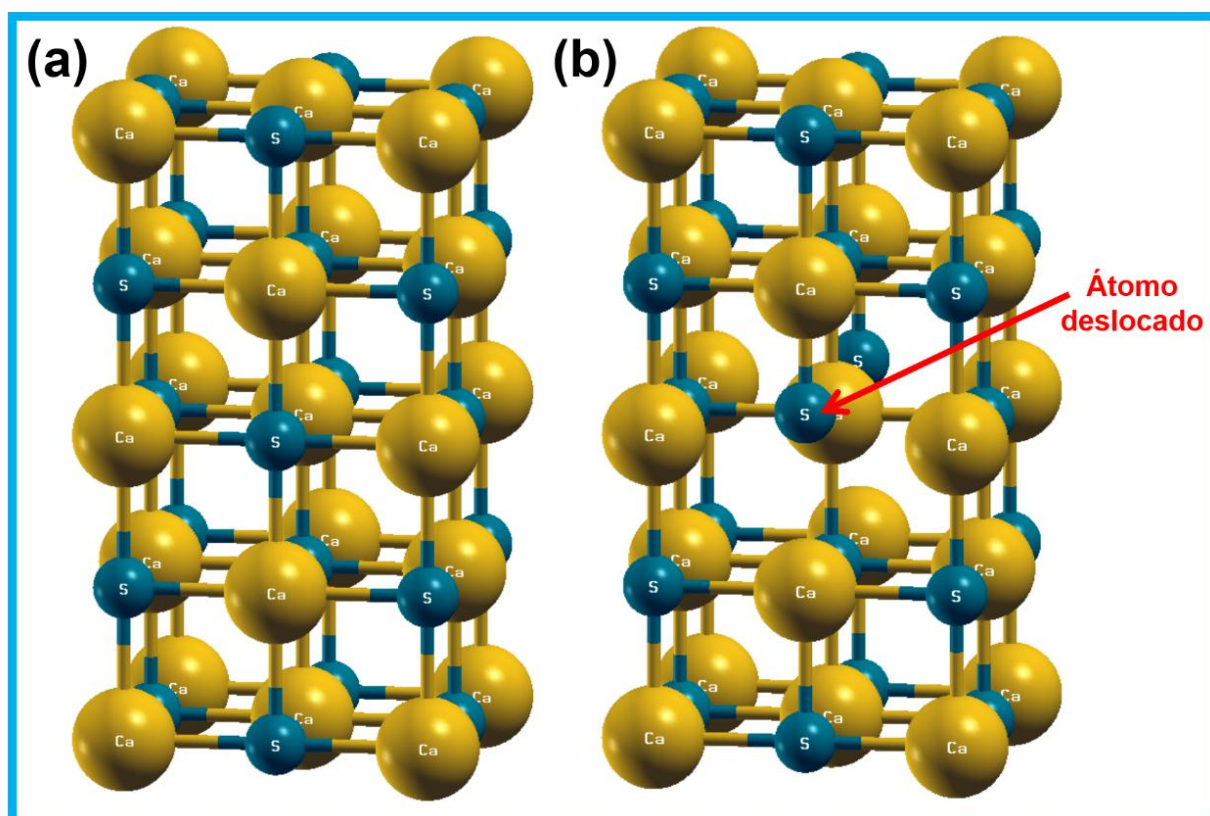


FIGURA 13 – Modelo de supercélula 1x1x2: (a) estrutura organizada, CaS-o e, (b) estrutura desorganizada, CaS-d.

A partir desses dois modelos, foi possível analisar a influência do defeito em função da ligação química, entre os átomos de Ca e S, nas propriedades eletrônicas do CaS.

O átomo de S, no modelo desordenado, foi deslocado em 0,1 Å, 0,3 Å e 0,5 Å na direção z. Primeiramente, foram analisadas as estruturas de bandas e os valores de E_{gap} . A Tabela 4 apresenta os valores calculados para cada deslocamento, bem como os valores experimentais obtidos pelo método SAM a 110 °C em diferentes tempos.

TABELA 4 – Valores de E_{gap} (em eV) teóricos e experimentais

Valores teóricos				Valores experimentais	
CaS-o	CaS-d				
	0,1 Å	0,3 Å	0,5 Å		
				4 min	5,03
5,60	5,58	5,45	5,22	8 min	5,10
				16 min	5,10

Assim como no modelo de célula unitária, o E_{gap} calculado para os modelos ordenado e desordenado são diretos entre os pontos Γ da zona de Brillouin, conforme ilustrado nas estruturas de bandas nas Figuras 14 e 15, e os valores são encontrados na Tabela 4.

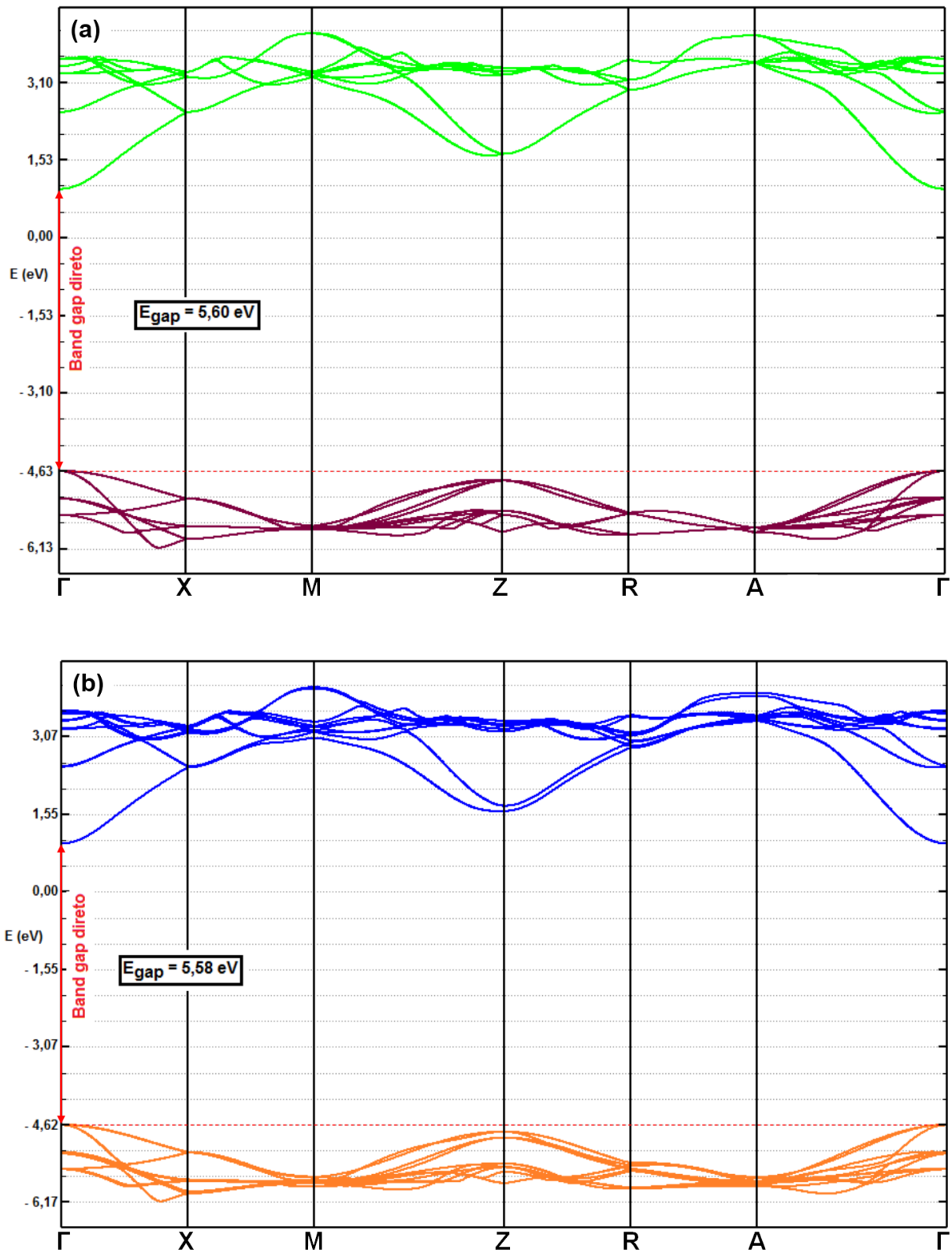


Figura 14 – Estrutura de bandas para os modelos: (a) CaS-o e, (b) CaS-d 0,1 Å.

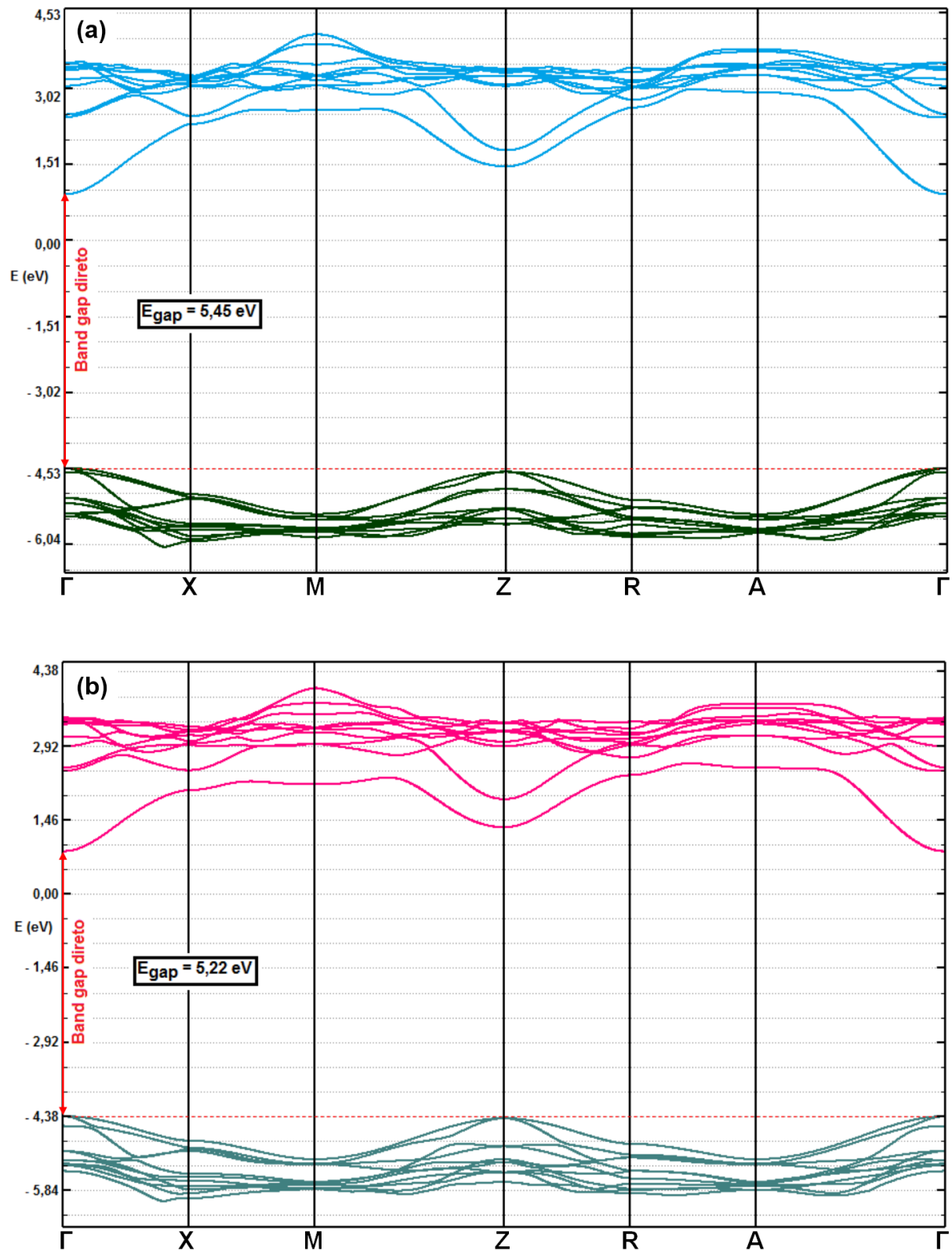


Figura 15 - Estrutura de bandas para os modelos: (a) CaS-d 0,3 Å e, (b) CaS-d 0,5 Å.

A análise desses resultados permite concluir que, o aumento da intensidade de defeito na rede provoca uma diminuição do valor de E_{gap} . Para explicar as mudanças desses valores, foi criado um modelo teórico (Figura 16), onde atribui a diminuição da E_{gap} à criação de novos níveis intermediários na região proibida (entre BV e BC).

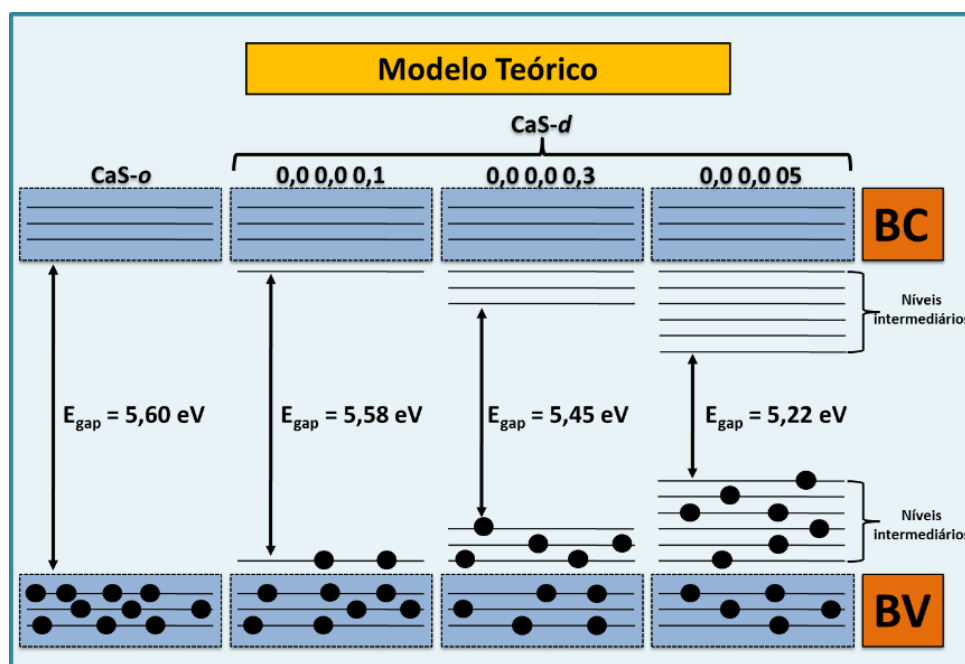


FIGURA 16 – Modelo teórico para explicar a mudança de E_{gap} .

Esses resultados teóricos podem ser relacionados com os experimentais da seguinte maneira: com o aumento do tempo de síntese, o CaS passou a ser mais organizado, o que refletiu no leve aumento do valor da E_{gap} . O mesmo ocorreu teoricamente: a diminuição de defeitos (indo do CaS-d para o CaS-o) fez com que o valor de E_{gap} aumentasse.

O DOS total (DOS sobre os átomos) e o DOS parcial (DOS sobre os orbitais) para os modelos CaS-o e CaS-d estão ilustrados nas Figuras 17 e 18.

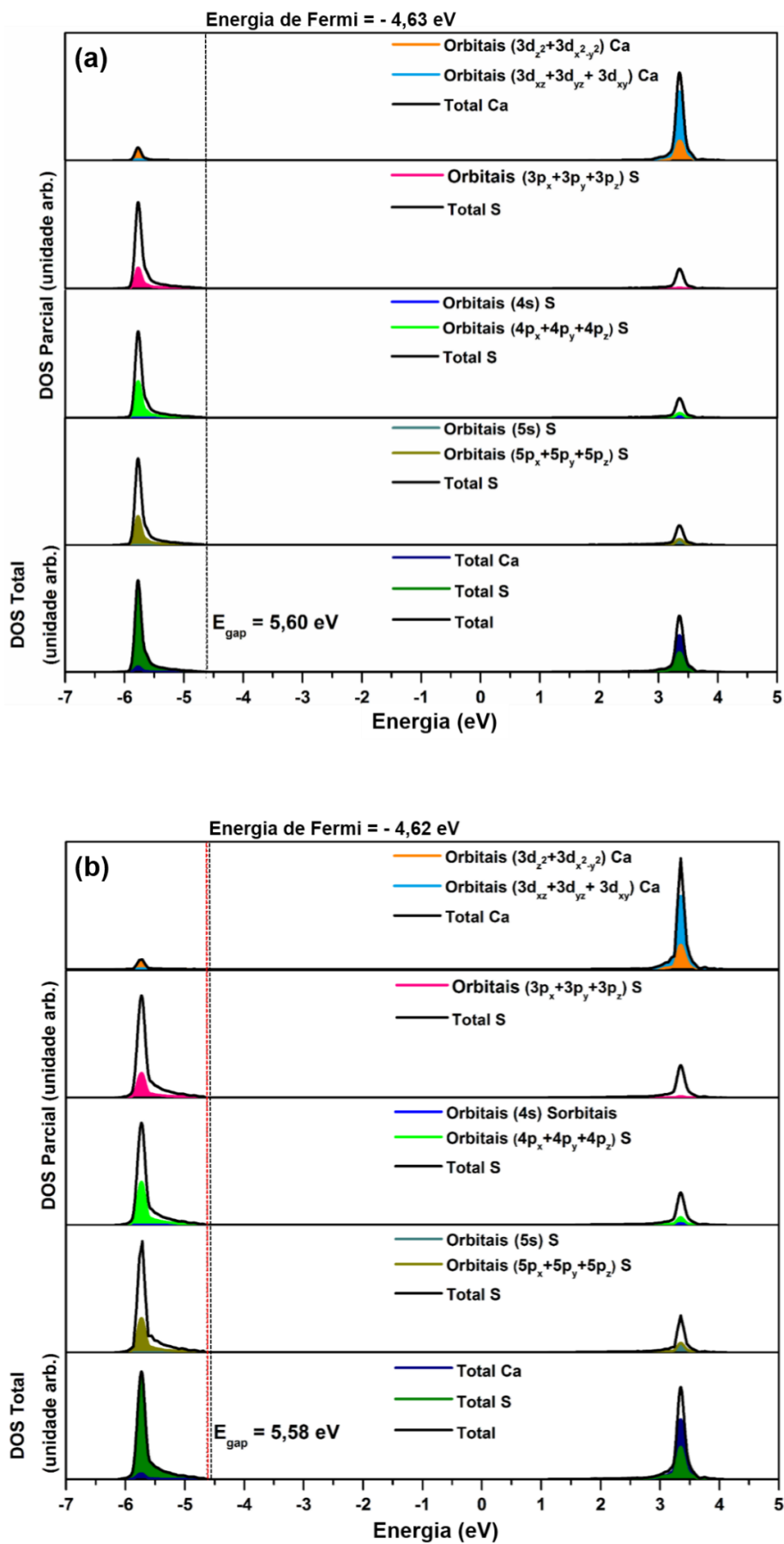


Figura 17 – Densidade de estados total e parcial para os modelos: (a) CaS-o e, (b) CaS-d 0,1 Å.

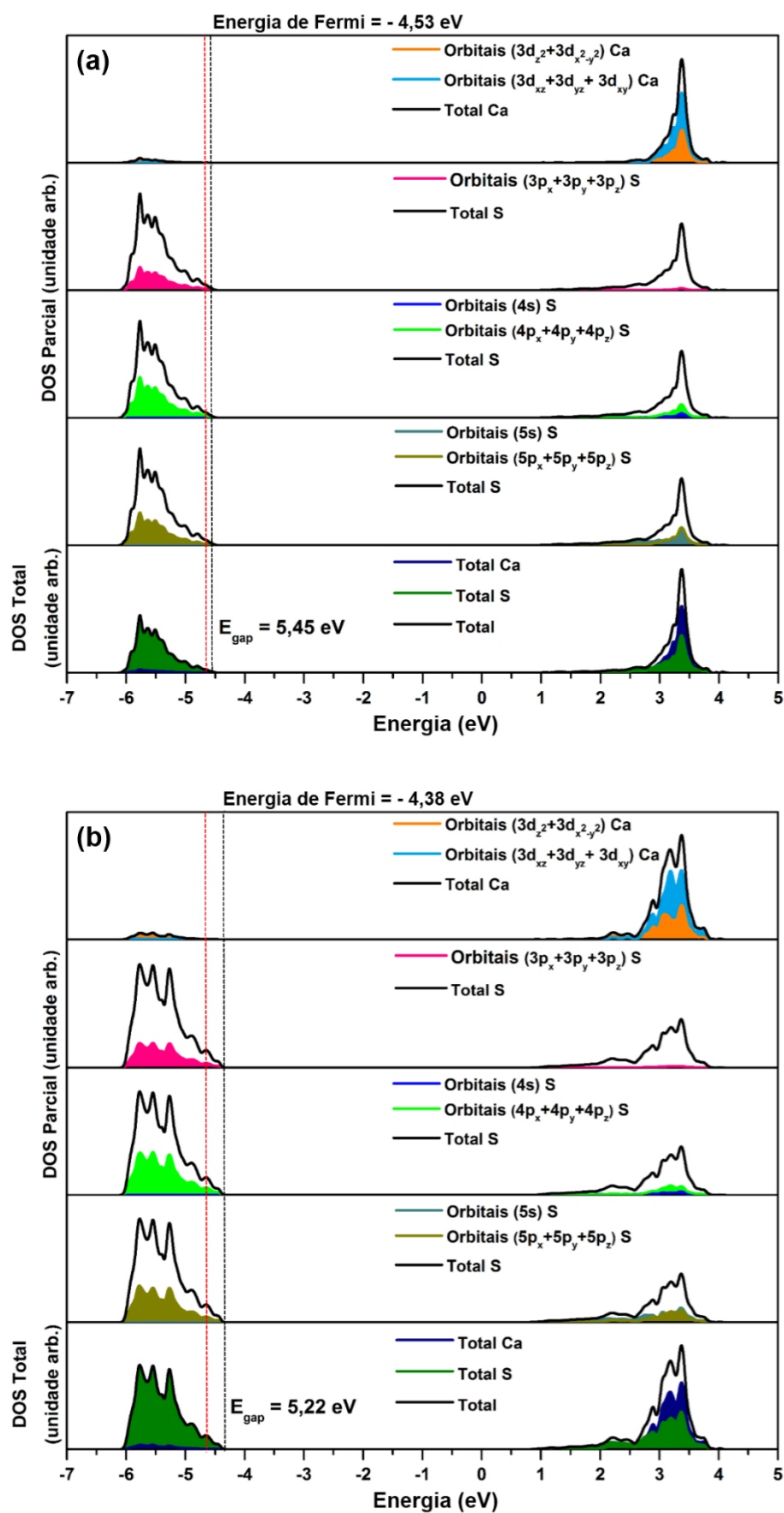


FIGURA 18 – Densidade de estados total e parcial para os modelos: (a) CaS-d 0,3 Å e, (b) CaS-d 0,5 Å.

Como observado no modelo de célula unitária, temos uma contribuição predominante dos átomos de S para a BV, principalmente com os orbitais do tipo p ($3p$, $4p$ e $5p$) e uma pequena contribuição dos orbitais s , há também uma contribuição dos orbitais $3d$ ($3d_z^2 + 3d_{x^2-y^2}$) dos átomos de Ca. Assim, a hibridização nesse modelo também é sp^3d^2 (orbitais s e p dos átomos de S e orbitais d dos átomos de Ca) o que caracteriza uma estrutura octaédrica. Para a BC, há predominância dos átomos de cálcio com os orbitais $3d$, com uma maior contribuição dos orbitais $3d_{xz} + 3d_{yz} + 3d_{xy}$.

Neste modelo de supercélula $1 \times 1 \times 2$ com defeito é possível observar a criação dos novos níveis intermediários proposto pelo modelo teórico (Figura 16). Nas Figuras 17(b), 18(a) e 18(b), a linha tracejada vermelha representa o nível de Fermi do modelo ordenado. Assim, ao se passar do CaS-d $0,1 \text{ \AA}$ até CaS-d $0,5 \text{ \AA}$, foi observado que os átomos passam a ocupar novos níveis na zona proibida (zona de *band gap*), o que diminui a E_{gap} .

Uma análise mais detalhada do DOS foi feita utilizando a área de contribuição de cada átomo, em percentagem, tanto para BV quanto para a BC. Com esses dados foi construída a Tabela 5.

TABELA 5 – Contribuições (%) dos orbitais atômicos (OA) dos átomos de Ca e S

Modelo	Átomo	Contribuições (%)		Clusters
		BV	BC	
CaS-o	Ca	5,2	60,5	$[CaS_6 \cdot V_S^0]$
	S	94,8	39,5	
CaS-d $0,1 \text{ \AA}$	Ca	4,8	60,1	$[CaS_5 \cdot V_S^x]$
	S	95,2	39,9	
CaS-d $0,3 \text{ \AA}$	Ca	4,3	59,6	$[CaS_5 \cdot V_S]$
	S	95,7	40,4	
CaS-d $0,5 \text{ \AA}$	Ca	3,9	57,5	$[CaS_5 \cdot V_S^{\cdot\cdot}]$
	S	96,1	42,5	

A Tabela 5 mostra que com o aumento do defeito (deslocamento do S) há uma diminuição dos orbitais ligantes e um aumento dos orbitais antiligantes. Os orbitais ligantes ocorrem onde há uma sobreposição da densidade de estados dos átomos de Ca e S. Assim, esses orbitais ligantes passam de 5,2 % a 3,9 %. Já os orbitais antiligantes corresponde à parte na qual não há sobreposição, ou seja,

representam a contribuição dos átomos de S menos a parte que está sobreposta com os átomos de Ca. Para o modelo CaS-o, temos uma contribuição dos orbitais antiligantes de 89,6 % (94,8 – 5,2). Logo, foi possível afirmar que a criação de defeitos contribui para o aumento dos níveis dos orbitais antiligantes, resultando em uma maior probabilidade de se encontrar os elétrons nessa região. A presença desses elétrons em orbitais antiligantes cria uma polarização nos clusters de $[CaS_6]$, gerando diferenças nos clusters do sistema. Neste trabalho, atribui-se diferentes tipos de vacância aos diferentes clusters polarizados, os quais são: $[CaS_6 \cdot V_S^0]$ – cluster de CaS com vacância zero de enxofre; $[CaS_5 \cdot V_S^x]$ – cluster de CaS com vacância neutra de enxofre; $[CaS_5 \cdot V_S^\bullet]$ – cluster de CaS com vacância positiva de enxofre e $[CaS_5 \cdot V_S^{\bullet\bullet}]$ – cluster de CaS com vacância duplamente positiva de enxofre, como ilustrados da Tabela 5.

A Figura 19 apresenta o mapa de cargas para os modelos ordenado e desordenado. O mapa de cargas foi interpretado da mesma maneira que no modelo de célula unitária. As isolíneas continuam centradas em um átomo, indicando caráter predominantemente iônico. Entretanto, o deslocamento imposto ao átomo de S gerou uma polarização no sistema, criando diferentes tipos de vacâncias de S (V_S) e portanto, diferentes tipos de clusters no material, formando uma região de elétron-buraco ($e^- \cdot h^+$) em torno do defeito.

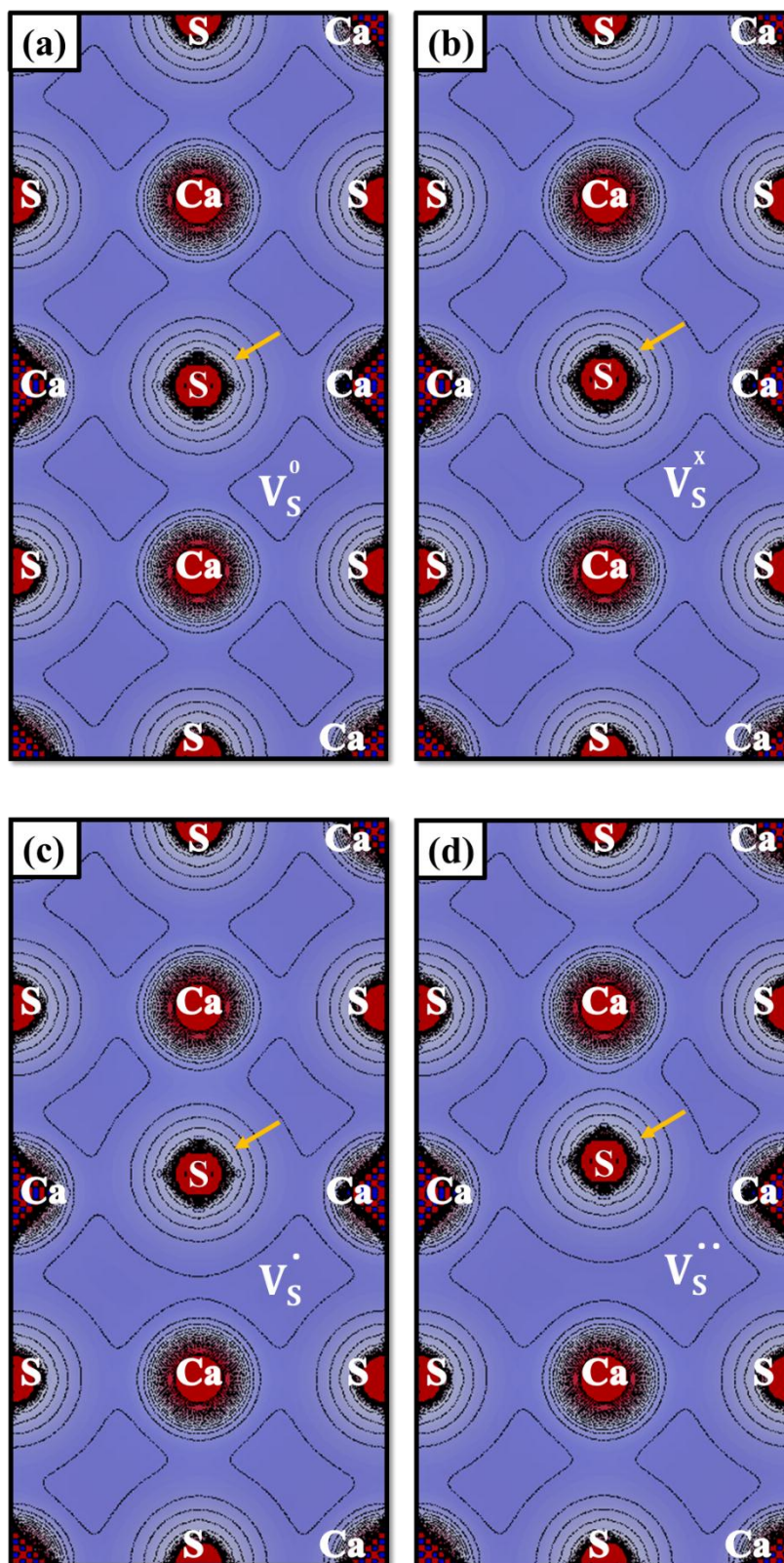


FIGURA 19 – Mapa de cargas na direção (100) para os modelos: (a) CaS-o, (b) CaS- d 0,1 Å, (c) CaS- d 0,3 Å e, (d) CaS- d 0,5 Å.

4.4 – Modelo de Superfície

Com as bases definidas, o parâmetro de rede e as coordenadas internas dos átomos otimizados no modelo de célula unitária foram criados os modelos de superfície.

O sulfeto de cálcio é um material que apresenta uma estrutura simétrica. Por esse motivo, as superfícies deste sistema possui apenas um tipo de terminação. Assim, neste modelo foram estudadas as superfícies (001) e (110) com diferentes números de camadas. A Figura 20 ilustra as duas superfícies com 5 camadas.

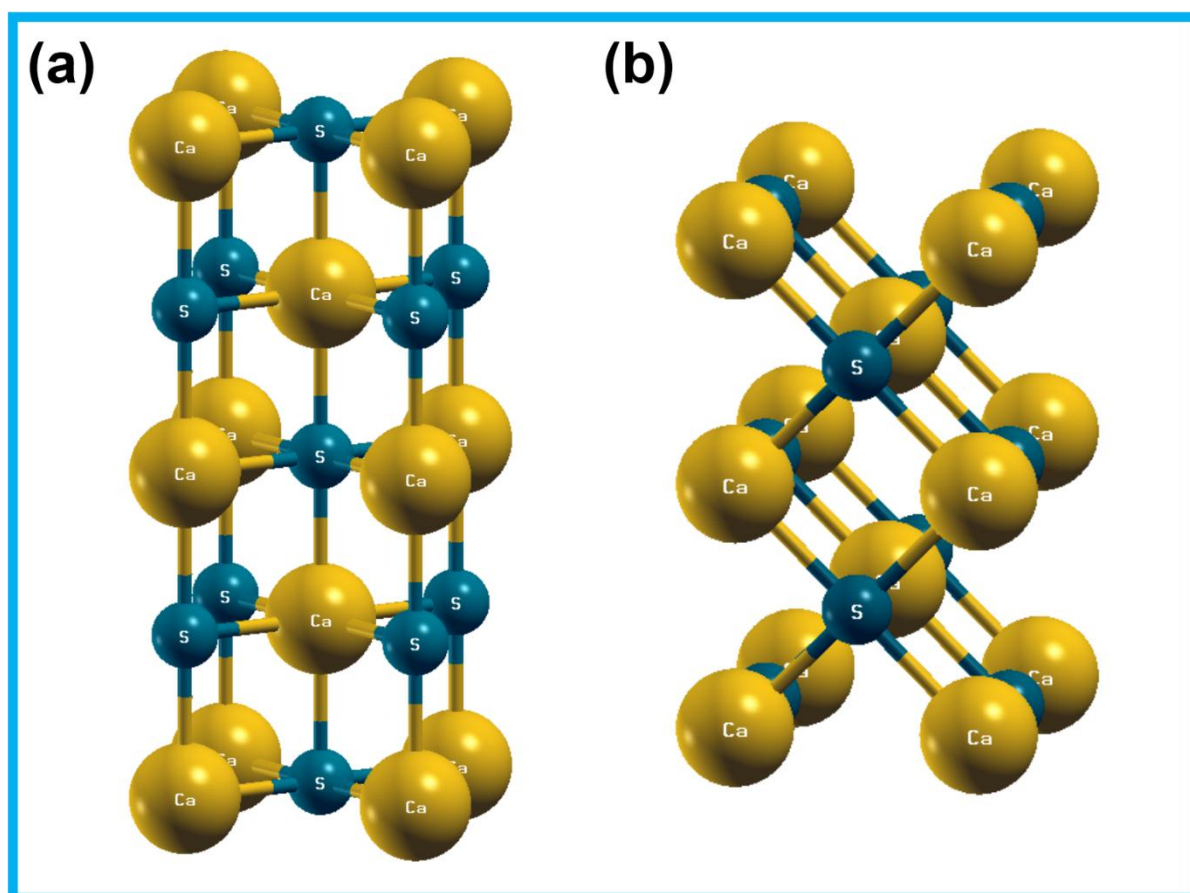


Figura 20 – Modelo de superfície com 5 camadas: (a) direção (001) e, (b) direção (110).

A energia de superfície foi calculada para cada modelo de n camadas, com n iguais a: 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21 e 23. O cálculo de energia de superfície foi realizado utilizando a Equação 3⁵¹:

$$E_{\text{superfície}} = \frac{E_n - nE_{\text{bulk}}}{2A} \quad (3)$$

em que n é o número de camadas e A é a área da superfície.

Os valores das energias de superfície, bem como os valores de E_{gap} , estão listados na Tabela 6 e na Figura 21 são apresentados os valores das energia de superfícies em função do número de camadas.

TABELA 6 – Energia de superfície (em J/m^2) e E_{gap} (em eV) para o modelo na direção (001) e (110)

Camadas	Energia de superfície (J/m^2)		E_{gap} (eV)	
	(001)	(110)	(001)	(110)
5	0,48	1,18	5,79	4,86
7	0,47	1,17	5,73	4,87
9	0,46	1,17	5,70	4,86
11	0,45	1,16	5,68	4,86
13	0,44	1,15	5,66	4,85
15	0,44	1,15	5,65	4,84
17	0,43	1,14	5,65	4,84
19	0,42	1,14	5,64	4,84
21	0,42	1,13	5,64	4,84
23	0,42	1,13	5,64	4,84

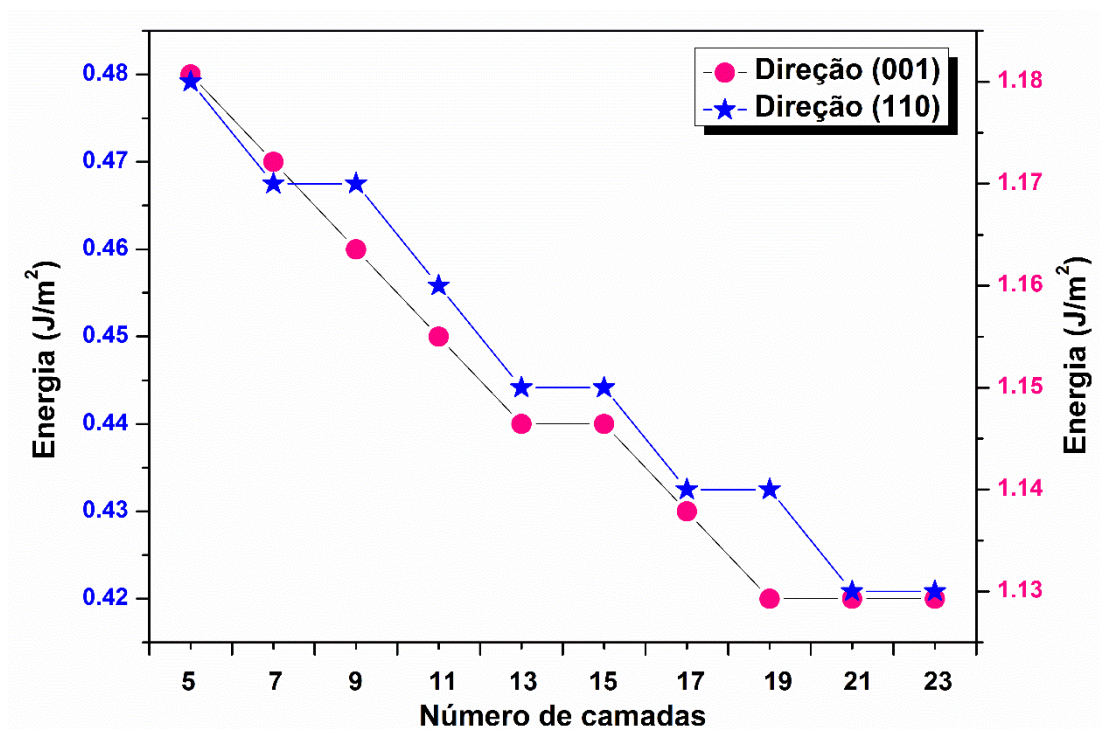


FIGURA 21 – Energia de superfície para as direções (001) e (110) em função do número de camadas.

As energias de superfícies apresentadas pelos modelos com diferentes números de camadas na direção (001) são menores que as apresentadas pelos modelos na direção (110). Logo, é possível afirmar que os modelos na direção (001) são mais estáveis que os modelos na direção (110), o que está de acordo com a literatura.³⁰

Para a análise da EB, DOS e mapa de cargas das duas superfícies estudadas, foram utilizados modelos com o mesmo número de camadas, a fim de comparar os resultados. Assim, foi escolhido o modelo com 19 camadas, pois a partir deste a energia tornou-se constante.

A Figura 22 apresenta a EB para o modelo de superfície na direção (001) e (110). Foi observado que o *band gap* do material continua direto entre os pontos Γ da zona de Brillouin.

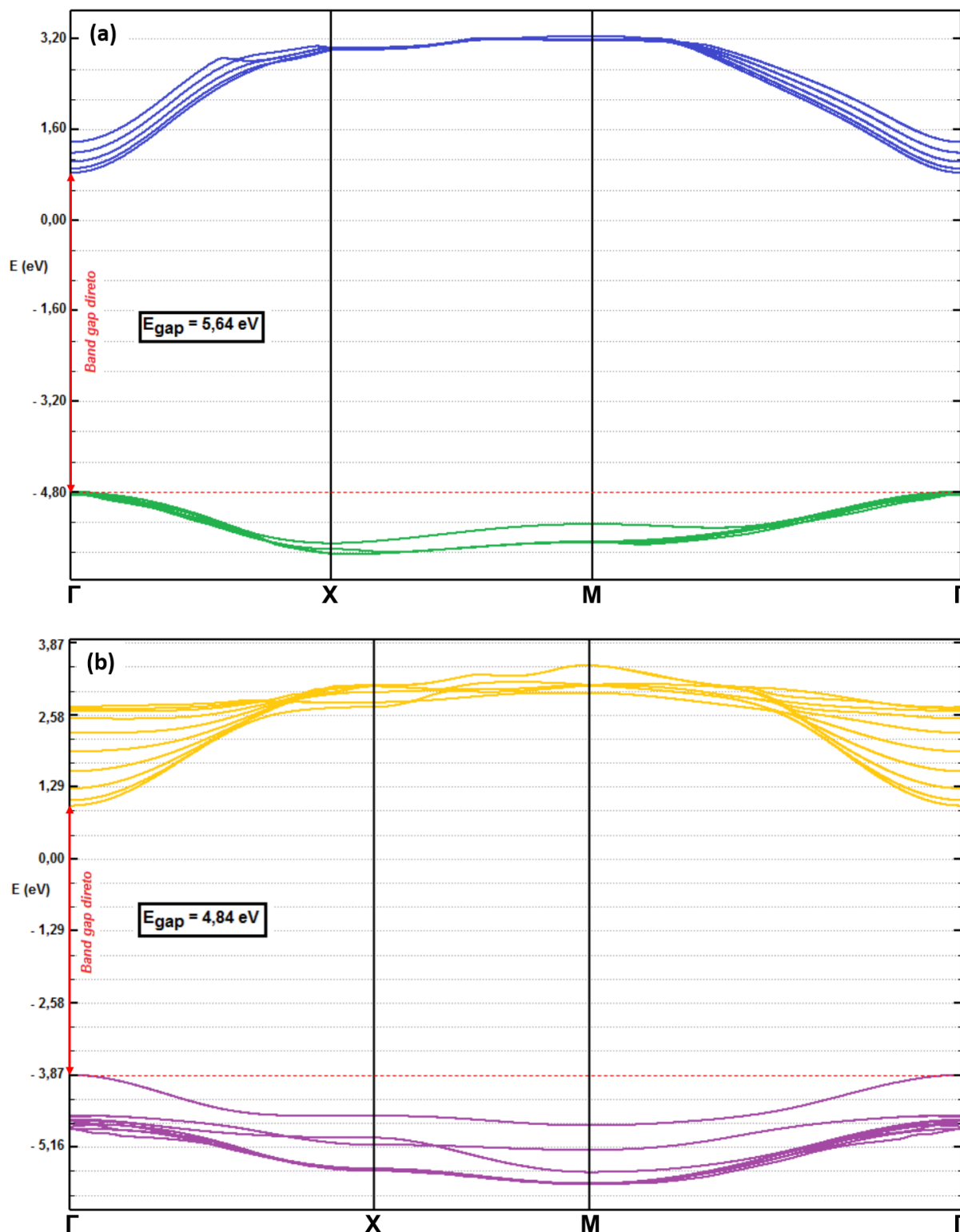


FIGURA 22 – Estrutura de bandas para o modelo com 19 camadas: (a) direção (001) e, (b) direção (110).

Esses resultados teóricos evidenciam que um cristal com diferentes superfícies possui uma grande variação do *band gap*. No presente estudo, o valor obtido para o cristal de CaS é de 5,60 eV, entretanto, quando a predominância da

direção (110) existe uma diminuição do *band gap*, logo são superfícies com grande densidade de defeitos.

A Figura 23 apresenta o DOS projetado sobre os átomos de Ca e S para o modelo com 19 camadas nas duas direções: (001) e (110).

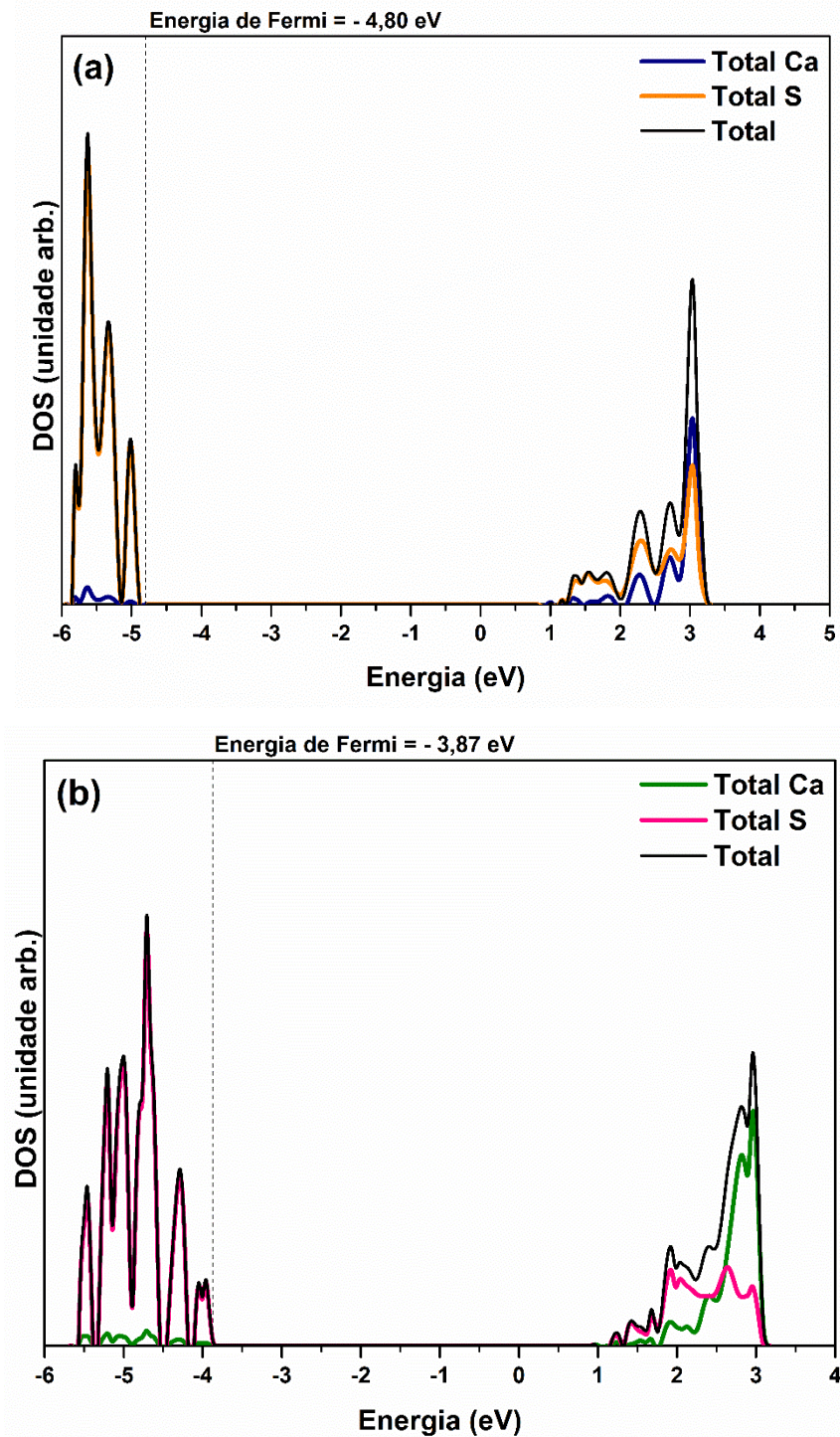


FIGURA 23 – Densidade de estados para o modelo com 19 camadas: (a) direção (001) e, (b) direção (110).

Na análise do DOS sobre os átomos de Ca e S foi observado que para a BV há contribuição predominante dos átomos de enxofre e para a BC, há predominância dos átomos de cálcio, como foi observado nos modelos estudados neste trabalho.

A Figura 24 apresenta o mapa de cargas para as superfícies com 19 camadas estudadas. O plano escolhido para a análise foi o (110).

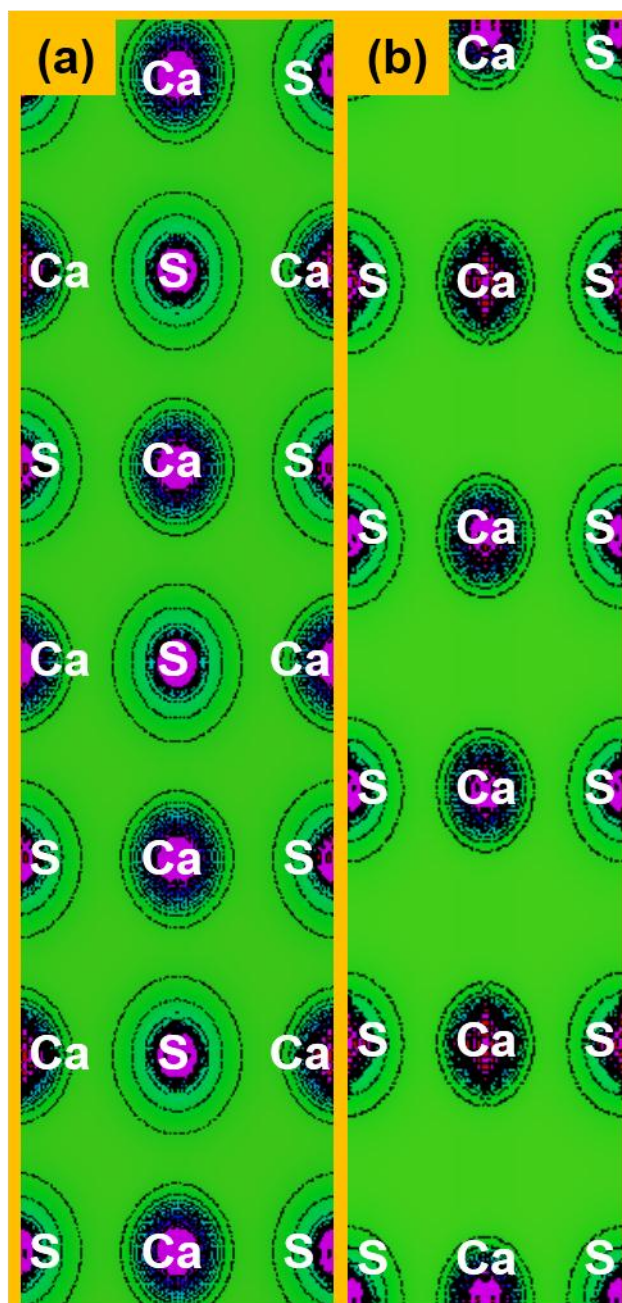


FIGURA 24 – Mapa de cargas para o modelo com 19 camadas: (a) (001) e, (b) (110).

O mapa de cargas apresentado pelas superfícies possui isolíneas de densidade de cargas distribuídas no cálcio ou enxofre, o que caracteriza uma ligação de caráter iônico. Assim, como observado em todos os modelos estudados nesse trabalho, o CaS apresenta em sua estrutura ligações de caráter iônico.

5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

As considerações finais deste trabalho, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DTF) associada ao funcional híbrido B3LYP aplicadas aos modelos periódicos, são descritas a seguir.

Com relação ao parâmetro de rede e às coordenadas internas, a teoria utilizada apresentou bons resultados, corroborando com os dados obtidos experimentalmente pelo método SAM a 110 °C e com os presentes na literatura.

A estrutura de bandas para todos os modelos apresentou um *band gap* direto entre os pontos Γ da zona de Brillouin.

O modelo com defeito corroborou na explicação da variação dos valores do *band gap* obtido experimentalmente, afirmando a existência de novos níveis de energia (níveis intermediários) entre as bandas de valência e de condução.

Também foi observado, no modelo com defeito, a quebra da homogeneidade dos clusters devido à polarização gerada no material com a criação de defeito. Essa polarização aumentou a contribuição dos orbitais antiligantes e diminuiu a dos orbitais ligantes; aumentando desta maneira a probabilidade de se encontrar o elétron em orbitais antiligantes.

Na análise da densidade de estados projetado sobre os átomos de Ca e S para os modelos estudados, foi observado que para a banda de valência há contribuição predominante dos átomos de S, principalmente com os orbitais do tipo p e também uma pequena contribuição dos orbitais s do S e $3d$ do Ca. Assim, a hibridização no CaS é sp^3d^2 (orbitais s e p dos átomos de S e orbitais d ($3d_z^2 + 3d_{x^2-y^2}$) do Ca) o que caracteriza uma estrutura octaédrica. Para a BC, há predominância dos átomos de Ca com os orbitais $3d$, principalmente $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ e $3d_{xy}$.

Analisando as energias de superfícies calculadas para as duas direções, foi possível concluir que a superfície (001) é mais estável que a superfície (110) em virtude de apresentar menor energia de superfície.

De maneira geral, os resultados teóricos obtidos estão em boa concordância com os dados do CaS sintetizado pelo método SAM e também com os disponíveis na literatura, comprovando que as simulações teóricas se mostram de grande valor na área de pesquisa de ciências dos materiais.

REFERÊNCIAS

1. ZARBIN, A. J. G. "Química de (nano)materiais". Qui. Nova, **30** (6): 1469, 2007.
2. DE PAOLI, M. A. "Introdução à Química de Materiais". Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 2001.
3. CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L. & O'CONNOR, C. J. "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles". Chem. Rev., **104** (9): 3893, 2004.
4. ATKINS, P. W. Molecular Quantum Mechanics. 2ª ed. New York, Oxford University Press, 1983.
5. LEVINE, I. N. Quantum Chemistry. Fourth ed. New York, Prentice Hall, 1991.
6. HEHRE, W. J., BURKE, L. D., SHUSTERMAN, A. J. & PIETRO, W. J. Experiments in Computational Organic Chemistry. Wavefunction, Inc.: 1993.
7. BUZOLIN, P. G. C. Modelagem e Simulação Computacional do Cristal e Superfícies do BaZrO₃ e SrZrO₃: Propriedades Eletrônicas e Estruturais. Bauru, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais - Unesp, 2010. Tese de doutorado, 137 p.
8. HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. V. R. & POPLE, J. A. Ab initio molecular orbital theory. John Wiley & Sons: New York, 1988.
9. CASTRO, M. A. & CANUTO, S. "O método de Hartree-Fock". IN: Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular, MORGON, N. H. & COUTINHO, K., (Eds.) São Paulo, Livraria da Física, 2007.
10. NICOLETI, N. H. Modelagem Computacional de Óxidos da Família das Perovskitas. Bauru, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais - Unesp, 2011. Tese de doutorado, 162 p.
11. SAMBRANO, J. R. Modelagem Mecânico-Quântica de Óxidos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1999. Tese de doutorado 189 p.
12. NEBOT-GIL, I. & UGALDE, J. M. "Fundamentos". IN: Química Teórica y Computacional, ANDRÉS, J. & BELTRÁN, A., (Eds.) Castelló de la Plana: Publicaciones de la Universitat Jaume I, 2000.
13. ANDRÉS, J. & BELTRÁN, J. Química Teórica y Computacional. Castelló de la Plana, Publicacions de la Universitat Jaume I, 2000.
14. MORGON, N. H. & COUTINHO, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo, Livraria da Física, 2007.
15. KOHN, W. "Nobel lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functionals". Rev. Mod. Phys., **71** (5): 1253, 1999.
16. CABALLOL, R. & SOLÁ, M. "Métodos de la química cuántica". IN: Química Teórica y Computacional, ANDRÉS, J. & BELTRÁN, J., (Eds.) Castelló de la Plana, Publicaciones de la Universitat Jaume I, 2000.
17. HOHENBERG, P. & KOHN, W. "Inhomogeneous electron gas". Phys. Rev. B, **136** (3B): B864, 1964.
18. BECKE, A. D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior". Phys. Rev. A, **38** (6): 3098, 1988.
19. BECKE, A. D. "Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange". J. Chem. Phys., **98** (7): 5648, 1993.
20. LEE, C. T.; YANG, W. T. & PARR, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density". Phys. Rev. B, **37** (2): 785, 1988.

21. MORGON, N. H. & CUSTODIO, R. "The density-functional theory". *Quim. Nova*, **18** (1): 44, 1995.
22. DUARTE, H. A. & ROCHA, W. R. "Teoria do funcional de densidade". IN: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, MORGON, N. H. & COUTINHO, K., (Eds.) São Paulo, Livraria da Física, 2007.
23. LIFSHITZ, R. "What is a crystal?". *Z. Kristallogr.*, **222**: 313, 2007.
24. CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002.
25. RUSSELL, J. B. *Química Geral*. 2 ed. São Paulo, Makron Books, 1994.
26. SHAUKAT, A.; SAEED, Y.; NAZIR, S.; IKRAM, N. & TANVEER, M. "Ab initio study of structural, electronic and optical properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$ compounds". *Phys. B-Condens. Matt.*, **404** (21): 3964, 2009.
27. SAWADA, N.; CHEN, Y. & ISOBE, T. "Low-temperature synthesis and photoluminescence of IIA-VIB nano-phosphors doped with rare earth ions". *J. Alloys Compd.*, **408**: 824, 2006.
28. DE SANTANA, Y. V. B.; RAUBACH, C. W.; FERRER, M. M.; LA PORTA, F.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, V. M.; LEITE, E. R. & LONGO, E. "Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of zinc sulfide with a capping agent". *J. Appl. Phys.*, **110**: 123507, 2011.
29. WANG, L.; XU, X. & YUAN, X. "Preparation and photoluminescent properties of doped nanoparticles of ZnS by solid-state reaction". *J. Lumin.*, **130** (1): 137, 2010.
30. SERHAT-UN, N. *A New Methodology for the Synthesis of Metal Sulfide Particles*. Guelph, University of Guelph, 2013.
31. SINEL'NIKOV, B. M.; KARGIN, N. I.; SAVEL'EV, V. A. & DANILOV, V. P. "Thin-film electroluminescent emitters based on calcium sulfide doped with cerium". *J. Appl. Spectrosc.*, **62** (3): 552, 1995.
32. BRADFORD, C.; O'DONNELL, C. B.; URBASZEK, B.; BALOCCHI, A.; MORHAIN, C.; PRIOR, K. A. & CAVENETT, B. C. "Growth of zinc blende MgS/ZnSe single quantum wells by molecular-beam epitaxy using ZnS as a sulphur source". *Appl. Phys. Lett.*, **76** (26): 3929, 2000.
33. PITALE, S. S.; SHARMA, S. K.; DUBEY, R. N.; QURESHI, M. S. & MALIK, M. M. "TL and PL studies on defect-assisted green luminescence from doped strontium sulfide phosphor". *J. Lumin.*, **128** (10): 1587, 2008.
34. WANG, C. R.; TANG, K. B.; YANG, Q.; AN, C. H.; HAI, B.; SHEN, G. Z. & QIAN, Y. T. "Blue-light emission of nanocrystalline CaS and SrS synthesized via a solvothermal route". *Chem. Phys. Lett.*, **351** (5-6): 385, 2002.
35. KANEKO, Y. & KODA, T. "New developments in IIA-VIB (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors". *J. Cryst. Growth*, **86** (1-4): 72, 1988.
36. SHAUKAT, A.; SAEED, Y.; IKRAM, N. & AKBARZADEH, H. "First principles calculations of structural, electronic and optical properties of various phases of CaS". *Eur. Phys. J. B*, **62**: 439, 2008.
37. SLIMANI, M.; MERADJI, H.; SIFI, C.; LABIDI, S.; GHEMID, S.; HANNECH, E. B. & EL HAL HASSAN, F. "Ab initio investigations of calcium chalcogenide alloys". *J. Alloys Compd.*, **485**: 642, 2009.
38. CHEN, Z. J.; XIAO, H. Y. & ZU, X. T. "Structural and electronic properties of CaS Crystal: a density functional theory investigation". *Phys. B-Condens. Matter*, **391** (1): 193, 2007.
39. JIN, M. S.; KIM, N. O.; KIM, H. G.; YOON, C. S.; LEE, C. I.; KIM, M. Y. & KIM, W. T. "Optical properties of undoped and Co^{2+} -doped CaS, CaSe, BaS, and BaSe single crystals". *J. Korean Phys. Soc.*, **39** (4): 692, 2001.

40. SINGH, J. *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*. New York, Cambridge University, 2003.
41. LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S.; VOLANTI, D. P.; GOUVEIA, A. F.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O. & ANDRES, J. "Direct in situ observation of the electron-driven synthesis of Ag filaments on α -Ag₂WO₄ crystals". *Sci. Rep.*, **3**: 1676, 2013.
42. SHARMA, G.; LOCHAB, S. P. & SINGH, N. "Thermoluminescence characteristics of CaS doped with rare earth ions Ce and Sm". *Curr. Appl. Phys.*, **11** (3): 921, 2011.
43. MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; DO NASCIMENTO, G. S.; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; MASTELARO, V. R.; BERNARDI, M. I. B.; ANDRES, J.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Structural and optical properties of CaTiO₃ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: an experimental and theoretical insight". *Acta Mater.*, **57** (17): 5174, 2009.
44. MOREIRA, M. L. *Titanatos de Alcalinos Terrosos: A Ordem Associada à Desordem*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciências - UFSCar, 2010. Tese de doutorado, 113 p.
45. SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; MARANA, N. L.; SILVA, R. O. D.; TRANQUILIN, R. L.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; LI, M. S.; LONGO, E. & ANDRÉS, J. "Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders". *Curr. Appl. Phys.*, **10**: 614, 2010.
46. GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO₃". *Chem. Phys. Lett.*, **493**: 141, 2010.
47. GRACIA, L.; LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; BELTRÁN, A.; AVANSI, W.; LI, M. S.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. & ANDRÉS, J. "Presence of excited electronic state in CaWO₄ crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation". *J. Appl. Phys.*, **110**: 043501, 2011.
48. CAVALCANTE, L. S.; MORAES, E.; ALMEIDA, M. A. P.; DALMASCHIO, C. J.; BATISTA, N. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LI, M. S.; ANDRÉS, J. & BELTRÁN, A. "A combined theoretical and experimental study of electronic structure and optical properties of b-ZnMoO₄ microcrystals". *Polyhedron*, **54**: 13, 2013.
49. BOMIO, M. R. D.; CAVALCANTE, L. S.; ALMEIDA, M. A. P.; TRANQUILIN, R. L.; BATISTA, N. C.; PIZANI, P. S.; LI, M. S.; ANDRES, J. & LONGO, E. "Structural refinement, growth mechanism, infrared/Raman spectroscopies and photoluminescence properties of PbMoO₄ crystals". *Polyhedron*, **50**: 532, 2013.
50. MENDES, P. G.; MOREIRA, M. L.; TEBCHERANI, S. M.; ORLANDI, M. O.; ANDRÉS, J.; LI, M. S.; DIAZ-MORA, N.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "SnO₂ nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties". *J. Nanopart. Res.*, **14**: 750, 2012.
51. DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; CIVALLERI, B.; DOLL, K.; HARRISON, N. M.; BUSH, I. J.; D'ARCO, P. & LLUNELL, M. *CRYSTAL09 User's Manual*. Torino, 2009.
52. MUSCAT, J.; WANDER, A. & HARRISON, N. M. "On the prediction of band gaps from hybrid functional theory". *Chem. Phys. Lett.*, **342** (3-4): 397, 2001.
53. CRYSTAL "Basis Sets Library".
http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html. Data de acesso: 15 de abril de 2012.

54. XCRYSDEN "X-window CRYstalline Structures and DENsities".
<http://www.xcrysden.org/>. Data de acesso: 10 de maio de 2012.
55. COLLINS, B. T. & LING, M. "Synthesis and cathodoluminescence of orange-yellow-emitting to red-emitting $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}:\text{Mn}$ phosphors". J. Electrochem. Soc., **140**: 1752, 1993.
56. KUBELKA, P. & MUNK-AUSSIG, F. "Ein beitrag zur optik der farbanstriche". Zeit. für Tech. Physik, **12**: 593, 1931.