

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

LUIS HENRIQUE DA SILVEIRA LACERDA

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DOS MATERIAIS $\text{ZnO}:\text{Ba}$ E $(\text{Ba}, \text{Zn})\text{TiO}_3$

PONTA GROSSA
2015

LUIS HENRIQUE DA SILVEIRA LACERDA

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DOS MATERIAIS ZnO:Ba E (Ba, Zn)TiO₃

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro

PONTA GROSSA
2015

L131 Lacerda, Luis Henrique Silveira
Investigação teórica dos materiais ZnO:Ba e (Ba, Zn)TiO₃
/ Luis Henrique Silveira Lacerda. Ponta Grossa, 2015.
124f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade
Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lazaro.

1. Química computacional. 2. Teoria do funcional de
densidade. 3. DFT. 4. Funcional híbrido. 5.B3LYP. I. Lazaro,
Sergio Ricardo de. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Mestrado em Química Aplicada. III.T

CDD: 541

TERMO DE APROVAÇÃO

LUIS HENRIQUE DA SILVEIRA LACERDA

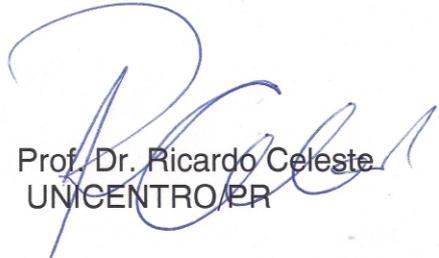
“INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS ESTRUTURAS ZnO:Ba e Ba(Zn)TiO₃.”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro
UEPG/PR


Prof. Dr. Alexandre Camilo Júnior
UEPG /PR


Prof. Dr. Ricardo Celeste
UNICENTRO/PR

Ponta Grossa, 09 de março de 2015.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à Deus, aos meus pais Laertes e
Amalia e à minha mui amada noiva Elenice.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por tudo que me concedeu e pelo Seu imensurável amor e cuidado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sérgio pela oportunidade, por todo incentivo, disponibilidade, apoio, paciência, amizade, ensino e pela orientação infinda.

À minha noiva Elenice por todo amor, companheirismo, paciência e por suportar todos os meus momentos de ausência nos quais me dediquei a esse trabalho. Aos meus pais, Laertes e Amalia, pela preocupação e compreensão e aos meus irmãos pelo apoio.

Ao Renan, ao Ageo e Januário, do Grupo de Simulação em Química, por todos os momentos de diversão, piadas, discussões e amizade.

Ao Professor Dr. Alexandre Camilo Jr. por todos os ensinamentos e momentos de descontração.

Ao Clube de Desbravadores Feras do Sul e à todos os meus amigos extra universidade.

Ao Programa de Pós Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa e a todo seu corpo docente.

A CAPES pelo apoio financeiro e a UEPG pela estrutura disponibilizada.

À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para execução desse trabalho.

À todos, o meu muito obrigado.

EPÍGRAFE

Se buscares a sabedoria como a prata e como a tesouros escondidos a procurares, então entenderás o temor do SENHOR e acharás o conhecimento de Deus. Porque o SENHOR dá a sabedoria e da sua boca vem a inteligência e o entendimento.

(Provérbios 2: 4-6)

O primeiro gole do copo das ciências naturais torna ateu; mas no fundo do copo Deus aguarda.

(Werner Heisenberg)

RESUMO

Materiais semicondutores são amplamente empregados no desenvolvimento de vários dispositivos ópticos e eletrônicos variados devido às suas propriedades eletrônicas, ópticas, ferroelétricas e estruturais. Dentre os materiais semicondutores, destacam-se o óxido de zinco (ZnO) e o Titanato de Bário (BaTiO₃) uma vez que apresentam excelentes propriedades aliadas ao baixo custo de síntese. O ZnO é um óxido simples amplamente empregado na tecnologia e largamente investigado como uma alternativa para substituição de materiais de custo elevado no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Por sua vez, o BaTiO₃ é um material de estrutura cristalina perovskita cujas propriedades são de grande interesse tecnológico. No presente trabalho avaliou-se o efeito da presença de átomos de Ba na estrutura wurtzita do ZnO e a influência dos átomos de Zn sobre as propriedades do BaTiO₃ tetragonal. Os resultados indicaram que os átomos de bário alteram drasticamente a estrutura de bandas do ZnO, resultando na diminuição do *band gap* para pequenas quantidades e a modificação do tipo de semicondutor para dopagens superiores a 25%. A inserção de tais átomos na estrutura wurtzita também é responsável pelo aprimoramento das propriedades ferroelétricas do material, bem como pelo aumento dos parâmetros de rede da célula unitária. No caso da estrutura do BaTiO₃ dopada com Zn observou-se a redução drástica do *band gap* para o material e a modificação do caráter semicondutor do material; entretanto, ocorreu a redução das propriedades ferroelétricas em relação ao BaTiO₃ puro. Com base nos resultados obtidos para ambos os sistemas cristalinos, propôs-se a sua utilização para formação de uma heterojunção do tipo p-n. A heteroestrutura foi avaliada por meio de quatro modelos diferentes. Os resultados obtidos para cada um destes modelos foram utilizados para descrição da estrutura eletrônica da região de interface da heterojunção, comprovando que a intercalação de átomos na interface é observada e mostra-se responsável pelas propriedades observadas para a heteroestrutura. Tais propriedades apontam a heterojunção ZnO/BaTiO₃ como uma alternativa em potencial para aplicação no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e, principalmente, no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de dados, devido a diminuição de energia necessária para condução eletrônica.

Palavras-chaves: Química Computacional; Teoria do Funcional de Densidade; DFT; Funcional híbrido; B3LYP; Teoria; ZnO; Wurtzita; BaTiO₃; Perovskita; Semicondutor; Cerâmica; Dopagem; Heterojunção p-n; Heteroestrutura.

ABSTRACT

Semiconductors materials are largely employed on development of innumerable optical and electronic due to their electronic, optical, ferroelectric and structural properties. Among the semiconductors materials stand out the zinc oxide (ZnO) and the barium titanate (BaTiO₃) once shows excellent properties allied to low cost to obtaining. The ZnO is a simple oxide used in technology and largely investigated as an alternative to replace high cost material on development of electronic devices. Similarly, the BaTiO₃ has perovskite crystalline structure whose properties present great technological interest. This work evaluated the effect of Ba presence on wurtzite structure and the influence of Zn atoms on tetragonal BaTiO₃ properties. The obtained results indicates that the Ba atoms changes drastically the band structure of ZnO, resulting in the decrease of band gap for low quantities and the semiconductor type modification for doping above 25 %. The insertion of such atoms in wurtzite also causes the improvement of ferroelectric properties and the increase of unit cell lattice parameters. In case of Zn-doped BaTiO₃, the doping process reduces radically de band gap and the ferroelectric properties regarding to pure material. Likewise, the semiconductor type is also modified by the Zn atoms presence. Based on obtained results for both crystalline systems, was proposed their employed in formation of p-n heterojunction. The heterostructure was evaluated through of four models. The obtained results for each one of these models were used to describe the interface region of ZnO/BaTiO₃ heterojunction, proving that the atoms intercalation occurs and is responsible for heterostructure properties. Such properties present this heterostructure as a potential alternative for development of electronic devices, mainly the development of memory devices. The obtained heterostructure requires a low amount energy to electronic conduction process and shows high compatibility between the structure of heterojunction and the SiO₂ substrate which is used in development of such devices.

Keywords: Computational Chemistry; Density Functional Theory; DFT; Hybrid Functional; B3LYP; Theoretical; ZnO; Wurtzite; BaTiO₃; Perovskite; Semiconductor; Ceramic; Doping; p-n Heterojunction; Heterostructure.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Variação da Energia entre Troca-correlação e Distância de acordo com GGA, GEA e LDA. | 24 |
| Figura 2 - Formação de bandas em um material sólido. a) átomo isolado. b) grupo pequeno de átomos. c) bandas de energia para N átomos..... | 29 |
| Figura 3 - Bandas de energia em um composto sólido. a) condutor b) semicondutor c) isolante..... | 30 |
| Figura 4 - Bandas de energia ao longo de vários pontos de simetria na região de Brillouin. .. | 31 |
| Figura 5 - Redes Cristalinas de Bravais..... | 33 |
| Figura 6 - Simetria observada em cada rede cristalina de Bravais..... | 34 |
| Figura 7 - Estruturas cristalinas do ZnO. a) blenda. b) <i>rock-salt</i> . c) wurtzita. | 37 |
| Figura 8 - Sítios tetraédricos observados na estrutura cristalina do ZnO wurtzita..... | 38 |
| Figura 9 – Exemplo de estrutura perovskita ideal do tipo ABO_3 em simetria cúbica. | 40 |
| Figura 10 - Fases cristalinas do $BaTiO_3$ de acordo com a temperatura. a) Romboédrica b) Ortorrômbica c) Tetragonal d) Cúbica e) Hexagonal..... | 41 |
| Figura 11 - Comportamentos esperados para uma solução sólida de acordo com a Lei de Vegard. | 45 |
| Figura 12 - a) Estrutura de bandas dos semicondutores isolados b) Estrutura de bandas na interface da heterojunção..... | 46 |
| Figura 13 - Processos de condução eletrônica em uma heterojunção p-n. a) processo não favorável b) processo favorável..... | 47 |
| Figura 14 - Interface gráfica do software de visualização XCrysdn..... | 55 |
| Figura 15 - Ferramentas computacionais empregadas no presente trabalho. (a) Cluster do GSQ. (b) HPC fabricado pela SGI. | 56 |
| Figura 16 - Variação dos parâmetros de rede e índice de tetragonalidade de acordo com a quantidade da dopagem. | 59 |
| Figura 17 - Mapa de Densidade dos Estados (DOS) Total projetados para o material puro (a) e dopado nas porcentagens de 6,25 % (b), 12,5 % (c), 25 % (d), 37,5 % (e), 50 % (f), 62,5 % (g), 75 % (h), 87,5 % (i) e 100 % (j)..... | 61 |
| Figura 18 - Variação do E_g (ΔE_g) de acordo com a quantidade de impurezas adicionadas a estrutura cristalina do ZnO. | 65 |
| Figura 19 - Variação dos níveis energéticos das bandas de valência e condução com o aumento da quantidade de Bário na estrutura cristalina. | 66 |

| | |
|--|-----|
| Figura 20 - Variação do Índice de Refração para todos os modelos de ZnO investigados de acordo com o aumento da quantidade de dopante..... | 68 |
| Figura 21 – Mapa de Densidade dos Estados (DOS) projetados para o ZnO puro (a) e dopado nas porcentagens de 6,25 % (b), 12,5 % (c), 25 % (d), 37,5 % (e), 50 % (f), 62,5 % (h), 75 % (h), 87,5 % (i) e 100 % (j). (continua) | 70 |
| Figura 22 - Sítios Tetraédricos na estrutura wurtzita do ZnO e as componentes xx, yy e zz usados para constantes dielétricas e polarizabilidade..... | 74 |
| Figura 23 - Posições atômicas não equivalentes dos átomos de O na estrutura tetragonal do BaTiO ₃ , em específico para a estrutura TiO ₆ | 80 |
| Figura 24 - Variação dos parâmetros de rede, índice de tetragonalidade (c/a) e coeficiente estrutural (μ) de acordo com a quantidade da dopagem. | 81 |
| Figura 25 - Mapa de Densidade dos Estados (DOS) Total projetados para o material BTO puro (a) e dopado nas porcentagens de 25 % (b), 50 % (c), 75 % (d) e 100 % (e). | 82 |
| Figura 26 - Variação do E _g de acordo com a quantidade de impurezas adicionadas a estrutura cristalina do BaTiO ₃ | 85 |
| Figura 27 - Variação dos níveis energéticos das bandas de valência e condução com o aumento da quantidade de zinco na estrutura cristalina. | 86 |
| Figura 28 - Variação do Índice de Refração para todos os modelos de BTO investigados de acordo com o aumento da quantidade de dopante..... | 87 |
| Figura 29 – Mapa de Densidade dos Estados (DOS) Total projetados para o material puro (a) e dopado nas porcentagens de 25 % (b), 50 % (c), 75 % (d) e 100 % (e). | 90 |
| Figura 30 - Sítios octaédricos na estrutura tetragonal do BaTiO ₃ e os componentes xx, yy e zz usados para constantes dielétricas e polarizabilidade..... | 92 |
| Figura 31 - Heterojunção p-n formada entre os materiais ZnO e BaTiO ₃ | 96 |
| Figura 32 - Avaliação da viabilidade da formação da heterojunção p-n Zn _{1-x} Ba _x O/BaTiO ₃ assumindo a intercalação de átomos de Ba na estrutura cristalina do ZnO. As regiões em amarelo e verde indicam os materiais ZnO e ZnO:Ba com caráter semiconductor tipo n e tipo p, respectivamente. | 97 |
| Figura 33 – Heterojunção p-n Zn _{1-x} Ba _x O/BaTiO ₃ , onde x igual a 6,25 % (a) e 12,5 % (b)..... | 99 |
| Figura 34 - Avaliação da viabilidade da formação da heterojunção p-n ZnO/Ba _{1-x} Zn _x TiO ₃ assumindo a intercalação de átomos de Ba na estrutura cristalina do ZnO. As regiões em amarelo e verde indicam os materiais BaTiO ₃ e Ba(Zn)TiO ₃ com caráter semiconductor tipo n e tipo p, respectivamente. | 100 |
| Figura 35 – Heterojunção do tipo p-n entre os materiais ZnO/Ba _{0,75} Zn _{0,25} TiO ₃ | 101 |

| | |
|---|-----|
| Figura 36 - Avaliação da viabilidade da formação da heterojunção do tipo p-n entre os materiais $Zn_{1-x}Ba_xO/Ba_{1-x}Zn_xTiO_3$ assumindo a intercalação de átomos de Ba na estrutura cristalina do ZnO e intercalação de átomos de Zn na estrutura tetragonal do BTO. As regiões em verde e cinza indicam em quais modelos o tipo de semiconductor do material puro permanece e foi alterado, respectivamente..... | 102 |
| Figura 37 – Heterojunção do tipo p-n entre os materiais $Zn_{1-x}Ba_xO/Ba_{1-x}Zn_xTiO_3$. (a) $Zn_{0,93875}Ba_{0,06125}O/Ba_{0,75}Zn_{0,25}TiO_3$, (b) $Zn_{0,875}Ba_{0,125}O/Ba_{0,75}Zn_{0,25}TiO_3$ | 102 |
| Figura 38 - Estrutura eletrônica da interface da heterojunção ZnO/BaTiO ₃ | 104 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Modelos de ZnO dopado com Ba construído a partir da expansão 2x2x2 e 2x2x1 das células unitárias..... | 51 |
| Tabela 2 – Modelos de BaTiO ₃ dopado com Zn construído a partir da expansão 2x2x1 das células unitárias. | 52 |
| Tabela 3 - – Parâmetros de rede (a, b e c), ângulos da célula unitária (α , β e γ) e índice de tetragonalidade (c/a) obtidos para os parâmetros de rede dos modelos ZnO puro e dopado nas porcentagens de 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 62,5%, 75 %, 87,5 % e 100%..... | 57 |
| Tabela 4 – Comprimentos de ligação (em Å) observados para todos os tetraedros [ZnO ₄] no óxido de zinco puro e dos tetraedros [ZnO ₄] e [BaO ₄] no ZnO dopado nas porcentagens de 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 75 %, 87,5 % e 100 %. | |
| (continua) | 59 |
| Tabela 5 - Estados disponíveis na região do topo da BV e de mínimo da BC para o ZnO puro e dopado com Ba nas porcentagens de 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 75 %, 87,5 % e 100 %..... | 63 |
| Tabela 6 – Resultados teóricos obtidos para o <i>band gap</i> para cada um dos modelos de ZnO analisados. O valor de band gap apresentado refere-se à excitação eletrônica dos elétrons entre os pontos de simetria da Zona de Brillouin representados entre parênteses, indicando se o processo ocorre de maneira direta ou indireta. | 65 |
| Tabela 7 - Resultados teóricos obtidos para o índice de refração para cada um dos modelos de ZnO analisados. | 67 |
| Tabela 8 - Carga de Mulliken observada para os átomos de Zn, O e Ba no ZnO puro e dopado em diferentes porcentagens. | 72 |
| Tabela 9- Polarizabilidade (α) e constante dielétrica (ϵ) para cada um dos modelos de ZnO investigados. | 75 |
| Tabela 10 - Resultados obtidos para variação da Energia Livre de Gibbs da mistura (ΔG) e variação de energia livre de Gibbs em relação ao material puro ($\Delta\Delta G$) para cada um dos modelos de ZnO investigados..... | 76 |
| Tabela 11 - – Parâmetros de rede (a, b e c), ângulos da célula unitária (α , β e γ), índice de tetragonalidade (c/a) e μ obtidos para os parâmetros de rede dos modelos BaTiO ₃ puro e dopado nas porcentagens de 25 %, 50 %, 75 % e 100%. | 78 |
| Tabela 12 – Comprimentos de ligação (em Å) observados para as ligações Ti – O e Ba – O no Titanato de Bário puro e das ligações Ti – O, Ba – O e Zn – O no BTO dopado nas | |

| | |
|--|----|
| porcentagens de 25 %, 50 %, 75 % e 100 %. Onde O_{eq} refere-se às ligações entre Ti e os oxigênios equatoriais e O_{ax1} e O_{ax2} representam as ligações entre Ti e Oxigênios axiais. | 80 |
| Tabela 13 - Estados disponíveis na região do topo da banda de valência e de mínimo da banda de condução para o $BaTiO_3$ puro e dopado nas porcentagens de 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 75 % e 100 % | 83 |
| Tabela 14 – Resultados teóricos obtidos para o <i>band gap</i> para cada um dos modelos de $BaTiO_3$ analisados. | 85 |
| Tabela 15 - Resultados teóricos obtidos para o índice de refração para cada um dos modelos de $BaTiO_3$ analisados. | 87 |
| Tabela 16 - Carga de Mulliken (e) e distância média de ligação (Å) observada para os átomos de Ti e O no $BaTiO_3$ puro e dopado nas porcentagens de 25 %. 50 %. 75 % e 100 %..... | 91 |
| Tabela 17- Polarizabilidade (α) e constante dielétrica (ϵ) para cada um dos modelos de ZnO investigados. | 93 |
| Tabela 18 - Resultados obtidos para variação da Energia Livre de Gibbs da mistura (ΔG) e variação de energia livre de Gibbs em relação ao material puro ($\Delta\Delta G$) para cada um dos modelos de $BaTiO_3$ investigados..... | 94 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------------|---|
| PC | Computador pessoal (<i>Personal Computer</i>) |
| RAM | Memória de acesso randômico (<i>Random access memory</i>) |
| HD | Disco rígido (<i>Hard Disc</i>) |
| NVMD | Dispositivo de memória não volátil (<i>Non-volatile memory device</i>) |
| MOSFET | <i>Transistor de Campo efetivo Metal-Óxido Semicondutor (Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)</i> |
| IGFET | <i>Transistor de Campo Efetivo Gate-Isolante (Insulate-Gate Field Effect Transistor)</i> |
| MISFET | <i>Transistor de Campo efetivo Metal-Isolante-Semicondutor (Metal-Insulate Semiconductor Field Effect Transistor)</i> |
| E_g | <i>Band gap</i> |
| DFT | Teoria do Funcional de Densidade (<i>Density Functional Theory</i>) |
| SE | Semi-empírico |
| HF | Hartree-Fock |
| SCF | <i>Self-Consistent Field</i> (Campo Auto-Consistente) |
| KS | <i>Kohn-Shan</i> |
| E_{xc} | Termo de troca e correlação |
| E_x | Energia de Troca |
| E_c | Energia de Correlação |
| LDA | Aproximação da Densidade Local (<i>Local Density Approximation</i>) |
| LSDA | Aproximação da Densidade Spin Local (<i>Local Spin Density Approximation</i>) |
| GGA | Aproximação de Gradiente Generalizado (<i>Generalized Gradient approximation</i>) |
| MGGA | Meta-Aproximação de Gradiente Generalizado (<i>Meta- Generalized Gradient approximation</i>) |
| GEA | Aproximação de Gradiente de Expansão (<i>Gradient Expansion Approximation</i>) |
| CGF | Funções de Base Gaussianas Contraídas (CGF – <i>Contracted Gaussian Function</i>). |
| COP | Conjunto de Ondas Planas |
| TZVP | Polarização de Valência Triplo-Zeta (<i>Triple-Zeta Valence Polarization</i>) |
| BV | Banda de Valência |

| | |
|------------|-----------------------|
| BC | Banda de Condução |
| DOS | Densidade dos Estados |
| BTO | Titanato de Bário |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 – INTRODUÇÃO | 18 |
| 1.1– MEMÓRIAS FLASH E NVMD..... | 18 |
| 1.2 – MÉTODOS TEÓRICO-COMPUTACIONAIS..... | 20 |
| 1.2.1 – Teoria do Funcional de Densidade..... | 20 |
| 1.2.1.1 – Funcionais de Troca-correlação..... | 22 |
| 1.2.1.1.1 – LDA/LSDA | 22 |
| 1.2.1.1.2 – GGA | 23 |
| 1.2.1.2 – Conexões adiabáticas e Funcionais híbridos | 24 |
| 1.2.2 – Conjuntos de base..... | 27 |
| 1.3 – MATERIAIS SEMICONDUTORES | 28 |
| 1.3.1 – Estrutura eletrônica | 28 |
| 1.3.1.1 – Densidade dos Estados (DOS)..... | 32 |
| 1.3.1.2 – Mapa de Densidade de Carga | 32 |
| 1.3.3 – Estrutura cristalina..... | 33 |
| 1.3.3 – Propriedades dos materiais semicondutores..... | 34 |
| 1.3.3.1 – Ferroeletricidade | 35 |
| 1.3.3.2 – Propriedades ópticas | 36 |
| 1.3.4 – Estruturas investigadas | 36 |
| 1.3.4.1 – Óxido de Zinco | 36 |
| 1.3.4.1.1 – Sistema ZnO:Ba..... | 39 |
| 1.3.4.2 – Titanato de Bário (BaTiO ₃) | 40 |
| 1.3.4.2.1 – Sistema Ba(Zn)TiO ₃ (BZTO) | 42 |
| 1.3.4.3 – ZnO/BaTiO ₃ | 43 |
| 1.3.4.1 – Dopagem..... | 43 |
| 1.3.4.2 – Heterojunção..... | 45 |
| 2 – OBJETIVOS | 49 |

| | |
|--|-----------|
| 2.1 – OBJETIVOS GERAIS..... | 49 |
| 2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 49 |
| 3 – METODOLOGIA COMPUTACIONAL | 50 |
| 3.1 – MODELAGEM COMPUTACIONAL..... | 50 |
| 3.1.1 – ZnO..... | 50 |
| 3.1.2 – BaTiO ₃ | 51 |
| 3.3 – PARÂMETROS DE CÁLCULO | 52 |
| 3.3.1 – Otimização de estrutura..... | 52 |
| 3.3.2 – Cálculos vibracionais | 53 |
| 3.3.3 – Cálculos de propriedades dielétricas | 53 |
| 3.3 – SOFTWARES..... | 54 |
| 3.4 – FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS | 55 |
| 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO | 57 |
| 4.1 – Zn _{1-x} Ba _x O..... | 57 |
| 4.1.1 – Propriedades Estruturais..... | 57 |
| 4.1.2 – Estrutura Eletrônica..... | 60 |
| 4.1.1.2 – Tipo de Semicondutor | 62 |
| 4.1.3 – Propriedades ópticas..... | 64 |
| 4.1.3.1 – Índice de Refração | 67 |
| 4.1.4 – Propriedades Ferroelétricas | 69 |
| 4.1.4.1 – Mapas de Densidade de Carga..... | 69 |
| 4.1.4.2 – Cargas de Mulliken..... | 72 |
| 4.1.4.3 – Constante dielétrica e Polarizabilidade..... | 73 |
| 4.1.5 – Estabilidade analisada em relação ao ΔG..... | 76 |
| 4-2 – Ba _{1-x} Zn _x TiO ₃ | 78 |
| 4.2.1 – Propriedades Estruturais..... | 78 |
| 4.2.2 – Estrutura Eletrônica..... | 81 |

| | |
|--|------------|
| 4.1.1.2 – Tipo de Semicondutor | 83 |
| 4.2.3 – Propriedades ópticas..... | 84 |
| 4.1.3.1 – Índice de Refração | 86 |
| 4.2.4 – Propriedades Ferroelétricas | 88 |
| 4.2.4.1 – Mapas de Densidade de Carga..... | 88 |
| 4.2.4.2 – Cargas de Mulliken..... | 91 |
| 4.2.4.3 – Constante dielétrica e Polarizabilidade..... | 92 |
| 4.2.5 – Estabilidade analisada em relação ao ΔG | 93 |
| 4.3 – HETEREJUNÇÃO ZnO/BaTiO ₃ | 95 |
| 4.3.1 – ZnO/BaTiO ₃ | 95 |
| 4.3.2 – Zn _{1-x} Ba _x O/BaTiO ₃ | 97 |
| 4.3.3 – ZnO/Ba _{1-x} Zn _x TiO ₃ | 99 |
| 4.3.4 – Zn _{1-x} Ba _x O/Ba _{1-x} Zn _x TiO ₃ | 101 |
| 4.3.5 – A estrutura eletrônica da interface de heterojunções do tipo p-n..... | 103 |
| 4.3.6 – Aplicação..... | 104 |
| 5 – CONCLUSÕES..... | 107 |
| 6 – PROPOSTAS FUTURAS | 112 |
| 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 113 |

1 – INTRODUÇÃO

1.1– MEMÓRIAS FLASH E NVMD

Os primeiros computadores surgiram no final do século XIX e, embora bastante rudimentares, eram capazes de realizar cálculos por meio de engrenagens ou outros sistemas de ativação. O exemplo mais conhecido dos primeiros computadores são as caixas registradoras, bastante populares até a década de 70, quando foram substituídas por calculadoras portáteis. Os computadores como conhecemos hoje, surgiram em 1940 e foram criados com o intuito de auxiliar o exército dos Estados Unidos na Segunda Guerra Mundial. O primeiro computador produzido então foi o ENIAC (*Electronic Numerical Integrator Analyzer and Computer*) que era construído utilizando-se 17.468 válvulas, além de 1.500 relês e um grande número de capacitores, resistores e outros componentes. Esse equipamento apresentava um consumo elevado de energia elétrica e ocupava um grande galpão. Curiosamente, o equipamento ficou pronto apenas três meses após o término da guerra (MORIMOTO, 2007).

A IBM, responsável pela criação dos computadores rudimentares do final do século XIX, também foi a primeira a lançar o primeiro computador pessoal (PC), em 1981. Esses computadores apresentavam estrutura bastante semelhante aos computadores desenvolvidos atualmente, porém, com capacidade de processamento e armazenamento milhares de vezes menor. O avanço tecnológico possibilitou então o desenvolvimento de computadores menores, com maior capacidade de processamento e baixo custo. Com a diminuição no tamanho dos componentes de um computador, surgiram os dispositivos eletrônicos portáteis como celulares, notebooks, palmtops, etc.

A solução para o problema de baixa capacidade de armazenamento dos Computadores Pessoais foi a utilização de fitas cassete, que se tornaram a forma mais utilizada para armazenamento de dados, visto que os disquetes apresentavam custo bastante elevado para aquisição. Atualmente, um computador utiliza dois tipos de memória diferentes, as memoriais principais e as memórias secundárias, também chamadas de dispositivos de armazenamento em massa. As memórias principais são aquelas que carregam informações necessárias para o funcionamento do computador, como por exemplo, a memória RAM (memória de acesso aleatório) e os discos rígidos (HD) do computador. Por sua vez, os dispositivos de armazenamento em massa são aqueles que não são estritamente necessárias

para o funcionamento de um computador, por exemplo, CDs, DVDs, Blue-Rays, disquetes e memórias NVMD (*non-volatile memory device*).

As memórias NVMD e Flash são fabricadas a partir de materiais depositados sobre um filme metálico (Si). O Silício é o material mais empregado nessas memórias devido ao baixo custo de produção sendo um importante constituinte das rochas encontradas na crosta terrestre (LEE, 2008) e apresenta um baixo custo de manutenção dos dispositivos baseados nesse material. Os dispositivos de memória podem ser classificados de acordo com a sua composição em MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) e IGFET (*Insulate-Gate Field Effect Transistor*) ou MISFET (*Metal Insulate Semiconductor Field Effect Transistor*). Dentre esses, as memórias do tipo MOSFET são as mais empregadas sendo construídas utilizando semicondutores sobre uma camada de Silício e podem ser baseadas em cristais ou nanocristais (NCM - *nanocrystal memory*). Uma vez que os materiais semicondutores apresentam as mesmas propriedades do bulk na nanoestrutura, um mesmo semicondutor pode ser aplicado em ambos os tipos de dispositivos (ORTON, 2009; LIOW *et al.*, 2011; BONAFOS *et al.*, 2012).

Em um dispositivo de memória volátil, os circuitos integrados posicionados sobre a camada de material semicondutor são responsáveis pela leitura da corrente elétrica e consequentemente, das informações armazenadas no dispositivo. No caso de uma memória não volátil, a camada de semicondutor armazena as cargas negativas, criando assim uma espécie de armadilha de elétron, permitindo que os dados sejam mantidos por um longo período de tempo, sem a necessidade de alimentação elétrica. As principais vantagens das memórias MOSFET são o baixo custo de produção e manutenção do dispositivo, tamanho reduzido com altas capacidades de armazenamento e velocidade elevada na gravação e leitura de informações. Devido a essas características, esse tipo de memória tornou-se a tecnologia dominante no desenvolvimento de pen-drives, cartões de memória, memória de celulares, palmtops, etc. (MORIMOTO, 2007).

O desenvolvimento de novos materiais para aplicação em memórias Flash e NVMD tem como objetivo o desenvolvimento de materiais semicondutores de *band gap* (E_g) relativamente baixo, baixo custo de produção e manutenção dos dispositivos, estrutura compatível com substratos de Si, alta capacidade de miniaturização e alto número de gravações de dados. O material semicondutor empregado atualmente no desenvolvimento de memórias MOSFET é o SiO_2 . O presente trabalho tem como objetivo o aprimoramento dos dispositivos de memória por meio da substituição do óxido de silício por uma heteroestrutura $\text{ZnO}/\text{BaTiO}_3$, uma vez que ambos os materiais apresentam as características necessárias para

produção de NVMD. As propriedades estruturais, ópticas, eletrônicas, ferroelétricas e vibracionais desse material foram investigadas por meio de métodos teórico-computacionais baseando-se na Teoria do Funcional de Densidade aliada ao funcional híbrido B3LYP.

1.2 – MÉTODOS TEÓRICO-COMPUTACIONAIS

Historicamente, o desenvolvimento de novos materiais mostrou-se uma tarefa extremamente difícil e que demandava muito tempo. Nesse âmbito, os métodos teórico-computacionais desempenhavam o papel tradicional de investigar apenas materiais existentes. Porém, o desenvolvimento de novos materiais é de extrema importância para o avanço tecnológico, uma vez que novos materiais são os responsáveis pelo aprimoramento das tecnologias disponíveis no mercado. Frente a tal necessidade, os métodos teórico-computacionais têm auxiliado químicos e físicos no desenvolvimento de materiais com maior velocidade. Isso porque, por meio da investigação teórica de um material é possível avaliar as características de um material e suas limitações para aplicação em um tempo muito menor (BURKE, 2012; HAUTIER *et al.*, 2012; ZHANG, I. Y. *et al.*, 2012).

Embora existam inúmeros métodos computacionais para avaliação das propriedades de um material, nos últimos trinta anos a Teoria do Funcional de Densidade (DFT – Density Functional Theory) transformou o mundo oferecendo a melhor relação entre precisão dos resultados e tempo de estudo. A Teoria do Funcional de Densidade foi desenvolvida por Kohn e Hohenberg em 1964 e posteriormente complementada por Kohn e Shan em 1965. A quantidade de trabalhos baseados nessa teoria mostra-se muito maior do que os trabalhos que utilizam métodos semi-empíricos (SE) ou Hartree-Fock (HF) e são empregados tanto na área de química inorgânica como na química orgânica (ATKINS *et al.*, 2009; BURKE, 2012; ZHANG, I. Y. *et al.*, 2012).

1.2.1 – Teoria do Funcional de Densidade

As propriedades de um material podem ser avaliadas utilizando diferentes abordagens de tal modo que as mais empregadas atualmente são a Dinâmica Molecular, os métodos *ab initio* e os métodos Semi-empíricos. Os cálculos baseados em Dinâmica avaliam as propriedades de um sistema por meio de massas-e-molas e sua resposta sobre a aplicação de um campo de força externo para representação dos átomos. Por sua vez, os métodos *ab*

initio e Semi-empírico utilizam aproximações diferentes para resolução da equação de Schrödinger e obtenção da função de onda (Ψ) do sistema. (LEWARS, 2011)

A Teoria do Funcional de Densidade não emprega a função de onda no estudo de um sistema, uma vez que assume a Energia Total de um sistema é um funcional único da densidade eletrônica. Tal teoria tem como base dois postulados básicos: (MORGON e CUSTODIO, 1995; LEWARS, 2011)

- i) O Funcional de Densidade (ρ) determina exatamente e completamente todas as propriedades de um sistema em seu estado fundamental e é dependente apenas da posição (x, y, z);

$$\rho_{(x,y,z)} = E_0 \quad (1)$$

- ii) Qualquer função tentativa para a densidade eletrônica terá energia maior ou igual à energia do estado fundamental para um sistema real

$$E_{(v)}[\rho_0] \geq E_{(0)}[\rho_0] \quad (2)$$

Contudo, não se conhece função analítica da Função densidade. Sendo assim, a densidade eletrônica é obtida por meio das equações de Hartree-Fock para determinação de ρ por meio de um método de Campo Auto Consistente (SCF – Self-Consistent Field). Sendo assim, o método HF muito se assemelha a DFT de modo que a diferença encontra-se no formalismo das equações. A principal vantagem da Teoria do Funcional de Densidade deve-se ao número de variáveis envolvidas na análise de um sistema. Enquanto os métodos HF e SE possuem variáveis na ordem de $4n$ (onde n é o número de elétrons) a DFT mostra-se dependente de apenas três variáveis (x, y, z). O número reduzido de variáveis é o responsável pela excelente relação entre precisão e custo computacional dos cálculos baseados nessa teoria (MORGON e CUSTODIO, 1995; LEWARS, 2011; BURKE, 2012; HAUTIER *et al.*, 2012).

Atualmente, os cálculos quânticos baseados na DFT aplicam o teorema desenvolvido por Kohn e Shan (KS) em 1965. As equações de KS descrevem a Teoria do Funcional de Densidade (Equação 3) e a representação usada por essa teoria para descrição dos orbitais moleculares (Equação 4). Nas equações abaixo, tem-se que: ∇^2 representa a energia cinética dos elétrons não interagentes; $u(r)$ representa o Potencial clássico de Coulomb para uma densidade de n elétrons; d representa o espaço do sistema e ϕ representa o orbital molecular. (JANESKO *et al.*, 2009)

$$E_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i \int d^3r \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) + \int d^3r \left[\frac{1}{2} u(r) + V_{ext}(r) \right] \rho(r) + E_{xc}[\rho] \quad (3)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = E_i^{KS}(r)\phi_i(r) \quad (4)$$

As equações de KS foram aplicadas a dois sistemas diferentes; o primeiro considerando os elétrons como interagentes entre si e o sistema assumindo que não ocorra interação entre os elétrons. Os resultados obtidos apresentaram uma diferença significativa de energia entre ambos os sistemas. A correção da representação da energia para equação foi realizada por meio da inserção do termo de troca e correlação (E_{XC}), que consiste na somatória dos desvios da energia cinética e potencial entre os sistemas interagentes e não interagentes. A diferença de energia entre ambos os sistemas refere-se à interação entre os elétrons de um sistema e representa 1 % da energia total de um sistema. Assim, com a inserção do termo de troca e correlação a Teoria do Funcional de Densidade descreve 100 % da energia total de um sistema. A forma como tal termo é descrito varia de acordo com o funcional escolhido e, por esse motivo, a escolha do funcional de troca-correlação é de extrema importância na realização de simulações computacionais.

1.2.1.1 – Funcionais de Troca-correlação

O termo de troca e correlação apresentado na Equação 3 pode ser descrito por diferentes aproximações. Tais descrições são chamadas de Funcionais de Troca-correlação. Ao longo dos anos, inúmeros funcionais têm sido desenvolvidos e aplicados no estudo de diferentes materiais. Os primeiros funcionais desenvolvidos são chamados de funcionais locais que são baseados no modelo de nuvem de elétrons para representação da densidade eletrônica de um sistema. Entre tais funcionais, destacam-se os funcionais LDA/LSDA e GGA. (MORGON e CUSTODIO, 1995; ZHANG et al., 2010; BURKE, 2012; HAUTIER et al., 2012; BECKE, 2014)

1.2.1.1.1 – LDA/LSDA

O Funcional LDA (*Local density approximation* – Aproximação de Densidade Local) é uma representação geral para representar o modelo de gás de elétrons e apresenta uma descrição simples da energia de troca-correlação com caráter local. Esse funcional apresenta resultados exatos para energia cinética do sistema e mostra-se mais eficiente quando aplicado a sistemas onde ρ varia lentamente, de modo que cada região da molécula assemelha-se a um gás uniforme de elétrons. Isso porque a LDA assume para avaliação de um sistema real de densidade eletrônica $E_{[\rho]}(r)$ um sistema de gás de elétrons homogêneo de

mesma densidade. Embora a representação seja válida, a densidade ρ torna-se independente da posição já que os elétrons são distribuídos uniformemente na molécula. Sendo assim, a aplicação desse funcional a sistemas reais (que não atendem as características de um gás de elétrons) não é precisa, uma vez que superestima em 100 % a energia de correlação. Por esse motivo, posteriormente foram desenvolvidas aproximações com o intuito de corrigir tais falhas, chamadas de correções não-locais (MORGON e CUSTODIO, 1995; LEWARS, 2011).

A aproximação LDA e LSDA (Local Spin Density Approximation – Aproximação de Densidade de Spin Local) são ambas classificadas como funcionais locais e muito se assemelham. A diferença entre elas está no fato da LSDA descrever a densidade eletrônica da mesma maneira, porém, inserindo os spins dos elétrons na determinação das propriedades do sistema.

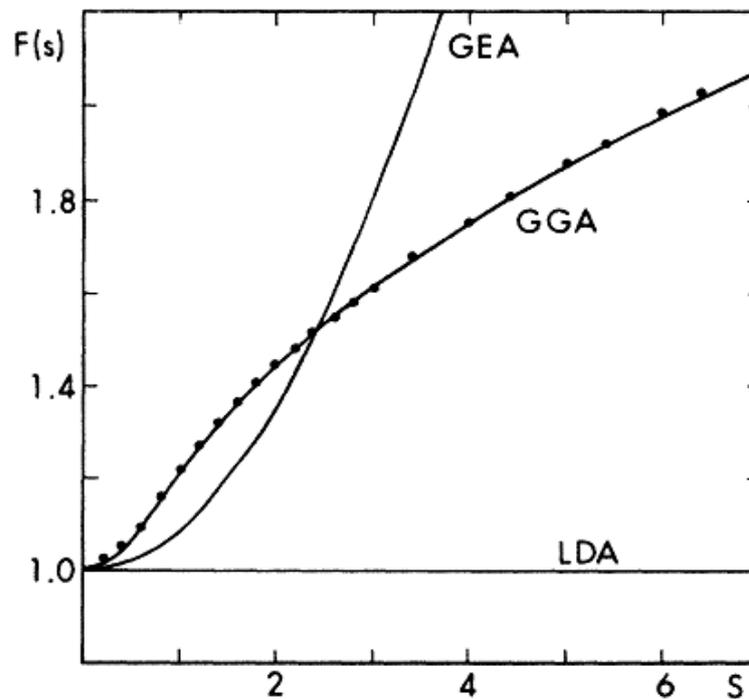
1.2.1.1.2 – GGA

As aproximações não locais para a descrição do termo de troca-correlação foram desenvolvidas para corrigir as falhas da LDA quando aplicada a sistemas reais. Esse tipo de aproximações baseia-se em um gradiente de carga e são comumente chamadas de Funcionais de Gradiente Corrigido. Entre tais aproximações destaca-se a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient approximation*). Essa aproximação utiliza não só a densidade eletrônica, mas o seu gradiente, sendo este a primeira derivada de ρ em função de sua posição. Esse funcional obtém E_{XC} por meio da soma de Energia de Troca (E_X) e Energia de Correlação (E_C), ambos os valores negativos. Esse tipo de funcional mostrou-se muito mais efetivo quando aplicado junto a funcionais de Correlação, como o Funcional de Becke (LEWARS, 2011) Os resultados tornam-se ainda melhores quando a GGA é usada empregando funcionais para descrição da Energia de correlação e para Energia de Troca. No caso dos funcionais para descrição de Energia de troca, destacam-se os funcionais de LYP e P86. Em sua maioria, os cálculos baseados na DFT utilizam funcionais híbridos que aplicam a GGA para descrição do E_{XC} .

Os funcionais GGA utilizam a densidade eletrônica e seu gradiente para descrição do termo E_{XC} e apresentam resultados melhores quando comparados aos funcionais locais, que utilizam apenas ρ . A Meta-Aproximação de Gradiente Generalizado (MGGA – *Meta-Generalized Gradient approximation*) emprega a densidade eletrônica junto a sua segunda derivada em relação à posição, que por sua vez representa o laplaciano de ρ ($\nabla^2\rho$). (LEWARS, 2011)

Comparada aos funcionais locais LDA e LSDA, a GGA apresenta um desvio de apenas 1 % para o termo de troca-correlação de um sistema. Isso porque a distribuição da densidade eletrônica é tratada de maneira real e não aproximada por meio de um gás de elétron. A Figura 1 apresenta a relação entre distância (s) e variação da Energia de Troca-Correlação (na Figura 1 definido como F) de acordo com os funcionais GGA, LDA e GEA (*Gradient Expansion Approximation* - Aproximação do Gradiente de Expansão). Conforme observado, os valores da energia de troca-correlação variam de acordo com a posição, afirmando a não localidade da densidade eletrônica e a maior eficiência da GGA para terminação da E_{XC} . (GUNNARSSON e JONES, 1985; PERDEW e YUE, 1986; MORGON e CUSTODIO, 1995)

Figura 1 - Variação da Energia entre Troca-correlação e Distância de acordo com GGA, GEA e LDA.



FONTE: (PERDEW e YUE, 1986).

1.2.1.2 – Conexões adiabáticas e Funcionais híbridos

O termo de troca e correlação de um sistema é obtido através da somatória dos desvios da energia cinética e potencial entre os sistemas KS não interagentes ($\lambda = 0$) e o sistema real ou interagente ($\lambda = 1$). A conexão entre tais sistemas é chamada de conexões adiabáticas e são expressas por uma expressão matemática simples (Equação 5) onde $U_{XC,\lambda}$ é a energia potencial de troca-correlação em um acoplamento intermediário entre os dois

sistemas. Contudo, a representação exata para o termo $E_{XC,\lambda}$ não é conhecida. (BECKE, 1993; ZHANG *et al.*, 2010; ZHANG, I. Y. *et al.*, 2012)

$$E_{XC}[\rho] = \int_0^1 U_{XC,\lambda}[\rho] d\lambda \quad (5)$$

De acordo com Becke (1993) o problema da DFT para descrição do termo de troca-correlação seja pela LDA ou LSDA encontra-se na descrição do sistema não interagente. Isso porque para tais sistemas o termo E_{XC} apresenta apenas o valor da energia de troca do sistema, de modo que a energia de correlação não seja considerada na obtenção de ρ para o sistema. Da mesma forma, o uso da DFT corrigida por gradientes também apresentava a tendência de superestimar as energias de ligação ou interação dos elétrons. Para tanto, Becke formulou a Equação 6 assumindo um modelo linear para desenvolvimento de um funcional. O funcional de Becke recebeu o nome de funcional meio a meio e deu origem aos funcionais híbridos. A nomenclatura deve-se ao fato de que tais funcionais utilizam parâmetros do método Hartree-Fock para determinação da energia de troca-correlação. Assumindo que $E_{XC,\lambda=0} = E_X^{exata}$ e aproximando $U_{XC,\lambda=0} \approx U_{XC,\lambda=0}^{LDA}$ a Equação 6 pode ser simplificada (Equação 7), uma vez que $a = E_X^{exata}$ e $b = E_X^{LDA} - E_X^{exata}$. (BECKE, 1988; BECKE, 1993; ZHANG *et al.*, 2010; BECKE, 2014).

$$U_{XC,\lambda} = a + b\lambda \quad (6)$$

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2}(E_X^{exata} + E_X^{LDA}) + \frac{1}{2}E_c^{LDA} \quad (7)$$

O funcional meio-a-meio foi o primeiro funcional híbrido proposto e construído a partir de uma descrição linear da densidade eletrônica. Entretanto, esse funcional apresentava inúmeras limitações na determinação da E_{XC} de um sistema. Em 1993, Becke propôs um novo funcional, o B3PW91. Conforme observado na Equação 8, tal funcional utiliza três parâmetros empíricos (a, b e c) para adequar os resultados teóricos aos resultados experimentais junto ao gradiente de correção de Becke aliado ao gradiente de correção PW91, proposto por Perdew e Wang. Comparado ao funcional meio-a-meio, o B3PW91 mostra-se muito mais eficiente que o primeiro funcional híbrido devido à descrição mais precisa de energia de troca-correlação, mas principalmente ao uso dos parâmetros empíricos para correção de E_{XC} . Os parâmetros, para o B3PW91 são: $a = 0,20$, $b = 0,72$ e $c = 0,81$ (BECKE, 2014).

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_{XC}^{LDA} + a(E_X^{exata} - E_X^{LDA}) + b\Delta E_X^{Becke} + c\Delta E_c^{PW91} \quad (8)$$

Em 1994, Frisch e coautores adaptaram o funcional B3PW91 usando as correções de LYP (Lee-Yang-Parr) para DFT ao invés do PW91. Esse funcional recebeu o nome de

B3LYP. Os parâmetros empíricos usados por esse funcional são os mesmos que os empregados no B3PW91. A Equação 9 apresenta a equação, segundo o B3LYP, que descreve o termo de troca-correlação. A correção proposta por LYP apresenta problemas na descrição do termo local da correlação sendo necessária a utilização da energia de SVWN (Slater *exchange plus* Vosko, Wilk, Nusair – Aditivo de Troca Slater, Vosko, Wilk, Nussair) que é uma correção não-local da E_{XC} . Outra diferença entre o B3LYP e o B3PW91 consiste na utilização de constantes termoquímicas c_1 , c_2 e c_3 para parametrização de resultados. Nos últimos anos, esse funcional ganhou notoriedade sendo um dos mais empregados para a realização de cálculos baseados na DFT devido à facilidade de aplicação e pelos excelentes resultados obtidos. Outro fato que possibilitou a ampla utilização desse funcional é sua versatilidade, sendo utilizado para estudos de semicondutores, proteínas, compostos orgânicos em geral, química interestelar, etc. (STEPHENS *et al.*, 1994; JANESKO *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2009; KULLGREN *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2010; LEWARS, 2011; BURKE, 2012; ZHANG, I. Y. *et al.*, 2012; BECKE, 2014)

$$E_{XC}^{B3LYP}[\rho] = E_{XC}^{SVWN} + c_1(E_X^{exata} - E_X^S) + c_2\Delta E_X^{Becke} + c_3\Delta E_C^{LYP} \quad (9)$$

Contudo, apesar de sua alta versatilidade o B3LYP apresenta algumas limitações conhecidas, dentre as quais se destacam: (JANESKO *et al.*, 2009; BURKE, 2012)

- 1) Acúmulo de erros na determinação do calor de formação quando o tamanho do sistema aumenta;
- 2) Erro maior na determinação da energia de ligação C-X com alquilação elevada;
- 3) Falha na determinação da energia de isômeros;
- 4) Minimização da altura da barreira de reação de compostos orgânicos;
- 5) Falha na descrição de interações de Van der Waals;
- 6) Falha na determinação da estrutura eletrônica de materiais com *band gap* muito próximo à zero.

Os funcionais híbridos são diferenciados de acordo com a porcentagem de parâmetros do método Hartree-Fock é empregado na determinação de E_{XC} . O funcional B3LYP, por exemplo, utiliza 20 % de HF em sua formulação. Em 1996, Perdew e colaboradores aumentaram a porcentagem de HF em seu funcional PBE para 25 %, desenvolvendo o funcional chamado de PBE0. O aumento de HF tem como objetivo minimizar a superestimação de fatores decorrentes da interação entre os elétrons. Tal funcional emprega a GGA para avaliação da energia de troca-correlação e não apresenta parâmetros ajustáveis em sua formulação. Os parâmetros empíricos são definidos como $a = 0,25$, $b = 0,75$ e $c = 1$. A equação 10 descreve o formalismo empregado pelo PBE0 para

determinação da E_{XC} de um sistema, enquanto que a Equação 11 demonstra a aplicação dos parâmetros empíricos para obtenção da E_X de acordo com o funcional de PBE. Como pode ser observado, esse funcional tem uma formulação menos sofisticada do que o B3LYP. (PERDEW *et al.*, 1996; ADAMO e BARONE, 1999; BECKE, 2014)

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad (10)$$

$$E_X^{PBE} = \frac{bx^2}{1 + ax^2} \quad (11)$$

O funcional PBE0 apresenta grande eficiência na determinação das propriedades dos materiais. Contudo, observa-se que esse funcional não apresenta regularidade, dificultando sua utilização em estudos envolvendo um grande número de materiais. Isso porque apresenta precisão elevada na determinação das propriedades de um determinado material, mas falha na análise de outro material que seja semelhante e/ou apresente as mesmas propriedades. No presente trabalho, o funcional empregado para a realização das simulações computacionais foi o B3LYP, uma vez que tal funcional apresenta bons resultados para determinação das propriedades de materiais semicondutores aliado ao custo computacional relativamente baixo.

1.2.2 – Conjuntos de base

Para realização dos cálculos *ab initio* e baseados na Teoria do Funcional de Densidade é necessário que a distribuição dos elétrons nos átomos de um sistema seja descrita. Tal descrição é feita por meio dos chamados conjuntos de base. Um conjunto de base consiste em um conjunto de funções matemáticas ou funções de base que quando linearmente combinados geram os orbitais moleculares. Tais orbitais moleculares são formados através da combinação linear de orbitais atômicos (CLOA). Entretanto, as funções de base não são necessariamente representações de um orbital atômico, podendo ser apenas um conjunto de funções matemáticas que combinados fornecem representações satisfatórias de um orbital molecular. (LEWARS, 2011)

De modo geral, os conjuntos de base descrevem o modo como os elétrons estão ao redor de um átomo. A vantagem da utilização desse tipo de funções base é o fato de descreverem a distribuição dos elétrons na molécula como um todo. Quando a função de base não está centrada no núcleo atômico podem ocorrer erros na superposição de orbitais. Por esse motivo, a grande maioria dos conjuntos de bases existentes considera o núcleo como ponto central para descrição dos elétrons e são chamados de Funções de Base Gaussianas Contraídas (CGFS – *Contracted Gaussian Function*). Outro tipo bastante comum de conjunto de base são

os Conjuntos de Ondas Planas (COP), uma vez que não apresentam a descrição da distribuição dos elétrons em três dimensões. (PEINTINGER *et al.*, 2013)

A eficiência dos resultados obtidos por um cálculo computacional está fortemente ligada à qualidade do conjunto de base utilizado para expansão dos orbitais moleculares ou orbitais cristalinos. Os conjuntos de base que apresentam os melhores resultados são os CGF que podem ser de dois tipos diferentes. O primeiro deles descreve todos os elétrons e recebe o nome de *all electron*. O outro tipo de conjunto de base centrada utiliza um potencial para descrição dos elétrons mais internos (*core*) e descreve por meio de funções gaussianas apenas os elétrons mais externos e por isso recebem o nome de pseudo potencial. O segundo tipo mostra-se ligeiramente menos preciso que os conjuntos *all electron*, todavia, oferecem uma redução significativa no custo computacional de sistemas com átomos de número atômico elevado. (LEWARS, 2011; PEINTINGER *et al.*, 2013)

No presente trabalho são empregados os conjuntos de base *all electron Triple-Zeta Valence Polarization* (TZVP) (PEINTINGER *et al.*, 2013) para descrição dos átomos de Zinco, Titânio e Oxigênio. Por sua vez, os átomos de Bário foram descritos pelo conjunto de base Zagorac (ZAGORAC *et al.*, 2012) que emprega o pseudo potencial de HAYWSC (HAY e WADT, 1985) para descrição dos elétrons do *core*.

1.3 – MATERIAIS SEMICONDUTORES

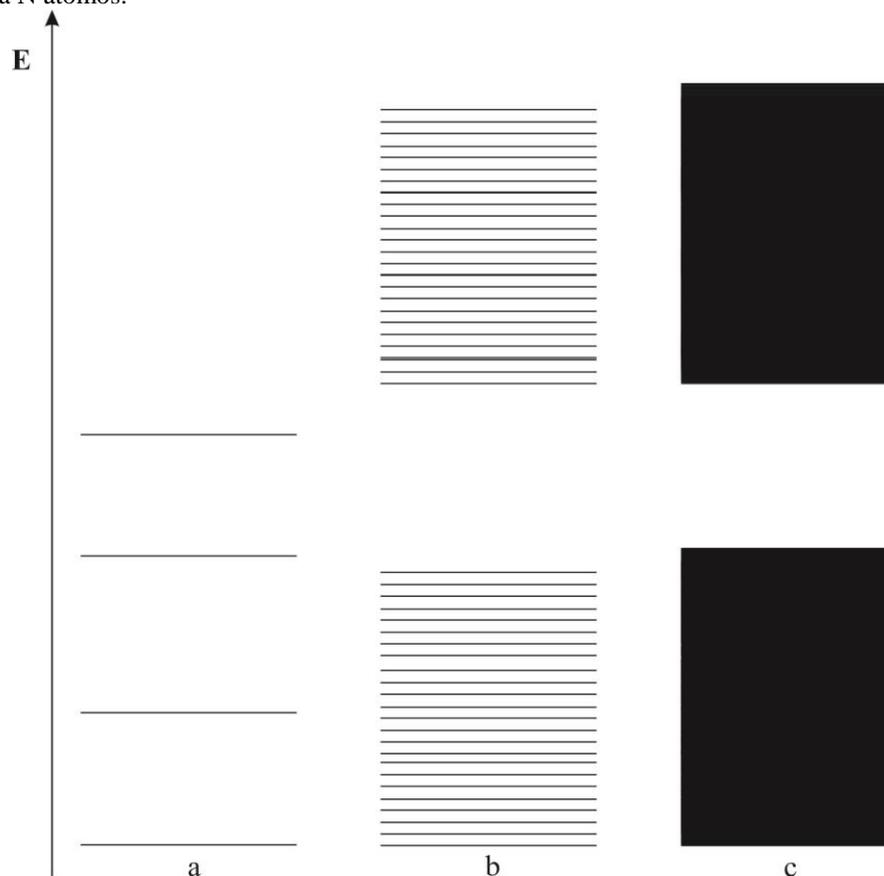
A Teoria do Funcional de Densidade aliada ao funcional híbrido B3LYP foi empregada para o estudo de materiais semicondutores. Os materiais semicondutores são materiais que apresentam um grau de condução intermediário entre os materiais condutores e os materiais isolantes. Atualmente, esse tipo de material é o responsável pelo avanço tecnológico acelerado, uma vez que um mesmo semicondutor pode ser aplicado em diversos dispositivos eletrônicos. Outras características que possibilitam sua grande aplicação no mercado tecnológico é o baixo custo para obtenção de matéria prima e produção. (ORTON, 2009)

1.3.1 – Estrutura eletrônica

A principal diferença entre os condutores, semicondutores e isolantes encontra-se em sua estrutura eletrônica ou estrutura de bandas. Em um átomo, os níveis de energia existentes são quantizados e discretos, correspondendo aos orbitais atômicos. Em um composto sólido, a

formação dos níveis eletrônicos é muito mais complexa do que nos átomos. Isso porque os elétrons sofrem interação com os átomos vizinhos. Os níveis eletrônicos de um átomo isolado (Figura 2a) são diferentes daqueles observados para um grupo pequeno de átomos próximos (Figura 2b). Isso porque os níveis eletrônicos de cada átomo sofrem leves perturbações pela presença do átomo vizinho. Quando aproximamos um grande número de átomos, vê-se a formação de um grande número de estados eletrônicos muito próximos entre si, formando uma banda de energia quase contínua (Figura 2c). Segundo a Teoria de Bandas dos Sólidos, a sobreposição de um grande número de orbitais atômicos da camada de valência tem como consequência a formação de orbitais moleculares com um espaçamento de energia muito pequeno, formando então uma faixa contínua que abrange várias faixas de energia. Uma banda de energia é um contínuo de estados eletrônicos estreitamente espaçados. (KWOK, 1997; SMART, 2005; WEST, 2006).

Figura 2 - Formação de bandas em um material sólido. a) átomo isolado. b) grupo pequeno de átomos. c) bandas de energia para N átomos.



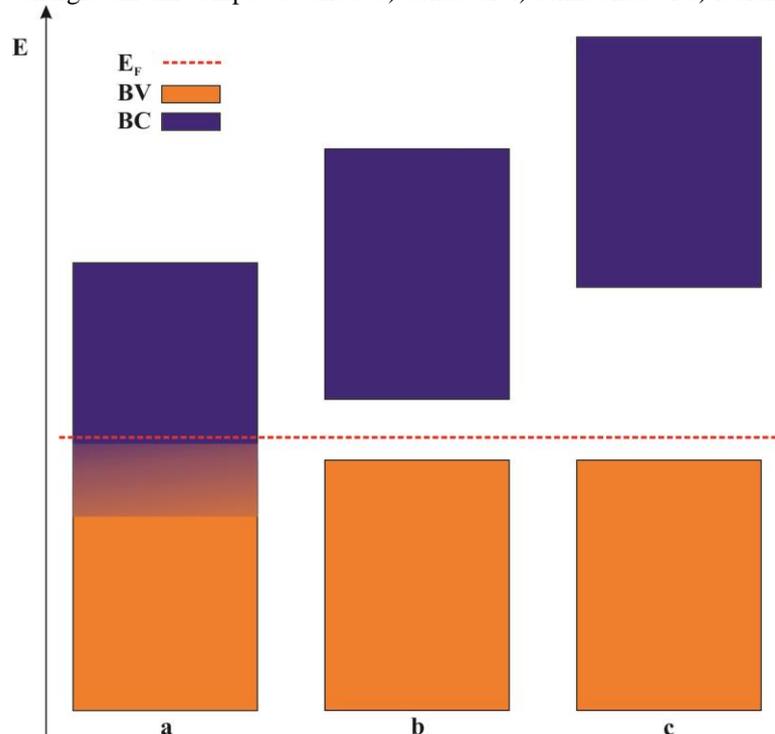
Adaptado de: KWOK, 1997.

Cada banda de energia é ocupada por dois elétrons, α e β , que apresentam spins diferentes, obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. Em um sólido no estado fundamental, os elétrons são encontrados nos estados de menor energia, havendo várias bandas preenchidas, sendo que a última banda necessariamente encontra-se parcialmente ou

totalmente preenchida. As bandas preenchidas com elétron recebem o nome de Bandas de Valência (BV). As bandas seguintes não possuem elétrons e são chamadas de bandas de Condução (BC). A região que separa as bandas de energia não possui estados eletrônicos e pode variar de acordo com a temperatura do material. Tal região recebe o nome de *band gap* e influi diretamente nas propriedades de condução de um sólido (SUTTON, 1996).

De acordo com a sua estrutura de bandas, um material pode ser classificado como condutor, semicondutor ou isolante. O fator principal para diferenciação entre os três tipos de condução eletrônica consiste na avaliação da dimensão do *band gap*. Os materiais condutores (Figura 3a) apresentam grande capacidade para conduzir corrente. Isso porque as bandas de condução e valência em um material condutor estão sobrepostas, de modo que os elétrons não precisam receber energia para movimentar-se através delas. Portanto, a corrente elétrica que passa pelo material apresenta um nível de perda extremamente pequeno. Por sua vez, os materiais isolantes são aqueles que apresentam um valor elevado de E_g , necessitando de uma quantidade extremamente elevada de energia para que um elétron da BV seja excitado para a BC. Já os materiais semicondutores apresentam condutividade elétrica, mas muito reduzida quando comparada aos condutores. A redução na condutividade deve-se à separação entre as bandas de valência e condução no material. Contudo, os semicondutores apresentam um *band gap* relativamente baixo. (KWOK, 1997; REZENDE, 2004)

Figura 3 - Bandas de energia em um composto sólido. a) condutor b) semicondutor c) isolante.

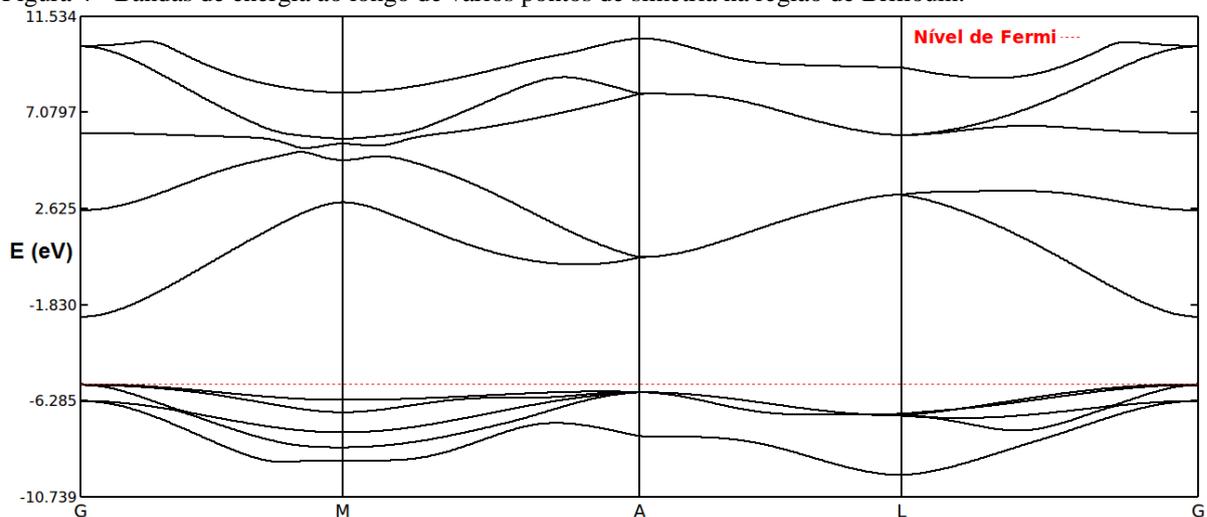


Adaptado de: (KWOK, 1997; REZENDE, 2004).

Em um material semiconductor, um elétron pode ser excitado devido à exposição a um campo elétrico externo ou por excitação óptica. Quando um elétron (e^-) de um semiconductor é excitado para a banda de condução ocorre a formação de um buraco (h^+) que se comporta como um portador de carga positiva na BV. Esse processo é o responsável pela condutividade elétrica de um material.

A maneira como a excitação eletrônica ocorre em um material semiconductor é dependente de sua estrutura eletrônica e dos pontos de simetria da célula cristalina na zona de Brillouin (Figura 4). Tais pontos de simetria variam de acordo com o grupo espacial da estrutura cristalina do material e são nomeados de acordo com as suas coordenadas no espaço, conforme redes cristalinas de Bravais. A excitação eletrônica direta é aquela observada em um mesmo ponto de simetria e necessita apenas de uma quantidade de energia igual ou superior ao *band gap*. O outro tipo de excitação eletrônica recebe o nome de excitação indireta, uma vez que ocorre entre dois pontos de simetria diferentes. Nesse caso, o processo de formação de um par elétron-buraco que necessita de uma quantidade maior de energia além de envolver o acoplamento de fônons e fótons. (KWOK, 1997)

Figura 4 - Bandas de energia ao longo de vários pontos de simetria na região de Brillouin.



Fonte: O AUTOR.

Outro fator de grande influência na condutividade de um material é a temperatura, podendo diminuir ou ampliar a capacidade de condução deste. Essa influência pode ser explicada pelo deslocamento do nível de Fermi, que determina o nível de energia acima do qual não existem estados eletrônicos ocupados. Tal influência da temperatura é vista apenas nos materiais condutores e semicondutores, uma vez que nos materiais isolantes a variação de temperatura não é suficiente para possibilitar a excitação de um elétron. (WEST, 2006)

1.3.1.1 – Densidade dos Estados (DOS)

O mapa de densidade dos estados (Density of States - DOS) é usado para quantificar o nível de empacotamento dos estados de energia em um sistema quântico, fornecendo o número de estados de energia disponíveis para um elétron. Quanto maior a quantidade de estados de energia disponíveis em um material, maior o DOS observado. A densidade de estados observada para um sistema com apenas um átomo é diferente da densidade observada para um sistema com um número maior de átomos; isso porque a presença de átomos próximos modifica os níveis eletrônicos de um átomo. Da mesma forma, não se espera que dois átomos de um mesmo elemento localizados em posições não equivalentes em um bulk apresentem o mesmo DOS (SUTTON, 1996; KWOK, 1997; REZENDE, 2004; SMART, 2005).

Os resultados obtidos para a densidade dos estados mudam de acordo com as bandas de energia estudadas, observando-se sempre uma região sem estados disponíveis, correspondendo ao *band gap*. A partir do DOS é possível observar quais elementos compõem os níveis energéticos pertencentes às bandas de valência e condução, bem como observar quais orbitais atômicos desses elementos participam da formação da BV e BC. Por meio da análise do DOS através da 1/3 de Simpson (KUNO, 2011) fornece também o número de estados disponíveis nas bandas de valência e condução, tornando possível caracterizar o tipo de semicondutor observado no material. Isso porque tais estados correspondem ao número de elétrons e buracos, respectivamente.

1.3.1.2 – Mapa de Densidade de Carga

O mapa de Densidade eletrônica de um material possibilita observar o caráter da ligação química existente entre os átomos de um sistema. A determinação de tal caráter é realizada através da análise das isolinhas. Uma isolinha é um conjunto de pontos de mesmo valor em um domínio de dados, que mostra a densidade eletrônica ao redor dos átomos. Quando uma isolinha mostra-se contornando dois átomos diferentes, demonstra qualitativamente um caráter covalente da ligação. Da mesma forma, quando as isolinhas se concentram apenas sobre um núcleo atômico, tem-se um caráter predominantemente iônico da ligação. Para análise desses mapas de densidade de carga é importante avaliar também a densidade de carga representada em termos de cores no plano. A densidade eletrônica é

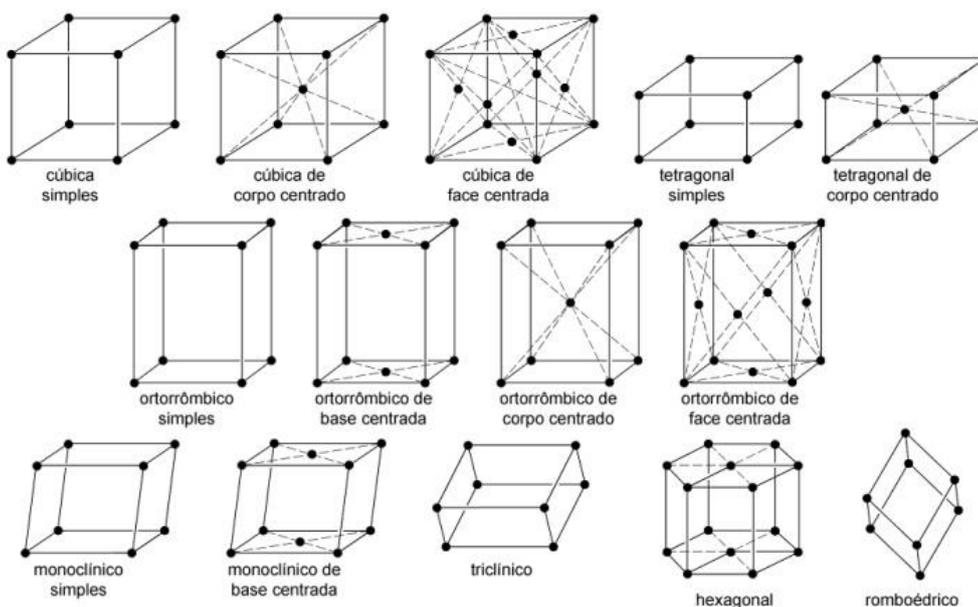
localizada sobre os átomos indica o caráter iônico da ligação enquanto que, quando a densidade é observada no eixo internuclear, têm-se uma ligação covalente(WEST, 2006).

1.3.3 – Estrutura cristalina

Os semicondutores são materiais sólidos de estrutura cristalina, apresentando um elevado grau de simetria dos átomos constituintes. Tal estrutura cristalina é obtida por meio do movimento de translação de um ponto na rede. Isso porque a translação preenche os espaços vazios no cristal, resultando na repetição da célula unitária e comprovando sua estrutura simétrica. A estrutura de um sólido é definida pela translação a partir de um vetor da rede. Matematicamente, esse método resulta em grupo de translação de um dado ponto na rede. (RÖSSLER, 2009)

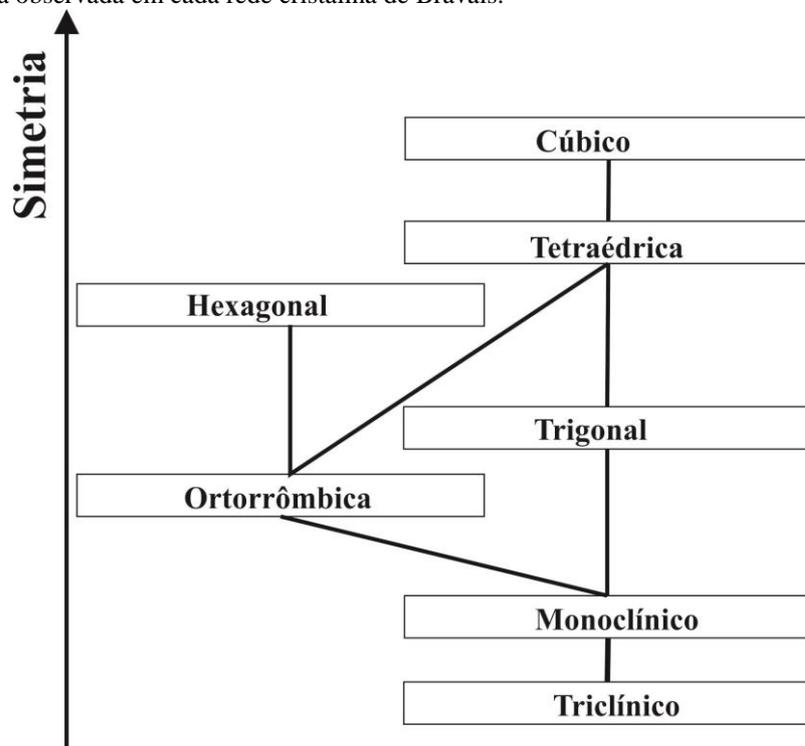
A estrutura cristalina dos sólidos apresenta um grau de simetria elevada, de tal modo que se observa a repetição de uma unidade mínima de repetição que expressa a totalidade da estrutura cristalina. Essas unidades mínimas recebem o nome de células unitárias e são empilhadas tridimensionalmente de maneira simétrica, por esse motivo o número de estruturas cristalinas encontrado é limitado. As células cristalinas apresentam quatorze estruturas possíveis, chamadas de Redes de Bravais, que podem ser visualizadas na Figura 5. A diferença entre os tipos de células unitárias consiste nos parâmetros de rede a , b e c e pelos ângulos α , β e γ . Os parâmetros de rede definem o tamanho da célula unitária no respectivo eixo dimensional. (KWOK, 1997; ROPP, 2003; SMART, 2005; WEST, 2006)

Figura 5 - Redes Cristalinas de Bravais



Embora todos os sólidos cristalinos apresentem simetria em sua estrutura, o grau de simetria encontrado em cada célula de Bravais é diferente. Isso porque a simetria varia de acordo com o grupo espacial (arranjo dos átomos), dos parâmetros de rede e dos ângulos entre estes. Conforme observado na Figura 6, a estrutura cristalina cúbica apresenta o maior grau de simetria entre as redes cristalinas de Bravais. Em um material semiconductor, o grau de simetria tem grande influência sobre quais propriedades o material pode apresentar. Isso porque algumas propriedades, tais como piezoeletricidade e ferroeletricidade, são observadas apenas em semicondutores que possuem centros assimétricos na célula unitária. (ROPP, 2003)

Figura 6 - Simetria observada em cada rede cristalina de Bravais.



Adaptado de: ROPP, 2003.

1.3.3 – Propriedades dos materiais semicondutores

As propriedades de um semiconductor dependem de seus átomos constituintes, do tipo de ligações químicas entre eles e da estrutura cristalina do material. Dentre as propriedades principais apresentadas pelos semicondutores, destacam-se a ferroeletricidade, a capacidade do armazenamento de carga e as propriedades ópticas. Por meio da avaliação de tais propriedades de um material, é possível avaliar em quais aplicações tecnológicas o mesmo pode ser empregado.

1.3.3.1 – Ferroeletricidade

A ferroeletricidade foi descoberta pelo físico Joseph Valasek no ano de 1921, enquanto estudava o tartarato tetra hidratado de sódio e potássio (Sal de Rochelle). A ferroeletricidade é observada em alguns cristais que apresentam dois centros de carga opostas em suas estruturas, chamados de dipolos e separados por uma distância pequena. Quando um campo elétrico é aplicado ao material, os dipolos são direcionados na direção do campo elétrico. Esse efeito recebe o nome de polarização. Um cristal ferroelétrico apresenta polarização espontânea de sua estrutura na ausência de campo elétrico sob certa faixa de temperatura e a possibilidade de reverter a direção dos dipolos aplicando-se corrente elétrica. (SMART, 2005; CALLISTER JR, 2006; WEST, 2006)

A temperatura apresenta grande influência sobre a propriedade ferroelétrica de um material já que pode provocar a transição de fase da estrutura cristalina, afetando também a distribuição de carga ao longo do material. A polarização espontânea é observada apenas dentro de uma faixa de temperatura chamada de temperatura de Curie (T_C) que determina a temperatura que um material tem sua propriedade ferroelétrica destruída. Quando um material deixa de apresentar características ferroelétricas, o mesmo assume uma fase não polarizada, chamada de fase paraelétrica (CALLISTER, 2006).

As propriedades ferroelétricas de um semicondutor podem ser avaliadas por meio da análise da polarizabilidade do material (ϵ), constante dielétrica (α) e pelo caráter da ligação entre os átomos constituintes. Quanto maior o caráter iônico de ligação, maior espera-se que seja a ferroeletricidade do material. A polarizabilidade de um material determina o quanto este é polarizável e é avaliada de acordo com a direção. Por sua vez, a constante dielétrica mede a resposta de um material ao campo elétrico externo e também se mostra dependente da direção. Sendo assim, um semicondutor com boas propriedades ferroelétricas deve apresentar valores elevados para polarizabilidade e constante dielétrica em uma mesma direção, de tal modo que a ferroeletricidade seja orientada no material. Entre os inúmeros materiais com excelentes propriedades ferroelétricas existentes, destacam-se as perovskitas como Titanato de Bário ($BaTiO_3$) e o Titanato Zirconato de Chumbo ($PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$). (SMART, 2005; WEST, 2006)

1.3.3.2 – Propriedades ópticas

As propriedades ópticas de um composto sólido determinam o modo como este interage com a radiação eletromagnética. No caso de um semicondutor, o material interage apenas com uma radiação de energia igual ou superior ao *band gap*. A análise das propriedades ópticas de um material é feita através da análise de sua estrutura de bandas. O comprimento de onda característico para um material é definido pelo valor do seu *band gap*. Por sua vez, a energia da radiação eletromagnética é definida pela Equação 11. A absorção de energia da radiação eletromagnética de valor correspondente ao E_g excita um elétron da BV para BC, iniciando o processo de condução eletrônica no material. (KWOK, 1997)

$$E = h \cdot \nu \quad (11)$$

Os materiais semicondutores são empregados no desenvolvimento de células solares e em processos fotocatalíticos. Isso porque para tais aplicações, é necessário que o material interaja com radiações de comprimento de onda característico da região do visível do espectro eletromagnético, uma vez que a maior parte da radiação solar apresenta tal comprimento de onda.

1.3.4 – Estruturas investigadas

O presente trabalho tem como objetivo a investigação teórica de dois materiais semicondutores para formação de uma heterojunção para aplicação tecnológica. Tais materiais são o Óxido de Zinco (ZnO) e o Titanato de Bário (BaTiO₃). Embora não sejam materiais descobertos recentemente, as propriedades de ambos os materiais fazem com que eles sejam amplamente empregados no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.

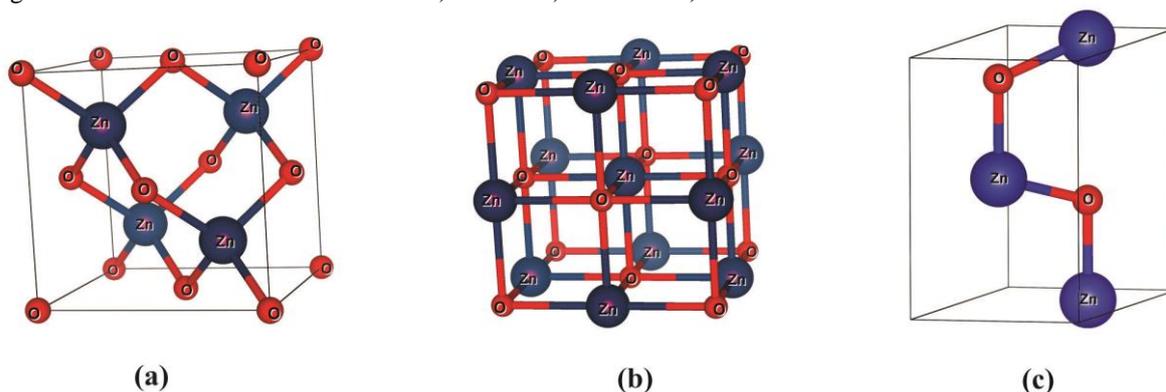
1.3.4.1 – Óxido de Zinco

Os estudos envolvendo o óxido de zinco se estenderam durante grande parte do século XX, havendo registros de estudos da sua caracterização desde o ano de 1935. Ao longo do século, uma grande quantidade de estudos foram direcionados às propriedades e processos ópticos do ZnO, índice de refração, seus parâmetros de rede e estrutura cristalina. Contudo, nos últimos anos esse material tem recebido grande interesse por parte dos pesquisadores. O “ressurgimento” no interesse pelo óxido de Zinco deve-se às suas propriedades ópticas, eletrônicas, mecânicas, estruturais e vibracionais que possibilitam o seu emprego numa gama variada de dispositivos eletrônicos. Outra característica importante desse material é o baixo

custo econômico para produção, devido a uma técnica bastante simples empregada na obtenção desse material. Por esse motivo, o óxido de zinco mostra-se como uma alternativa em potencial para diminuir o custo da produção de dispositivos eletrônicos. Sendo assim, tal material mostra-se como uma alternativa viável para uma gama de aplicações (ÖZGÜR *et al.*, 2005; OZGUR *et al.*, 2010)

O ZnO é um composto sólido, de grande abundância no planeta, sendo o primeiro produto da reação de Zn metálico com Oxigênio, motivo pelo qual apresenta um baixo custo econômico (LEE, 2008). Esse semiconductor pode ser encontrado em três estruturas cristalinas diferentes, chamadas de blenda (Figura 7a), *rock-salt* (Figura 7b) e wurtzita (Figura 7c). A estrutura blenda é formada por um átomo de Zinco e um átomo de Oxigênio arranjados num grupo espacial F_43m (216) em uma célula unitária cúbica de face centrada. Essa estrutura apresenta um caráter iônico baixo, sendo considerada majoritariamente covalente. O ZnO nessa fase cristalina pode ser obtido apenas por meio do crescimento epitaxial sob um substrato cúbico e, mesmo com a ausência de centros assimétricos, é possível observar o efeito piezoelétrico quando esta se encontra sob ação de um campo elétrico e, na ausência deste, na direção 001 com constante piezoelétrica bastante reduzida. Por sua vez, a estrutura *rock-salt* é obtida quando a estrutura blenda encontra-se a temperaturas e pressões extremamente elevadas e apresenta um aumento na simetria. (ASHRAFI e JAGADISH, 2007; KLINGSHIRN, 2007).

Figura 7 - Estruturas cristalinas do ZnO. a) blenda. b) *rock-salt*. c) wurtzita.



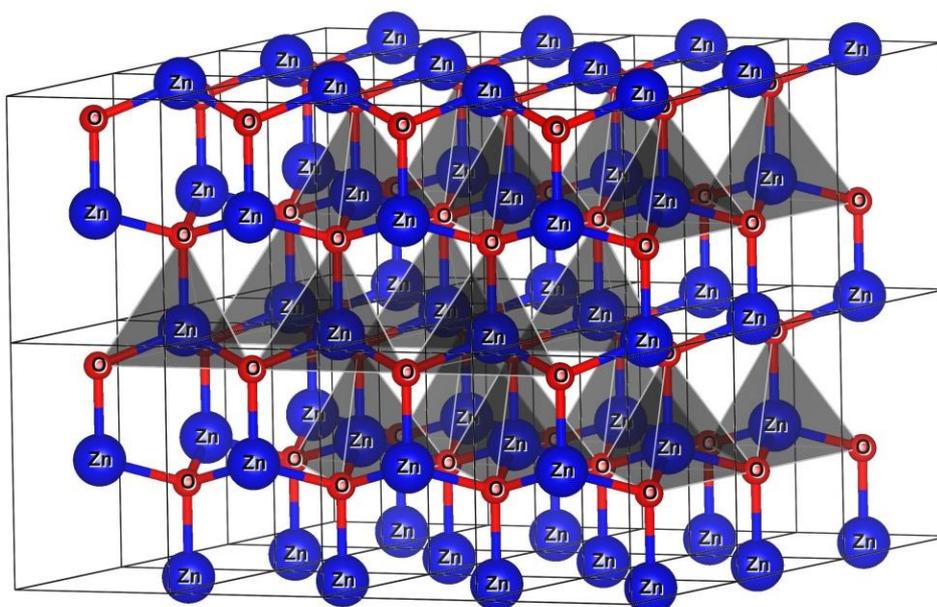
Fonte: O AUTOR

No presente trabalho a estrutura do ZnO investigada foi a estrutura cristalina wurtzita. Essa estrutura é composta por dois átomos de Zinco e dois átomos de Oxigênio num grupo espacial P_63mc (186). Os átomos de zinco encontram-se num sítio tetraédrico, formado por quatro oxigênios ao redor. No caso do oxigênio, este é rodeado por quatro átomos de zinco. Em condições ambientes, o ZnO é encontrado nessa fase cristalina. Por esse motivo, a grande maioria dos estudos realizados envolvendo o óxido de zinco concentra-se na fase

wurtzita. Ao contrário da estrutura blenda, as ligações entre os átomos nessa fase cristalina tem caráter predominantemente iônico e apresenta a formação de dipolos bem característicos no interior da estrutura. Esse óxido apresenta gap direto de 3,37 eV aliado a um conjunto único de propriedades ópticas, piezoelétricas e elásticas que possibilitam sua aplicação em lasers, dispositivos eletrônicos variados, sensores e microssores, monitores de cristal líquido e LED, células solares, filmes finos, termistores, varistores, lâmpadas LED e também em processos fotocatalíticos (ÖZGÜR *et al.*, 2005; KLINGSHIRN, 2007; LEE *et al.*, 2009; MARANA *et al.*, 2010; OZGUR *et al.*, 2010; SOHN *et al.*, 2010; GUPTA e KUMAR, 2011; KANG *et al.*, 2011; QIUHONG *et al.*, 2011; XUN *et al.*, 2011; GUPTA *et al.*, 2012; JINDAL *et al.*, 2012; LEE, D. U. *et al.*, 2012; ZHANG, F. *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2012; CHEW e LI, 2013; SINGH *et al.*, 2013; NEDIC *et al.*, 2014).

Na estrutura wurtzita, os átomos de zinco e oxigênios ocupam sítios tetraédricos (Figura 8) de ligação, de tal modo que são observados tetraedros no interior da estrutura. Tais tetraedros podem ser facilmente modificados, sendo possível a substituição dos cátions e ânions facilmente. Por esse motivo, esse material tem sido amplamente dopado com inúmeros elementos, tanto pela substituição dos átomos de zinco quanto pela substituição dos átomos de oxigênio. Dentre os exemplos de dopagens destacam-se o N (FURTHMULLER *et al.*, 2012; JINDAL *et al.*, 2012; SUN *et al.*, 2012), Pd (ZHANG, Y. *et al.*, 2012), Mg (DUTTA e MANDAL, 2012), Gd (BANTOUNAS *et al.*, 2011) e metais da série dos lantanídeos. (OTAL *et al.*, 2011).

Figura 8 - Sítios tetraédricos observados na estrutura cristalina do ZnO wurtzita.



A possibilidade do controle das propriedades do ZnO por meio de um fácil processo de substituição, aliado ao baixo custo econômico para obtenção do ZnO transformaram esse material em uma alternativa em potencial para aprimoramento de diversos dispositivos eletrônicos. Os estudos realizados mostram que as propriedades obtidas por meio da dopagem do ZnO com elementos de um mesmo grupo são semelhantes. Sendo assim, o elemento substituinte é selecionado de acordo com as propriedades necessárias para cada aplicação. A dopagem com metais alcalinos e alcalinos terrosos melhora drasticamente as propriedades ferroelétricas para esse material e possibilitam a engenharia do *band gap*. Quando dopado com elementos do grupo III, obtém-se óxidos condutores transparentes cuja transparência, propriedades eletrônicas e mecânicas mostram-se superiores aquelas observadas no ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), sendo este o material empregado no desenvolvimento de telas sensíveis ao toque atualmente. Da mesma forma, o óxido de zinco dopado com metais de transição apresenta excelentes propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas, sendo um material multiferrítico (DHANANJAY *et al.*, 2007; CHO *et al.*, 2009; GLINCHUK *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2010; SOHN *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2010; BRILLSON e LU, 2011; GUPTA e KUMAR, 2011; KANG *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2011; QIUHONG *et al.*, 2011; XUN *et al.*, 2011; GUPTA *et al.*, 2012; LEE, D. U. *et al.*, 2012; LEE, Y. *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2012; ZHANG, F. *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2012; CHEW e LI, 2013; SINGH *et al.*, 2013; NEDIC *et al.*, 2014)

1.3.4.1.1 – Sistema ZnO:Ba

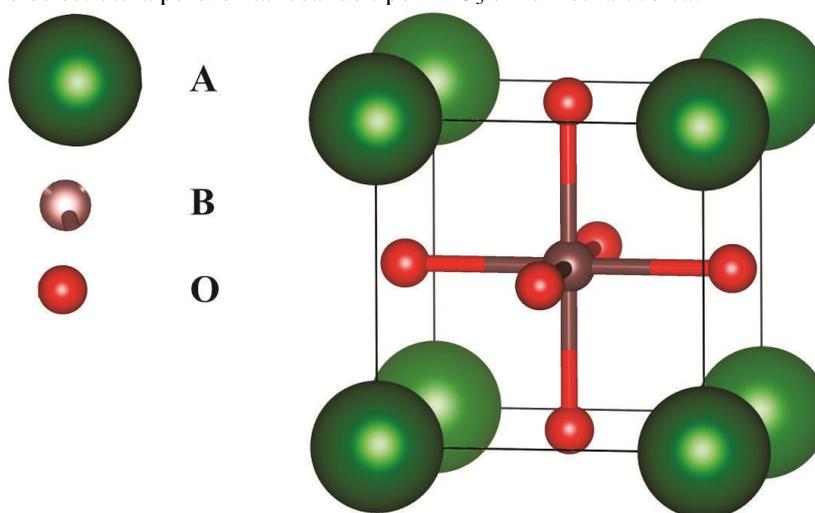
O presente trabalho tem como objetivo a investigação teórica da estrutura wurtzita do ZnO dopada com Bário em diferentes porcentagens. Tal estrutura não foi muito estudada até o presente momento, de tal modo que pouquíssimos trabalhos a respeito dessa estrutura podem ser encontrados. Dentre estes, destacam-se os trabalhos de Xie e Yang (2007) e de Srinet e colaboradores (2014). O primeiro deles avalia apenas as propriedades estruturais e as propriedades catalíticas do ZnO:Ba em processos de transesterificação da soja. Por sua vez, o trabalho de Srinet e colaboradores avalia os efeitos de uma dopagem de 5% de bário na estrutura do ZnO sobre as propriedades eletrônicas, estruturais, ópticas e principalmente as propriedades ferroelétricas do novo material. Tal trabalho apresenta os resultados experimentais para dopagens pequenas enquanto que o este trabalho avaliou, por meio de métodos teórico-computacionais, a influência do Ba sobre as propriedades do ZnO em diferentes porcentagens. (XIE e YANG, 2007; SRINET *et al.*, 2014)

1.3.4.2 – Titanato de Bário (BaTiO₃)

Dentre os mais variados tipos de minerais encontrados no planeta Terra, o maior e mais abundante grupo recebe o nome de perovskitas. O primeiro material dessa família foi descrito pela primeira vez em 1830 pelo geólogo Gustav Rose, que escolheu esse nome em homenagem ao mineralogista russo Conde Lev Aleksevich von Perovski. Esse grupo de minerais recebe o interesse por parte de geólogos e historiadores, uma vez que carregam pistas importantes sobre as origens do planeta (DAVIDSON e LOFGREN, 1991) Atualmente, esse tipo de materiais é amplamente empregado no desenvolvimento dos mais variados dispositivos eletrônicos devido a suas propriedades.

Um mineral do grupo das perovskitas apresenta estequiometria ABX₃, de modo que os cátions A são de um metal monovalente ou bivalente; os cátions B são de um metal pentavalente ou tetravalente, enquanto que os ânions X representam um elemento não metálico (na maioria dos casos, o oxigênio). A estrutura ideal de um material perovskita (Figura 9) é cúbica de face centrada e grupo espacial Pm-3m (221). Contudo, as propriedades de um material desse grupo, bem como sua estrutura cristalina, são dependentes de sua composição (MAGYARI-KÖPE *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2007; SHEIN *et al.*, 2008).

Figura 9 – Exemplo de estrutura perovskita ideal do tipo ABO₃ em simetria cúbica.



Fonte: O AUTOR.

A estrutura perovskita pode acomodar diversos elementos em sua composição. Um exemplo disso é o fato de que cinquenta cátions diferentes podem ocupar o sítio B. Embora o número de perovskitas existentes seja elevado, nem todos os óxidos ternários encontrados apresenta estrutura perovskita. Um critério para determinação tanto da simetria de uma perovskita quanto da existência de um material na estrutura perovskita foi desenvolvido por Goldschmidt através da análise dos raios iônicos dos cátions A, B e O, conforme observado

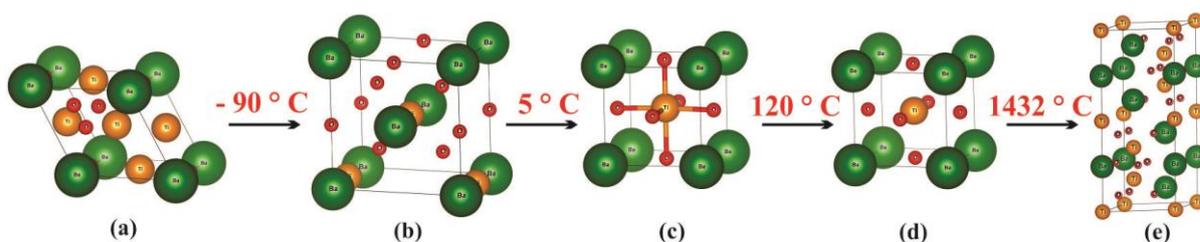
na equação 12. Uma estrutura perovskita apresenta valor de t entre 0,8 e 1 (MAGYARI-KÖPE *et al.*, 2001; SHEIN *et al.*, 2008)

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{(\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O))} \quad (12)$$

Os materiais na estrutura perovskita são altamente empregados no desenvolvimento de tecnologia uma vez que apresentam excelentes propriedades piezo, ferroelétricas, ferromagnéticas, ópticas e elásticas. Tais propriedades possibilitam sua aplicação em dispositivos de memória, dispositivos de armazenamento de energia, sensores e microssensores, sensores piezelétricos, capacitores, sensores de umidade, etc.

Dentre os materiais de estrutura perovskita destaca-se o Titanato de Bário (BTO) de fórmula BaTiO_3 . O BTO é um composto sólido, que pode ser encontrado em cinco estruturas cristalinas que se diferenciam de acordo com a posição do átomo central (Ti) e dos parâmetros de rede, que variam de acordo com a variação da temperatura. A Figura 10 apresenta as fases cristalinas do Titanato de bário de acordo com a temperatura. A temperatura ambiente (298K), o BTO apresenta geometria tetragonal. Essa geometria é responsável por algumas das principais propriedades desse material, tais como ferroeletricidade, piroeletricidade e piezoeletricidade além de suas propriedades ópticas e elétricas (YASHIMA *et al.*, 2005; ERHART e ALBE, 2007; EVARESTOV e BANDURA, 2012)

Figura 10 - Fases cristalinas do BaTiO_3 de acordo com a temperatura. a) Romboédrica b) Ortorrômbica c) Tetragonal d) Cúbica e) Hexagonal.



Fonte: O AUTOR.

O presente trabalho tem como foco a investigação da estrutura cristalina tetragonal do Titanato de bário. Nesta simetria, a estrutura do BTO (Figura 10c) apresenta em sua célula unitária um átomo de Bário, um átomo de titânio e três átomos de oxigênio arranjados em um grupo espacial P_4mm (99). A diferença entre a estrutura cristalina tetragonal e a estrutura cúbica encontra-se na posição do átomo de Ti, uma vez que na fase tetragonal o átomo de titânio encontra-se ligeiramente deslocado da posição central da célula unitária. Nessa estrutura, verifica-se que as ligações Ti - O apresentam caráter covalente bastante acentuado, enquanto que as ligações Ba - O apresentam um caráter totalmente iônico. A densidade de carga distribui-se de forma que ocorra a formação de um corredor de carga na estrutura. A falta de simetria na estrutura caracteriza esse material para aplicação em dispositivos

piezoelétricos. Esse material apresenta um *band gap* direto de 3,30 eV possibilitando sua aplicação em diversos dispositivos eletrônicos e ópticos. Dentre as aplicações desse semicondutor destacam-se circuitos integrados, dispositivos de armazenamento de energia, termistor de resistência de coeficiente positivo de temperatura, sensores piezoelétricos, transistores de campo efetivo, coletadores de energia, dispositivos de sensoriamento e monitoramento, em dispositivos ferro elétricos de armazenamento de dados, no desenvolvimento de filmes finos, dispositivos opto-eletrônicos e atuadores (CHEN *et al.*, 2001; WODECKA-DUS e CZEKAJ, 2009; KUMAR *et al.*, 2010; DAWSON *et al.*, 2012; EVARESTOV e BANDURA, 2012; YAO *et al.*, 2012)

Assim como os demais materiais de estrutura perovskita, o BaTiO₃ ainda é muito investigado com o objetivo de aprimorar inúmeros dispositivos eletrônicos. Entre as técnicas utilizadas para aprimoramento das propriedades do BTO pode-se destacar a dopagem desse material, seja pela substituição de Ba e Ti ou pela substituição dos átomos de oxigênio (FASASI, MAAZA, ROHWER, *et al.*, 2008; FASASI, MAAZA, THERON, *et al.*, 2008; KWON *et al.*, 2010; ZOU *et al.*, 2012; TIAN *et al.*, 2013). Outra técnica utilizada para controle das propriedades desse material é a criação de uma interface com outra perovskita (CAO *et al.*, 2009; DATTA e THOMAS, 2010). Os resultados apresentados por ambas as técnicas torna possível o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos mais eficientes baseados em BTO, em processos fotocatalíticos e em fotodegradação para limpeza de rios.

1.3.4.2.1 – Sistema Ba(Zn)TiO₃ (BZTO)

O presente trabalho tem como objetivo a investigação teórica da estrutura tetragonal do BaTiO₃ dopada com Zinco em diferentes porcentagens. Observa-se que o sistema BZTO foi pouco investigado até o momento devido ao número pequeno de trabalhos publicados à respeito desse sistema. Os estudos sobre tal estrutura tem com foco a análise desses materiais dopados em pequenas porcentagens, seja por meio de técnicas experimentais ou através de métodos teórico-computacionais. Os trabalhos realizados por Caballero e coautores (1997, 1998) avaliam as propriedades estruturais e eletrônicas do BZTO em porcentagens de 0-10% de dopante e o efeito da distribuição do dopante sobre o crescimento de grãos. Por sua vez, o trabalho de Fasasi e colaboradores (2008) avaliou as propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais para o sistema dopado em pequenas quantidades por meio de técnicas experimentais. A aplicação das propriedades ópticas do Ba(Zn)TiO₃ em processos de fotocatalise foi avaliada por Zou e colaboradores (2012), indicando tal material como uma

excelente alternativa para esse tipo de aplicações. (CABALLERO *et al.*, 1997; CABALLERO *et al.*, 1998; FASASI, MAAZA, ROHWER, *et al.*, 2008; FASASI, MAAZA, THERON, *et al.*, 2008; ZOU *et al.*, 2012)

1.3.4.3 – ZnO/BaTiO₃

Os materiais ZnO e BaTiO₃ são amplamente utilizados no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos variados, dispositivos opto-eletrônicos, dispositivos piezoelétricos, filmes finos, sensores e microssensores. Tais aplicações são possíveis devido as suas propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais, além de baixo custo econômico para sua obtenção. Embora sejam amplamente empregados, existe a necessidade do desenvolvimento de novos materiais que melhorem o funcionamento dos dispositivos eletrônicos, bem como aumentem a eficiência de processos como catálise, fotocatálise, fotodegradação.

Dentre os materiais investigados como novas alternativas para aplicação tecnológica estão o In₂O₃ (GARCIA-DOMENE *et al.*, 2012; RAHNAMAYE ALIABAD *et al.*, 2012; TRIPATHI *et al.*, 2012; HADIA e MOHAMED, 2013), TiO₂ (HU YOUNG *et al.*, 2010; DURAISAMY *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013), semicondutores orgânicos (XU *et al.*, 2011), Mn₃O₄ (THOTA *et al.*, 2011; DUBAL *et al.*, 2012; DUBAL e HOLZE, 2013), grafeno (SHI *et al.*, 2013), perovskitas (ADOLFOVÁ *et al.*, 2011; OHTA *et al.*, 2012; SHA *et al.*, 2013; SHANG *et al.*, 2013; TASAKI *et al.*, 2013). O desenvolvimento desses novos materiais é realizado por meio de duas técnicas que permitem o controle das propriedades do material, a dopagem e a formação da heterojunção.

1.3.4.1 – Dopagem

A dopagem de um material consiste na adição de uma quantidade controlada de impurezas na sua estrutura. O processo de dopagem altera drasticamente as propriedades de um semicondutor, sem alterar a sua estrutura cristalina. Controlando-se a quantidade de impurezas integradas ao semicondutor, é possível controlar suas propriedades. Por esse motivo, os materiais semicondutores podem ser empregados nos mais variados dispositivos eletrônicos. Quando uma impureza é integrada a estrutura de um cristal, ocorre a quebra na simetria de translação, gerando uma quebra no potencial eletrostático na sua vizinhança. Essa variação do potencial gera funções de onda específicas para descrição da região próxima as impurezas, mas afetam as demais funções de onda ao longo do cristal. As energias dessas

novas funções de onda podem ser calculadas através da Equação de Schrödinger. As energias aparecem então como níveis discretos de energia, normalmente localizados entre as bandas de energia do cristal perfeito (WOODRUFF, 1999; REZENDE, 2004; SMART, 2005)

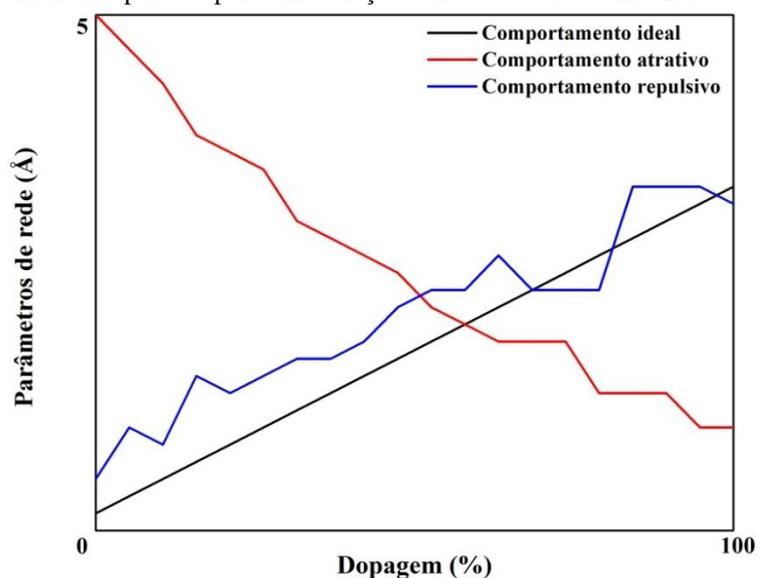
A quantidade de portadores de carga em um semicondutor pode ser afetada de acordo com o tipo de impureza inserida na estrutura cristalina do material. Um semicondutor intrínseco possui quantidades iguais de elétrons e buracos em sua estrutura eletrônica. Quando dopado com impurezas de mesma carga efetiva, a igualdade entre elétrons e buracos é mantida. Porém existem dois tipos de impurezas capazes de extinguir tal igualdade. De modo geral, pode-se avaliar o efeito da impureza sobre os níveis energéticos e os portadores de carga baseado em sua tendência de doar ou receber elétrons. As impurezas do tipo n são aquelas que tendem a doar elétrons. Esse tipo de impureza apresenta um número de elétrons de valência superior ao átomo substituído no retículo, dessa forma, passa a existir um elétron excedente. Tal elétron mostra-se fracamente ligado ao núcleo e por esse motivo, faz-se necessário uma pequena quantidade de energia para esse elétron seja excitado para a banda de condução. Devido à capacidade de doar elétrons, os níveis energéticos dessas impurezas são observados entre os níveis energéticos da banda de valência do material (KWOK, 1997; ROPP, 2003; REZENDE, 2004; WEST, 2006)

Um elemento com tendência a receber elétrons também pode ser inserido em um semicondutor sendo denominado como semicondutor do tipo p. Esse tipo de semicondutor apresenta também uma desigualdade no número de portadores de carga, entretanto, os buracos mostram-se em maior quantidade. Os portadores de carga positiva mostram-se em maior quantidade visto a deficiência de um elétron nas ligações entre os átomos na rede cristalina, uma vez que uma impureza de tipo p apresenta um número menor de elétrons de valência inferior ao átomo substituído na rede cristalina. Visto a existência de níveis energéticos disponíveis para ocupação e também a tendência a receber elétrons, tais impurezas compõem os níveis energéticos da banda de condução de um material. (KWOK, 1997; ROPP, 2003; REZENDE, 2004; WEST, 2006)

O efeito da quantidade de dopante sobre a estrutura cristalina de um material foi investigado por meio de técnicas de difração de raios-X por Vegard. Durante seus estudos, Vegard observou em muitos compostos iônicos uma relação linear entre os parâmetros de rede e a concentração de impurezas integradas na estrutura cristalina de um material. Essa regra empírica recebeu o nome de “Lei de Vegard” e posteriormente foi aprimorada por Barret (1952), Hume-Rothery e colaboradores (1969) e por Benett (1979) e prevê que estrutura cristalina é influenciada pelo tamanho relativo dos átomos dos elementos, a razão

entre volume e o número de elétrons no cristal puro, os efeitos do dopante sobre a zona de Brillouin e as diferenças eletroquímicas entre os elementos. A Figura 11 apresenta os comportamentos esperados para uma solução sólida, uma vez que os parâmetros de rede de um cristal podem reduzir ou aumentar linear ou não linearmente após a dopagem. No caso de uma redução em tais parâmetros, tem-se um caráter atrativo entre os átomos do cristal. Por sua vez, o aumento não linear dos parâmetros de rede em um cristal dopado indica o comportamento repulsivo entre os átomos do cristal. Sobretudo, a relação linear entre os parâmetros de rede e a quantidade de dopante em um cristal caracteriza o comportamento ideal para um composto sólido indicando a estabilidade da solução sólida e demonstrando que este pode ser obtido por meio das técnicas experimentais. (VEGARD, 1921; DENTON e ASHCROFT, 1991)

Figura 11 - Comportamentos esperados para uma solução sólida de acordo com a Lei de Vegard.



Fonte: O AUTOR.

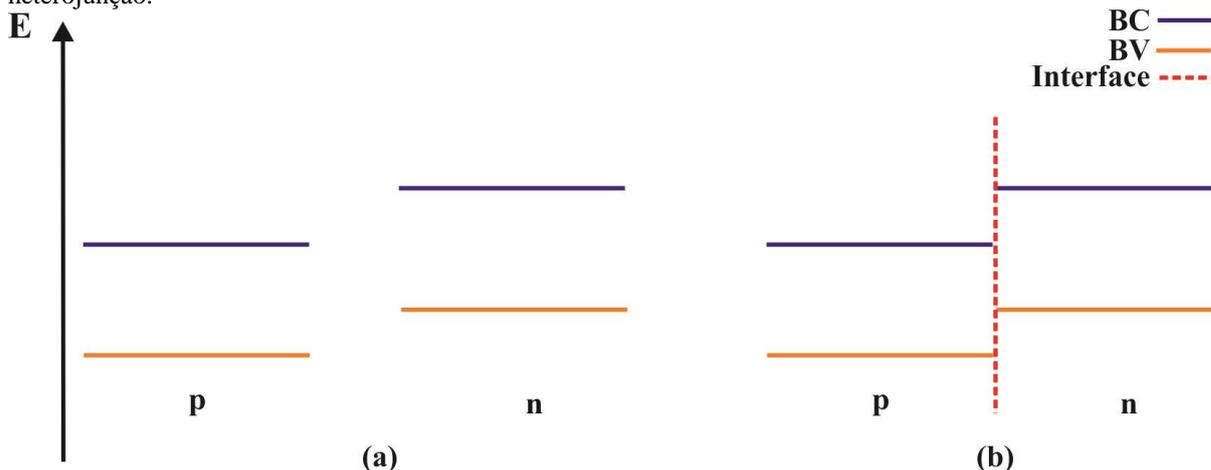
1.3.4.2 – Heterojunção

A heterojunção consiste na junção de dois materiais intrinsecamente diferentes. Uma heteroestrutura pode ser classificada de acordo com os materiais constituintes, existindo assim vários tipos de heterojunção, sendo eles: junção de Schottky, heterojunção p-n e heterojunção p-n com camada ôhmica. A Junção de Schottky é formada a partir da junção de um metal e um semiconductor. Esse tipo de heterojunção recebe esse nome em homenagem ao físico W. Schottky que estudou esse tipo de interação em 1930. Quando as estruturas cristalinas são combinadas, ocorre a transferência de cargas de um material para o outro, de modo a igualar os níveis de Fermi de ambos. A transferência de cargas gera uma barreira de carga em cada

material, resultando na formação de uma barreira de potencial, chamada de barreira de Schottky. A barreira formada impede que a troca de cargas continue, dessa forma, observa-se uma região com carga negativa ou positiva, variando de acordo com o tipo de semiconductor, podendo ser p ou n. (REZENDE, 2004; JANG *et al.*, 2012)

O tipo mais comum de heterojunção é formado pela junção entre um semiconductor do tipo p e um semiconductor do tipo n. Nesse tipo de junção a estrutura eletrônica é determinada pela estrutura de bandas do bulk dos dois materiais com seus respectivos *band gap*'s. Portanto, verifica-se a descontinuidade de energia na interface formada. Conforme observado na Figura 12, o mínimo da BC e o máximo da BV do semiconductor p são aproximados aos níveis energéticos do semiconductor do tipo n, formando na interface uma estrutura de bandas semelhante a degraus. Embora os E_g dos materiais permaneçam inalterados, ambos os materiais passam a ter o mesmo nível de Fermi. (RÖSSLER, 2009)

Figura 12 - a) Estrutura de bandas dos semicondutores isolados b) Estrutura de bandas na interface da heterojunção.

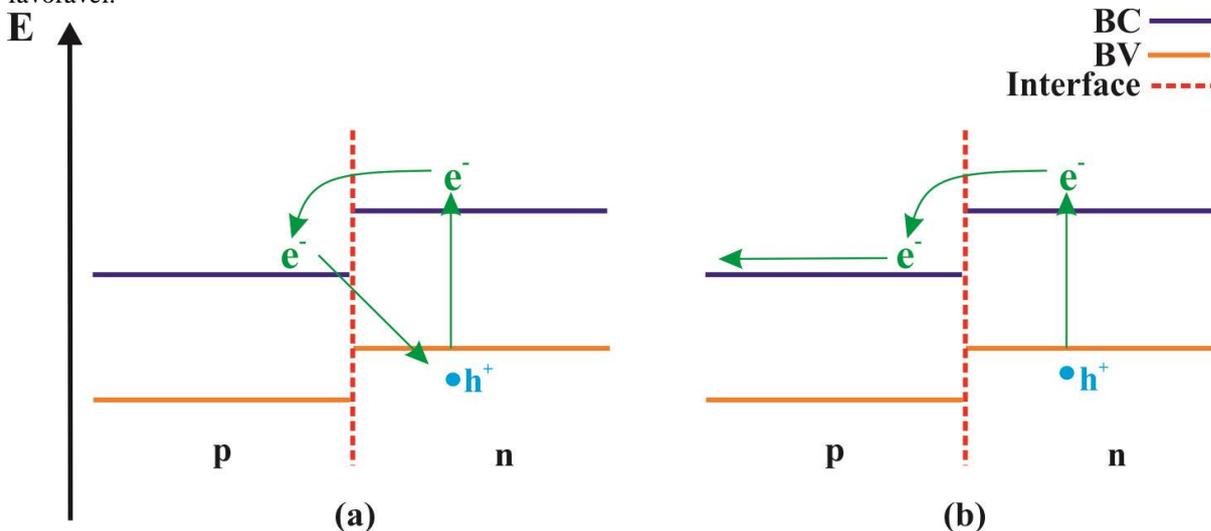


Fonte: O AUTOR.

A Figura 12 apresenta as diferentes maneiras como o processo de condução eletrônica ocorre em uma heterojunção do tipo p-n. A primeira forma (Figura 13a) de condução eletrônica entre esses materiais ocorre quando um elétron da BV do material tipo n, cujos níveis energéticos da BV e BC são de energia maior, é excitado para BC desse mesmo material. Consequentemente, o decaimento eletrônico pode ocorrer com a mudança de nível energético do elétron para a BC do material tipo p, sendo esse um nível de menor energia intermediário e localizado entre as BV e BC do material tipo n. Posteriormente, o elétron pode decair para a BV de material tipo n. A excitação eletrônica é pouco favorável por meio desse processo porque o gasto de energia é elevado em comparação ao processo demonstrado na Figura 13b. Nesse processo, a excitação do elétron ocorre entre a BV e BC do material tipo n; contudo, após o decaimento para a BC do semiconductor tipo p, o elétron decai para a BV do

semicondutor do tipo p, sendo capturado pelo circuito elétrico do dispositivo antes de se recombinar com o buraco gerado no semicondutor tipo n. Sendo assim, a condução eletrônica ocorre com a necessidade de uma energia muito menor em relação aos materiais isolados devido à diminuição da perda de energia no processo de recombinação entre elétron e buraco.

Figura 13 - Processos de condução eletrônica em uma heterojunção p-n. a) processo não favorável b) processo favorável.



Fonte: O AUTOR.

Por meio da heterojunção p-n, os materiais BaTiO₃ e ZnO são utilizados para formar uma interface de carga. As propriedades desses materiais isolados instigaram a sua utilização no desenvolvimento de uma heteroestrutura. Os estudos observados são direcionados ao estudo das propriedades ópticas (SCHUBERT *et al.*, 2004; BÖNTGEN *et al.*, 2011; SEKHAR *et al.*, 2013), elétricas (VOORA, HOFMANN, BRANDT, *et al.*, 2009; VOORA, HOFMANN, SCHUBERT, *et al.*, 2009; WEI *et al.*, 2011), propriedades estruturais (WEI *et al.*, 2007) e propriedades piezoelétricas (VOORA *et al.*, 2010). Os resultados apresentados demonstram a eficiência do material para a utilização no desenvolvimento de sensores piezoelétricos, dispositivos eletrônicos variados e em processos fotocatalíticos. No presente trabalho, foi avaliada as propriedades da heterojunção ZnO/BaTiO₃ para aplicação em dispositivos eletrônicos, tendo como foco os dispositivos de memória flash e NVMD. Para tanto, assumiu-se quatro modelos possíveis de heterojunção. O primeiro deles considera a heterojunção entre os dois materiais puros (ZnO/BaTiO₃). Outro modelo estudado assume a intercalação dos átomos de Ba na estrutura do ZnO, formando o sistema ZnO:Ba/BaTiO₃. Da mesma forma, foi proposto um sistema onde ocorre a intercalação de átomos de Zn na estrutura do BTO (ZnO/Ba(Zn)TiO₃). Assumindo que a intercalação pode ocorrer tanto com átomos de Zn quanto para átomos de Ba, portanto, o modelo ZnO:Ba/Ba(Zn)TiO₃ foi proposto. A avaliação dos modelos onde ocorre a intercalação de átomos foi realizada por

meio da dopagem do sistema em diferentes porcentagens e, com base em tais resultados, os modelos de heterojunção foram investigados.

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo simular a heterojunção formada entre os materiais semicondutores BaTiO₃ e ZnO, analisando as características principais apresentadas pela heteroestrutura, bem como suas propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Investigar, por meio de cálculos mecânico quânticos, os modelos para os materiais ZnO e BaTiO₃. Os cálculos realizados são baseados na Teoria do Funcional de Densidade utilizando o funcional híbrido de Becke tri parametrizado por Lee, Yang e Parr (B3LYP) para a descrição da densidade eletrônica do sistema.

Analisar as propriedades estruturais dos modelos a partir da energia total do sistema, dos parâmetros de rede e posicionamento interno dos átomos na rede cristalina.

Avaliar as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais com base nos resultados teóricos obtidos para a estrutura de bandas, mapa de densidade de carga, mapa de densidade dos estados e análise da superfície formada.

Avaliar as propriedades ferroelétricas dos materiais por meio da polarizabilidade.

3 – METODOLOGIA COMPUTACIONAL

3.1 – MODELAGEM COMPUTACIONAL

Os materiais óxido de zinco (ZnO) na fase cristalina wurtzita, bem como o Titanato de Bário (BaTiO₃) na fase cristalina tetragonal foram investigados por meio de simulações computacionais empregando a Teoria do Funcional de Densidade junto ao Funcional híbrido B3LYP, ambos aplicados no software CRYSTAL09 (DOVESI *et al.*, 2005; DOVESI *et al.*, 2009). A investigação teórica foi realizada através da análise dos modelos periódicos quânticos para estudar suas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e ferroelétricas. Tais modelos foram construídos baseados em resultados experimentais para ambos os materiais. Os resultados obtidos para cada modelo foram comparados aos resultados experimentais obtidos para cada material, oferecendo uma avaliação da eficiência do método teórico empregado nos cálculos DFT/B3LYP.

3.1.1 – ZnO

O modelo periódico utilizado para a investigação da estrutura wurtzita apresenta grupo espacial P₆3mc (186) com parâmetros de rede $a = b = 3,81 \text{ \AA}$ e $c = 6,23 \text{ \AA}$, ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$. A célula unitária do ZnO wurtzita é hexagonal e apresenta índice de tetragonalidade $(c/a) = 1,6351$. Nessa estrutura, as posições atômicas experimentais são: Zn (0,6667; 0,3333; 0,0) e O (0,6667; 0,3333; 0,375) (ÖZGÜR *et al.*, 2005; OZGUR *et al.*, 2010). No presente trabalho, os átomos de Zinco e Oxigênio foram ambos descritos pelo conjunto de base *all-electron* TZVP (PEINTINGER *et al.*, 2013), enquanto que os átomos de Bário inseridos na estrutura foram descritos pelo conjunto de base pseudo-potencial hibridizada Zagorac (ZAGORAC *et al.*, 2012), porque não foram encontrados conjuntos de base *all-electron* para tais átomos implementados no software CRYSTAL09.

Com base nos resultados obtidos para os parâmetros de rede e coordenadas atômicas nos materiais puros, fez-se a substituição dos átomos de Zn por átomos de Ba na estrutura cristalina wurtzita. A substituição foi realizada nas porcentagens desejadas, expandindo a célula unitária duas vezes em cada direção dos eixos espaciais a, b e c (2x2x2) resultando em oito células e obtendo-se a porcentagem de 6,25 %. Nas demais porcentagens, a célula unitária foi expandida apenas na direção dos eixos a e b (2x2x1), resultando num modelo de tamanho equivalente a quatro células unitárias obtendo-se as porcentagens de 12,5%, 25%,

37,5%, 50%, 62,5%, 75%, 87,5% e 100% (Tabela 1). Essas porcentagens são referentes à quantidade de sítios de ligação ocupados por átomos de Zinco na estrutura cristalina.

Tabela 1 – Modelos de ZnO dopado com Ba construído a partir da expansão 2x2x2 e 2x2x1 das células unitárias.

| Porcentagem (%) | Expansão | Nº de átomos substituídos | Nº de átomos de Zn |
|-----------------|----------|---------------------------|--------------------|
| 0 | 2x2x2 | 0 | 8 |
| 6,25 | 2x2x2 | 1 | 15 |
| 12,5 | 2x2x1 | 1 | 7 |
| 25 | 2x2x1 | 2 | 6 |
| 37,5 | 2x2x1 | 3 | 5 |
| 50 | 2x2x1 | 4 | 4 |
| 62,5 | 2x2x1 | 5 | 3 |
| 75 | 2x2x1 | 6 | 2 |
| 87,5 | 2x2x1 | 7 | 1 |
| 100 | 2x2x1 | 8 | 0 |

Fonte: O AUTOR.

Para os modelos descritos na Tabela 1 realizou-se a análise dos parâmetros de rede, comprimentos de ligação e posições atômicas para avaliação das propriedades estruturais. As propriedades eletrônicas e ópticas do material foram avaliadas a partir do E_g , do Mapa de Densidade dos Estados (DOS) projetado para átomos e orbitais, Estrutura de bandas e Mapa de Densidade de carga. As propriedades ferroelétricas foram avaliadas por meio da constante dielétrica (ϵ) e a polarizabilidade (α) enquanto que a estabilidade do material em relação ao material puro foi avaliada por meio dos resultados obtidos a partir de cálculos vibracionais.

3.1.2 – BaTiO₃

O modelo periódico utilizado para a investigação da estrutura tetragonal apresentando grupo espacial P_4mm (99) com parâmetros de rede $a = b = 3,98601 \text{ \AA}$ e $c = 4,0259 \text{ \AA}$, ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. A célula unitária do BaTiO₃ tetragonal apresenta índice de tetragonalidade (c/a) = 1,0100. Nessa estrutura, as posições atômicas experimentais são: Ba (0,0; 0,0; 0,0), Ti (0,5; 0,5; -0,489) e O (0,5; 0,5; -0,0258 e 0,5; 0,0; 0,4877). (EVARESTOV e BANDURA, 2012). No presente trabalho, os átomos de Zinco, Oxigênio e Titânio foram ambos descritos pelo conjunto de base *all-eletron* TZVP (PEINTINGER *et al.*, 2013). Da mesma forma, os átomos de Bário foram descritos pelo conjunto de base pseudopotencial hibridizada Zagorac (ZAGORAC *et al.*, 2012).

A partir dos resultados obtidos para os parâmetros de rede e coordenadas atômicas, os átomos de Ba foram substituídos por átomos de Zn e as porcentagens desejadas foram obtidas através da expansão da célula unitária na direção dos eixos a, b e c. Para construção dos modelos dopados na porcentagem de 25 %, 50 %, 75 % e 100 % a célula foi expandida duas vezes na direção dos eixos a e b (2x2x1). A Tabela 2 apresenta os modelos a expansão da célula unitária e o número de sítios de ligação substituídos para cada modelo.

Tabela 2 – Modelos de BaTiO₃ dopado com Zn construído a partir da expansão 2x2x1 das células unitárias.

| Porcentagem (%) | Expansão | Nº de átomos substituídos | Nº de átomos de Ba |
|-----------------|----------|---------------------------|--------------------|
| 0 | 2x2x1 | 0 | 4 |
| 25 | 2x2x1 | 1 | 3 |
| 50 | 2x2x1 | 2 | 2 |
| 75 | 2x2x1 | 3 | 1 |
| 100 | 2x2x1 | 4 | 0 |

Fonte: O AUTOR.

3.3 – PARÂMETROS DE CÁLCULO

3.3.1 – Otimização de estrutura

Todos os modelos construídos foram otimizados em relação à Energia Total do sistema, sendo esta dependente dos parâmetros estruturais e também das posições atômicas dos átomos. Para os modelos baseados no ZnO realizou-se a otimização total da estrutura (parâmetros de rede e posições atômicas) na célula unitária. Entretanto, os modelos baseados na estrutura tetragonal do BaTiO₃ foram otimizados somente em relação aos parâmetros de rede. A otimização somente dos parâmetros de rede foi selecionada para os modelos de BaTiO₃ devido aos problemas de convergência observados durante os cálculos preliminares das dopagens com Zn, sendo estes decorrentes de uma possível transição da estrutura cristalina tetragonal para a estrutura cristalina ilmenita.

Sabendo que a teoria do Funcional de Densidade aplicada empregada nessas simulações computacionais é um cálculo de “campo auto consistente” (SCF) utilizou-se um fator de convergência de 10^{-7} Hartree. Nos cálculos realizados empregou-se a técnica de variação do autovalor, definida pelo comando LEVSHIFT. Essa técnica envolve a adição de uma energia negativa à diagonal de elementos da matriz Fock-KS (na base dos Orbitais Cristalinos) dos orbitais ocupados com o objetivo de reduzir seu acoplamento ao conjunto de orbitais não ocupados. No presente trabalho, o LEVSHIFT foi definido como 40, indicando

que quatro Hartree são adicionados à matriz. O uso desse comando é altamente indicado para auxiliar na convergência do cálculo realizado. (DOVESI *et al.*, 2005; DOVESI *et al.*, 2009)

Para uma descrição mais precisa da estrutura cristalina utilizou-se a rede Mohnkhost-Pack (PISANI *et al.*, 1988) definida como 8, de tal modo que foram empregados oito pontos k para descrição da região de cada ponto de simetria na estrutura cristalina.

3.3.2 – Cálculos vibracionais

Para realização dos cálculos das propriedades vibracionais do material foram utilizados os parâmetros de rede e as posições atômicas otimizadas do material, de modo que os valores obtidos representem as propriedades da estrutura obtida por meio dos cálculos de otimização de estrutura. Para tanto, foram mantidos os parâmetros de cálculo usados para a rede Mohnkhost-Pack, LEVSHIFT e fator de convergência.

O cálculo do espectro vibracional de moléculas é um método bem conhecido e é realizado através do cálculo da Matriz de Hessian, seja por meio da primeira derivada ou analiticamente; sendo este o mais eficiente para simulações computacionais. No caso de sistemas cristalinos, poucos softwares de cálculo permitem a investigação de tais propriedades. O software CRYSTAL09 obtém as propriedades vibracionais empregando um esquema computacional bastante próximo ao modelo computacional para estudo das propriedades vibracionais de moléculas. De tal modo que, através do cálculo dos gradientes analíticos da energia total em relação a posição nuclear (matriz-densidade) obtém-se então a matriz de Hessian por meio de uma diferenciação numérica. Em seguida, os autovalores obtidos pela diagonalização da matriz de Hessian são convertidos em frequência (cm^{-1}). (PASCALE *et al.*, 2004; ZICOVICH-WILSON *et al.*, 2004; DOVESI *et al.*, 2009)

3.3.3 – Cálculos de propriedades dielétricas

Os cálculos de propriedades dielétricas para os materiais foram realizados empregando os parâmetros de rede e posições internas otimizadas de cada modelo. A constante dielétrica é obtida por meio de um conceito macroscópico da densidade eletrônica média (Equação 13) e através da aplicação de um campo elétrico externo ao material. A equação obtém os resultados para a constante dielétrica relativa do material ao longo de uma direção na qual o campo elétrico é aplicado.

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E_0 + \bar{E}} \quad (13)$$

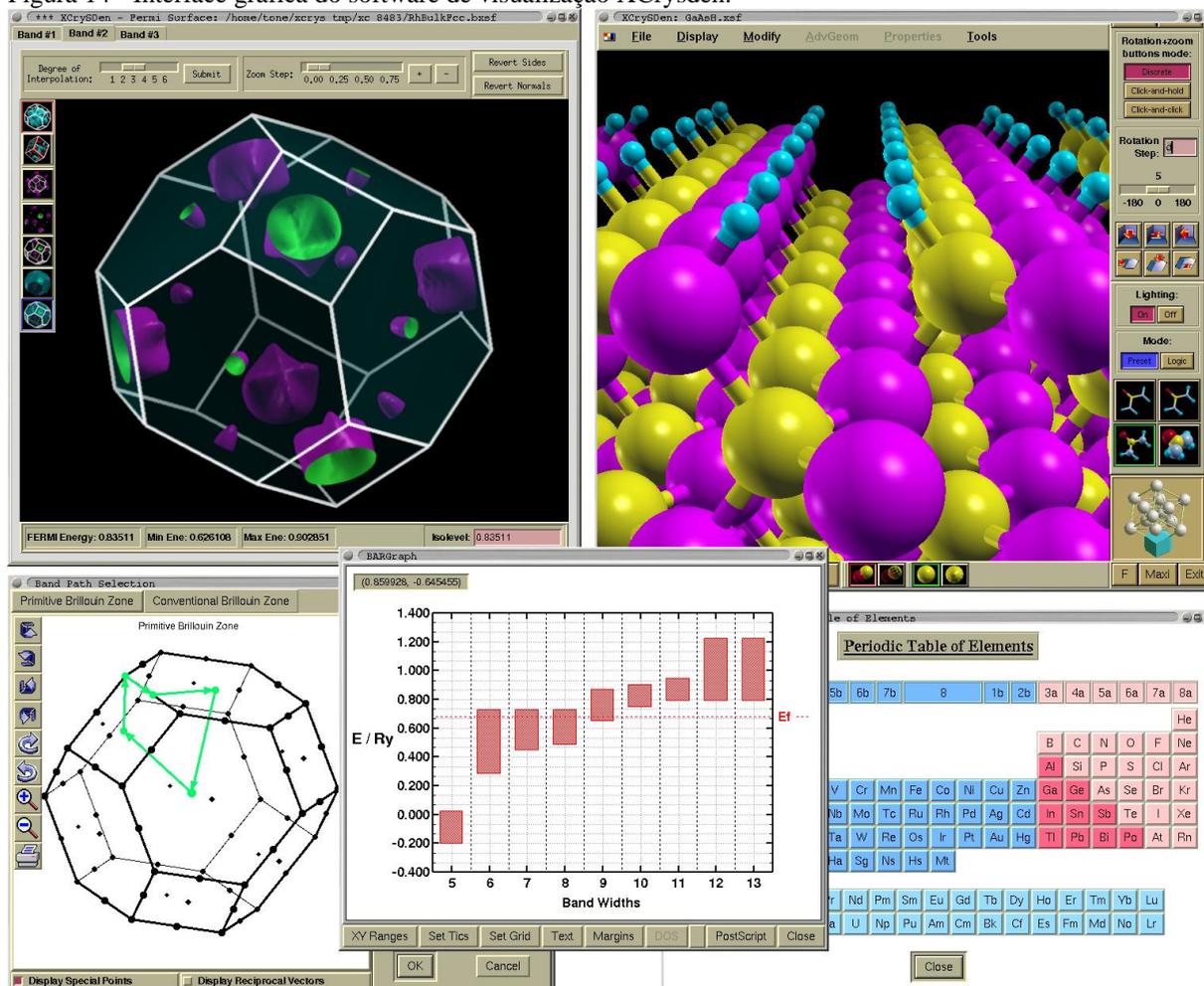
No presente trabalho, para realização dos cálculos das propriedades dielétricas do material foram utilizados os parâmetros de rede e as posições atômicas otimizadas do material, de modo que os valores obtidos representem as propriedades da estrutura obtida por meio dos cálculos de otimização de estrutura. Na simulação de tais propriedades os valores para a rede Mohnkhost-Pack, comando LEVSHIFT e fator de convergência foram os mesmos empregados para os cálculos de otimização estrutural.

3.3 – SOFTWARES

As simulações computacionais realizadas nesse trabalho foram realizadas no software CRYSTAL09 (DOVESI *et al.*, 2005; DOVESI *et al.*, 2009), cuja licença foi adquirida pelo orientador deste trabalho. Esse software mostra-se como uma das principais ferramentas empregadas no estudo de sólidos cristalinos a partir da mecânica quântica existindo ao todo sete versões desse software, sendo a usada nesse trabalho a versão CRYSTAL09. A partir do software CRYSTAL09 é possível analisar propriedades estruturais e eletrônicas de um sistema empregando-se o método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade. O uso desse programa é justificado pela capacidade de se analisar as propriedades estruturais, eletrônicas, dielétricas, vibracionais, magnéticas, elásticas, entre outras de um sistema. Além disso, esse software mostra-se como um dos mais eficientes para investigação de sistemas periódicos. (GATTI e MACCHI, 2012)

Outro software empregado no presente trabalho foi XCrySden (Figura 14) (KOKALJ, 1999; 2003) que apresenta licença publica geral e é empregado na análise da estrutura de Bandas, mapas de contorno que demonstram a distribuição eletrônica ao longo do sistema, Mapa de Densidade dos Estados (DOS), bem como possibilitar a visualização da célula unitária, permitindo que as propriedades estruturais do material sejam investigadas.

Figura 14 - Interface gráfica do software de visualização XCrySDen.



Disponível em: <<http://www.xcrysden.org/img/xcrysden-in-action.png>> Acesso em: novembro, 2014.

Ambos os softwares são processados em um sistema Operacional Linux Ubuntu, também de licença publica geral.

3.4 – FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS

As simulações computacionais foram realizadas no Cluster do Grupo de Simulação Química (GSQ) (Figura 15a) da UEPG formado por sete computadores quadri-core AMD Phenon de Sistema Operacional Ubuntu Linux, 40 GB de RAM e 3,5 TB de espaço de armazenamento de dados e dois computadores octa-core AMD FX8150, 32 GB de RAM e 4 TB de espaço para armazenamento de dados. O sistema HPC (Figura 15b) fabricado pela SGI, de sistema operacional Linux com distribuição SUSEserver11.0, composta por cinco nós de processamento e quarenta núcleos, 120 GB de RAM e 4 TB de espaço para armazenamento de dados também foi utilizado no presente trabalho para realização das simulações computacionais.

Figura 15 - Ferramentas computacionais empregadas no presente trabalho. (a) Cluster do GSQ. (b) HPC fabricado pela SGI.



(a)



(b)

Fonte: O AUTOR

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Zn_{1-x}Ba_xO

4.1.1 – Propriedades Estruturais

A determinação da influência dos átomos de Bário sobre as propriedades estruturais do ZnO foi investigada com base nos resultados obtidos para os modelos de óxido de zinco puro e dopado em diferentes porcentagens (Tabela 1). Tais propriedades foram avaliadas por meio dos parâmetros de rede da célula unitária, do índice de tetragonalidade e através dos comprimentos de ligação médios de ligação Zn – O e Ba – O. A Tabela 3, apresenta os resultados teóricos obtidos para os parâmetros da estrutura cristalina do ZnO e para o sistema Zn_{1-x}Ba_xO.

Tabela 3 - – Parâmetros de rede (a, b e c), ângulos da célula unitária (α , β e γ) e índice de tetragonalidade (c/a) obtidos para os parâmetros de rede dos modelos ZnO puro e dopado nas porcentagens de 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 62,5%, 75 %, 87,5 % e 100%.

| Porcentagem % | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) | c/a |
|---------------|-------|-------|-------|--------------|-------------|--------------|-------|
| 0 | 3,266 | 3,266 | 5,280 | 90 | 90 | 120 | 1,616 |
| 6,25 | 3,325 | 3,338 | 5,324 | 90 | 90,118 | 120,121 | 1,601 |
| 12,5 | 3,364 | 3,399 | 5,464 | 90 | 90,060 | 120,346 | 1,624 |
| 25 | 3,503 | 3,443 | 5,691 | 90 | 92,168 | 119,429 | 1,625 |
| 37,5 | 3,633 | 3,630 | 5,878 | 90 | 89,834 | 119,967 | 1,618 |
| 50 | 3,754 | 3,754 | 6,104 | 90 | 90 | 120 | 1,626 |
| 62,5 | 3,884 | 3,980 | 5,665 | 90,700 | 90 | 119,203 | 1,460 |
| 75 | 4,101 | 3,983 | 6,218 | 90 | 90,438 | 119,051 | 1,516 |
| 87,5 | 4,166 | 4,180 | 6,421 | 89,803 | 90 | 119,891 | 1,541 |
| 100 | 4,273 | 4,273 | 6,652 | 90 | 90 | 120 | 1,557 |

Fonte: O Autor.

Os resultados apresentados na Tabela 3 indicam uma leve distorção na fase cristalina do ZnO. Para o material puro, têm-se uma fase cristalina hexagonal com parâmetros de rede $a = b \neq c$ e ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, enquanto que os modelos dopados 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 62,5%, 75 % e 87,5 % apresentaram valores que diferem ligeiramente destes valores. Em relação a esses modelos, os parâmetros de rede a e b não apresentam o mesmo valor e os ângulos β e γ não apresentam os valores previstos para uma estrutura cristalina do tipo wurtzita. Para esses modelos, a quantidade de átomos de Ba e Zn na estrutura cristalina é diferente (não estequiométrico) de tal modo que é observada a variação nos ângulos da célula

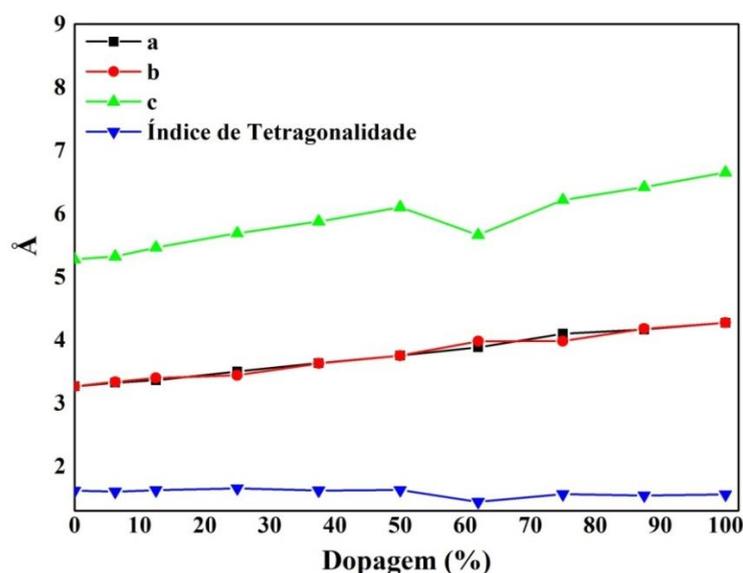
unitária e nos parâmetros de rede a e b. Entretanto, tais alterações não são suficientes para considerar que ocorra a transição da fase cristalina do material, uma vez que os parâmetros de rede e ângulos obtidos não caracterizam precisamente nenhum tipo de célula cristalina de Bravais e mantêm-se bastante próximos aos valores esperados para a estrutura hexagonal. O índice de tetragonalidade é um índice utilizado para avaliação da tetragonalidade em estruturas cristalinas com sítios tetraédricos, podendo ser usado para avaliação de modificações na estrutura cristalina após o processo de dopagem para estruturas desse tipo. Os resultados indicam que os modelos dopados apresentam um leve decaimento na relação c/a com o aumento de Ba na estrutura do ZnO. Conclui-se então que a estrutura hexagonal permanece.

A partir dos resultados demonstrados na Tabela 3, pode-se concluir que os parâmetros de rede a, b e c aumentam de maneira proporcional a quantidade de impurezas integradas à estrutura do óxido de zinco. O aumento observado para cada parâmetro de rede pode ser visualizado na Figura 16. Apesar do aumento dos parâmetros de rede, o índice de tetragonalidade sofre um pequeno decaimento com o aumento da dopagem, mantendo-se praticamente constante. O comportamento linear não é observado apenas para o parâmetro de rede c do modelo dopado em 62,5 %, sendo esta variação causada pela configuração dos átomos dopantes na célula unitária. De acordo com a Lei de Vegard, os resultados discutidos por meio das Tabelas 3 e da Figura 16 indicam que a solução sólida ZnO:Ba pode ser obtida por meio de técnicas experimentais, uma vez que apresenta o comportamento ideal previsto para uma solução sólida estável. Tal resultado comprova que há possibilidade da formação da solução sólida ZnO:Ba em todas as dopagens ou porcentagens.

A pequena diferença entre os parâmetros de rede esperados para uma estrutura wurtzita e os resultados obtidos para os modelos não estequiométricos pode ser explicada por meio da análise dos comprimentos de ligação no material (Tabela 4). A Tabela 4 apresenta os valores médios de ligação para todos os tetraedros formados na estrutura wurtzita. No material puro, as ligações entre os átomos de zinco e oxigênio apresentam um valor de 1,980 Å para todas as ligações. Quando dopado, a presença dos átomos de Bário na estrutura causa distorções nos comprimentos de ligação do sítio tetraédrico. Todavia, para o material dopado a 6,25 %, a distorção nos comprimentos de ligação ocorre à longa distância, uma vez que todas as ligações Zn – O do bulk são afetadas pela presença de Ba na estrutura. À medida que a dopagem aumenta até 87,5 %, os comprimentos de ligação Zn – O ao longo de todo o cristal tornam-se cada vez mais próximos e regulares. Para as ligações Ba – O, observa-se que em dopagens pequenas (6,25 – 50 %) são encontrados apenas dois valores de ligação ao longo do

crystal. No caso das dopagens maiores (62,5 % - 100 %) tem-se um maior número de comprimentos médios de ligação ao longo do cristal. Com base em tais informações é possível afirmar que o átomo em menor quantidade na estrutura cristalina causa distorções nos comprimentos de ligação entre o átomo em maior quantidade e o oxigênio. Quanto maior a diferença entre o número de átomos de Zn e Ba no material, maior a variação nos comprimentos de ligação em todo o cristal e menor a simetria observada entre tais átomos. A variação dos parâmetros de rede a, b e c e nos ângulos de ligação da célula unitária são decorrentes das pequenas variações nos comprimentos de ligação causadas pela substituição dos átomos de Zn.

Figura 16 - Variação dos parâmetros de rede e índice de tetragonalidade de acordo com a quantidade da dopagem.



Fonte: O Autor.

Tabela 4 – Comprimentos de ligação (em Å) observados para todos os tetraedros $[ZnO_4]$ no óxido de zinco puro e dos tetraedros $[ZnO_4]$ e $[BaO_4]$ no ZnO dopado nas porcentagens de 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 75 %, 87,5 % e 100 %.

| | [ZnO ₄] | | | | [BaO ₄] | | | |
|--------------|---------------------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|
| 0% | 1,980 | 1,980 | 1,980 | 1,980 | - | | | |
| 6,25% | 2,041 | 2,041 | 1,983 | 1,983 | 2,514 | 2,410 | 2,410 | 2,410 |
| | 2,001 | 2,001 | 2,018 | 1,977 | | | | |
| | 2,031 | 2,031 | 1,95 | 2,086 | | | | |
| 12,5% | 2,059 | 2,042 | 2,042 | 1,944 | 2,387 | 2,387 | 2,394 | 2,454 |
| | 2,044 | 2,044 | 2,055 | 2,071 | | | | |
| 25% | 2,015 | 2,015 | 1,924 | 1,924 | 2,54 | 2,127 | 2,127 | 2,127 |
| 37,5% | 1,924 | 1,924 | 1,959 | 1,952 | 2,579 | 2,579 | 2,579 | 2,583 |

Tabela 4 – Comprimentos de ligação (em Å) observados para todos os tetraedros [ZnO₄] no óxido de zinco puro e dos tetraedros [ZnO₄] e [BaO₄] no ZnO dopado nas porcentagens de 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 75 %, 87,5 % e 100 %.

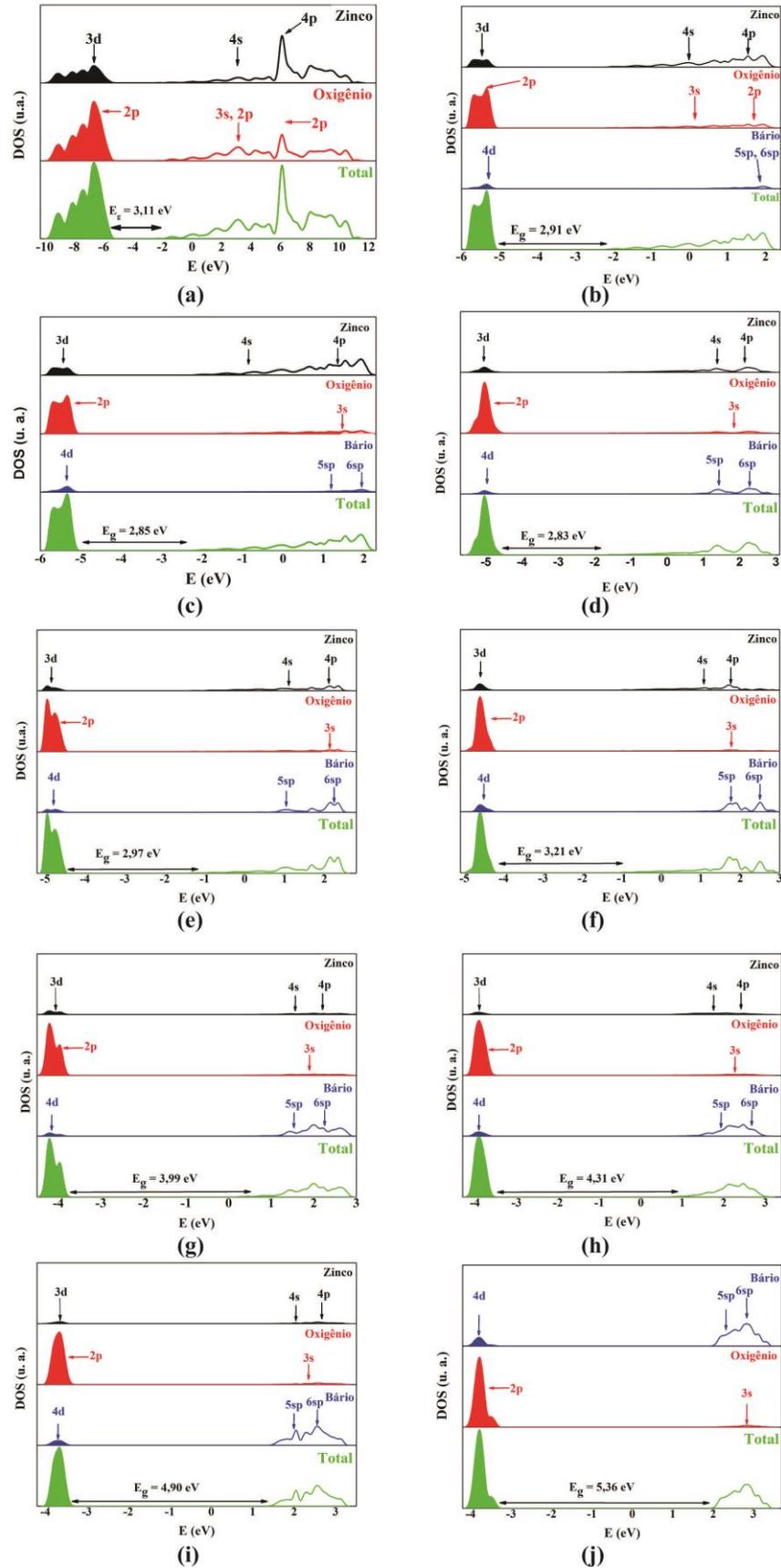
| | (conclusão) | | | | | | | |
|--------------|-------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 50% | 1,935 | 1,935 | 1,935 | 1,935 | 2,41 | 2,41 | 2,41 | 2,575 |
| 62,5% | 2,028 | 2,015 | 2,006 | 2,006 | 2,501 | 2,547 | 2,547 | 2,459 |
| | 2,162 | 1,960 | 2,000 | 2,211 | | | | |
| 75% | 1,977 | 1,977 | 2,275 | 2,275 | 2,478 | 2,478 | 2,524 | 2,59 |
| | | | | | 2,527 | 2,527 | 2,531 | 2,768 |
| 87,5% | 2,127 | 2,1346 | 2,0298 | 2,0298 | 2,673 | 2,561 | 2,519 | 2,534 |
| | | | | | 2,674 | 2,548 | 2,548 | 2,571 |
| 100% | | | | - | 2,58 | 2,584 | 2,588 | 2,585 |

Fonte: O Autor.

4.1.2 – Estrutura Eletrônica

A estrutura eletrônica do ZnO puro e dopado com Ba em diferentes porcentagens foi avaliada por meio da análise da Densidade dos Estados projetada para a região entre os últimos cinco níveis de energia da banda de valência e os primeiros cinco níveis da banda de condução, uma região mais específica para análise do *band gap*. A Figura 17 apresenta o DOS projetado para o material ZnO puro e dopado em diferentes porcentagens onde as bandas de valência e condução são representadas pelas áreas preenchidas e não preenchidas, respectivamente. A região avaliada para o material puro encontra-se entre -10 eV e 12 eV. Conforme observado na Figura 17a, a região da BV do óxido de zinco puro é formada majoritariamente pela contribuição dos orbitais 2p do oxigênio e por uma contribuição significativa dos orbitais 3d dos átomos de Zn. A região da BC é composta por uma contribuição majoritária dos orbitais 4s e 4p do Zn e uma contribuição significativa dos orbitais 3s e 2p dos átomos de oxigênio. Esse comportamento mostra a separação bem definida na região de *band gap*, os elétrons estão majoritariamente localizados nos átomos de oxigênio; enquanto que, os níveis eletrônicos menos energéticos da BC ou disponíveis para receber elétrons são majoritariamente contribuídos pelos átomos de zinco. A região de sobreposição dos níveis de energia entre dos átomos de Zn e O é atribuído à ligação Zn - O. Assim, a sobreposição dos níveis eletrônicos para esses átomos localiza-se em toda a faixa analisada para a BV. Os resultados teóricos obtidos estão em concordância com os resultados esperados para esse material. (ÖZGÜR *et al.*, 2005; MARANA *et al.*, 2010).

Figura 17 - Mapa de Densidade dos Estados (DOS) Total projetados para o material puro (a) e dopado nas porcentagens de 6,25 % (b), 12,5 % (c), 25 % (d), 37,5 % (e), 50 % (f), 62.5 % (g), 75 % (h), 87,5 % (i) e 100 % (j).



Fonte: O Autor.

Para os materiais dopados (Figura 17 b-j), as contribuições dos átomos de Zn e O na BV permanecem inalteradas. Da mesma forma, os orbitais 4s e 4p dos átomos de zinco contribuem para formação da banda de condução enquanto que o oxigênio passa a contribuir apenas com os orbitais 3s nessa região. Por sua vez, os átomos de Ba compõe a BV por meio dos orbitais 4d e a BC através dos orbitais 5sp e 6sp. À medida que a dopagem aumenta, a contribuição dos átomos de Zn diminui enquanto a contribuição dos átomos de Ba aumenta. A DOS projetada para os materiais dopados de 6,25 % a 87,5 % indicam que os elétrons são encontrados majoritariamente nos átomos de oxigênio, enquanto que os orbitais de Zn e Ba compõe os níveis de energia disponíveis para receber elétrons. No material dopado a 100 %, os níveis disponíveis para receber elétrons são formados apenas pelos átomos de Ba. A presença de átomos de Ba na estrutura causa a degenerescência dos níveis energéticos do material. O efeito aumenta conforme o aumento da quantidade de Ba integrada na estrutura do material ZnO puro. Sendo assim, quanto maior a dopagem na estrutura, maior é a energia dos estados da BV. Esse resultado é o mesmo observado para os estados energéticos da BC; entretanto, o aumento de energia deve-se ao fato da quantidade de Zn na estrutura diminuir e os átomos de Ba predominarem nessa banda de energia, contribuindo com seus estados de maior energia.

4.1.1.2 – Tipo de Semicondutor

Por meio da análise da Densidade dos Estados (DOS) projetados pode-se avaliar o número de estados disponíveis na BV e BC aplicando-se à curva da DOS Total a regra 1/3 de Simpson (KUNO, 2011). Esse método consiste na integração numérica sob a área do DOS selecionado seguida da razão entre o número de estados disponíveis e o volume da célula unitária. O resultado obtido para a região da BC e BV do material representam, respectivamente, o número de estados disponíveis para formação de buracos e elétrons na estrutura eletrônica do material. A partir do número de portadores de carga, um semicondutor pode ser classificado como n (maior número de elétrons) ou p (maior número de buracos) (KUNO, 2011).

A Tabela 5 apresenta o número de estados disponíveis na BC e BV para o material puro e dopado em diferentes porcentagens. Os resultados apresentados mostram que o ZnO puro apresenta um maior número de estados disponíveis na BC para ocupação por elétrons do que estados disponíveis na BV para formação de buracos, apontando esse material como um semicondutor do tipo n. No caso do material dopado em 25 %, o número de estados

disponíveis é menor que o número de estados para o material puro. Contudo, à medida que a quantidade de bário na estrutura aumenta nota-se o aumento desses valores. O aumento dos estados é mais acentuado sobre o número de estados da BV, de tal modo que, para porcentagens acima de 25 % tem-se um semicondutor do tipo p. Para as porcentagens menores, têm-se semicondutores de tipo n assim como o ZnO puro.

Tabela 5 - Estados disponíveis na região do topo da BV e de mínimo da BC para o ZnO puro e dopado com Ba nas porcentagens de 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 75 %, 87,5 % e 100 %.

| Porcentagem (%) | Estados disponíveis | | Tipo de Semicondutor |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| | BV (estados/cm ³) | BC (estados/cm ³) | |
| 0 | 1,99.10 ²³ | 2,47.10 ²³ | n |
| 6,25 | 5,87.10 ²² | 9,78.10 ²² | n |
| 12,5 | 1,40.10 ²³ | 2,43.10 ²³ | n |
| 25 | 2,26.10 ²³ | 1,66.10 ²³ | p |
| 37,5 | 2,18.10 ²³ | 1,53.10 ²³ | p |
| 50 | 2,29.10 ²³ | 1,22.10 ²³ | p |
| 62,5 | 1,80.10 ²³ | 1,29.10 ²³ | p |
| 75 | 1,71.10 ²³ | 1,13.10 ²³ | p |
| 87,5 | 1,23.10 ²³ | 1,06.10 ²³ | p |
| 100 | 1,20.10 ²⁴ | 9,17.10 ²³ | p |

Fonte: O AUTOR.

O ZnO é um semicondutor amplamente estudado e que apresenta características bastante distintas de acordo com o elemento inserido em sua estrutura cristalina, seja para substituição de átomos de Zn ou átomos de O. Esse semicondutor apresenta caráter tipo n e excelentes propriedades para aplicação em dispositivos eletrônicos variados; enquanto que o ZnO dopado mostra caráter semicondutor tipo p com elevado grau de transparência, apontando tais materiais como uma alternativa para desenvolvimento de filmes condutores transparentes e telas sensíveis ao toque. (DHANANJAY *et al.*, 2007; CHO *et al.*, 2009; GLINCHUK *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2010; SOHN *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2010; BRILLSON e LU, 2011; GUPTA e KUMAR, 2011; KANG *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2011; QIUHONG *et al.*, 2011; XUN *et al.*, 2011; GUPTA *et al.*, 2012; LEE, D. U. *et al.*, 2012; LEE, Y. *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2012; ZHANG, F. *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2012; CHEW e LI, 2013; SINGH *et al.*, 2013; NEDIC *et al.*, 2014). Assim, propõe-se que o material é altamente indicado para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e para aplicação em filmes transparentes, conforme esperado para os semicondutores do tipo p baseados no ZnO. Sabendo-se disso, fez-se a análise do índice de refração para o material

puro e dopado. A avaliação da viabilidade da aplicação desses materiais em dispositivos transparentes foi realizada por meio do Índice de Refração (Seção 4.1.3.1).

4.1.3 – Propriedades ópticas

As propriedades ópticas de um composto sólido determinam o modo como este interage com a radiação eletromagnética. No caso de um semicondutor, o material interage apenas com uma radiação de energia igual ou superior ao *band gap*. A análise das propriedades ópticas de um material é realizada através da análise da estrutura de bandas e a medida do E_g . A medida do *band gap* do material foi realizada por meio da análise da diferença entre o mínimo da BC e o máximo da BV possibilitando observar o efeito da presença de átomos de Ba sobre a estrutura eletrônica do ZnO.

Na primeira etapa efetuaram-se cálculos teóricos a respeito do material ZnO puro e, em sequência, os cálculos substituindo átomos de Zn por átomos de Ba. Os resultados obtidos para cada modelo são demonstrados na Tabela 6. A partir desses resultados (Tabela 6) pode-se concluir que a variação dos *band gap*'s para a solução sólida, $Zn_{1-x}Ba_xO$, não ocorre de maneira linear ao aumento da quantidade de impurezas na estrutura ZnO wurtzita. A variação no *band gap* do material também altera o comprimento de onda característico para cada caso analisado, os comprimentos de onda para todos os modelos estudados encontram-se na faixa entre 231,46 e 438,42 nm, absorvendo radiações eletromagnéticas na faixa do ultravioleta ao visível (UV-VIS). O ZnO apresenta um comprimento de onda característico na faixa do UV-Vis. Entretanto, quando dopado nas porcentagens de 6,25 %, 12,5 %, 25 % e 37,5 % o material mantém a interação majoritariamente com radiação referente à faixa do UV-Vis do espectro eletromagnético; enquanto que, as porcentagens de 50 %, 62,5 %, 75 %, 87,5 % e 100 % apresentam comprimento de onda característico na faixa do ultravioleta (UV). O tipo de radiação característico para o material ZnO dopado nas porcentagens de 6,25 %, 12,5%, 25 %, 37,5 %, 50 % e 100 % corresponde ao E_g indireto, enquanto que no material puro e dopado nas porcentagens de 62,5%, 75 % e 87,5 % o *band gap* é direto. Nos materiais dopados nas porcentagens de 12,5 % e 50 % observa-se uma diferença muito pequena entre os valores de E_g direto e indireto, de modo que a radiação característica para cada tipo de excitação eletrônica seja o mesmo.

Tabela 6 – Resultados teóricos obtidos para o *band gap* para cada um dos modelos de ZnO analisados. O valor de band gap apresentado refere-se à excitação eletrônica dos elétrons entre os pontos de simetria da Zona de Brillouin representados entre parênteses, indicando se o processo ocorre de maneira direta ou indireta.

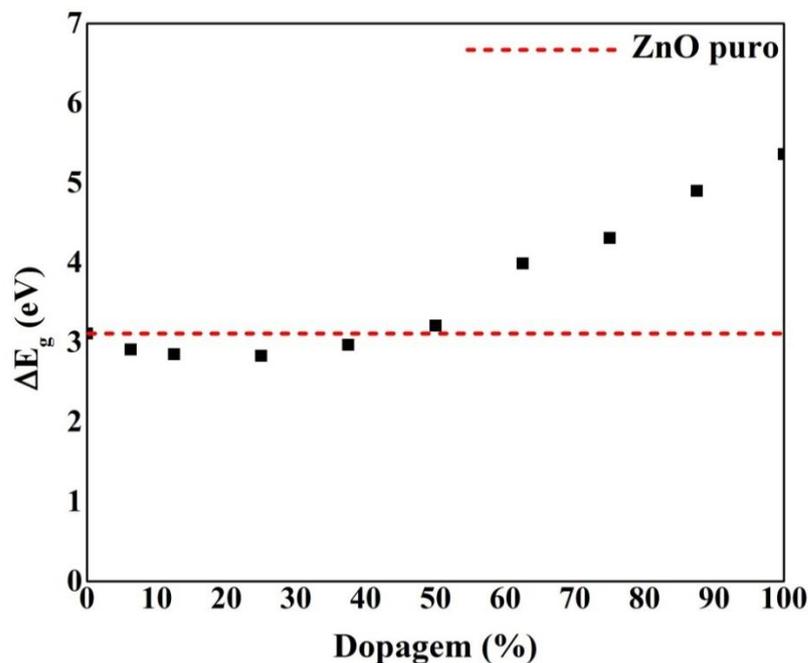
| Porcentagem % | E_g (eV) | λ (nm) | Tipo de radiação |
|---------------|--------------|----------------|------------------|
| 0 | 3,11 (G – G) | 398,99 | UV-Vis |
| 6,25 | 2,91 (M – A) | 426,20 | UV-Vis |
| 12,5 | 2,85 (L – G) | 435,35 | UV-Vis |
| | 3,01 (G – G) | 412,15 | |
| 25 | 2,83(L – G) | 438,42 | UV-Vis |
| 37,5 | 2,97 (A – G) | 417,78 | UV-Vis |
| 50 | 3,21 (A – G) | 386,51 | UV |
| | 3,46 (G – G) | 358,54 | UV |
| 62,5 | 3,99 (G – G) | 310,95 | UV |
| 75 | 4,31 (G – G) | 287,88 | UV |
| 87,5 | 4,90 (G – G) | 253,35 | UV |
| 100 | 5,36 (A- G) | 231,46 | UV |

Fonte: O AUTOR.

Para melhor discussão sobre a não linearidade da variação de E_g construiu-se a Figura 18 referenciando todos os valores de E_g para os materiais $Zn_{1-x}Ba_xO$ ($E_{g\text{ modelo}}$) ao material ZnO puro ($E_{g\text{ puro}}$) como descrito na Equação 13.

$$\Delta E_g = E_{g\text{ modelo}} - E_{g\text{ puro}} \quad (13)$$

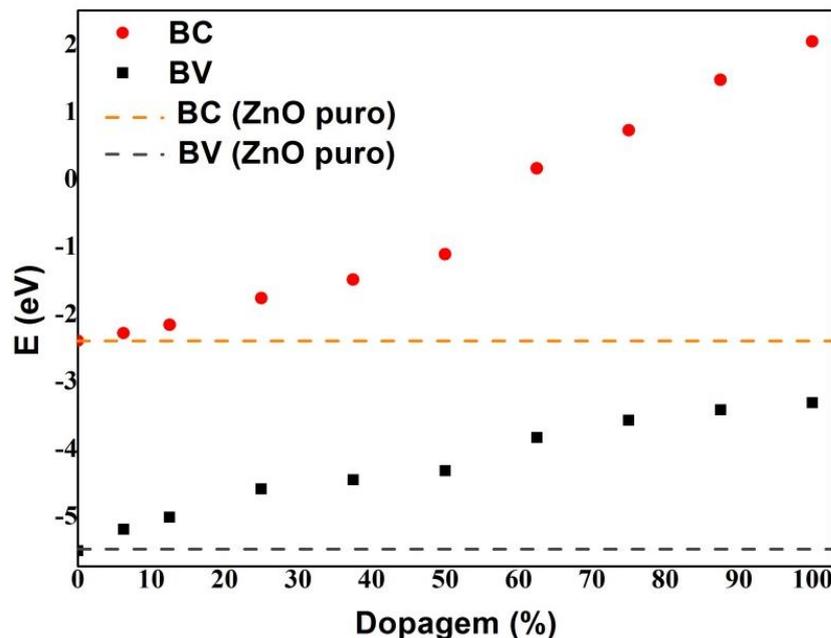
Figura 18 - Variação do E_g (ΔE_g) de acordo com a quantidade de impurezas adicionadas a estrutura cristalina do ZnO.



Fonte: O AUTOR.

Conforme observado na Figura 18, apenas as porcentagens de 6,25 %, 12,5 % e 25 % apresentam um resultado satisfatório para a redução do E_g em relação ao material ZnO puro. Por sua vez, o modelo de ZnO dopado com Ba em 50 % apresenta uma variação praticamente irrelevante no E_g muito próximo ao material ZnO puro; enquanto que os demais modelos 37,5%, 62,5 %, 75 %, 87,5% e 100% apresentaram um E_g superior ao valor observado para o material puro. Essas variações podem ser explicadas pelo deslocamento dos estados eletrônicos em termos de energia causado pela introdução da estrutura eletrônica do átomo de Ba. Na Figura 19 são apresentados os resultados de variação de energia para a BV e a BC referenciadas em relação às energias da BV e BC do material ZnO puro. Os resultados obtidos indicam um aumento linear da energia da BV com a quantidade de impureza na estrutura cristalina, todavia, todas as porcentagens apresentam energias do topo da BV e da base da BC maiores do que a observada no material puro.

Figura 19 - Variação dos níveis energéticos das bandas de valência e condução com o aumento da quantidade de Bário na estrutura cristalina.



Fonte: O AUTOR.

Pode-se concluir então que a presença de átomos de Ba na estrutura cristalina wurtzita de ZnO causa alterações significativas na BC e BV. Embora a variação dos níveis energéticos de ambas seja significativo, a principal influência dos átomos de Ba na estrutura de bandas do ZnO é observada sobre as BC. Isso porque o nível de energia das BC é maior que o nível dessas bandas no material puro em 4,44 eV, enquanto que o nível de energia da BV mostra-se 2,2 eV maior em relação ao material puro. O aumento pode ser explicado baseando-se na contribuição elevada dos átomos de bário na formação dos estados eletrônicos

da BC em um nível de energia maiores do que os átomos de Zn, que são observados em menor quantidade.

4.1.3.1 – Índice de Refração

O índice de refração (n) de um material é obtido por meio da relação entre a velocidade da luz no vácuo (c) e a velocidade da luz em um determinado meio (v), conforme observado na Equação 14. O valor obtido indica o quanto um material refrata a luz, ou seja, o quanto a luz é desviada quando passa através de um dado meio. O índice de refração varia de acordo com a frequência da radiação; portanto, a velocidade diminui com o aumento da frequência da radiação. O valor de n também pode ser afetado pela direção ao longo do material, sendo estas direções avaliadas em termos das componentes AA, BB e CC referentes à passagem de radiação ao longo dos eixos a , b e c . Os valores de n para tais componentes podem ser diferentes (anisotropia) ou iguais (isotropia), sendo estes os mais indicados para aplicação tecnológica. O ar, por exemplo, tem índice de refração igual a um para radiações de todas as cores e mostra-se transparente a radiações na faixa do UV-Vis. A avaliação do índice de refração para os modelos de ZnO puro e dopado em diferentes porcentagens (Tabela 7) é importante para verificar a viabilidade da aplicação desses materiais como telas sensíveis ao toque e filmes condutores transparentes (SMART, 2005; WEST, 2006; ORTON, 2009).

$$n = \frac{c}{v} \quad (14)$$

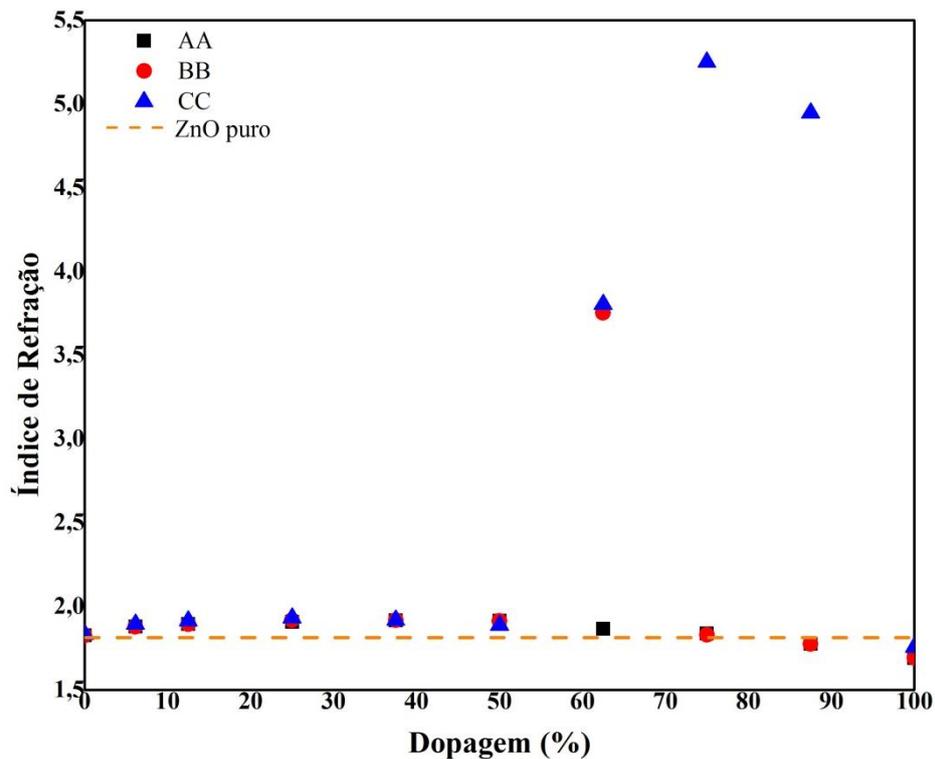
Tabela 7 - Resultados teóricos obtidos para o índice de refração para cada um dos modelos de ZnO analisados.

| Porcentagem % | Índice de Refração | | |
|---------------|--------------------|----------|-----------|
| | AA | BB | CC |
| 0 | 1,824098 | 1,824098 | 1,830882 |
| 6,25 | 1,877109 | 1,877114 | 1,8922246 |
| 12,5 | 1,892526 | 1,892529 | 1,913252 |
| 25 | 1,906060 | 1,914935 | 1,929834 |
| 37,5 | 1,915176 | 1,915186 | 1,916544 |
| 50 | 1,911770 | 1,911770 | 1,887260 |
| 62,5 | 1,864640 | 3,752166 | 3,803155 |
| 75 | 1,836975 | 1,828921 | 5,250714 |
| 87,5 | 1,774527 | 1,774545 | 4,947107 |
| 100 | 1,690154 | 1,690154 | 1,754135 |

Fonte: O AUTOR.

O ZnO apresenta valores muito próximos para o Índice de Refração nas direções dos eixos AA, BB e CC (isotropia). Os resultados obtidos para o material dopado indicam que os átomos de Ba não apresentam uma influência linear sobre o índice de refração, uma vez que o valor de n aumenta em relação ao material puro nas dopagens de 6,25 % à 75 %. Por sua vez, para os modelos de 87,5 % e 100 % nota-se a redução de n , de tal modo que a transparência do material aumenta. Para os modelos dopados em 62,5 % são observados valores extremamente elevados para n na direção dos componentes BB e CC, enquanto que para os modelos dopados em 75 % e 87,5 % os valores são elevados apenas para a componente CC. Sendo que estes modelos apresentam um caráter anisotrópico. Os aumentos drásticos de n em relação ao material puro para esses modelos pode ser explicado pela configuração dos átomos no interior da célula unitária.

Figura 20 - Variação do Índice de Refração para todos os modelos de ZnO investigados de acordo com o aumento da quantidade de dopante.



Atualmente, o material aplicado no desenvolvimento de telas sensíveis ao toque é o ITO, que apresenta características comuns de um semicondutor e um índice de refração próximo a 2 em todas as direções. Os resultados obtidos para o material ZnO puro e dopado direcionam esses materiais como uma alternativa viável para o desenvolvimento de tais dispositivos, assim como esperado para materiais ZnO dopados e que apresentem caráter p. (GARCIA-DOMENE *et al.*, 2012; RAHNAMAYE ALIABAD *et al.*, 2012; TRIPATHI *et al.*, 2012; HADIA e MOHAMED, 2013)

4.1.4 – Propriedades Ferroelétricas

As propriedades ferroelétricas do ZnO puro e dopado em diferentes porcentagens foram avaliadas por meio das análises dos mapas de densidade de carga e através da polarizabilidade e constante dielétrica para esses materiais.

4.1.4.1 – Mapas de Densidade de Carga

Por meio da análise dos Mapas de Densidade de Cargas para todos os modelos, investigou-se o caráter de ligação entre os átomos constituintes, a existência de dipolos na estrutura, bem como a influência do átomo do dopante sobre estes. A Figura 21 apresenta o mapa de densidade de carga para cada um dos modelos estudados. Para o material puro (Figura 21a) é possível concluir que as ligações formadas entre os átomos de Zn e O apresentam caráter predominantemente iônico, uma vez que a densidade eletrônica ao redor dos núcleos ($+2.7630 |e|$) é maior do que a densidade eletrônica no eixo de ligação ($+0.3439 |e|$). A análise das isolinhas comprova a ionicidade elevada da ligação química, visto que apenas uma isolinha apresenta a densidade eletrônica sobre o eixo de ligação. Observa-se nos planos dessa família cristalográfica a formação de dipolos bastante característicos e separados por uma região com densidade eletrônica bastante reduzida ($+0.0053 |e|$). Os dipolos de carga são formados em materiais com ligações de caráter iônico acentuado e indicam que, neste plano, podem ser observadas propriedades piezo e ferroelétricas. No caso do material puro, os átomos localizados nos planos inferiores não influenciam na densidade eletrônica dos dipolos de carga formados nos demais planos.

Para o material dopado nas porcentagens de 6,25 % (b), 12,5 % (c), 25 % (d), 37,5 % (e), 50 % (f), 62,5 % (h), 75 % (h), 87,5 % (i) e 100 % (j) observa-se que a densidade de carga ao redor dos núcleos é de $+2.7572|$, enquanto que a mesma região no material puro apresenta densidade de $+2.7630 |e|$ e $+0.053$ para a região sobre o eixo de ligação. Contudo, a densidade de carga observada para os eixos das ligações Zn – O e Ba – O em todos os materiais dopados apresenta valores diferentes. Para a ligação entre os átomos de Zn e O a densidade encontra-se na faixa de $+0.3439$ à $+ 0.0426 |e|$. Por sua vez, as ligações Ba – O apresentam densidade de carga de $+ 0.0426$. As ligações entre os átomos de Bário e Oxigênio apresentam caráter iônico mais acentuado do que as ligações entre zinco e oxigênio.

A análise dos mapas de Densidade de carga obtidos indica que a ionicidade das ligações Zn – O permanece inalterada após a inserção de átomos de bário na estrutura do

óxido de zinco, porém, a maior ionicidade das ligações Ba – O tornam o material mais iônico. De tal modo, espera-se que propriedades ferroelétricas sejam aprimoradas para os materiais dopados em relação ao material ZnO puro.

Figura 21 – Mapa de Densidade dos Estados (DOS) projetados para o ZnO puro (a) e dopado nas porcentagens de 6,25 % (b), 12,5 % (c), 25 % (d), 37,5 % (e), 50 % (f), 62,5 % (h), 75 % (h), 87,5 % (i) e 100 % (j). (continua)

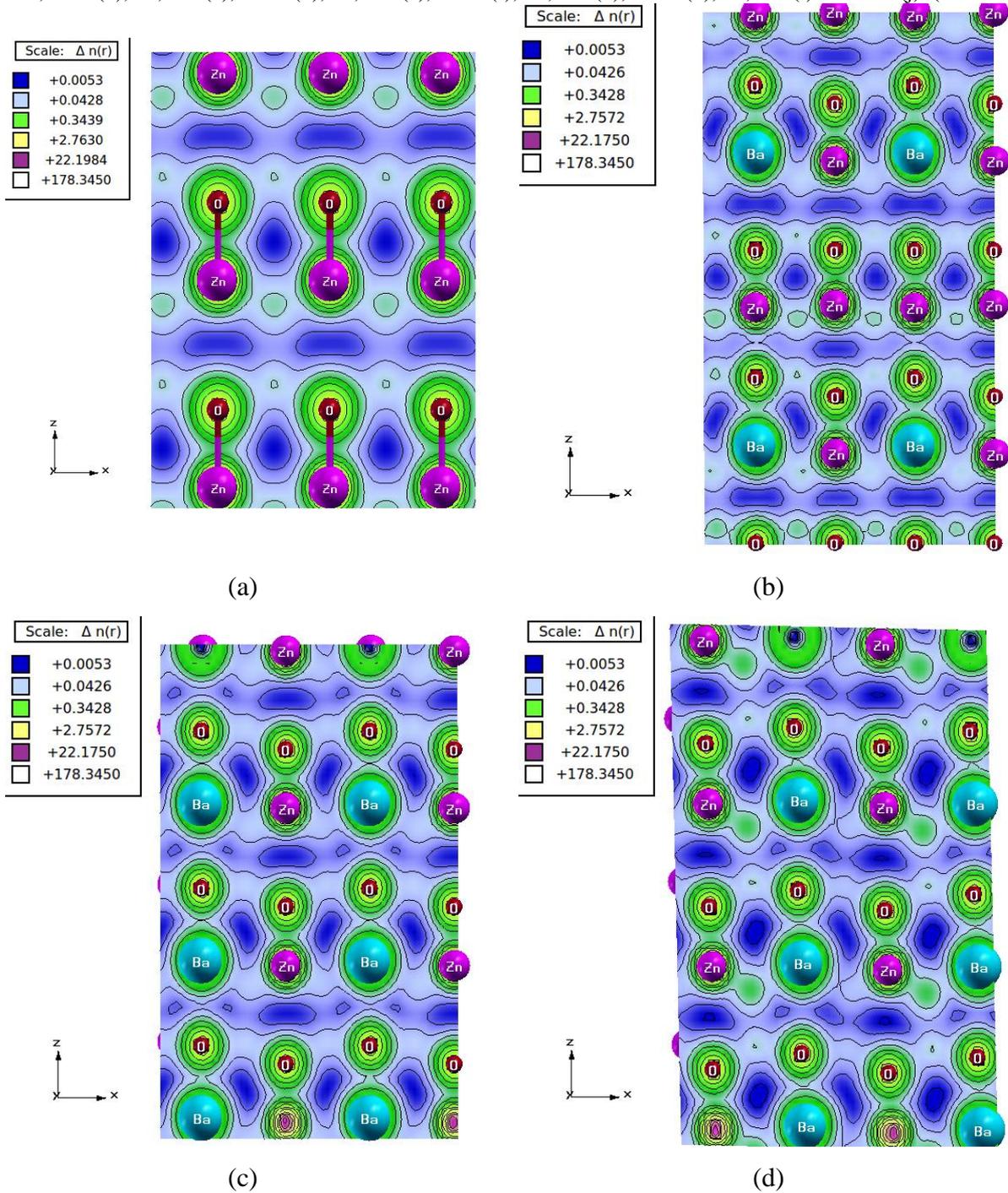
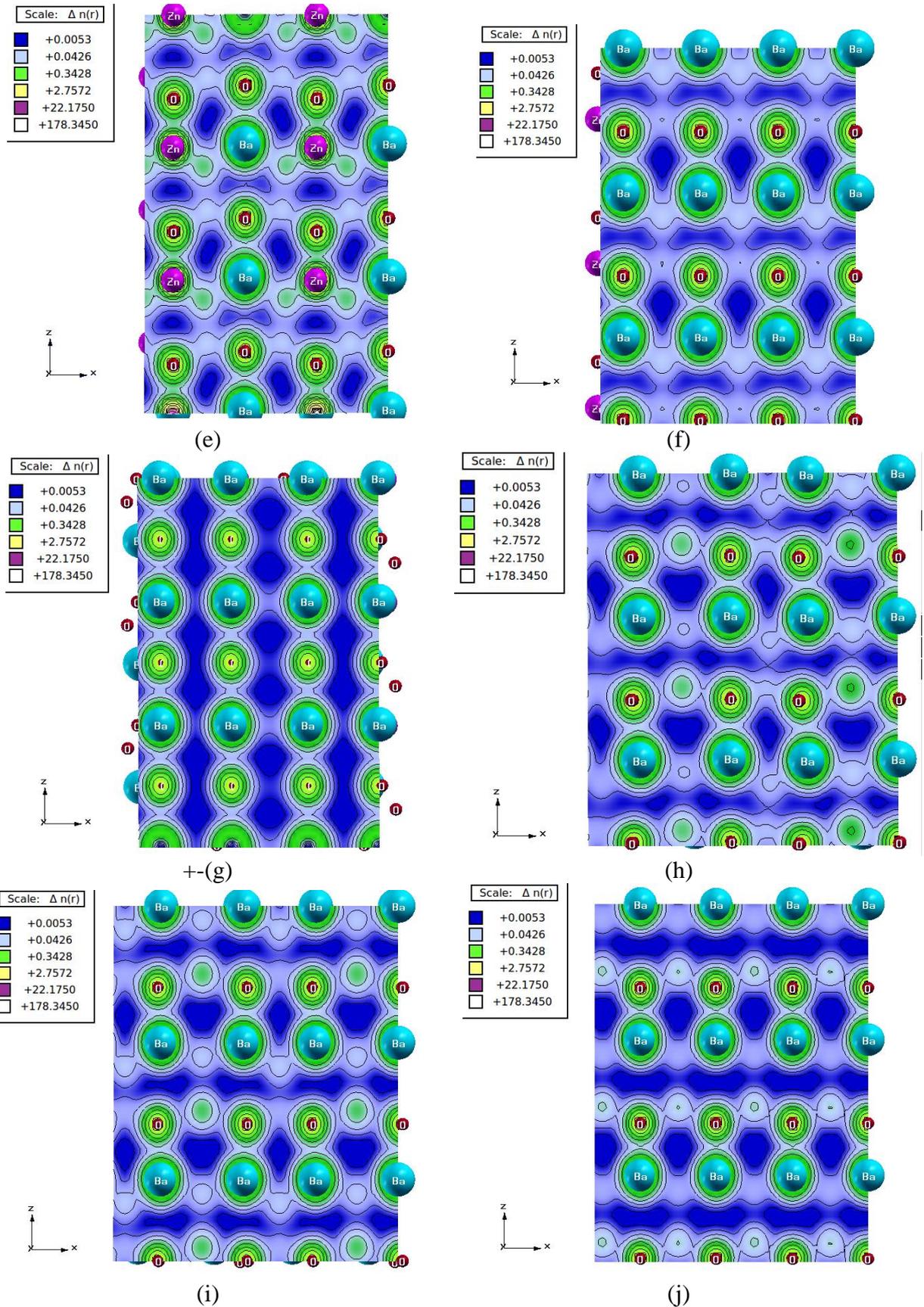


Figura 21 – Mapa de Densidade dos Estados (DOS) projetados para o material puro (a) e dopado nas porcentagens de 6,25 % (b), 12,5 % (c), 25 % (d), 37,5 % (e), 50 % (f), 62,5 % (h), 75 % (h), 87,5 % (i) e 100 % (j).



Fonte: O AUTOR.

4.1.4.2 – Cargas de Mulliken

As propriedades ferroelétricas de um material são dependentes do caráter de ligação observado em sua composição, uma vez que os materiais ferroelétricos apresentam ligações de caráter iônico acentuado, resultando na formação de dipolos de carga. A avaliação dos mapas de densidade de carga oferece uma avaliação qualitativa do caráter das ligações químicas formadas em um determinado material, bem como verificar a existência de dipolos de carga na estrutura. Contudo, para uma avaliação mais precisa, a carga dos átomos de Ba, Zn e O foram avaliadas por meio da análise populacional de Mulliken (Tabela 8) aliada ao comprimento de ligação.

Tabela 8 - Carga de Mulliken observada para os átomos de Zn, O e Ba no ZnO puro e dopado em diferentes porcentagens.

| Porcentagem % | Distância média de ligação | | Carga de Mulliken | | |
|---------------|----------------------------|--------|-------------------|---------|---------|
| | Zn - O | Ba - O | Zn | O | Ba |
| 0 | 1,980 | - | + 1,257 | - 1,257 | - |
| 6,25 | 2,076 | 2,436 | + 1,280 | - 1,285 | + 1,359 |
| 12,5 | 2,038 | 2,406 | + 1,259 | - 1,273 | + 1,387 |
| 25 | 1,970 | 2,230 | + 1,226 | - 1,262 | + 1,367 |
| 37,5 | 1,940 | 2,580 | + 1,202 | - 1,268 | + 1,378 |
| 50 | 1,935 | 2,451 | + 1,185 | - 1,275 | + 1,366 |
| 62,5 | 2,048 | 2,514 | + 1,149 | - 1,287 | + 1,471 |
| 75 | 2,126 | 2,553 | + 1,160 | - 1,291 | + 1,335 |
| 87,5 | 2,080 | 2,328 | + 1,191 | - 1,297 | + 1,313 |
| 100 | - | 2,584 | - | - 1,297 | + 1,297 |

Fonte: O AUTOR.

Os resultados para carga de Mulliken comprovam os resultados obtidos por meio da análise dos mapas de densidade de carga para a ligação Ba - O, uma vez que tais ligações apresentam maior ionicidade do que as ligações Zn - O. Isso porque os átomos de Bário apresentam uma carga maior do que os átomos de Zinco e pelo maior comprimento das ligações Ba - O, resultando em uma separação maior entre os dipolos de carga, que são acentuados. Contudo, o caráter das ligações Zn - O no material não é influenciado linearmente com o aumento da dopagem, sendo observados três comportamentos distintos. Nos modelos de 6,25 % e 12,5 %, têm-se um aumento na ionicidade dessas ligações em relação ao material puro, devido ao aumento da carga dos átomos de Zn e a maior separação

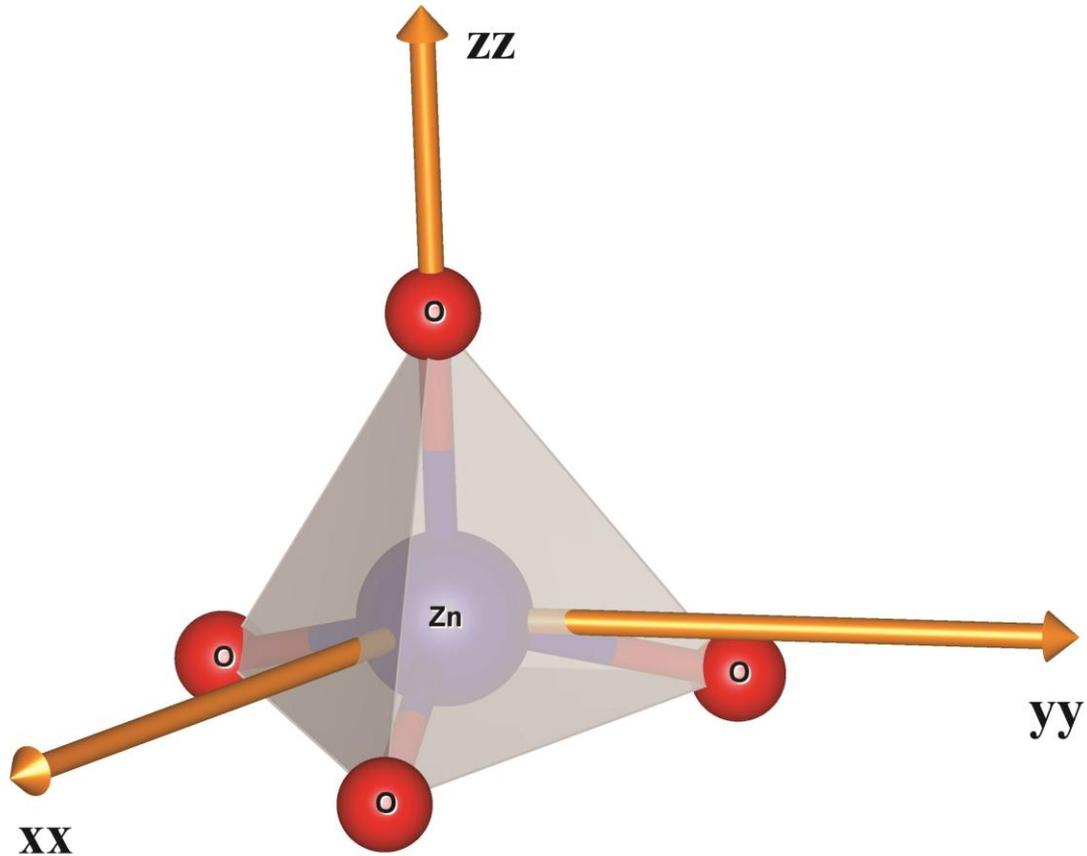
entre os dipolos de carga causada pelo aumento no comprimento de ligação. No caso dos materiais dopados a 25 %, 37,5 % e 50% observa-se a redução do comprimento de ligação aliado a diminuição de carga sobre os átomos de Zn, resultando no aumento do caráter covalente da ligação em relação ao material puro. À medida que a dopagem atinge 62,5%, 75 % e 87,5% o caráter de ligação Zn – O torna-se predominantemente iônico. Em tais modelos, observa-se a diminuição da carga sobre os átomos de zinco aliada ao aumento das tais ligações. Embora, a carga atômica diminua, considera-se que a ionicidade torna-se mais acentuada uma vez que os dipolos de carga encontram-se mais separados e também pelo aumento das cargas dos átomos de Oxigênio para tais porcentagens. O aumento dessas ligações ocorre devido à concentração elevada de átomos de bário na estrutura resultante da distorção da estrutura cristalina.

Conclui-se então que, apesar do aumento da covalência das ligações Zn – O em porcentagens intermediárias, à medida que a dopagem aumenta têm-se o aumento do caráter iônico no material em decorrência da ionicidade elevada das ligações Ba – O. Baseando-se nos resultados obtidos por meio da avaliação dos mapas de densidade de carga e análise das cargas de Mulliken espera-se que as propriedades ferroelétricas dos materiais dopados sejam superiores às aquelas observadas no ZnO puro.

4.1.4.3 – Constante dielétrica e Polarizabilidade

Com base nos resultados da análise dos Mapas de Densidade de Carga, conclui-se que as propriedades ferroelétricas aumentam após a substituição dos átomos de zinco por átomos de bário na estrutura cristalina do ZnO. A avaliação de tais propriedades foi realizada também através da avaliação da polarizabilidade e constante dielétrica de um material. Contudo, tais propriedades são dependentes da direção ao longo do material. Para tanto, fez-se a avaliação dos valores para ϵ e α nas direções xx, yy e zz conforme observado na Figura 22.

Figura 22 - Sítios Tetraédricos na estrutura wurtzita do ZnO e as componentes xx, yy e zz usados para constantes dielétricas e polarizabilidade.



Fonte: O AUTOR.

Os resultados teóricos obtidos para tais propriedades são apresentados na Tabela 9. Conforme observado, a dopagem aprimora a constante dielétrica para o material dopado de 6,25 % a 87,5 %, uma vez que tais modelos apresentam valores maiores para ϵ em relação ao material puro em todas as direções da matriz tensora do material. Os maiores valores de constante dielétrica e para polarizabilidade foram observados para o material dopado a 87,5 %. Para o material dopado a 100 %, os valores para ϵ e α apresentam uma redução em relação ao material de 87,5 %; contudo os valores de polarizabilidade mostram-se superiores aos valores observados para o material puro. Os materiais dopados a 50% e 62,5 % os maiores valores são observados para o componente xx, enquanto que para os demais modelos, os melhores resultados são observados na componente zz. O aumento observado em resultados ϵ e α para os materiais dopados pode ser explicado pela distorção nos tetraedros da estrutura wurtzita (4.1.1 – Propriedades Estruturais) que são responsáveis pelo aumento das constantes dielétricas e polarizabilidade. Outro fator responsável pelo aumento de tais propriedades é a distribuição aleatória dos átomos na estrutura cristalina causando uma simetria menor do que aquela observada no material puro.

Tabela 9- Polarizabilidade (α) e constante dielétrica (ϵ) para cada um dos modelos de ZnO investigados.

| Dopagem (%) | α | | | ϵ | | |
|-------------|------------|----------|-----------|------------|---------|---------|
| | Componente | | | Componente | | |
| | xx | yy | zz | xx | yy | zz |
| 0 | 61,2868 | - | 61,8148 | 3,3273 | - | 3,3521 |
| 6,25 | 69,4224 | 69,4229 | 70,9920 | 3,5325 | 3,5326 | 3,5806 |
| 12,5 | 70,9469 | 70,9272 | 73,1146 | 3,5817 | 3,5817 | 3,6605 |
| 25 | 84,1901 | 85,1401 | 86,836 | 3,6372 | 3,6670 | 3,7201 |
| 37,5 | 96,1809 | 96,1822 | 96,3698 | 3,6679 | 3,6679 | 3,6731 |
| 50 | 106,2047 | - | 102,4798 | 3,6549 | - | 3,5618 |
| 62,5 | 208,6845 | 424,2743 | 114,8460 | 6,1233 | 11,4160 | 3,8195 |
| 75 | 661,0670 | 110,7885 | 706,4301 | 14,9922 | 3,3450 | 15,9523 |
| 87,5 | 111,7494 | 111,7511 | 1220,6789 | 3,1490 | 3,1490 | 24,4739 |
| 100 | 107,8717 | - | 117,3194 | 2,8566 | - | 3,0770 |

Fonte: O AUTOR.

Os resultados teóricos obtidos para os modelos de ZnO dopado com Ba em diferentes porcentagens apontam o aprimoramento das propriedades ferroelétricas, estando de acordo com a tendência apresentada pelos resultados experimentais obtidos por Srinet e Colaboradores para o ZnO:Ba dopado com Bário em 5 %. (SRINET *et al.*, 2014) Atualmente, os materiais do tipo perovskita são amplamente utilizados no desenvolvimento de dispositivos de memórias ferroelétricas e dispositivos de armazenamento de carga devido aos seus valores elevados para constante dielétrica e polarizabilidade (CHO *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2010; BRILLSON e LU, 2011; LEE *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2012). Contudo, o processo de produção de tais dispositivos é retardado devido a dificuldade para criação de interface entre as estruturas perovskitas e os substratos de Si (DHANANJAY *et al.*, 2007; GLINCHUK *et al.*, 2009; LEE, Y. *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2012). O ZnO puro e dopado pode ser facilmente adaptado ao substrato uma vez que apresenta estruturas similares. Baseado em nossos resultados, o material dopado a 87,5 % é uma alternativa em potencial para substituir materiais de estrutura perovskita no desenvolvimento de memórias ferroelétricas, tais como memórias RAM, memórias flash ou pen-drives.

4.1.5 – Estabilidade analisada em relação ao ΔG

A estabilidade do material ZnO puro e dopado com átomos de Bário foi avaliada por meio dos valores da variação da Energia Livre de Gibbs da mistura (ΔG) e variação da Energia Livre de Gibbs em relação ao material puro ($\Delta\Delta G$). Os valores para Energia livre de Gibbs (G) para o material puro e dopado foram obtidos por meio de cálculos vibracionais realizados, simulando tais características sob temperatura de 298,5 K e pressão de 1 atm.

Com base nos resultados estruturais obtidos, a solução sólida ZnO:Ba apresenta caráter ideal, sendo possível avaliar a variação da energia livre de Gibbs por meio da Equação 15, onde x representa a porcentagem de dopante inserida na estrutura. Tal equação é empregada baseando-se na reação esperada para a dopagem do ZnO com átomos de Bário (Equação 16). Da mesma forma, a equação 17 foi empregada para obtenção dos valores da variação da energia Livre de Gibbs da mistura em relação ao material puro. Os resultados teóricos obtidos são apresentados na Tabela 10.

$$\Delta G_{mistura} = G_{produtos} - \left(\sum G_{ZnO} + x \Delta G_{BaO} \right) \quad (15)$$



$$\Delta\Delta G = \Delta G_{mistura} - \Delta G_{ZnO} \quad (17)$$

Tabela 10 - Resultados obtidos para variação da Energia Livre de Gibbs da mistura (ΔG) e variação de energia livre de Gibbs em relação ao material puro ($\Delta\Delta G$) para cada um dos modelos de ZnO investigados.

| Modelo (%) | ΔG (kJ.mol ⁻¹) | $\Delta\Delta G$ (kJ.mol ⁻¹) |
|------------|------------------------------------|--|
| 0 | 0 | 0 |
| 12,5 | -14,7944 | -1,3374 |
| 25 | -22,2643 | -8,8117 |
| 37,5 | -9,3082 | 4,1444 |
| 50 | -13,1939 | 0,2587 |
| 62,5 | -13,9751 | 0,5225 |
| 75 | -7,6333 | -5,8193 |
| 87,5 | -19,6976 | -6,2450 |
| 100 | 0 | -13,4526 |

Fonte: O AUTOR.

Por meio dos resultados apresentados na tabela 10 foi verificada a estabilidade de cada um dos modelos estudados. Para os materiais dopados em porcentagens de 37,5%, 50 % e 62 % obteve-se valores positivos para a variação de energia livre de Gibbs em relação ao material puro ($\Delta\Delta G$), indicando que o processo de obtenção de tais modelos não é favorável,

ou seja, o processo de obtenção não é espontâneo. Para os demais modelos, os resultados indicam que os processos de obtenção são favoráveis. Avaliando-se apenas os modelos favoráveis, observa-se que a estabilidade da estrutura aumenta de acordo com a quantidade de bário na estrutura, uma vez que a contribuição da energia do BaO no sistema formado torna-se maior. Portanto, conclui-se que, entre os materiais de ZnO dopado com Bário, apenas as porcentagens de 37,5 %, 50 % e 62,5 % não podem ser obtidas por meio técnicas experimentais sem a necessidade de fontes de energia.

4-2 – Ba_{1-x}Zn_xTiO₃

4.2.1 – Propriedades Estruturais

A determinação da influência dos átomos de Zn sobre as propriedades estruturais do BaTiO₃ foi investigada com base nos resultados obtidos para os modelos de ZnO puro e dopado em diferentes porcentagens (Tabela 2). Tais propriedades foram avaliadas por meio dos parâmetros de rede da célula unitária, do índice de tetragonalidade e da avaliação do coeficiente estrutural (μ). Por meio do coeficiente estrutural μ (Equação 18) é possível verificar quanto do átomo de Ti encontra-se deslocado da posição central, sendo a posição central definida como $\mu = 0,5$. A Tabela 11, apresenta os resultados teóricos obtidos para os parâmetros da estrutura cristalina do BTO e para o sistema Ba_{1-x}Zn_xTiO₃.

$$\mu = \frac{d_{Ti-O \text{ axial}}}{c} \quad (18)$$

Tabela 11 - - Parâmetros de rede (a, b e c), ângulos da célula unitária (α , β e γ), índice de tetragonalidade (c/a) e μ obtidos para os parâmetros de rede dos modelos BaTiO₃ puro e dopado nas porcentagens de 25 %, 50 %, 75 % e 100%.

| Porcentagem % | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) | c/a | μ |
|---------------|--------|--------|--------|--------------|-------------|--------------|--------|-------|
| 0 | 4,0141 | 4,0141 | 4,0891 | 90 | 90 | 90 | 1,0187 | 0,450 |
| 25 | 3,9699 | 3,9699 | 4,0216 | 90 | 90 | 90 | 1,0130 | 0,461 |
| 50 | 3,8994 | 3,8994 | 4,1335 | 90 | 90 | 90 | 1,0600 | 0,424 |
| 75 | 3,8685 | 3,8685 | 3,9477 | 90 | 90 | 90 | 1,0205 | 0,457 |
| 100 | 3,8142 | 3,8142 | 3,8757 | 90 | 90 | 90 | 1,0161 | 0,461 |

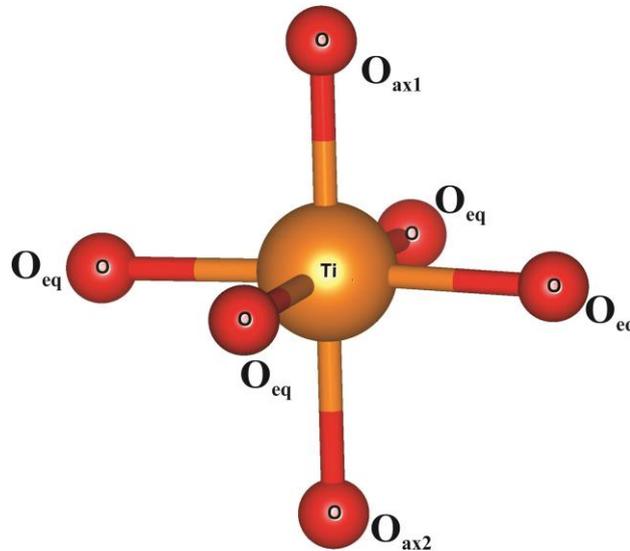
Fonte: O Autor.

Os resultados apresentados na Tabela 11 indicam que a célula unitária permanece inalterada, uma vez que não apresenta distorções nos ângulos α , β e γ . De modo geral, à medida que a quantidade dos átomos de zinco na estrutura aumenta, vê-se a redução dos parâmetros de rede a, b e c. Tal redução dos parâmetros de rede é causada pela variação dos comprimentos de ligação no interior da estrutura cristalina com o aumento da quantidade de átomos de Zn (Tabela 12). Em particular, para a dopagem de 50 % o parâmetro de rede c é elevado causando variação no índice de tetragonalidade e μ . Esse efeito é causado pela quantidade de átomos de Zn iguais ao de Ba perturbando a estrutura cristalina de modo diferente através da distribuição espacial dos átomos substituídos. Apesar do efeito em particular da dopagem de 50%, os valores obtidos para o índice de tetragonalidade e μ indicam que, apesar da diminuição dos parâmetros de rede a, b e c, a tetragonalidade da célula

unitária não é afetada. A avaliação do coeficiente estrutural μ também mantém-se constante após a inserção de diferentes porcentagens de impureza, indicando que a posição dos átomos de Ti é pouco afetada.

A Tabela 12 apresenta os valores médios de ligação para as ligações que compõe os octaedros formados pelas ligações Ti – O no material, bem como as ligações Ba – O e ZnO para os materiais puros e dopados. No material puro, as ligações entre os átomos de bário e oxigênio apresentam um valor de 2,865 Å; enquanto que as ligações Ti – O têm valor de 2,011 Å, 1,842 Å e 2,247 Å para os oxigênios equatoriais e axiais (Figura 23), respectivamente. Conforme observado, a inserção de átomos de zinco na estrutura resulta na diminuição dos comprimentos das ligações Zn – O e Ba – O, de modo que tais ligações são menores à medida que a dopagem aumenta. Por sua vez, as ligações Ti – O também são afetadas pela presença de átomos de Zinco na estrutura. Para as ligações entre os átomos de Titânio e os átomos de Oxigênio equatoriais (O_{eq}) e para as ligações axiais de maior comprimento (O_{ax2}) observa-se uma redução linear ao aumento da quantidade de dopante na estrutura. No caso das ligações Ti – O axial de menor comprimento (O_{ax1}) tem-se o aumento em relação ao material puro no modelo de 25 %. Para os modelos dopados em porcentagens acima de 50 % o comprimento de tais ligações mostra-se inferior ao valor observado no material puro. Com base em tais informações é possível afirmar que os átomos de zinco na estrutura apresentam influência a longo alcance na estrutura cristalina, uma vez que todos os comprimentos de ligação são afetados. A variação dos parâmetros de rede da célula unitária é decorrente das variações nos comprimentos de ligação causadas pela substituição dos átomos de bário na estrutura.

Figura 23 - Posições atômicas não equivalentes dos átomos de O na estrutura tetragonal do BaTiO₃, em específico para a estrutura TiO₆.



Fonte: O AUTOR.

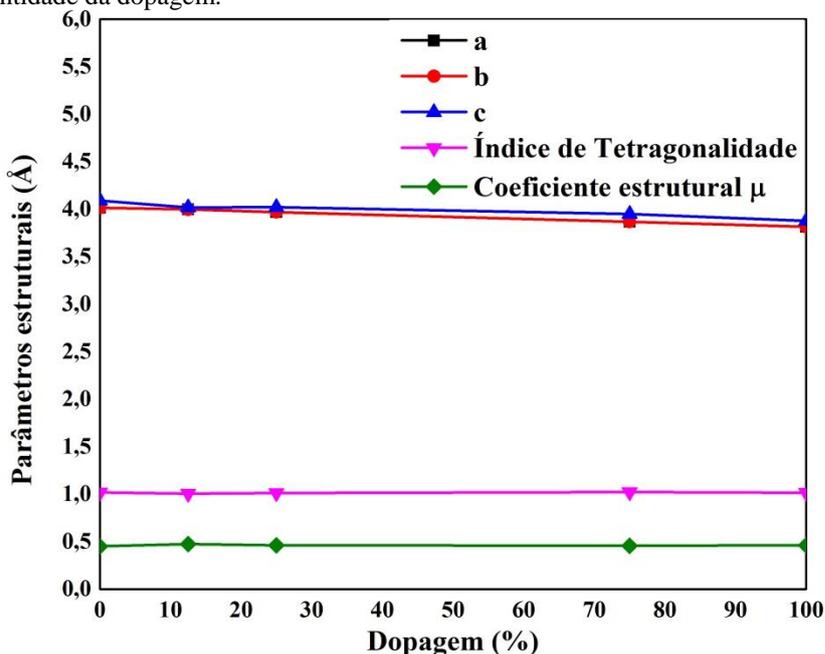
A partir dos resultados demonstrados na Tabela 11, pode-se concluir que os parâmetros de rede a , b e c diminuem linearmente à medida que a quantidade de impurezas são integradas à estrutura do BaTiO₃. A redução observada para cada parâmetro de rede pode ser visualizada na Figura 24. Apesar da redução dos parâmetros de rede, o índice de tetragonalidade e o coeficiente estrutural μ mostram-se constantes com o aumento da dopagem. De acordo com a Lei de Vegard, os resultados discutidos por meio das Tabelas 10 e da Figura 24 indicam que a solução sólida Ba(Zn)TiO₃ pode ser obtida por meio de técnicas experimentais, uma vez que apresenta o comportamento ideal previsto para um solução sólida estável, indicando a possibilidade da formação de tal solução sólida em todas as dopagens ou porcentagens.

Tabela 12 – Comprimentos de ligação (em Å) observados para as ligações Ti – O e Ba – O no Titanato de Bário puro e das ligações Ti – O, Ba – O e Zn – O no BTO dopado nas porcentagens de 25 %, 50 %, 75 % e 100 %. Onde O_{eq} refere-se às ligações entre Ti e os oxigênios equatoriais e O_{ax1} e O_{ax2} representam as ligações entre Ti e Oxigênios axiais.

| Modelo (%) | Ti – O | | | Ba – O | Zn – O |
|------------|-----------------|------------------|------------------|--------|--------|
| | O _{eq} | O _{ax1} | O _{ax2} | | |
| 0 | 2,011 | 1,842 | 2,247 | 2,865 | - |
| 25 | 1,987 | 1,855 | 2,167 | 2,827 | 2,827 |
| 50 | 1,9556 | 1,752 | 2,381 | 2,768 | 2,768 |
| 75 | 1,936 | 1,801 | 2,147 | 2,763 | 2,763 |
| 100 | 1,910 | 1,787 | 2,088 | - | 2,685 |

Fonte: O Autor.

Figura 24 - Variação dos parâmetros de rede, índice de tetragonalidade (c/a) e coeficiente estrutural (μ) de acordo com a quantidade da dopagem.



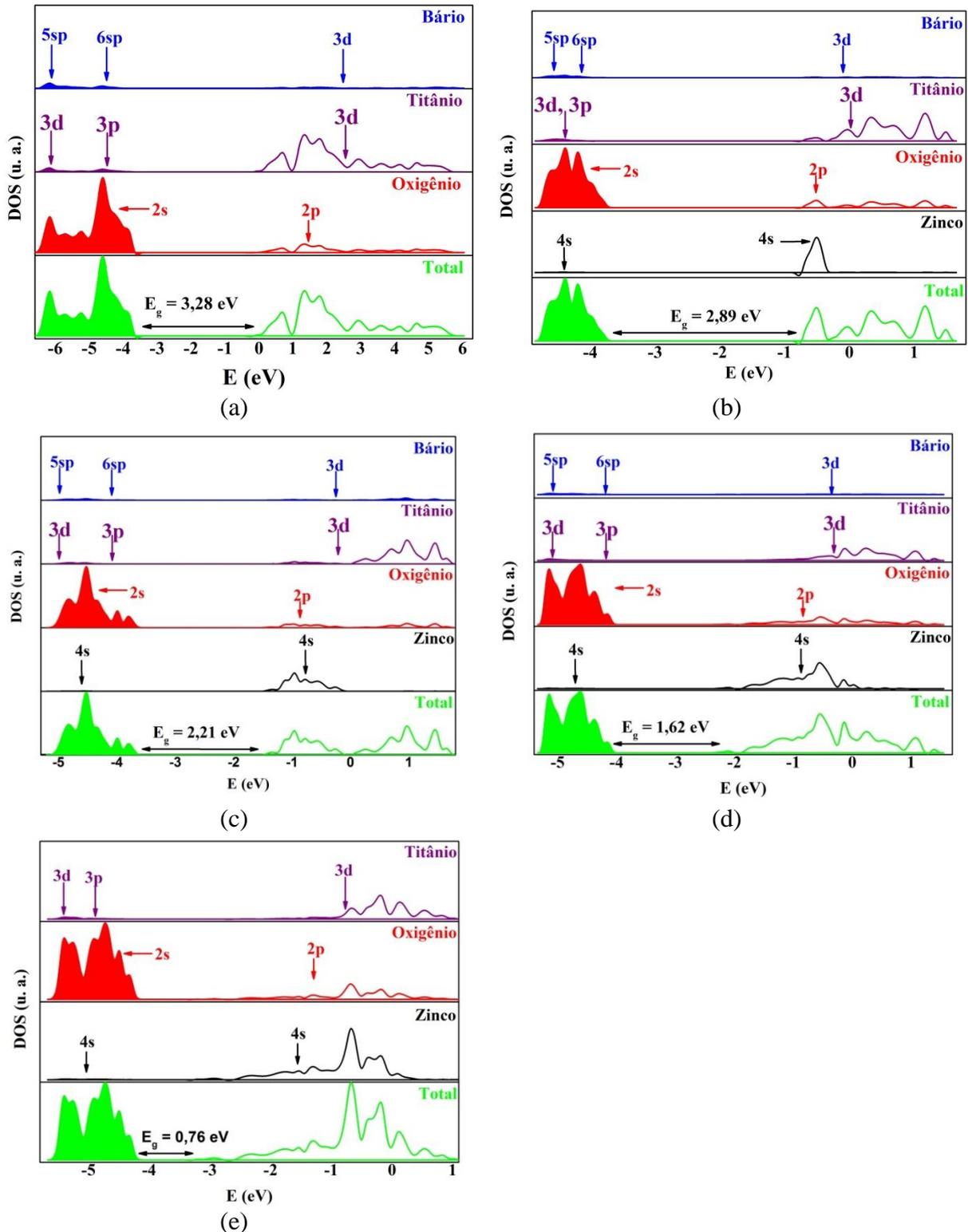
Fonte: O Autor.

4.2.2 – Estrutura Eletrônica

A estrutura eletrônica do BTO puro e dopado com Zn em diferentes porcentagens foi avaliada por meio da análise da Densidade dos Estados projetada para a região entre os últimos cinco níveis de energia da banda de valência e os primeiros cinco níveis da banda de condução, de tal modo que o *band gap* também seja estudado. A Figura 25 apresenta o DOS projetado para o material BTO puro e dopado em diferentes porcentagens onde as bandas de valência e condução são representadas pelas áreas preenchidas e não preenchidas, respectivamente. A região avaliada para o material puro encontra-se entre - 6 eV e 6 eV. Conforme observado na Figura 25a, a região da BV do BTO puro é formada majoritariamente pela contribuição dos orbitais 2s do oxigênio e por uma contribuição significativa dos orbitais 3d e 3p dos átomos de Ti e orbitais 5sp e 6sp dos átomos de Ba. A região da BC é composta por uma contribuição majoritária dos orbitais 3d do Ti e uma contribuição significativa dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio e 3d dos átomos de Bário. Esse comportamento mostra a separação bem definida na região de *band gap*, de modo que os elétrons estão majoritariamente localizados nos átomos de oxigênio; enquanto que, os níveis eletrônicos menos energéticos da BC ou disponíveis para receber elétrons são majoritariamente constituídos pelos átomos de titânio. A região de sobreposição dos níveis de energia entre os átomos de Ti e O é atribuído à ligação Ti – O, enquanto que a sobreposição de níveis energéticos entre os átomos de Ba e O representa as ligações Ba – O. Assim, a sobreposição

dos níveis eletrônicos para esses átomos localiza-se em toda a faixa analisada para a BV. Os resultados teóricos obtidos estão em concordância com os resultados esperados para esse material (EVARESTOV e BANDURA, 2012).

Figura 25 - Mapa de Densidade dos Estados (DOS) Total projetados para o material BTO puro (a) e dopado nas porcentagens de 25 % (b), 50 % (c), 75 % (d) e 100 % (e).



Fonte: O AUTOR.

Para os materiais dopados (Figura 25 b-e), as contribuições dos átomos de Ba, Ti e O BV e BC permanecem inalteradas. Por sua vez, os átomos de Zn contribuem para formação da banda de condução em um nível de menor energia que os átomos de Ti, Ba e O por meio dos orbitais 4s. Na BV, os átomos de Zn tem uma pequena contribuição também através dos orbitais 4s. A intensidade da contribuição os átomos de bário, titânio e oxigênio é pouco afetada à medida que a dopagem aumenta. A DOS projetada para os materiais dopados de 25 % a 100 % indicam que os elétrons são encontrados majoritariamente nos átomos de oxigênio, enquanto que os orbitais de Zn e Ti compõe majoritariamente os níveis de energia disponíveis para receber elétrons. A presença de átomos de zinco na estrutura causa a degenerescência dos níveis energéticos do material, de modo que o efeito aumente conforme o aumento da quantidade de Zn integrada na estrutura do material BTO puro. Tal efeito é evidenciado pela redução da faixa de energia observada para os materiais e principalmente pela diminuição da energia da região de mínimo da BC. A redução de energia para tais níveis é causada pelo surgimento dos estados energéticos formados pelos orbitais de Zn em um nível de energia menor do que os átomos de Ti, O e Ba.

4.1.1.2 – Tipo de Semicondutor

A Tabela 13 apresenta o número de estados disponíveis na BV e BC para o material puro e dopado em diferentes porcentagens obtidos por meio da análise da Densidade dos Estados projetados aplicando-se na curva da Densidade Total o 1/3 de Simpson (KUNO, 2011). Os valores obtidos representam os estados disponíveis na BV e BC, respectivamente, o número de buracos e elétrons observados na estrutura eletrônica do material. De acordo com o número de portadores de carga, um semicondutor pode ser classificado como n (maior número de elétrons) ou p (maior número de buracos).

Tabela 13 - Estados disponíveis na região do topo da banda de valência e de mínimo da banda de condução para o BaTiO₃ puro e dopado nas porcentagens de 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 75 % e 100 %.

| Porcentagem (%) | Estados disponíveis | | Tipo de Semicondutor |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| | BV (estados/cm ³) | BC (estados/cm ³) | |
| 0 | 1,562.10 ²⁷ | 1,455.10 ²⁷ | p |
| 25 | 1,541.10 ²⁷ | 1,513.10 ²⁷ | p |
| 50 | 1,004.10 ²⁷ | 1,061.10 ²⁷ | n |
| 75 | 1,606.10 ²⁷ | 1,650.10 ²⁷ | n |
| 100 | 1,683.10 ²⁷ | 1,743.10 ²⁷ | n |

Fonte: O AUTOR.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 13, o número de estados disponíveis para formação de elétrons na BC do material é menor do que o número de estados disponíveis para formação de buracos na BV. Assim, o BTO é um semicondutor do tipo p. Embora o número de estados disponíveis para ambas as regiões diminuam para o material dopado em 25 % o tipo de semicondutor não é alterado. À medida que a quantidade de Zn na estrutura atinge 50 %, vê-se o aumento dos valores para ambas as regiões. O aumento dos estados é mais acentuado sobre o número de estados da BC de tal modo que os modelos dopados em 50 %, 75 % e 100 % sejam semicondutores tipo n. Conclui-se então que a inserção de Zn na estrutura cristalina é responsável pela alteração do caráter semicondutor do material, de modo que este passa do tipo p para o tipo n. Sendo assim, os materiais dopados a porcentagens acima de 50 % apresentam um número superior de elétrons do que buracos em sua estrutura eletrônica.

4.2.3 – Propriedades ópticas

As propriedades ópticas de um composto sólido determinam o modo como este interage com a radiação eletromagnética. No caso de um semicondutor, o material interage apenas com uma radiação de energia igual ou superior ao E_g . A análise das propriedades ópticas de um material é feita através da análise da estrutura de bandas para o mesmo, bem como pela medida do E_g . A medida do *band gap* do material foi realizada por meio da análise da diferença entre o mínimo da BC e o máximo da BV e possibilitando observar o efeito da presença de átomos de Zn sobre a estrutura eletrônica do BTO.

Na primeira etapa efetuaram-se cálculos teóricos a respeito do material puro e, em sequência, os cálculos substituindo os átomos de Ba por átomos de Zn. Os resultados obtidos para cada modelo são demonstrados na Tabela 14. A partir desses resultados (Tabela 14) pode-se concluir que a variação dos *band gap's* para a solução sólida BTO:Zn ocorre de maneira linear com o aumento da quantidade de impurezas na estrutura tetragonal. A variação no *band gap* do material também altera o comprimento de onda característico para cada caso analisado, os comprimentos de onda para todos os modelos estudados encontram-se na faixa entre 377,91 e 1656,50 nm, absorvendo radiações eletromagnéticas na faixa do ultravioleta ao infravermelho. O Titanato de bário puro apresenta um comprimento de onda característico na faixa do ultravioleta-visível. Quando dopado em porcentagens de 25 % à 50 % o material interage majoritariamente com radiação de comprimento de onda referente à faixa do visível do espectro eletromagnético. Para os modelos de 75% e 100% o material interage com

radiações de comprimento de onda do infravermelho. Para todos os modelos analisados, o tipo de radiação característico corresponde ao *band gap* indireto.

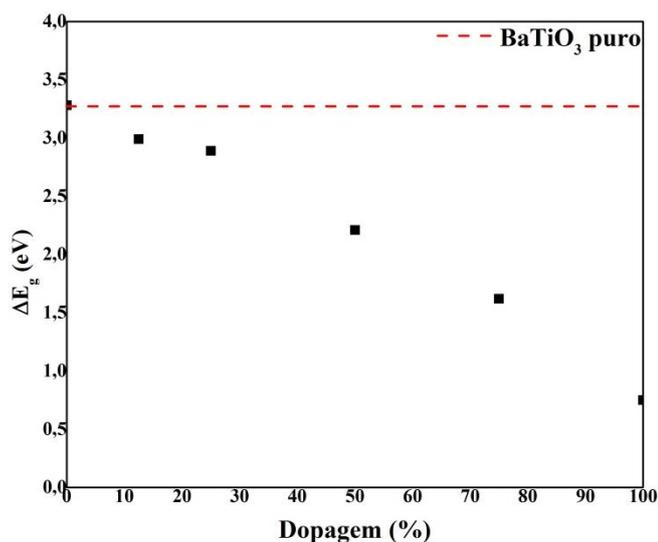
Tabela 14 – Resultados teóricos obtidos para o *band gap* para cada um dos modelos de BaTiO₃ analisados.

| Porcentagem % | E _g (eV) | λ (nm) | Tipo de radiação |
|---------------|---------------------|---------|----------------------|
| 0 | 3,28 (M – G) | 377,91 | Ultravioleta-Visível |
| 25 | 2,89 (R – M) | 429,33 | Visível |
| 50 | 2,21 (Λ – G) | 561,40 | Visível |
| 75 | 1,62 (G – G) | 764,53 | Infravermelho |
| 100 | 0,75 (A – G) | 1656,50 | Infravermelho |

Fonte: O AUTOR.

Para melhor discussão sobre a não linearidade da variação de E_g (ΔE_g) construiu-se a Figura 26 sendo que, todos os valores de E_g para os materiais BTO:Zn (E_g modelo) foram referenciados ao material BTO puro (E_g puro) como descrito na Equação 13.

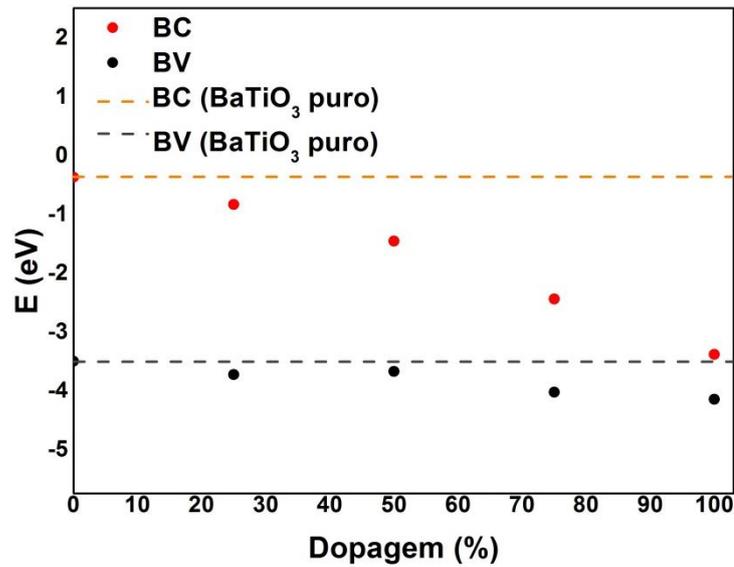
Figura 26 - Variação do E_g de acordo com a quantidade de impurezas adicionadas a estrutura cristalina do BaTiO₃.



Fonte: O AUTOR.

Conforme observado na Figura 26, todas as porcentagens avaliadas apresentam um resultado satisfatório para a redução do *band gap* em relação ao material puro, uma vez que o *band gap* reduz linearmente à medida que a quantidade de Zn na estrutura aumenta. Tal redução pode ser explicada pelo deslocamento dos estados eletrônicos em termos de energia causada pela presença de Zn. Na Figura 27 são apresentados os resultados de variação de energia para a BV e da BC referenciadas em relação às energias da BV e BC do BTO puro. Os resultados obtidos indicam uma redução linear da energia da BV com a quantidade de impureza na estrutura cristalina, todavia, todas as porcentagens apresentam energias do topo da BV e da base da BC menores do que a observada no material puro.

Figura 27 - Variação dos níveis energéticos das bandas de valência e condução com o aumento da quantidade de zinco na estrutura cristalina.



Fonte: O AUTOR.

Pode-se concluir então que a presença de átomos de zinco na estrutura cristalina tetragonal do BTO causa alterações significativas na BC e BV. Embora a variação dos níveis energéticos de ambas seja significativa, a principal influência dos átomos de Zn na estrutura de bandas do BTO é observada sobre as BC. Isso porque o nível de energia das BC é menor que o nível dessas bandas no material puro em 3,02 eV, enquanto que o nível de energia da BV mostra-se 0,65 eV menor em relação ao material puro. A leve redução do nível energético do topo da BV deve-se a pequena contribuição dos orbitais 4s do Zn nessa região. Da mesma forma, a contribuição significativa desses mesmos orbitais para formação da base da banda de condução é responsável pelo decréscimo elevado da energia para tais níveis. Nota-se que o efeito sobre os níveis energéticos cresce à medida que a quantidade de impureza na estrutura cristalina aumenta.

4.1.3.1 – Índice de Refração

A avaliação do índice de refração para os modelos de BTO puro e dopado em diferentes porcentagens (Tabela 15) é importante para verificação da viabilidade da aplicação desses materiais como telas sensíveis ao toque e filmes condutores transparentes, uma vez que apresentam o aprimoramento das propriedades eletrônicas do material após a inserção de impurezas na estrutura cristalina tetragonal.

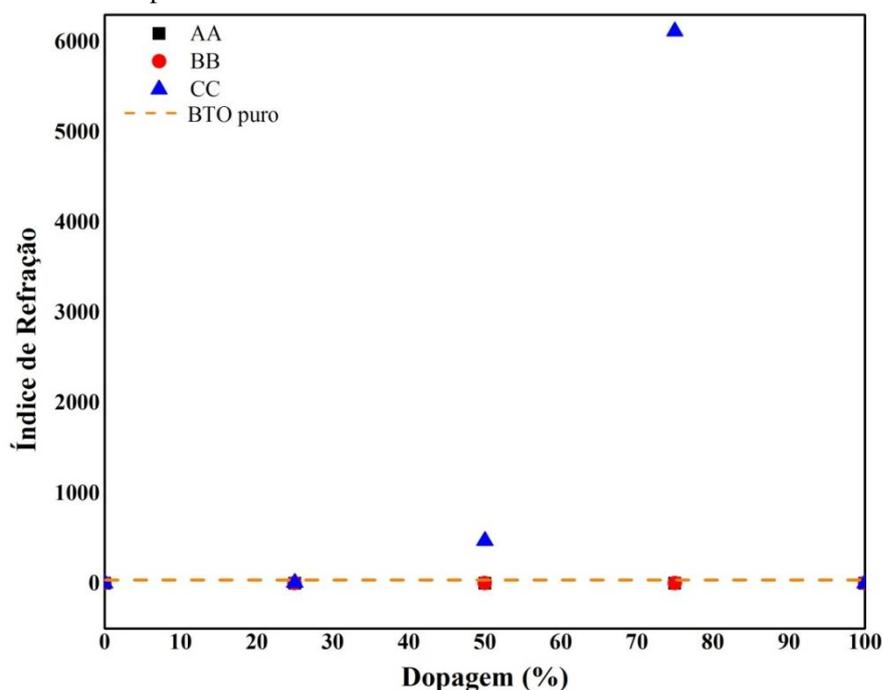
Tabela 15 - Resultados teóricos obtidos para o índice de refração para cada um dos modelos de BaTiO₃ analisados.

| Porcentagem % | Índice de Refração | | |
|---------------|--------------------|----------|-----------|
| | AA | BB | CC |
| 0 | 2,314381 | 2,314381 | 1,329243 |
| 25 | 2,387702 | 2,387702 | 8,180703 |
| 50 | 2,317851 | 2,328827 | 472,6631 |
| 75 | 2,500610 | 2,494821 | 6117,9075 |
| 100 | 2,521712 | 2,521712 | 2,441311 |

Fonte: O AUTOR.

O BTO puro apresenta valores muito próximos para o Índice de Refração nas direções dos eixos AA e BB, enquanto que os na direção dos eixos CC observa-se um valor bastante reduzido. Os resultados obtidos para o material dopado indicam que os átomos de Zn apresentam uma influência linear sobre o índice de refração, uma vez que o valor de n aumenta em relação ao material puro em todas as dopagens investigadas. O efeito da presença de átomos de Zn na estrutura mostra-se mais acentuado sobre os valores observados na direção do eixo CC, uma vez que os valores tornam-se próximos aos valores observados para os tensores AA e BB, diferentemente do que se observa para o material BTO puro. Os valores elevados para a componente CC dos modelos dopados em 25 %, 50 % e 75 % deve-se a configuração dos átomos na estrutura cristalina ao longo do eixo z.

Figura 28 - Variação do Índice de Refração para todos os modelos de BTO investigados de acordo com o aumento da quantidade de dopante.



Fonte: O AUTOR.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a dopagem do BTO com átomos de Zn não apresenta resultados satisfatórios em termos de transparência do material, tornando inviável sua aplicação no desenvolvimento de filmes condutores transparentes ou telas sensíveis ao toque. Isso porque os valores observados mostram-se superiores ao índice de refração do ITO, já que este é o material aplicado no desenvolvimento de telas sensíveis ao toque atualmente. Para tal material, observa-se um valor de n próximo a 2.

4.2.4 – Propriedades Ferroelétricas

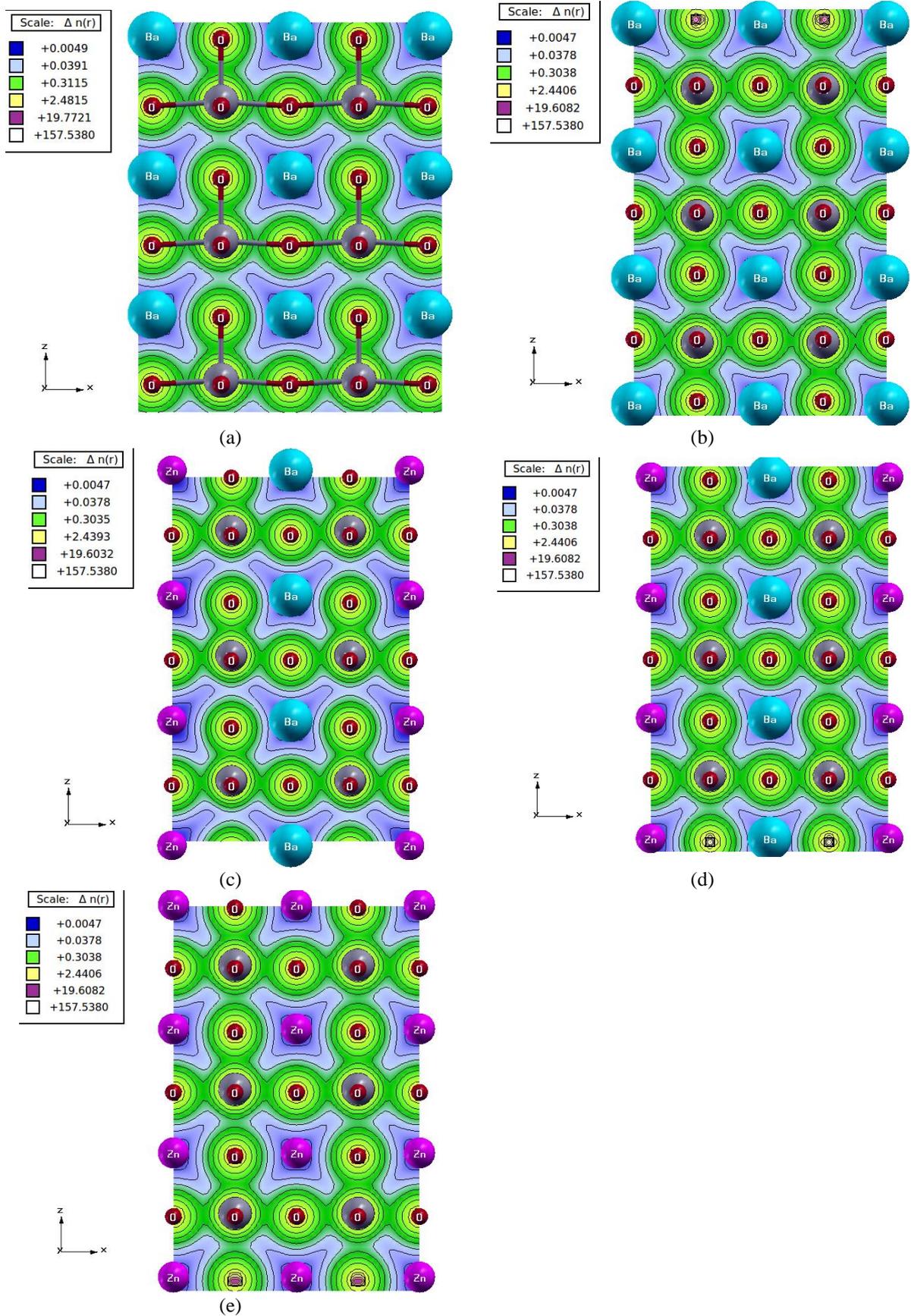
As propriedades ferroelétricas do BTO puro e dopado em diferentes porcentagens foram avaliadas por meio das análises dos mapas de densidade de carga e através da polarizabilidade e constante dielétrica para esses materiais.

4.2.4.1 – Mapas de Densidade de Carga

Por meio da análise dos Mapas de Densidade de Cargas para todos os modelos, investigou-se o caráter de ligação entre os átomos de Ti - O, a existência de dipolos na estrutura, bem como a influência do átomo do dopante sobre estes. Na estrutura cristalina tetragonal do BTO as propriedades ferroelétricas são decorrentes da deslocalização dos átomos de Ti da posição central da célula unitária. Por esse motivo, foram avaliados os planos centrais das células unitárias para todos os modelos investigados, de modo que a densidade de carga em tais ligações fosse avaliada. A Figura 29 apresenta o mapa de densidade de carga para cada um dos modelos estudados. Para o material puro (Figura 29a) é possível concluir que as ligações formadas entre os átomos de Ti e O apresentam caráter predominantemente iônico, uma vez que a densidade eletrônica ao redor dos núcleos ($+2.4815 |e|$) é maior do que a densidade eletrônica no eixo de ligação ($+0.3115 |e|$). A análise das isolinhas comprova a ionicidade elevada da ligação química, visto que apenas uma isolinha apresenta a densidade eletrônica sobre o eixo de ligação. Observa-se a separação entre os dipolos formados em cada célula unitária ao longo do eixo z , devido à deslocalização do átomo de Ti da posição central da célula unitária. Essa separação entre os clusters TiO_6 é responsável pelo surgimento das propriedades piezo e ferroelétricas no BTO tetragonal. No caso do material puro, os átomos localizados nos planos inferiores não influenciam na densidade eletrônica dos dipolos de carga formados nos demais planos.

Para o material dopado nas porcentagens de 25 % (b), 50 % (c), 75 % (d) e 100 % (e) observa-se que a densidade de carga ao redor dos núcleos é de +2.4406, enquanto que a mesma região no material puro apresenta densidade de +2.4815 |e| e sobre os eixos de ligação tem-se uma densidade eletrônica de +0.3115 |e| para a região. Embora a densidade eletrônica sobre o eixo de ligação para os materiais dopados seja menor do que o valor observado para essa região no BTO puro, a análise de isolinhas indica um aumento no caráter covalente da ligação. Isso porque uma isolinha indica o compartilhamento entre a densidade eletrônica dos átomos de Ti e O. A análise dos mapas de Densidade de carga obtidos indica que a ionicidade das ligações Ti – O torna-se menos acentuada após a inserção de átomos de zinco na estrutura do BTO. De tal modo, espera-se que propriedades ferroelétricas para os materiais dopados sejam menores em relação ao material BTO puro.

Figura 29 – Mapa de Densidade dos Estados (DOS) Total projetados para o material puro (a) e dopado nas porcentagens de 25 % (b), 50 % (c), 75 % (d) e 100 % (e).



Fonte: O AUTOR.

4.2.4.2 – Cargas de Mulliken

As propriedades ferroelétricas de um material são dependentes do caráter de ligação observado em sua composição, uma vez que os materiais ferroelétricos apresentam ligações de caráter iônico acentuado, resultando na formação de dipolos de carga. A análise do Mapa de Densidade de carga ofereceu uma avaliação qualitativa do aumento do caráter covalente das ligações Ti – O. Para uma avaliação mais precisa, a carga dos átomos de titânio e oxigênio foi avaliada por meio da análise populacional de Mulliken (Tabela 16) aliada aos comprimentos de ligação.

Tabela 16 - Carga de Mulliken (e) e distância média de ligação (Å) observada para os átomos de Ti e O no BaTiO₃ puro e dopado nas porcentagens de 25 %, 50 %, 75 % e 100 %.

| Porcentagem % | Distância média de ligação | | Carga de Mulliken | |
|---------------|----------------------------|---------|-------------------|--|
| | Ti - O | Ti | O | |
| 0 | 2,033 | + 2,123 | - 1,204 | |
| 25 | 2,003 | + 2,109 | - 1,187 | |
| 50 | 2,029 | + 2,100 | - 1,150 | |
| 75 | 1,961 | +2,036 | - 1,121 | |
| 100 | 1,928 | + 1,994 | - 1,112 | |

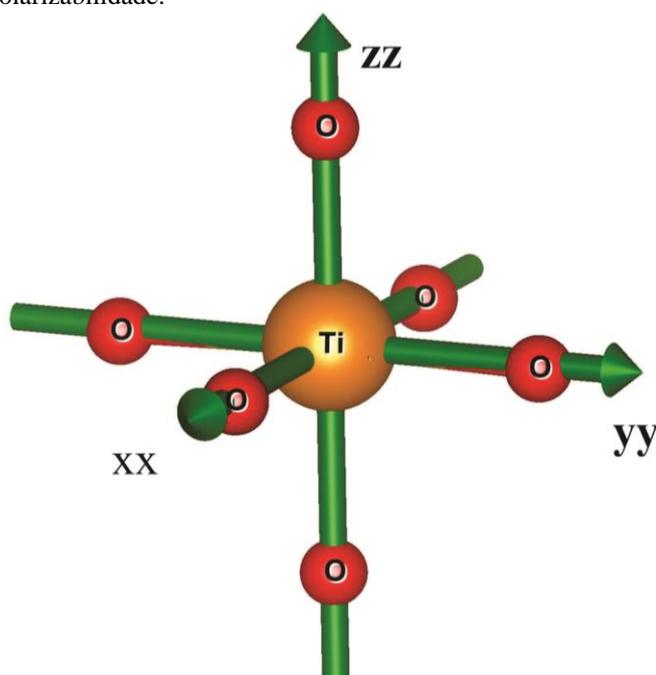
Fonte: O AUTOR.

Os resultados para carga de Mulliken comprovam os resultados obtidos por meio da análise dos mapas de densidade de carga para a ligação Ti – O, uma vez que a carga eletrônica sobre ambos os átomos diminui com o aumento da quantidade de zinco na estrutura. A diminuição da carga sobre os átomos indica que a quantidade de elétrons sobre os eixos de ligação é maior. O aumento do caráter covalente é confirmado pela diminuição do comprimento de ligação Ti – O demonstrando a diminuição da separação entre os átomos e, conseqüentemente, aumentando o compartilhamento de elétrons entre os átomos. Conclui-se então que o aumento da covalência das ligações Ti – O ocorre linearmente com o aumento da quantidade de impurezas na estrutura cristalina. Baseando-se nos resultados obtidos por meio da avaliação dos mapas de densidade de carga e análise das cargas de Mulliken espera-se que as propriedades ferroelétricas dos materiais dopados sejam inferiores àquelas observadas no BTO puro.

4.2.4.3 – Constante dielétrica e Polarizabilidade

Com base nos resultados da análise dos Mapas de Densidade de Carga e cargas de Mulliken, conclui-se que as propriedades ferroelétricas diminuem após a substituição dos átomos de bário por átomos de zinco na estrutura cristalina do BTO. A avaliação de tais propriedades foi realizada também através da avaliação da polarizabilidade e constante dielétrica do material. Contudo, tais propriedades são dependentes da direção ao longo do material. Para tanto, fez-se a avaliação dos valores para ϵ e α nas direções xx, yy e zz conforme observado na Figura 30.

Figura 30 - Sítios octaédricos na estrutura tetragonal do BaTiO₃ e os componentes xx, yy e zz usados para constantes dielétricas e polarizabilidade.



Fonte: O AUTOR.

O material puro apresenta propriedades ferroelétricas elevadas decorrentes da deslocalização do átomo de Ti da posição central da célula unitária. As ligações químicas formadas entre Ti – O apresentam caráter predominantemente iônico, resultando na formação de dipolos de carga acentuado em sua estrutura. A Tabela 17 apresenta os valores obtidos para a polarizabilidade e a constante dielétrica do material puro e dopado e indicam que os materiais dopados a 25 %, 50 % e 75 % apresentam um grande aumento nas propriedades ferroelétricas do material ao longo do eixo zz e um aumento significativo nos valores obtidos para o eixo xx. Os valores obtidos para a constante dielétrica do material também apresenta um pequeno aumento nos componentes xx e yy e um aumento drástico ao longo do componente zz, em relação ao material puro. Portanto, o material dopado mostra-se extremamente polarizável e fortemente suscetível a campos elétricos externos.

Tabela 17- Polarizabilidade (α) e constante dielétrica (ϵ) para cada um dos modelos de ZnO investigados.

| Dopagem (%) | α | | | ϵ | | |
|-------------|------------|----------|-----------------------|------------|--------|---------------------|
| | Componente | | | Componente | | |
| | xx | yy | zz | xx | yy | zz |
| 0 | 154,1379 | - | 6216,2654 | 5,3564 | | 176,6886 |
| 25 | 320,0193 | - | 8975,2729 | 5,7011 | | 66,9239 |
| 50 | 295,1744 | 298,6174 | $301,6386 \cdot 10^5$ | 5,3724 | 5,4234 | $223,41 \cdot 10^3$ |
| 75 | 333,3171 | 331,4823 | $474,9845 \cdot 10^7$ | 6,2531 | 6,2241 | $374,29 \cdot 10^5$ |
| 100 | 162,264 | - | 150,181 | 6,359 | | 5,960 |

Fonte: O AUTOR.

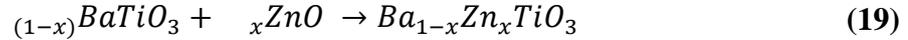
Atualmente, os materiais do tipo perovskita são amplamente utilizados no desenvolvimento de dispositivos de memórias ferroelétricas e dispositivos de armazenamento de carga devido aos seus valores elevados para constante dielétrica e polarizabilidade (CHO *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2010; BRILLSON e LU, 2011; LEE *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2012). Dentre os materiais que apresentam essa estrutura, destaca-se o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) que apresenta também excelentes propriedades ferroelétricas e baixo custo de síntese. Os resultados obtidos indicam que o BTO dopado com Zn nas porcentagens de 25 %, 50 % e 75 % também podem ser aplicados no desenvolvimento de dispositivos ferroelétricos com eficiência elevada assim como os dispositivos baseados no PZT. Contudo, quando todos os átomos de Ba são substituídos por átomos de Zn, nota-se a redução da ferroeletricidade no material, sendo que os resultados para o ZnTiO_3 tetragonal encontram-se próximos aos valores obtidos para o ZnO (Seção 4.1.4)

4.2.5 – Estabilidade analisada em relação ao ΔG

A estabilidade do material BTO puro e dopado com átomos de Zinco foi avaliada por meio dos valores da variação da Energia Livre de Gibbs da mistura (ΔG) e variação da Energia Livre de Gibbs em relação ao material puro ($\Delta\Delta G$). Os valores para Energia livre de Gibbs (G) para o material puro e dopado foram obtidos por meio de cálculos vibracionais realizados, simulando tais características sob temperatura de 298,5 K e pressão de 1 atm.

Com base nos resultados estruturais obtidos, a solução sólida BTO:Zn também apresenta caráter ideal segundo a Lei de Vegard, sendo possível avaliar a variação da energia livre de Gibbs por meio da Equação 15. Tal equação é empregada baseando-se na reação esperada para a dopagem do BTO com átomos de Zn (Equação 19). Da mesma forma, a

Equação 20 foi empregada para obtenção dos valores da variação da energia Livre de Gibbs da mistura em relação ao material puro. Os resultados teóricos obtidos são apresentados na Tabela 18.



$$\Delta\Delta G = \Delta G_{\text{mistura}} - \Delta G_{\text{BTO}} \quad (20)$$

Tabela 18 - Resultados obtidos para variação da Energia Livre de Gibbs da mistura (ΔG) e variação de energia livre de Gibbs em relação ao material puro ($\Delta\Delta G$) para cada um dos modelos de BaTiO_3 investigados.

| Modelo (%) | ΔG (kJ.mol ⁻¹) | $\Delta\Delta G$ (kJ.mol ⁻¹) |
|------------|------------------------------------|--|
| 0 | 0 | 0 |
| 25 | -68,8969 | -51,4552 |
| 50 | -41,6027 | -24,1609 |
| 100 | 0 | -45,7471 |

Fonte: O AUTOR.

Por meio dos resultados apresentados na tabela 18 foi verificada a estabilidade de cada um dos modelos estudados. Para os materiais dopados em todas as porcentagens obtiveram-se valores negativos para a variação de energia livre de Gibbs em relação ao material puro ($\Delta\Delta G$), indicando que o processo de obtenção de tais modelos é favorável, ou seja, o processo de formação proposto é espontâneo. O aumento da quantidade de impureza resulta na estabilidade dos materiais dopados indicando a possibilidade de obtenção da solução sólida BTO:Zn nas proporções investigadas, confirmando os resultados obtidos por meio da análise dos parâmetros de rede e aplicação da Lei de Vegard.

Após a substituição de todos os átomos de Ba por átomos de Zn na estrutura perovskita tetragonal, obtém-se o material ZnTiO_3 . Esse material semiconductor pode ser encontrado em três estruturas cristalinas diferentes: ilmenita (R3), LiNbO_3 (R3c) e cúbica. Tais estruturas apresentam propriedades eletrônicas, ópticas e ferroelétricas alvo de grande interesse nos últimos anos. Além disso, esse material é amplamente empregado em processos fotocatalíticos e de fotoluminescência. Contudo, as propriedades eletrônicas e ópticas apresentadas pelo modelo obtido no presente trabalho mostram-se muito superiores àquelas observadas nas estruturas conhecidas, uma vez que estas apresentam um *band gap* próximo à 3 eV. Com base nos resultados apresentados na Tabela 18, conclui-se que o material ZnTiO_3 na estrutura tetragonal apresenta um aprimoramento das propriedades eletrônicas e ópticas do material, possibilitando sua utilização no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e processos fotocatalíticos. Espera-se também que esse material apresente também excelentes propriedades de fluorescência, uma vez que tem como ponto de partida o material BTO tetragonal. (KONG *et al.*, 2009; ALI *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2013)

4.3 – HETEREJUNÇÃO ZnO/BaTiO₃

Os materiais semicondutores ZnO na estrutura cristalina wurtzita e o BTO na estrutura cristalina tetragonal foram investigados com o objetivo de compor uma heterojunção do tipo p-n. A heterojunção formada por esses materiais foi analisada por meio de quatro modelos diferentes. O primeiro deles leva em consideração a junção entre ambos os materiais puros, supondo que não ocorra a intercalação de átomos em nenhum dos materiais. Por sua vez, o segundo modelo prevê apenas a intercalação de átomos de Ba na estrutura do ZnO na junção com o BTO. Da mesma forma, o terceiro modelo proposto propõe que ocorra a intercalação apenas de átomos de Zn na estrutura tetragonal do BTO. O último modelo proposto assume que ocorra a intercalação de átomos de Zn no BTO e átomos de Ba na estrutura do ZnO.

Os materiais componentes de uma heteroestrutura precisam apresentar estruturas cristalinas compatíveis e, em alguns casos, parâmetros de rede extremamente próximos. Embora os materiais empregados nesse trabalho não apresentem tal característica, a heterojunção entre eles é possível por meio do crescimento do BTO sobre um filme de ZnO na direção 001. Da mesma forma, pode-se obter a heteroestrutura por meio do crescimento de ZnO sobre um filme de BTO na mesma direção. Isso é possível porque essa direção foi observada experimentalmente nos difratogramas de Raios-X para ambos os materiais, indicando tais materiais como compatíveis. (JIA *et al.*, 2010)

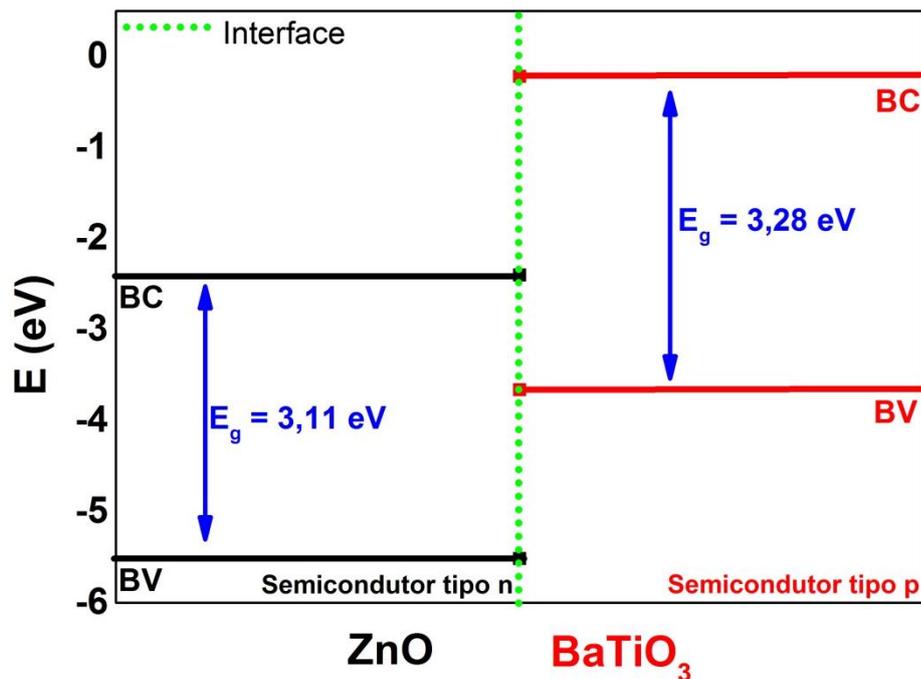
4.3.1 – ZnO/BaTiO₃

O primeiro dos modelos avaliados presume que não ocorra a intercalação dos átomos em nenhuma das estruturas cristalinas. Esse modelo foi investigado experimentalmente em estudos concentrados em suas propriedades ópticas (SCHUBERT *et al.*, 2004; BÖNTGEN *et al.*, 2011; SEKHAR *et al.*, 2013), elétricas (VOORA, HOFMANN, BRANDT, *et al.*, 2009; VOORA, HOFMANN, SCHUBERT, *et al.*, 2009; WEI *et al.*, 2011), propriedades estruturais (WEI *et al.*, 2007) e propriedades piezoelétricas (VOORA *et al.*, 2010). Esses estudos comprovam a possibilidade de obtenção de tal junção, bem como o aprimoramento das propriedades dos materiais.

A viabilidade da formação da heterojunção ZnO/BaTiO₃ foi investigada por meio do encaixe entre os níveis energéticos do topo de BV e base da BC de ambos os materiais. Conforme observado na Figura 31, o encaixe entre as duas estruturas eletrônicas indica a

possibilidade de formação de uma heterojunção do tipo p-n. Na heterojunção formada espera-se que o processo de condução eletrônica seja iniciado pela excitação de um elétron da BV do BTO para a BC do mesmo material, formando um buraco na BV. Contudo, o decaimento ocorre para o nível de menor energia mais próximo, no caso, a BC do ZnO. Surgem então duas possibilidades para o processo de recombinamento. A primeira delas é menos provável e ocorre quando o elétron decai da BC do ZnO retornando para a BV do BTO. A possibilidade mais provável ocorre quando o elétron é conduzido por todo o circuito eletrônico até retornar a banda de valência do BTO resultando na redução da energia gasta no processo de recombinção do par elétron-buraco e para que o processo de condução eletrônica seja mantido. Esse resultado direciona a heterojunção como uma alternativa viável no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos variados, uma vez que a energia necessária para condução eletrônica seria minimizada.

Figura 31 - Heterojunção p-n formada entre os materiais ZnO e BaTiO₃.



Fonte: O AUTOR.

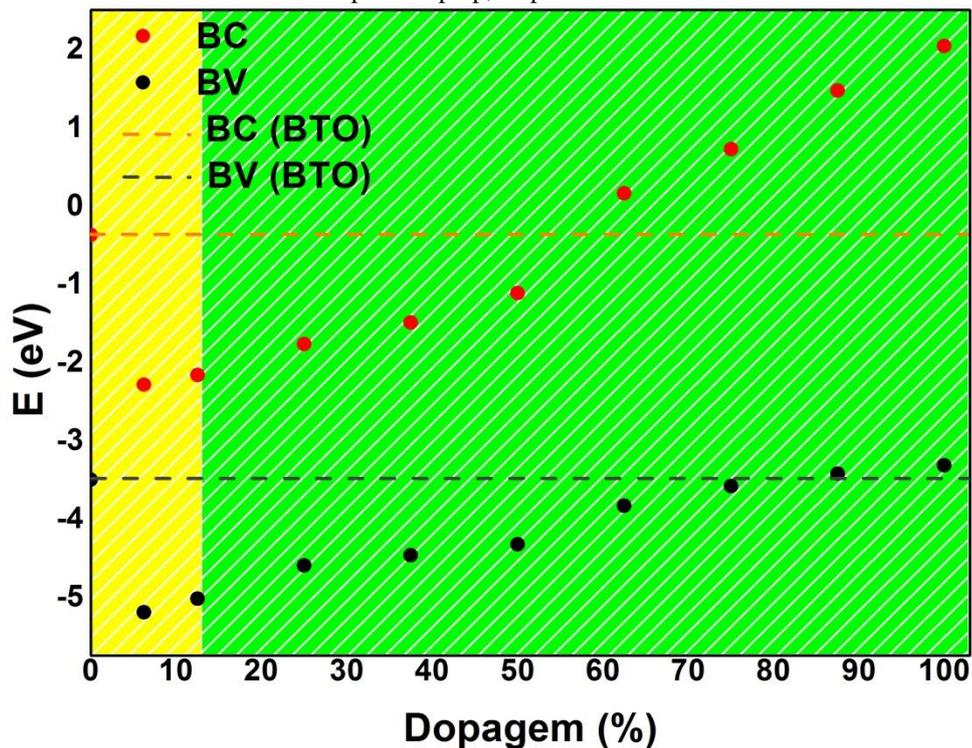
Os resultados experimentais para o sistema ZnO/BaTiO₃ indicam a formação de uma barreira de potencial decorrente da grande diferença entre a polarizabilidade das duas regiões da junção, sendo esta barreira de potencial responsável pelo aprimoramento das propriedades ferroelétricas para essa heteroestrutura em relação aos materiais isolados. A heteroestrutura mostra-se como uma alternativa em potencial para o desenvolvimento de dispositivos de memória não volátil e memórias *Flash*, uma vez que a compatibilidade entre o ZnO componente e o substrato de Si possibilita o desenvolvimento de tais dispositivos. A junção formada também pode ser aplicada no desenvolvimento de dispositivos de memória

ferroelétrica, sendo possível controlar a quantidade de portadores de carga livres no ZnO através da polarização da estrutura eletrônica do BTO, indicando esse material para o desenvolvimento de memórias do tipo MOSFET. (BRANDT *et al.*, 2009)

4.3.2 – $\text{Zn}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$

O segundo modelo proposto para avaliação da heterojunção formada entre os materiais ZnO e BTO assume a intercalação dos átomos de Ba na estrutura wurtzita do ZnO. A intercalação desses átomos foi avaliada por meio da inserção dos átomos de Ba em diferentes porcentagens na estrutura cristalina do ZnO (Seção 4.1). Com base nesses resultados, a Figura 32 foi construída, comparando os resultados obtidos para os níveis de energia da BC e BV para os materiais dopados em relação ao nível de energia das mesmas regiões para o BTO.

Figura 32 - Avaliação da viabilidade da formação da heterojunção p-n $\text{Zn}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}/\text{BaTiO}_3$ assumindo a intercalação de átomos de Ba na estrutura cristalina do ZnO. As regiões em amarelo e verde indicam os materiais ZnO e ZnO:Ba com caráter semiconductor tipo n e tipo p, respectivamente.



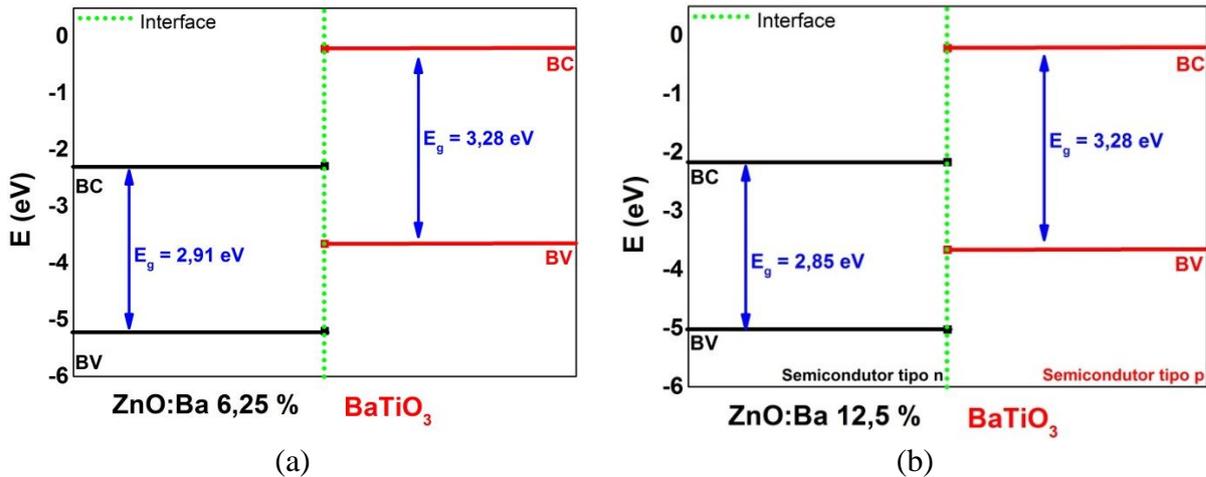
Fonte: O AUTOR.

Conforme apresentado na Figura 32, o encaixe de níveis energéticos indica a possibilidade da formação da heteroestrutura nos casos onde a intercalação (dopagem) de átomos de Ba não supere 62,5 %. Nos casos onde esse valor é superado, o encaixe de níveis energéticos torna-se inviável devido a proximidade elevada dos níveis energéticos de BV dos materiais e pelo fato do nível energético da base da BC do sistema ZnO:Ba superar os níveis

energéticos para a mesma região do BTO, tornando inviável a formação de uma heterojunção. Portanto, os modelos dopados em porcentagens acima de 62,5 % apresentam um *band gap* relativamente alto, sendo possível considerá-los como materiais isolantes à temperatura ambiente. Além de avaliar o encaixe de níveis eletrônicos entre o BTO e os modelos de ZnO dopados em porcentagens de 6,25 % à 62,5 %, a viabilidade da formação da heterojunção do tipo p-n foi avaliada também por meio do tipo de semiconductor de cada material. Os resultados obtidos indicam que os materiais dopados de 25 % à 62,5 % (região verde da Figura 32) não podem ser empregados na formação da heteroestrutura, uma vez que apresentam caráter de semiconductor p. De tal modo, as heterojunções do tipo p-n formadas entre os materiais ZnO:Ba e o BTO são observadas na figura 32.

Com base nos resultados obtidos conclui-se que a heterojunção do tipo p-n só é observada nos modelos onde a intercalação de átomos de Bário na estrutura cristalina é relativamente baixa (6,25 % e 12,5%). Para tais modelos, a variação dos níveis energéticos da BC e BV decorrentes da presença de átomos de Ba aprimora o desempenho da heterojunção do tipo p-n, uma vez que o elétron decai da BC do BTO para a BC do ZnO que se encontra ainda mais próxima em relação a heterojunção ZnO/BaTiO₃. Outro fator que indica o aprimoramento da heterojunção é a redução do *band gap* para a região do ZnO, de tal modo que a energia gasta no processo de recombinação de elétrons é ainda menor. Embora as propriedades ferroelétricas sejam aprimoradas para os modelos de ZnO:Ba componentes da heterojunção p-n, a grande diferença entre os valores observados para tais materiais e o BTO fazem com que a barreira de potencial observada na heterojunção formada entre os semicondutores puros não seja alterada. Tais resultados direcionam essas junções como alternativas viáveis para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e também dispositivos de armazenamento de dados, visto as propriedades ferroelétricas e eletrônicas observadas nas duas regiões da interface Zn_{1-x}Ba_xO/BaTiO₃.

Figura 33 – Heterojunção p-n $Zn_{1-x}Ba_xO/BaTiO_3$, onde x igual a 6,25 % (a) e 12,5 % (b).

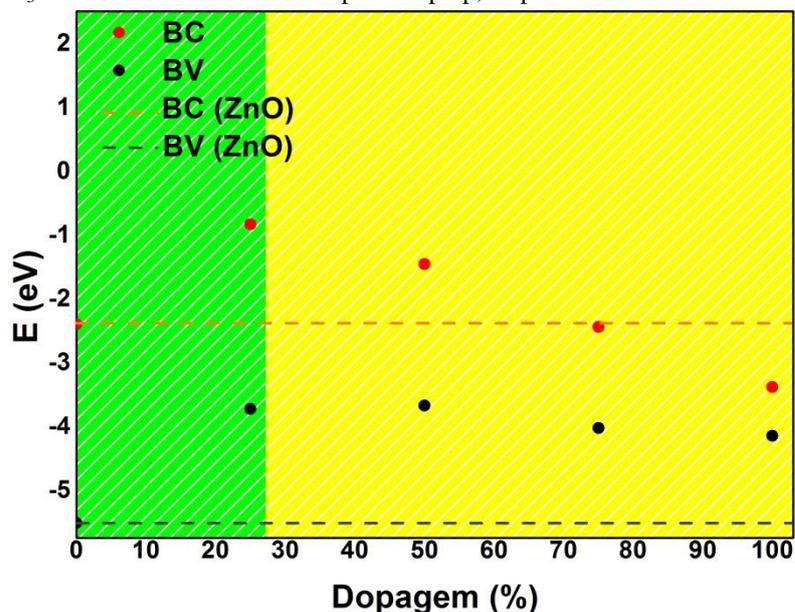


Fonte: O AUTOR.

4.3.3 – $ZnO/Ba_{1-x}Zn_xTiO_3$

O terceiro modelo proposto para avaliação de heterojunção formada entre os materiais ZnO e BTO assume a intercalação dos átomos de zinco na estrutura tetragonal do Titanato de bário. A intercalação desses átomos foi avaliada por meio da inserção dos átomos de zinco em diferentes porcentagens na estrutura cristalina do BTO (Seção 4.2). Com base em tais resultados, a Figura 33 foi construída, comparando os resultados obtidos para os níveis de energia da BC e BV para os materiais dopados em relação ao nível de energia das mesmas regiões para o ZnO puro. O encaixe entre os níveis energéticos da base da BC e topo da BV de ambos os materiais indica que a heterojunção do tipo p-n seria viável apenas para os casos onde a intercalação (dopagem) de átomos de Zinco não supera 25 %. Para os casos de maior intercalação não se observa encaixe entre os níveis energéticos. Da mesma forma, a avaliação do tipo de semicondutor observado para o BTO:Zn também exclui os modelos com porcentagem acima de 50 % como alternativas para composição da heterojunção e aponta apenas o sistema BTO:Zn 25 % como possível componente da heterojunção.

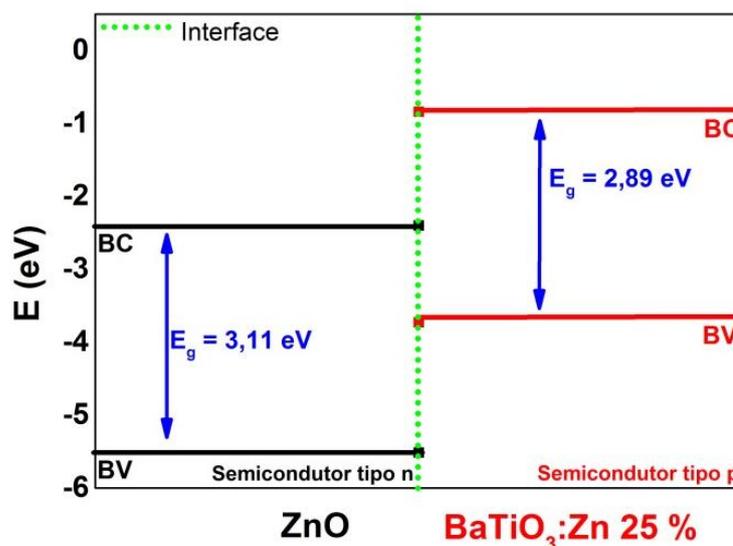
Figura 34 - Avaliação da viabilidade da formação da heterojunção p-n ZnO/Ba_{1-x}Zn_xTiO₃ assumindo a intercalação de átomos de Ba na estrutura cristalina do ZnO. As regiões em amarelo e verde indicam os materiais BaTiO₃ e Ba(Zn)TiO₃ com caráter semiconductor tipo n e tipo p, respectivamente.



Fonte: O AUTOR.

A figura 34 apresenta o encaixe de níveis eletrônicos na heterojunção ZnO/Ba_{0,75}Zn_{0,25}TiO₃. De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a heteroestrutura formada entre os materiais mostra um aprimoramento das propriedades eletrônicas em relação aos dois primeiros modelos propostos devido à redução do *band gap* para o semiconductor cujos níveis estão em um maior nível de energia; assim, a energia necessária para que a condução eletrônica ocorra torna-se ainda menor. Contudo, os resultados indicam que a barreira de potencial é afetada devido à drástica redução das propriedades ferroelétricas do material BTO devido à intercalação dos átomos de Zn. Sendo assim, a junção mostra-se viável apenas para aplicação em dispositivos eletrônicos variados e em dispositivos de memória semicondutoras *Flash* e NVMD. O aprimoramento das propriedades ferroelétricas aponta essas junções como alternativas viáveis para o desenvolvimento também de dispositivos de memórias ferroelétricas.

Figura 35 – Heterojunção do tipo p-n entre os materiais ZnO/Ba_{0,75}Zn_{0,25}TiO₃.

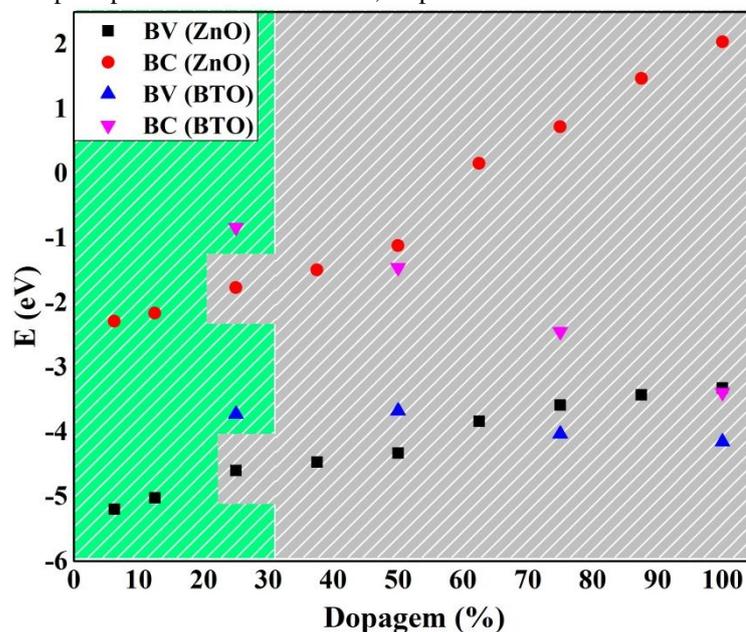


Fonte: O AUTOR.

4.3.4 – Zn_{1-x}Ba_xO/Ba_{1-x}Zn_xTiO₃

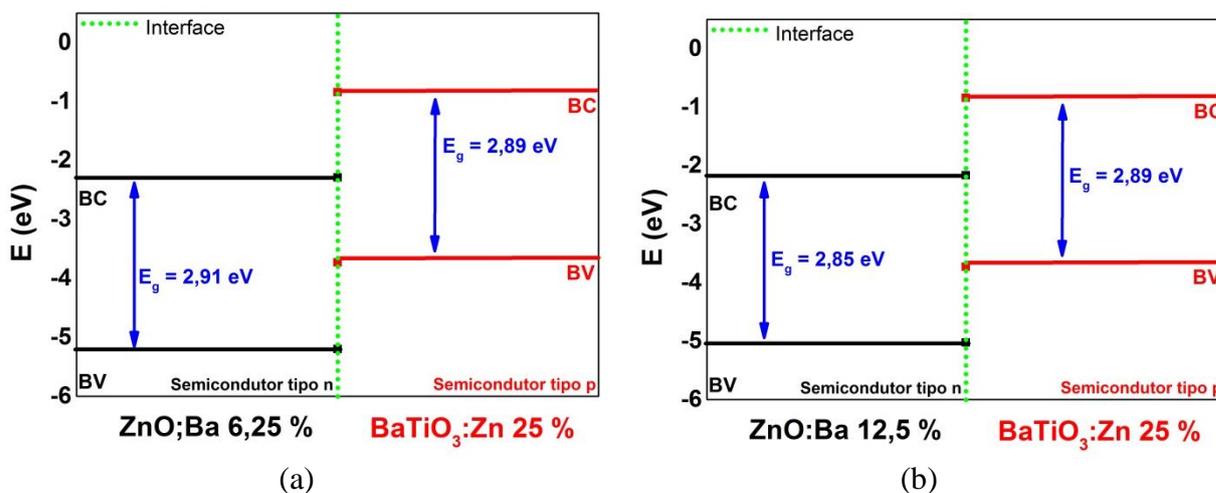
O último modelo proposto para a formação de uma heterojunção do tipo p-n entre os materiais ZnO e BTO assume que a intercalação de átomos ocorra dinamicamente entre ambas as estruturas. Logo, são observados átomos de Zn na estrutura tetragonal do BTO e átomos de Ba na estrutura wurtzita do ZnO. Com base nos resultados obtidos para os sistemas ZnO:Ba (Seção 4.1) e BTO:Zn (Seção 4.2) investigou-se a viabilidade da heterojunção formada entre estes por meio do encaixe dos níveis energéticos (Figura 36). Conforme observado, o encaixe entre níveis energéticos indica que apenas os materiais onde a intercalação de átomos é pequena, não superando 25 % na estrutura do BTO e 12,5 % na estrutura do ZnO. A maior intercalação de átomos causa uma grande variação dos níveis energéticos da BC e BV para ambos os materiais, de modo que a formação de uma heterojunção entre tais materiais não apresente resultados satisfatórios. Além disso, para os materiais que apresentam quantidades superiores de impureza em sua estrutura cristalina têm seu tipo de semicondutor alterado, dificultando também a formação de uma heterojunção do tipo p-n. Os modelos de heterojunção p-n possíveis são apresentados na Figura 37.

Figura 36 - Avaliação da viabilidade da formação da heterojunção do tipo p-n entre os materiais $Zn_{1-x}Ba_xO/Ba_{1-x}Zn_xTiO_3$ assumindo a intercalação de átomos de Ba na estrutura cristalina do ZnO e intercalação de átomos de Zn na estrutura tetragonal do BTO. As regiões em verde e cinza indicam em quais modelos o tipo de semicondutor do material puro permanece e foi alterado, respectivamente.



Fonte: O AUTOR.

Figura 37 - Heterojunção do tipo p-n entre os materiais $Zn_{1-x}Ba_xO/Ba_{1-x}Zn_xTiO_3$. (a) $Zn_{0,93875}Ba_{0,06125}O/Ba_{0,75}Zn_{0,25}TiO_3$, (b) $Zn_{0,875}Ba_{0,125}O/Ba_{0,75}Zn_{0,25}TiO_3$.



Fonte: O AUTOR.

As heterojunções apresentadas na Figura 37 apresentam resultados satisfatórios e indicam o aprimoramento das propriedades eletrônicas em relação à heterojunção formada entre os materiais puros. Essas heterojunções são regiões de interface que promovem a dinâmica de cargas por meio dos níveis eletrônicos gerando uma barreira de potencial; todavia, a heterojunção tipo p-n direciona o transporte de carga em uma direção.

A intercalação de átomos consiste no deslocamento dos átomos de uma posição na rede cristalina para região de interface. No caso de uma heterojunção, espera-se que os átomos de um material apresentem intercalação para a rede cristalina do outro material. É

importante observar que a intercalação dos átomos em ambas as estruturas cristalinas ocorre apenas na região do material extremamente próxima a interface. As propriedades da interface são altamente dependentes do quanto os átomos difundem entre as duas estruturas cristalinas. No caso de uma heterojunção entre os materiais ZnO e BTO apenas para pequenas quantidades de intercalação de átomos a heteroestrutura mostra-se viável; todavia, em grandes quantidades de intercalação ocorre a modificação dos níveis energéticos das BC e BV de ambos os materiais, impedindo o encaixe entre estes. Essa intercalação de átomos causa a variação gradual na composição da interface reduzindo o *band gap* para a faixa do visível do espectro eletromagnético, indicando a possibilidade da aplicação dessas interfaces em dispositivos opto-eletrônicos e em processos fotocatalíticos.

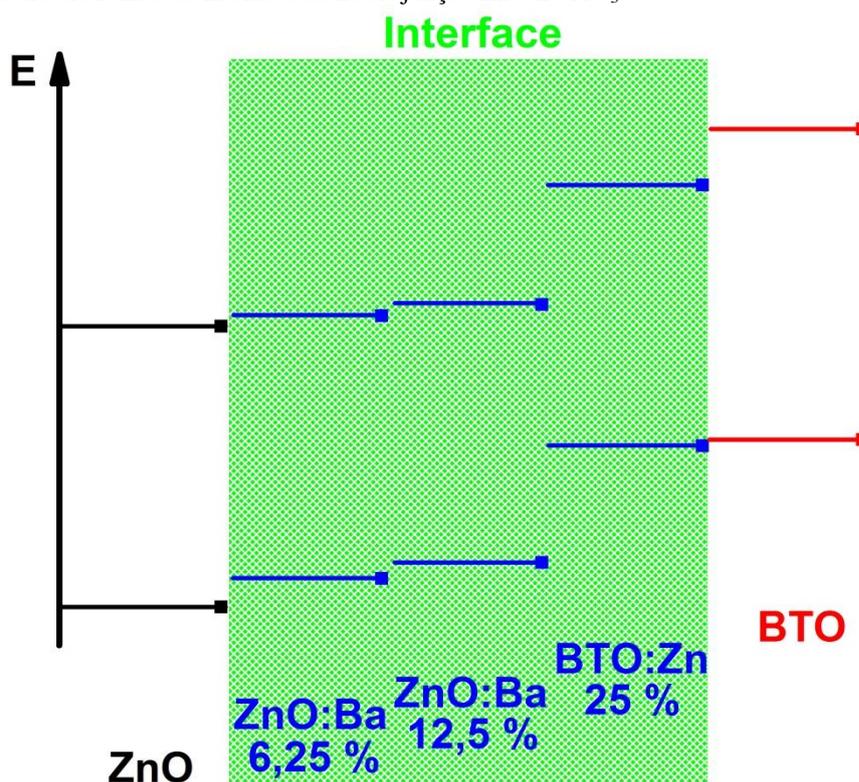
A intercalação de átomos é responsável pelo aumento da polarizabilidade e constante dielétrica dos materiais ZnO e BTO. Embora as propriedades ferroelétricas de ambos os materiais sejam ampliadas, nota-se um aumento mais drástico sobre as propriedades do BTO. De tal modo, tem-se que a diferença de ferroeletricidade entre as duas regiões da interface nesse modelo é maior do que a diferença observada para as mesmas regiões no modelo proposto na seção 4.3.1. Consequentemente, a barreira de potencial observada na interface mostra-se maior para o modelo que assume a intercalação de átomos em ambas as estruturas. Junto ao aumento da barreira de potencial formada na interface tem-se o do aumento da constante dielétrica de ambos os materiais de tal modo que ambos mostram-se altamente suscetíveis a ação de campos elétricos aplicados. Tais características indicam o aprimoramento das propriedades ferroelétricas desta heteroestrutura em relação aos modelos propostos nas seções 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3. Além das propriedades ferroelétricas, espera-se que esse modelo de heterojunção tipo p-n apresente o aprimoramento das propriedades eletrônicas e ópticas do material devido à redução dos valores de E_g para os materiais ZnO e BTO como consequência da intercalação atômica para formação da interface.

4.3.5 – A estrutura eletrônica da interface de heterojunções do tipo p-n

A heteroestrutura ZnO/BaTiO₃ pode ser obtida por meio de técnicas experimentais e os resultados apresentados indicam um aprimoramento das propriedades eletrônicas e ferroelétricas em relação ao material puro. (SCHUBERT *et al.*, 2004; BRANDT *et al.*, 2009; VOORA, HOFMANN, BRANDT, *et al.*, 2009; VOORA, HOFMANN, SCHUBERT, *et al.*, 2009; VOORA *et al.*, 2010; BÖNTGEN *et al.*, 2011; WEI *et al.*, 2011; SEKHAR *et al.*, 2013)

Contudo, a região da interface entre os dois materiais componentes não pode ser determinada por meio de técnicas de caracterização, tornando impossível determinar se a intercalação de átomos é observada na junção entre ZnO e BTO. Os modelos de heterojunção do tipo p-n propostos nas seções 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 e 4.3.4 avaliam o encaixe entre os níveis eletrônicos das BV e BC de ambos os materiais para a análise da viabilidade da formação de uma heteroestrutura. A análise desses modelos exclui os modelos de ZnO:Ba dopados em porcentagens acima de 12,5 % e os modelos de BTO:Zn em porcentagens acima de 25 % como componentes de uma heterojunção do tipo p-n em casos onde a intercalação ocorra, já que a variação dos níveis energéticos torna o encaixe entre BC e BV impossível. Os modelos de ZnO:Ba e BTO:Zn indicados como possíveis componentes da heterojunção do tipo p-n pelos modelos propostos (seções 4.3.1 à 4.3.4) foram comparados aos materiais ZnO e BTO puro para estudo da estrutura eletrônica da interface (Figura 38).

Figura 38 - Estrutura eletrônica da interface da heterojunção ZnO/BaTiO₃.



Fonte: O AUTOR.

Os resultados apresentados na Figura 38 mostram que a interface pode ser composta pelos modelos de ZnO:Ba dopado em 6,25 % e 12,5 % e BTO:Zn dopado em 25 %, uma vez que as BC e BV são observadas na forma de níveis intermediários de energia entre os materiais puros. O surgimento desses níveis intermediários pode ser responsável pelo aprimoramento das propriedades eletrônicas e ópticas relatadas para a heterojunção ZnO/BaTiO₃ em relação aos materiais isolados, uma vez que reduziriam a perda de energia no

decaimento do elétron devido ao surgimento de um nível de energia mais próximo a BC do material puro. Da mesma forma, sabendo-se que a heteroestrutura formada pelo ZnO e BTO apresentam propriedades ferroelétricas superiores aos materiais isolados pode-se afirmar que o aprimoramento de tais propriedades deve-se as propriedades ferroelétricas dos materiais dopados (Seções 4.1.4 e 4.2.4) que mostram-se superiores àquelas observadas para os materiais puros. Assim, a partir dos resultados experimentais esperados para a junção ZnO/BaTiO₃ e os resultados teóricos obtidos é possível afirmar que a intercalação de átomos em pequenas quantidades ocorre e é responsável pelas propriedades apresentadas pela heteroestrutura.

4.3.6 – Aplicação

Os resultados obtidos indicam que todos os modelos de heterojunção propostos no presente trabalho apresentam características que possibilitam sua aplicação no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e ópticos variados, em processos fotocatalíticos e de fotodegradação. Contudo, os modelos propostos no item 4.3.4 apresentam os melhores resultados para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Isso porque a intercalação dos átomos causa a modificação dos níveis energéticos em ambos os materiais, de tal modo que o *band gap* nas duas regiões é reduzido e ocorre também a separação entre os níveis de condução de ambos os materiais. Em um dispositivo, tais características resultariam em uma quantidade menor de energia para iniciar o processo de condução eletrônica aliada a uma quantidade muito menor de energia para que o processo de condução eletrônica ocorra, além de diminuir ainda mais o gasto de energia no processo de recombinação dos pares elétron-buraco.

A heteroestrutura formada mostra-se como uma alternativa viável no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos variados e também em dispositivos ópticos. Contudo, suas propriedades apontam tal interface como uma alternativa em potencial para o desenvolvimento de dispositivos de memória flash e NVMD devido as suas excelentes propriedades eletrônicas e ferroelétricas, tornando possível o desenvolvimento de memórias semicondutoras e memórias ferroelétricas.

Atualmente, os maiores problemas no desenvolvimento de ambos os tipos de memória encontram-se no custo de produção e na compatibilidade entre o material e o substrato de SiO₂ utilizado no desenvolvimento de tais dispositivos (DHANANJAY *et al.*, 2007; GLINCHUK *et al.*, 2009; LEE, D. U. *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2012). A utilização da

heterojunção $\text{Zn}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}/\text{Ba}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiO}_3$ no desenvolvimento de dispositivos desse tipo é uma alternativa para a substituição de materiais perovskita, de modo a evitar tais problemas. Isso porque ambos os materiais empregados apresentam custo relativamente baixo de obtenção. O fator mais importante e que diferencia a heterojunção p-n proposta dos materiais empregados atualmente é a compatibilidade entre o substrato e a heteroestrutura, quando esta se inicia pela deposição de um filme de BTO sobre um filme de ZnO. A estrutura do ZnO e do SiO_2 são bastante semelhantes, possibilitando a formação da heterojunção sobre o filme de silício usado nesses dispositivos.

5 – CONCLUSÕES

Para as estruturas wurtzita do ZnO e a estrutura tetragonal do BTO foram realizadas a análise das propriedades eletrônicas, ópticas, estruturais e ferroelétricas. Tais análises foram realizadas tanto para o material puro, quanto para os materiais dopados. Com base nos resultados obtidos, avaliou-se a influência da dopagem sobre as propriedades e a estabilidade do material. A investigação teórica das estruturas cristalinas dos materiais puro e dopados foi realizada com o objetivo de avaliar o efeito da intercalação dos átomos na formação de uma heterojunção do tipo p-n entre os semicondutores estudados.

A estrutura cristalina wurtzita do ZnO apresenta sítios tetraédricos regulares, de tal modo que todas as ligações observadas apresentam o mesmo comprimento de ligação. As propriedades eletrônicas e ópticas do material puro possibilitam seu emprego no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e ópticos variados, além de processos fotocatalíticos. No presente trabalho fez-se o estudo da influência dos átomos de Bário na estrutura cristalina wurtzita do ZnO através da análise da estrutura cristalina dopada em diferentes porcentagens. Constatou-se que a inserção de átomos de Ba na estrutura é responsável pela modificação da estrutura eletrônica, bem como das propriedades estruturais, ópticas e ferroelétricas do material.

A estrutura eletrônica do material é fortemente modificada, de modo que os níveis eletrônicos das bandas de valência e banda de condução para a menor dopagem avaliada são observados em um nível de menor energia em relação ao material puro. O nível de energia para tais regiões aumenta linearmente à medida que a quantidade de impurezas aumenta, sendo que o aumento mostra-se mais acentuado sobre a base da banda de condução. O efeito é observado também sobre o número de estados disponíveis para formação portadores de carga na estrutura de bandas do material, uma vez que para porcentagens de 25 % a 100 % o material apresenta-se como um semicondutor do tipo p. Devido ao maior efeito sobre os níveis da BC, a variação do *band gap* ocorre de maneira não linear à quantidade de impurezas, de modo que apenas os materiais puro e dopado até 50 % apresentam resultados satisfatórios para aplicações ópticas e eletrônicas. As propriedades ópticas do ZnO puro e dopado também foram avaliadas de acordo com o índice de refração. Os resultados obtidos indicam que os átomos de Bário não apresentam uma influência linear sobre o índice de refração, uma vez que o valor de n aumenta em relação ao material puro nas dopagens de 6,25 % a 75 %. Por sua vez, para os modelos de 87,5 % e 100 % vê-se a redução de n , de tal modo que a transparência do material aumenta. Embora apresentem um aumento, todos os modelos

de ZnO estudados são apontados como uma alternativa em potencial para substituição do ITO no desenvolvimento de telas sensíveis ao toque.

A presença de átomos de Ba na estrutura é responsável também pelo aumento da ionicidade das ligações no material e, conseqüentemente, a acentuação dos dipolos de carga formados na estrutura. O aumento da ionicidade, aliada ao aumento linear da constante dielétrica e da polarizabilidade do material com o aumento da dopagem aponta o aprimoramento significativo das propriedades ferroelétricas do material em relação ao material puro.

A estrutura cristalina do material fora investigada por meio da análise dos parâmetros de rede e comprimentos de ligação para o material. Conclui-se que os átomos de bário apresentam influência a longo alcance na estrutura cristalina, modificando o comprimento de ligação em todos os sítios tetraédricos do material. A variação nos comprimentos de ligação é relativamente baixa e dependente da estequiometria dos cátions, sendo assim, quanto maior a diferença de quantidade entre átomos de Zn e Ba na estrutura, maior o efeito do dopante sobre os comprimentos de ligação. O aumento para tais comprimentos e o maior raio iônico dos átomos de Ba é responsável pelo aumento dos parâmetros de rede de maneira linear à quantidade de dopante na estrutura cristalina do material. Embora a variação dos parâmetros de rede ocorra, a estrutura wurtzita é conservada após a dopagem. De acordo com a lei de Vegard, o aumento linear dos parâmetros de rede indica a possibilidade de obtenção das soluções sólidas ZnO:Ba uma vez que o átomo substituinte influencia linearmente a estrutura do material. A estabilidade de todos os modelos de óxido de zinco dopados foi confirmada por meio da avaliação do $\Delta\Delta G$ em relação ao material puro.

De modo geral, a inserção de átomos de Ba na estrutura cristalina do ZnO apresenta resultados satisfatórios no aprimoramento das propriedades ópticas e eletrônicas do material em baixas porcentagens, enquanto que as propriedades ferroelétricas observadas para todos os modelos são superiores àquelas observadas para o material puro. Os resultados indicam que tais materiais podem ser aplicados no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e ópticos variados e em processos fotocatalíticos. Dentre as utilizações possíveis, destaca-se o desenvolvimento de dispositivos de memória flash e NVMD uma vez que apresenta excelentes propriedades eletrônicas, além do baixo custo e da facilidade para combinação da estrutura wurtzita ao substrato SiO₂ empregado no desenvolvimento desse tipo de dispositivos.

Por sua vez, a estrutura cristalina tetragonal do Titanato de bário apresenta um átomo de titânio levemente deslocado da posição central da célula unitária, sendo responsável

pelas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas apresentadas por esse material. Além disso, esse material apresenta propriedades ópticas e eletrônicas muito empregadas na tecnologia. Quando dopada, as propriedades eletrônicas e ópticas do material são aprimoradas, uma vez que o *band gap* é reduzido linearmente à medida que a quantidade de zinco na estrutura cristalina aumenta. A variação do *band gap* ocorre devido à diminuição da energia da base de banda de condução e pelo aumento da energia do topo das bandas de valência do material. A variação em ambas as regiões aumenta com o aumento de zinco presente na solução sólida. A presença de zinco também altera o número de estados disponíveis para formação de portadores de carga na estrutura de bandas, uma vez que o tipo de semicondutor observado é n para dopagens acima de 25 %.

As propriedades ópticas do material também apontam os materiais dopados em até 25 % como uma alternativa para aplicação em processos fotocatalíticos e dispositivos ópticos, já que para porcentagens maiores o comprimento de onda característico para esse material encontra-se na faixa do infravermelho, necessitando de uma fonte de radiação com tal comprimento de onda. Da mesma forma, os valores obtidos para o índice de refração indicam que a dopagem do BTO com átomos de Zn não apresenta resultados satisfatórios em termos de transparência do material, tornando inviável sua aplicação no desenvolvimento de filmes condutores transparentes ou telas sensíveis ao toque.

Observou-se também que as propriedades ferroelétricas esperadas para o material BTO dopado com Zn em diferentes porcentagens sejam inferiores às observadas para o material puro. A diminuição de tais propriedades deve-se ao aumento do caráter covalente entre as ligações Ti – O responsáveis por tais propriedades. O comprimento de ligação observado para tais ligações também é reduzido pela presença de Zn na estrutura e o caráter covalente na ligação é acentuado. Os valores obtidos para a polarizabilidade e constante dielétrica do material comprovam a redução de tais propriedades no material.

A presença de átomos de Zinco na estrutura do Titanato de bário é responsável pela redução linear dos parâmetros de rede à medida que a dopagem aumenta. Embora os parâmetros de rede sofram modificações, a estrutura tetragonal é pouco influenciada uma vez que o índice de tetragonalidade mostrou-se praticamente constante. Avaliou-se também o coeficiente estrutural μ com o objetivo de avaliar o deslocamento dos átomos de Ti da posição central e constatou-se que a posição também é pouco influenciada pela presença dos átomos de Zinco na estrutura. Tais resultados indicam que a solução sólida BTO:Zn pode ser obtida experimentalmente devido a modificação linear da estrutura, conforme previsto pela Lei de Vegard. A estabilidade dessa estrutura é confirmada por meio da análise de $\Delta\Delta G$ em relação

ao material puro. De modo geral, os átomos de zinco são responsáveis pelo aprimoramento das propriedades ópticas e eletrônicas do material BTO, possibilitando seu emprego no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e ópticos. De maneira semelhante ao ZnO, a solução sólida obtida mostra-se como uma alternativa em potencial para aplicação em dispositivos de memória flash e NVMD devido as suas propriedades eletrônicas excelentes, contudo, sua utilização seria mediante a adaptação ao substrato de SiO₂.

Ambas as estruturas cristalinas empregadas foram utilizadas na composição de uma heterojunção p-n. A investigação das propriedades eletrônicas das heterojunções formadas foi realizada por meio de quatro modelos diferentes. O primeiro dos modelos assume a heterojunção formada entre os materiais puros. Os resultados indicam que o encaixe entre os níveis de energia da BC e BV oferecem resultados satisfatórios, uma vez que a energia necessária para manter o processo de condução eletrônica é muito menor. Na interface observa-se a formação de uma barreira de potencial formada devido a enorme diferença de polarizabilidade entre os materiais. Essa barreira de potencial age como um campo elétrico externo e torna a estrutura eletrônica do BTO polarizada sem que haja a necessidade de um campo elétrico externo aplicado. Os mesmos resultados satisfatórios são observados para o segundo modelo, que propõe a intercalação de átomos de Bário na estrutura do ZnO (Zn_{1-x}Ba_xO/BaTiO₃). Contudo, os resultados obtidos para o terceiro modelo (ZnO/Ba_{1-x}Zn_xTiO₃) mostram-se superiores aos obtidos pelos modelos anteriores. Isso porque o *band gap* para o Titanato de bário é drasticamente reduzido, resultando em uma diminuição acentuada da energia necessária para iniciar o processo de condução eletrônica aliada à baixa quantidade de energia gasta para manter o processo de condução eletrônica, característico de uma heterojunção. Da mesma forma, as propriedades ferroelétricas esperadas para esse modelo são superiores ao BTO puro, devido à formação da barreira de potencial. Assim, o ultimo modelo proposto assume a intercalação de átomos de zinco e bário nas estruturas de ZnO e BTO, respectivamente. Nota-se que apenas para pequenas quantidades de intercalação de átomos, a heteroestrutura mostra-se viável; todavia, em grandes quantidades a intercalação modifica os níveis energéticos das BC e BV de ambos os materiais, impedindo o encaixe entre estes. Quando se observa uma pequena intercalação dos átomos têm-se tanto a redução na energia necessária para iniciar o processo de condução eletrônica (*band gap* do BTO) quanto a diminuição da energia necessária para manter a condução eletrônica devido a maior diferença de energia entre os níveis de energia de BC entre os dois materiais. A intercalação de átomos nas dopagens menores também é responsável pelo aumento das propriedades ferroelétricas nas duas regiões da interface, sendo as propriedades do BTO as mais afetadas. Portanto, tem-

se que a diferença de ferroeletricidade entre as duas regiões da interface nesse modelo seja maior do que a diferença observada para os demais modelos, resultando na formação de uma barreira de potencial maior. Junto ao aumento da barreira de potencial formada na interface tem-se o do aumento da constante dielétrica de ambos os materiais de tal modo que ambos mostram-se altamente suscetíveis a ação de campos elétricos aplicados. Os resultados apresentados pelos quatro modelos de heterojunção propostos foram utilizados como base para construção da estrutura eletrônica da região de interface entre o ZnO e o BTO. Os modelos ZnO:Ba dopado em 6,25 % e 12,5 % e BTO:Zn dopado em 25 % são observados na região de interface da heterojunção, uma vez que as BC e BV destes materiais são observadas na forma de níveis intermediários de energia entre os materiais puros. De tal modo, assume-se que a intercalação de átomos em pequenas quantidades ocorre e é responsável pelas propriedades apresentadas pela heteroestrutura ZnO/BaTiO₃.

Com base em todos os resultados obtidos no presente trabalho, conclui-se que todos os modelos de heterojunção apresentam propriedades excelentes para desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, ópticos e também ferroelétricos. Entretanto, dentre tais modelos destaca-se a heterojunção p-n onde ocorre a intercalação de átomos na estrutura dos materiais. Esse modelo mostra-se altamente indicado para as aplicações acima devido as propriedades aprimoradas pela intercalação de átomos. A heterojunção p-n $Zn_{1-x}Ba_xO/Ba_{1-x}Zn_xTiO_3$ mostra-se como uma alternativa em potencial para o desenvolvimento de memórias semicondutores do tipo flash e NVMD, uma vez que uma quantidade menor de energia é necessária para o processo de condução eletrônica. Os problemas derivados da compatibilidade entre o substrato SiO₂ empregado no desenvolvimento de tais dispositivos e a estrutura perovskita do BTO são eliminados com a deposição dos filmes de ZnO sobre o substrato seguido da formação da heterojunção p-n sobre este mesmo filme. Outro fator importante seria o custo relativamente baixo para produção de tais dispositivos uma vez que, ambos os materiais usados não apresentam custo elevado.

6 – PROPOSTAS FUTURAS

Avaliação das porcentagens intermediárias (12,5 %, 37,5 %, 62,5 % e 87,5 %) do BaTiO₃ dopado com Zn e estudo de heterojunções do tipo p-n por meio dos quatro modelos de heterojunção propostos na seção 4.3.

Avaliação de superfícies para os materiais ZnO:Ba e Ba(Zn)TiO₃ na direção (001).

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158-6170, 1999.

ADOLFOVÁ, L.; SULCOVÁ, P.; DOHNALOVÁ, Z.; TROJAN, M. Study of Compounds Based on $\text{SrM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3\pm x/2}$. **Ceramic Materials**, v. 63, n. 2, p. 248-250, 2011.

ALI, Z.; ALI, S.; AHMAD, I.; KHAN, I.; RAHNAMAYE ALIABAD, H. A. Structural and optoelectronic properties of the zinc titanate perovskite and spinel by modified Becke-Johnson potential. **Physica B: Condensed Matter**, v. 420, n. 0, p. 54-57, 2013.

ASHRAFI, A.; JAGADISH, C. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. **J. Appl. Phys.**, v. 102, n. 7, 2007.

ATKINS, P.; PAULA, J. D.; FRIEDMAN, R. **Quanta, Matter and Change: A molecular approach to physical chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 2009.

BANTOUNAS, I.; GOUMRI-SAID, S.; BENALI KANOUN, M.; MANCHON, A.; ROQAN, I.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Ab initio investigation on the magnetic ordering in Gd doped ZnO. **J. Appl. Phys.**, v. 109, n. 8, p. 083929, 2011.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

_____. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, 2014.

BONAFOS, C.; CARRADA, M.; BENASSAYAG, G.; SCHAMM-CHARDON, S.; GROENEN, J.; PAILLARD, V.; PECASSOU, B.; CLAVERIE, A.; DIMITRAKIS, P.; KAPETANAKIS, E.; IOANNOU-SOUGLERIDIS, V.; NORMAND, P.; SAHU, B.; SLAOU, A. Si and Ge nanocrystals for future memory devices. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 15, n. 6, p. 615-626, 2012.

BÖNTGEN, T.; SCHÖCHE, S.; SCHMIDT-GRUND, R.; STURM, C.; BRANDT, M.; HOCHMUTH, H.; LORENZ, M.; GRUNDMANN, M. Optical properties of $\text{BaTiO}_3/\text{ZnO}$ heterostructures under the effect of an applied bias. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 9, p. 2933-2935, 2011.

BRANDT, M.; FRENZEL, H.; HOCHMUTH, H.; LORENZ, M.; GRUNDMANN, M.; SCHUBERT, J. Ferroelectric thin film field-effect transistors based on ZnO/BaTiO₃ heterostructures. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 27, n. 3, p. 1789-1793, 2009.

BRILLSON, L. J.; LU, Y. ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 12, p. 121301, 2011.

BURKE, K. Perspective on density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, 2012.

CABALLERO, A. C.; FERNÁNDEZ, J. F.; MOURE, C.; DURÁN, P. ZnO-doped BaTiO₃: Microstructure and electrical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 4, p. 513-523, 1997.

CABALLERO, A. C.; FERNÁNDEZ, J. F.; MOURE, C.; DURÁN, P.; CHIANG, Y.-M. Grain Growth Control and Dopant Distribution in ZnO-Doped BaTiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 4, p. 939-944, 1998.

CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CAO, H.; ZHANG, N.; WEI, J. Doping effect on crystal structure of BaTiO₃ and magnetoelectric coupling of layered composites Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-BaTi_{0.99}M_{0.01}O_{3+δ}. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1-2, p. 257-261, 2009.

CHEN, P.; GU, L.; CAO, X. From single ZnO multipods to heterostructured ZnO/ZnS, ZnO/ZnSe, ZnO/Bi₂S₃ and ZnO/Cu₂S multipods: controlled synthesis and tunable optical and photoelectrochemical properties. **CrystEngComm**, v. 12, n. 11, p. 3950-3958, 2010.

CHEN, Z.-X.; CHEN, Y.; JIANG, Y.-S. DFT Study on Ferroelectricity of BaTiO₃. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 24, p. 5766-5771, 2001.

CHEW, Z. J.; LI, L. A discrete memristor made of ZnO nanowires synthesized on printed circuit board. **Materials Letters**, v. 91, n. 0, p. 298-300, 2013.

CHO, S.; KIM, S.; OH, E.; JUNG, S.-H.; LEE, K.-H. Synthesis of hierarchical hexagonal zinc oxide/zinc aluminium hydroxide heterostructures through epitaxial growth using microwave irradiation. **CrystEngComm**, v. 11, n. 8, p. 1650-1657, 2009.

DATTA, K.; THOMAS, P. A. Structural investigation of a novel perovskite-based lead-free ceramics: BiScO_{3-(1-x)}BaTiO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 4, p. 043516-043516-5, 2010.

DAVIDSON, M. W.; LOFGREN, G. E. Photomicrography in the geological sciences. **Journal of Geological Education**, v. 39, p. 403, 1991.

DAWSON, J. A.; HARDING, J. H.; CHEN, H.; SINCLAIR, D. C. First-principles study of intrinsic point defects in hexagonal barium titanate. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 9, 2012.

DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **Phys. Rev. A**, v. 43, n. 6, p. 3161-3164, 1991.

DHANANJAY; NAGARAJU, J.; KRUPANIDHI, S. B. Off-centered polarization and ferroelectric phase transition in Li-doped ZnO thin films grown by pulsed-laser ablation. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 10, p. 104104, 2007.

DOVESI, R.; ORLANDO, R.; CIVALLERI, B.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ZICOVICH-WILSON, C.-M. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 220, p. 571, 2005.

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: University of Torino, 2009.

DUBAL, D. P.; HOLZE, R. All-solid-state flexible thin film supercapacitor based on Mn₃O₄ stacked nanosheets with gel electrolyte. **Energy**, v. 51, n. 0, p. 407-412, 2013.

DUBAL, D. P.; JAGADALE, A. D.; LOKHANDE, C. D. Big as well as light weight portable, Mn₃O₄ based symmetric supercapacitive devices: Fabrication, performance evaluation and demonstration. **Electrochimica Acta**, v. 80, n. 0, p. 160-170, 2012.

DURASAMY, N.; MUHAMMAD, N. M.; KIM, H.-C.; JO, J.-D.; CHOI, K.-H. Fabrication of TiO₂ thin film memristor device using electrohydrodynamic inkjet printing. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 15, p. 5070-5074, 2012.

DUTTA, R.; MANDAL, N. Mg doping in wurtzite ZnO coupled with native point defects: A mechanism for enhanced n-type conductivity and photoluminescence. **Appl. Phys. Lett.**, v. 101, n. 4, p. 042106, 2012.

ERHART, P.; ALBE, K. Thermodynamics of mono- and di-vacancies in barium titanate. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 8, 2007.

EVARESTOV, R. A.; BANDURA, A. V. First-principles calculations on the four phases of BaTiO₃. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 11, p. 1123-1130, 2012.

FASASI, A. Y.; MAAZA, M.; ROHWER, E. G.; KNOESSEN, D.; THERON, C.; LEITCH, A.; BUTTNER, U. Effect of Zn-doping on the structural and optical properties of BaTiO₃ thin films grown by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 18, p. 6226-6232, 2008.

FASASI, A. Y.; MAAZA, M.; THERON, C.; NEETHLING, P.; BUTTNER, U.; LEITCH, A.; CHAUDHARY, A. K. Non-linear absorption and second harmonic imaging of Zn-BaTiO₃ thin films prepared by laser ablation. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 18, p. 6233-6239, 2008.

FURTHMULLER, J.; HACHENBERG, F.; SCHLEIFE, A.; ROGERS, D.; HOSSEINI TEHERANI, F.; BECHSTEDT, F. Clustering of N impurities in ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 2, p. 022107-022107-3, 2012.

GARCIA-DOMENE, B.; ORTIZ, H. M.; GOMIS, O.; SANS, J. A.; MANJÓN, F. J.; MUÑOZ, A.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P.; ACHARY, S. N.; ERRANDONEA, D.; MARTÍNEZ-GARCÍA, D.; ROMERO, A. H.; SINGHAL, A.; TYAGI, A. K. High-pressure lattice dynamical study of bulk and nanocrystalline In₂O₃. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 12, p. -, 2012.

GATTI, C.; MACCHI, P. **Modern Charge-Density Analysis**. Nova York: Springer, 2012. 793.

GLINCHUK, M. D.; KIRICHENKO, E. V.; STEPHANOVICH, V. A.; ZAULYCHNY, B. Y. Nature of ferroelectricity in nonperovskite semiconductors like ZnO:Li. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 10, p. 104101, 2009.

GUNNARSSON, O.; JONES, R. O. Total-energy differences: Sources of error in local-density approximations. **Physical Review B**, v. 31, n. 12, p. 7588-7602, 1985.

GUPTA, M. K.; KUMAR, B. High T_c ferroelectricity in V-doped ZnO nanorods. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 38, p. 14559-14562, 2011.

GUPTA, M. K.; SINHA, N.; KUMAR, B. Dielectric studies and band gap tuning of ferroelectric Cr-doped ZnO nanorods. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 1, p. 014303, 2012.

HADIA, N. M. A.; MOHAMED, H. A. Synthesis, structure and optical properties of single-crystalline In₂O₃ nanowires. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 547, n. 0, p. 63-67, 2013.

HAUTIER, G.; JAIN, A.; ONG, S. From the computer to the laboratory: materials discovery and design using first-principles calculations. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 21, p. 7317-7340, 2012.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **J. Chem. Phys.**, v. 82, n. 1, p. 299-310, 1985.

HU YOUNG, J.; YONG IN, K.; JEONG YONG, L.; SUNG-YOOL, C. A low-temperature-grown TiO₂-based device for the flexible stacked RRAM application. **Nanotechnology**, v. 21, n. 11, p. 115203, 2010.

JANESKO, B. G.; HENDERSON, T. M.; SCUSERIA, G. E. Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 3, p. 443-454, 2009.

JANG, J. S.; KIM, H. G.; LEE, J. S. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. **Catalysis Today**, v. 185, n. 1, p. 270-277, 2012.

JIA, C. H.; CHEN, Y. H.; ZHOU, X. L.; YANG, A. L.; ZHENG, G. L.; LIU, X. L.; YANG, S. Y.; WANG, Z. G. Valence band offset of ZnO/BaTiO₃ heterojunction measured by X-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Physics A**, v. 99, n. 2, p. 511-514, 2010.

JINDAL, K.; TOMAR, M.; KATIYAR, R. S.; GUPTA, V. Structural and magnetic properties of N doped ZnO thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 111, n. 10, p. 102805, 2012.

KANG, Y. H.; CHOI, J.-H.; LEE, T. I.; LEE, W.; MYOUNG, J.-M. Thickness dependence of the resistive switching behavior of nonvolatile memory device structures based on undoped ZnO films. **Solid State Communications**, v. 151, n. 23, p. 1739-1742, 2011.

KLINGSHIRN, C. ZnO: Material, Physics and Applications. **ChemPhysChem**, v. 8, n. 6, p. 782-803, 2007.

KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **J. Mol. Graphics Modell.**, v. 17, n. 3–4, p. 176-179, 1999.

_____. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Comput. Mater. Sci.**, v. 28, n. 2, p. 155-168, 2003.

KONG, J.-Z.; LI, A.-D.; ZHAI, H.-F.; LI, H.; YAN, Q.-Y.; MA, J.; WU, D. Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnTiO₃ powders. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 918-923, 2009.

KULLGREN, J.; CASTLETON, C. W. M.; MÜLLER, C.; RAMO, D. M.; HERMANSSON, K. B3LYP calculations of cerium oxides. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 5, 2010.

KUMAR, P.; SINGH, S.; SPAH, M.; JUNEJA, J. K.; PRAKASH, C.; RAINA, K. K. Synthesis and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, n. 1, p. 59-63, 2010.

KUNO, M. **Introductory Nanoscience: Physical and Chemical Concept**. Oxford: Garland Science: Taylor & Francis Group, 2011. 420.

KWOK, H. L. **Electronic Materials**. Boston: PWS Publishing Company, 1997.

KWON, H.-S.; YOO, H.-I.; KIM, C.-H.; HUR, K.-H. Semiconductor-to-insulator transition of undoped-BaTiO₃ in quenched state. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 8, p. 083702-083702-5, 2010.

LEE, D. U.; KIM, E. K.; CHO, W.-J.; KIM, Y.-H.; IM, H. Resistive switching effect for ZnO hybrid memory with metal-oxide nanocrystals. **Thin Solid Films**, v. 521, n. 0, p. 98-101, 2012.

LEE, J. D. **Concise Inorganic Chemistry**. 5. Wiley India Pvt. Limited, 2008.

LEE, S.; KIM, H.; YUN, D.-J.; RHEE, S.-W.; YONG, K. Resistive switching characteristics of ZnO thin film grown on stainless steel for flexible nonvolatile memory devices. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 26, p. 262113, 2009.

LEE, Y.; KIM, D.; LEE, S.; FU, D. Polarization-dependent asymmetric hysteresis behavior in ZnCrO layers. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 60, n. 11, p. 1891-1896, 2012.

LEE, Y.; LEE, S.; RYU, H. T.; KIM, D. Y. Appearance of multiferroic indications in ZnO:(Cr,Ti) thin films. **AIP Conference Proceedings**, v. 1399, n. 1, p. 163-164, 2011.

LEWARS, E. G. **Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2^a Edição. Londres: Springer, 2011. 665.

LIOW, T.-Y.; FANG, Q.; LIM, A. E.; DING, L.; ZHANG, Q. X.; ZHANG, J.; DUAN, N.; SONG, J.; REN, F.-F.; CAI, H.; SILALAH, S. T. H.; YU, M.; LO, G.-Q.; KWONG, D.-L. Silicon photonic integrated circuits: from devices to integration. 2011. p.79420E-79420E-10.

LIU, Q.-J.; ZHANG, N.-C.; LIU, F.-S.; WANG, H.-Y.; LIU, Z.-T. Theoretical study of structural, elastic, electronic properties, and dispersion of optical functions of hexagonal ZnTiO₃. **physica status solidi (b)**, v. 250, n. 9, p. 1810-1815, 2013.

MAGYARI-KÖPE, B.; VITOS, L.; JOHANSSON, B.; KOLLÁR, J. Parametrization of perovskite structures: an ab initio study. **Acta Crystallographica Section B**, v. 57, p. 491-496, 2001.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. D. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, v. 33, p. 810-815, 2010.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 45-55, 1995.

MORIMOTO, C. E. **Hardware, o Guia Definitivo**. GDH Press e Sul Editores, 2007. 848.

NEDIC, S.; TEA CHUN, Y.; HONG, W.-K.; CHU, D.; WELLAND, M. High performance non-volatile ferroelectric copolymer memory based on a ZnO nanowire transistor fabricated on a transparent substrate. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 3, p. 033101, 2014.

OHTA, K.; YAGI, T.; TAKETOSHI, N.; HIROSE, K.; KOMABAYASHI, T.; BABA, T.; OHISHI, Y.; HERNLUND, J. Lattice thermal conductivity of MgSiO₃ perovskite and post-perovskite at the core–mantle boundary. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 349–350, n. 0, p. 109-115, 2012.

ORTON, J. **The story of Semiconductors**. 2 ed. Nova York: Oxford University Press, 2009. 510.

OTAL, E. H.; YOON, S.; AGUIRRE, M.; WEIDENKAFF, A. Metastability of heavy lanthanides in the ZnO wurtzite structure. **J. Alloys Compd.**, v. 509, Supplement 1, n. 0, p. S364-S366, 2011.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **J. Appl. Phys.**, v. 98, n. 4, p. 041301, 2005.

OZGUR, U.; HOFSTETTER, D.; MORKOC, H. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. **Proc. IEEE**, v. 98, n. 7, p. 1255-1268, 2010.

PASCALE, F.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; LÓPEZ GEJO, F.; CIVALLERI, B.; ORLANDO, R.; DOVESI, R. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 888-897, 2004.

PEINTINGER, M. F.; OLIVEIRA, D. V.; BREDOW, T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. **J. Comput. Chem.**, v. 34, n. 6, p. 451-459, 2013.

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

PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8800-8802, 1986.

PISANI, C.; DOVESI, R.; ROETTI, C. **Hartree-Fock ab initio Treatment of Crystalline Systems**. Springer Berlin Heidelberg, 1988. 195.

QIUHONG, T.; JINBIN, W.; XIANGLI, Z.; YICHUN, Z.; QIANJIN, W.; YI, Z.; ZHANG, X.; HUANG, S. Impact of ZnO Polarization on the Characteristics of Metal-Ferroelectric-ZnO Field Effect Transistor. **Electron Devices, IEEE Transactions on**, v. 58, n. 8, p. 2738-2742, 2011.

RAHNAMAYE ALIABAD, H. A.; ASADI, Y.; AHMAD, I. Quasiparticle optoelectronic properties of pure and doped indium oxide. **Optical Materials**, v. 34, n. 8, p. 1406-1414, 2012.

REZENDE, S. M. **A física de materiais e Dispositivos eletrônicos**. 2 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. 531.

ROPP, R. C. **Solid State Chemistry**. Amsteram: Elsevier, 2003. 447.

RÖSSLER, U. **Solid State Theory: an introduction**. 2 ed. Nova York: Physica - Verlag, 2009. 398.

SCHUBERT, M.; ASHKENOV, N.; HOFMANN, T.; LORENZ, M.; HOCHMUTH, H.; V. WENCKSTERN, H.; GRUNDMANN, M.; WAGNER, G. Electro-optical properties of ZnO-BaTiO₃-ZnO heterostructures grown by pulsed laser deposition. **Annalen der Physik**, v. 13, n. 1-2, p. 61-62, 2004.

SEKHAR, K. C.; SILVA, J. P. B.; KAMAKSHI, K.; PEREIRA, M.; GOMES, M. J. M. Semiconductor layer thickness impact on optical and resistive switching behavior of pulsed laser deposited BaTiO₃/ZnO heterostructures. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 21, p. -, 2013.

SHA, L.; MIAO, J.; WU, S. Z.; XU, X. G.; JIANG, Y.; QIAO, L. J. Double-perovskite multiferroic Bi₂FeCrO₆ polycrystalline thin film: The structural, multiferroic, and ferroelectric domain properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 554, n. 0, p. 299-303, 2013.

SHANG, M.; ZHANG, C.; ZHANG, T.; YUAN, L.; GE, L.; YUAN, H.; FENG, S. The multiferroic perovskite YFeO₃. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 6, p. -, 2013.

SHEIN, I. R.; KOZHEVNIKOV, V. L.; IVANOVSKII, A. L. First-principles calculations of the elastic and electronic properties of the cubic perovskites SrMO₃ (M = Ti, V, Zr and Nb) in comparison with SrSnO₃. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 2, p. 217-225, 2008.

SHI, R.; XU, H.; CHEN, B.; ZHANG, Z.; PENG, L.-M. Scalable fabrication of graphene devices through photolithography. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 11, 2013.

SINGH, D. P.; GUPTA, S. K.; PANDEY, K. K.; YADAV, S. P.; VARIA, M. C.; MANOHAR, R. Ferroelectric liquid crystal matrix dispersed with Cu doped ZnO nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 363, n. 0, p. 178-186, 2013.

SMART, L. E. **Solid state chemistry: an introduction**. . 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

SOHN, J. I.; CHOI, S. S.; MORRIS, S. M.; BENDALL, J. S.; COLES, H. J.; HONG, W.-K.; JO, G.; LEE, T.; WELLAND, M. E. Novel Nonvolatile Memory with Multibit Storage Based on a ZnO Nanowire Transistor. **Nano Letters**, v. 10, n. 11, p. 4316-4320, 2010.

SRINET, G.; KUMAR, R.; SAJAL, V. High T_c ferroelectricity in Ba-doped ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 126, p. 274, 2014.

STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994.

SUN, J.; BIAN, J.; WANG, Y.; ZHANG, S.; WANG, Y.; FENG, Q.; LIANG, H.; DU, G. Influence of radical power on the electrical and optical properties of ZnO:N films grown by metal-organic chemical vapor deposition with N₂O plasma doping source. **Thin Solid Films**, v. 521, n. 0, p. 253-256, 2012.

SUTTON, A. P. **Electronic structure of materials**. Oxford: Oxford University Press, 1996. 260.

TASAKI, T.; TAKASE, S.; SHIMIZU, Y. Impedancemetric acetylene gas sensing properties of Sm-Fe-based perovskite-type oxide-based thick-film device. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 187, n. 0, p. 128-134, 2013.

THOTA, S.; GUILLOU, F.; HARDY, V.; WAHL, A.; PRELLIER, W. On the derivation of the magnetocaloric properties in ferrimagnetic spinel Mn₃O₄. **Journal of Applied Physics**, v. 109, p. 053902, 2011.

TIAN, C.; YUE, Z.; ZHOU, Y.; LI, L. Crystal structures and microwave dielectric properties of Zn,W co-substituted BaTiO₃ perovskite ceramics. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 197, n. 0, p. 242-247, 2013.

TRIPATHI, M. N.; SHIDA, K.; SAHARA, R.; MIZUSEKI, H.; KAWAZOE, Y. First-principles analysis of structural and opto-electronic properties of indium tin oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 10, 2012.

VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. **Zeitschrift für Physik**, v. 5, n. 1, p. 17-26, 1921.

VOORA, V. M.; HOFMANN, T.; BRANDT, M.; LORENZ, M.; ASHKENOV, N.; GRUNDMANN, M.; SCHUBERT, M. Electrical properties of ZnO–BaTiO₃–ZnO heterostructures with asymmetric interface charge distribution. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 8, p. 082902, 2009.

VOORA, V. M.; HOFMANN, T.; BRANDT, M.; LORENZ, M.; GRUNDMANN, M.; ASHKENOV, N.; SCHMIDT, H.; IANNO, N.; SCHUBERT, M. Interface polarization coupling in piezoelectric-semiconductor ferroelectric heterostructures. **Physical Review B**, v. 81, n. 19, p. 195307, 2010.

VOORA, V. M.; HOFMANN, T.; SCHUBERT, M.; BRANDT, M.; LORENZ, M.; GRUNDMANN, M.; ASHKENOV, N.; SCHUBERT, M. Resistive hysteresis and interface charge coupling in BaTiO₃-ZnO heterostructures. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 14, p. 142904, 2009.

WANG, W.; ZHAO, Q.; XU, J.; YU, D. A unique strategy for improving top contact in Si/ZnO hierarchical nanoheterostructure photodetectors. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3015-3018, 2012.

WEI, X. H.; LI, Y. R.; JIE, W. J.; TANG, J. L.; ZENG, H. Z.; HUANG, W.; ZHANG, Y.; ZHU, J. Heteroepitaxial growth of ZnO on perovskite surfaces. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 23, p. 7502, 2007.

WEI, X. H.; YUE, M. Q.; ZHU, J. Orientation growth and electrical properties of ZnO/BaTiO₃ heterostructures on silicon substrates by chemical solution deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 125304, 2011.

WEST, A. R. **Basic solid state chemistry**. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 480.

WODECKA-DUS, B.; CZEKAJ, D. Fabrication and dielectric properties of donod doped BaTiO₃ ceramics. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 54, n. 4, p. 923-933, 2009.

WOODRUFF, D. P. **Modern techniques of surface science**. 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 586.

XIE, W.; YANG, Z. Ba–ZnO catalysts for soybean oil transesterification. **Catal. Lett.**, v. 117, n. 3-4, p. 159-165, 2007.

XU, X.; LI, L.; LIU, B.; ZOU, Y. Organic semiconductor memory devices based on a low-band gap polyfluorene derivative with isoindigo as electron-trapping moieties. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 6, 2011.

XUN, C.; XIAOMIN, L.; XIANGDONG, G.; XINJUN, L.; CHANG, Y.; RUI, Y.; PING, J. All-ZnO-based transparent resistance random access memory device fully fabricated at room temperature. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 25, p. 255104, 2011.

YANG, Y.; QI, J.; GUO, W.; LIAO, Q.; ZHANG, Y. Mechanical and longitudinal electromechanical properties of Sb-doped ZnO nanobelts. **CrystEngComm**, v. 12, n. 7, p. 2005-2007, 2010.

YAO, S.-H.; YUAN, J.-K.; GONON, P.; BAI, J.; PAIRIS, S.; SYLVESTRE, A. Effect of oxygen vacancy on the dielectric relaxation of BaTiO₃ thin films in a quenched state. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 10, 2012.

YASHIMA, M.; HOSHINA, T.; ISHIMURA, D.; KOBAYASHI, S.; NAKAMURA, W.; TSURUMI, T.; WADA, S. Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 1, 2005.

ZAGORAC, D.; DOLL, K.; SCHÖN, J. C.; JANSEN, M. Sterically Active Electron Pairs in Lead Sulfide? An Investigation of the Electronic and Vibrational Properties of PbS in the Transition Region Between the Rock Salt and the α -GeTe-Type Modifications. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 35, p. 10929-10936, 2012.

ZHANG, F.; LI, X.; GAO, X.; WU, L.; ZHUGE, F.; WANG, Q.; LIU, X.; YANG, R.; HE, Y. Effect of defect content on the unipolar resistive switching characteristics of ZnO thin film memory devices. **Solid State Communications**, v. 152, n. 17, p. 1630-1634, 2012.

ZHANG, H.; LI, N.; LI, K.; XUE, D. Structural stability and formability of ABO₃-type perovskite compounds. **Acta Crystallographica Section B.**, v. 63, n. 6, p. 812-818, 2007.

ZHANG, I. Y.; SU, N. Q.; BRÉMOND, É. A. G.; ADAMO, C.; XU, X. Doubly hybrid density functional xDH-PBE0 from a parameter-free global hybrid model PBE0. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 17, 2012.

ZHANG, I. Y.; WU, J.; XU, X. Extending the reliability and applicability of B3LYP. **Chemical Communications**, v. 46, p. 3057-3070, 2010.

ZHANG, L.; CHEN, Z.; JOSHUA YANG, J.; WYSOCKI, B.; MCDONALD, N.; CHEN, Y. A compact modeling of TiO₂-TiO_{2-x} memristor. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 15, 2013.

ZHANG, Y.; WANG, Q.; XU, J.; MA, S. Synthesis of Pd/ZnO nanocomposites with high photocatalytic performance by a solvothermal method. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 24, p. 10104-10109, 2012.

ZHANG, Y.; XU, X.; GODDARD, W. A. Doubly hybrid density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, thermochemistry, and thermochemical kinetics. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 13, p. 4963-4968, 2009.

ZHAO, J.-W.; LIU, F.-J.; HUANG, H.-Q.; HU, Z.-F.; ZHANG, X.-Q. The effects of substrate temperature on ZnO-based resistive random access memory devices. **Chinese Physics B**, v. 21, n. 6, p. 065201, 2012.

ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ORLANDO, R.; DOVESI, R. Calculation of the vibration frequencies of α -quartz: The effect of Hamiltonian and basis set. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 15, p. 1873-1881, 2004.

ZOU, J.-P.; ZHANG, L.-Z.; LUO, S.-L.; LENG, L.-H.; LUO, X.-B.; ZHANG, M.-J.; LUO, Y.; GUO, G.-C. Preparation and photocatalytic activities of two new Zn-doped SrTiO₃ and BaTiO₃ photocatalysts for hydrogen production from water without cocatalysts loading. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 17068-17077, 2012.