

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

DANIELLA INGLÊS

ESTRUTURA E PROPRIEDADES ÓPTICAS DO SISTEMA TITANATO-ESTANATO
DE ESTRÔNCIO $[\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3 \text{ } x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1]$

PONTA GROSSA
2013

DANIELLA INGLÊS

ESTRUTURA E PROPRIEDADES ÓPTICAS DO SISTEMA TITANATO-ESTANATO
DE ESTRÔNCIO [Sr(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1]

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. Sergio Ricardo de
Lazaro

PONTA GROSSA
2013

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

I51 Inglês, Daniella
Estrutura e propriedades ópticas do sistema titanato-estano de
estrôncio $[Sr(Ti_{1-x}Sn_x)O_3 \text{ } x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1]$ / Daniella
Inglês. Ponta Grossa, 2013.
104f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Ricardo de Lazaro.

1. Simulação. 2. Teoria do Funcional de Densidade. 3.
Funcional Híbrido. 4. B3LYP.5. Titanato-estano de estrôncio. I.
Lazaro, Sergio Ricardo de. II. Universidade Estadual de Ponta
Grossa. Mestrado em Química Aplicada. III.T

CDD: 541.341.4

TERMO DE APROVAÇÃO

DANIELLA INGLÊS

**“ESTRUTURA E PROPRIEDADES ÓPTICAS DO SISTEMA
TITANATO-ESTANATO DE ESTRÔNCIO
[Sr(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ x=0;0,25;0,50;0,75;1]”.**

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. Julio Ricardo Sambrano
UNESP/Bauru

Ponta Grossa, 08 de março de 2013.

Dedico ao
meu amável Pedro,
nossas famílias e
em memória de meu pai.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que me foi concedido.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sergio pela oportunidade, incentivo, disponibilidade, apoio, ensino e orientação irrestrita.

Ao meu esposo Pedro pelo amor, companheirismo, carinho e paciência. Aos meus familiares, Bernadete, Barbara, Thamires, Eliel, Iva, Maria, José e Ana pelas orações, suporte e compreensão.

As amigas de mestrado, Taíssa pela amizade à primeira vista e Larissa pela companhia infinda, e minhas amigas Fernanda e Karoline sempre presentes.

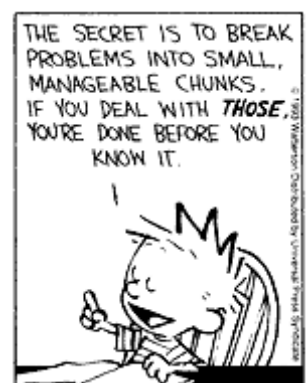
Ao Renan e ao Renato, do Grupo de Simulação Química, e aos colegas de mestrado.

Ao Programa de Pós-graduação em Química Aplicada e os professores que proporcionaram a ampliação do conhecimento, em especial ao Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr. pelos ensinamentos e risadas e a Prof^a. Dr^a. Christiane P. F. Borges pela atenção e carinho.

Ao Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano e o Prof. Dr. Alexandre Camilo Junior pelo aceite do convite para banca examinadora desta dissertação.

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

E a todos que de alguma forma contribuíram, eu agradeço :)



O segredo é quebrar os problemas em pequenos pedaços administráveis.
Se você lidar com eles, termina antes de saber disso.
(Bill Watterson – Calvin e Haroldo)

RESUMO

Titanatos possuem estrutura cristalina perovskita muito conhecida pelas propriedades elétricas e ópticas utilizadas em dispositivos eletrônicos como sensores, capacitores, memória de acesso randômico dinâmica e não volátil. Em particular, as estruturas de titanatos são caracterizadas pela fórmula ABO_3 sendo A sítio cristalográfico formado por 12 átomos vizinhos e B o sítio cristalográfico formado por 6 átomos vizinhos. No entanto, pesquisas sobre o sistema titanato-estanho de estrôncio são encontradas minimamente na literatura. Artigos que discutem a síntese, caracterização e composições são insuficientemente apresentados. Este trabalho apresenta o estudo teórico da estrutura e propriedades ópticas do sistema titanato-estanho de estrôncio para diferentes substituições $[Sr(Ti_{1-x}Sn_x)O_3]$ $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1]$. Utilizou-se metodologia teórico-computacional baseada em, Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com funcional B3LYP, para cálculo da estrutura dos modelos $SrTiO_3$ (STO), $Sr(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ (STS) e $SrSnO_3$ (SSO). Dados teóricos de parâmetro de rede, ângulos da célula unitária, *band gap*, recobrimento populacional, cargas e energia livre são apresentados como também a análise e discussão dos resultados por meio de estrutura de bandas (EB), densidade de estados (DOS), mapas de densidade eletrônica. Desta forma, podem-se apresentar os dados obtidos e investigar as propriedades dos materiais.

Palavras-chave: Simulação. Teoria do Funcional de Densidade. Funcional Híbrido. DFT. B3LYP. Perovskita. ABO_3 . Semicondutor. Óptico. Cerâmica. Óxido. Titanato-estanho de estrôncio. Titanato de estrôncio. Estanho de estrôncio.

ABSTRACT

Titanates have perovskite crystalline structure very known for electrical and optical properties used in the electronic devices such as sensors, capacitors, nonvolatile and dynamic random access memories. In particular, titanates structures are characterized for the ABO_3 formula being A crystallographic site formed by 12 atoms neighbors and B crystallographic site formed by 6 atoms neighbors. However, researches about strontium titanate-stannate system are found minimally in the literature. Articles discussing synthesis, characterization and compositions are insufficiently presented. This project shows a theoretical study of the structure and optical properties of the strontium titanate-stannate system for different substitutions $[Sr(Ti_{1-x}Sn_x)O_3 \text{ } x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1]$. It was used theoretical-computational methodology based on, Density Functional Theory (DFT) with B3LYP functional to calculate the structure of the models $SrTiO_3$ (STO), $Sr(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ (STS) and $SrSnO_3$ (SSO). Theoretical data of parameter lattice, cell unit angles, volume, band gap, overlap population, charges and free energy are presented as well as analysis and discussion of the results for band structure (EB), density of states (DOS), electron density maps. Thus, one may present the data obtained and investigate the properties of the materials.

Keywords: Simulation. Density Functional Theory. Hybrid Functional. DFT. B3LYP. Perovskite. ABO_3 . Semiconductor. Optical. Ceramics. Oxide. Titanate-strontium stannate. Strontium titanate. Strontium stannate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Célula unitária do óxido tipo perovskita.....	18
Figura 2 – Redes de Bravais.....	29
Figura 3 – Formação de banda contínua para N átomos em um sólido.....	30
Figura 4 – Diagrama de níveis de energia para um (a) metal e (b) semicondutor ou isolante.....	31
Figura 5 – Pontos de alta simetria dentro da Zona de Brillouin de uma rede cúbica de face centrada.....	33
Figura 6 – Estrutura de banda de um sólido simples com 4 elétrons de valência e parâmetro de rede a , a) para diversas zonas de Brillouin e b) esquema de zona reduzida.....	35
Figura 7 – Diagrama de estrutura de bandas para o silício.....	36
Figura 8 – Mapa de densidade eletrônica para o NaCl.....	37
Figura 9 – Interface gráfica do programa de visualização XCrySDen.....	40
Figura 10 – Modelos para as estruturas do sistema $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ para $x =$ a) 0,25; b) 0,50 (paralelo); c) 0,50 (diagonal); d) 0,75.....	44
Figura 11 – Descrição dos pontos $\Gamma = (0;0;0)$; $X = (\frac{1}{2};0;0)$; $M = (\frac{1}{2};\frac{1}{2};0)$ e $R = (\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{1}{2})$ do espaço recíproco.....	55
Figura 12 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo STO.....	55
Figura 13 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo SSO.....	57
Figura 14 – Descrição dos pontos do espaço recíproco a) para os modelos STS25, STS50d e STS75: $\Gamma = (0;0;0)$; $X_a = (\frac{1}{2};0;0)$; $M_a = (\frac{1}{2};\frac{1}{2};0)$; $X_c = (0;0;\frac{1}{2})$; $M_c = (\frac{1}{2};0;\frac{1}{2})$; $R = (\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{1}{2})$ e b) para o modelo STS50p: pontos anteriores adicionados $X_b (0;\frac{1}{2};0)$ e $M_b (0;\frac{1}{2};\frac{1}{2})$	58
Figura 15 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo STS25.....	59
Figura 16 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo STS50p.....	60
Figura 17 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo STS50d.....	62
Figura 18 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo STS75.....	63
Figura 19 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 23 a 34 para o modelo STO projetado sobre os átomos de a) Sr b) Ti c) O e d) Total (Sr, Ti e O).	64

Figura 20 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 98 a 109 para o modelo STS25 projetado sobre os átomos de a) Sr b) Sn c) Ti e d) O e e) Total (Sr, Sn, Ti e O).....	65
Figura 21 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 89 a 100 para o modelo STS50p projetado sobre os átomos de a) Sr b) Sn c) Ti e d) O e e) Total (Sr, Sn, Ti e O).	66
Figura 22 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 89 a 100 para o modelo STS50d projetado sobre os átomos de a) Sr b) Sn c) Ti e d) O e e) Total (Sr, Sn, Ti e O).	68
Figura 23 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 80 a 91 para o modelo STS75 projetado sobre os átomos de a) Sr b) Sn c) Ti e d) O e e) Total (Sr, Sn, Ti e O).....	69
Figura 24 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 14 a 25 para o modelo SSO projetado sobre os átomos de a) Sr b) Sn c) O e d) Total (Sr, Sn e O).	70
Figura 25 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo STO.....	72
Figura 26 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Ti-O do modelo STO.....	72
Figura 27 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Ti e Ti-O do modelo STO.	73
Figura 28 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo STS25.	74
Figura 29 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Ti-O/Sn-O do modelo STS25.....	74
Figura 30 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Ti/Sr-Sn e Ti-O/Sn-O do modelo STS25.....	75
Figura 31 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo STS50p.	76
Figura 32 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Ti-O/Sn-O do modelo STS50p.....	76
Figura 33 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Ti/Sr-Sn e Ti-O/Sn-O do modelo STS50p.....	77

Figura 34 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo STS50d.	77
Figura 35 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Ti-O/Sn-O do modelo STS50d.....	78
Figura 36 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Ti/Sr-Sn e Ti-O/Sn-O do modelo STS50d.....	78
Figura 37 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo STS75.	79
Figura 38 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Ti-O/Sn-O do modelo STS75.....	80
Figura 39 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Ti/Sr-Sn e Ti-O/Sn-O do modelo STS75.....	80
Figura 40 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo SSO.....	81
Figura 41 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Sn-O do modelo SSO.....	81
Figura 42 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Sn e Sn-O do modelo SSO.	82
Figura 43 – Variação de energia livre dos materiais STO, STS25, STS50p, STS50d, STS75 e SSO.....	85
Figura 44 – Variação da diferença de energia livre dos materiais STS25, STS50p, STS50d, STS75 e SSO em relação ao valor de referência do material STO.....	85
Figura 45 – Comparativo dos níveis de energia das bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) dos modelos STO, STS e SSO.....	87
Figura 46 – Variação dos valores de band gap dos modelos STO, STS e SSO.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Referência aos dados experimentais para o estanho de estrôncio – SrSnO_3	21
Tabela 2 – Referência aos dados experimentais para o estanho de estrôncio – SrTiO_3	22
Tabela 3 - Referência aos dados experimentais para o titanato-estanho de estrôncio – $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$	25
Tabela 4 – Conjuntos de funções de bases adaptados.....	42
Tabela 5 – Modelos simulados em relação aos modelos otimizados para os materiais STO, STS e SSO.	46
Tabela 6 – Grupos de modelos otimizados para os materiais STO, STS e SSO classificados pela energia relativa (hathree) da menor energia total.....	48
Tabela 7 – Valores de parâmetro de rede dos grupos de modelos otimizados para os materiais STO, STS e SSO.	49
Tabela 8 – Valores de <i>band gap</i> dos grupos de modelos otimizados para os materiais STO, STS e SSO.	49
Tabela 9 – Valores experimentais x valores teóricos de parâmetro de rede.	51
Tabela 10 – Valores de parâmetro de rede e ângulos interaxiais dos modelos STO-26, STS-2619 e SSO-19.....	51
Tabela 11 – Resultados teóricos para os comprimentos de ligação dos modelos STO-26, STS-2619 e SSO-19.....	52
Tabela 12 – Resultados teóricos de volume e densidade dos modelos STO-26, STS-2619 e SSO-19.....	53
Tabela 13 – Resultados para os <i>gaps</i> ópticos direto e indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo STO.	56
Tabela 14 – Resultados para os <i>gaps</i> ópticos direto e indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo SSO.....	57
Tabela 15 – Resultados para os <i>gaps</i> ópticos direto e indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo STS25.	59
Tabela 16 – Resultados para os <i>gaps</i> ópticos direto e indireto indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo STS50p.....	61
Tabela 17 – Resultados para os <i>gaps</i> ópticos direto e indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo STS50d.	62

Tabela 18 – Resultados para os <i>gaps</i> ópticos direto e indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo STS75.	63
Tabela 19 – Resultados de recobrimento populacional ($m e $) para as ligações Sr-O, Ti-O e Sn-O dos modelos STO-26, STS-2619 e SSO-19.....	83
Tabela 20 – Distribuição de cargas de Mulliken para os átomos dos modelos STO-26, STS-2619 e SSO-19.....	84
Tabela 21 – Resultados da análise de estrutura de bandas para os modelos STO, STS e SSO.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BTS	Titanato-estanho de bário
BV	Banda de valência
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DOS	Densidade de estados (<i>Density of states</i>)
EB	Estrutura de bandas
E_F	Energia/Nível de Fermi
E_g	Energia da banda proibida (<i>Band gap</i> ou <i>Energy gap</i>)
GPL	Licença Pública Geral (<i>General Public License</i>)
RAM	Memória de acesso aleatório (<i>Random access memory</i>)
SSO	Estanho de estrôncio
STO	Titanato de estrôncio
STS	Titanato-estanho de estrôncio
ZB	Zona de Brillouin

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 ESTRUTURA PEROVSKITA E APLICAÇÕES	18
1.2 REFERÊNCIA AOS DADOS EXPERIMENTAIS	19
1.2.1 Estanato de estrôncio – SrSnO_3 (SSO)	20
1.2.2 Titanato de estrôncio – SrTiO_3 (STO)	21
1.2.3 Sistema titanato-estano de estrôncio – $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ (STS)	22
1.3 QUÍMICA COMPUTACIONAL: MÉTODOS TEÓRICO-COMPUTACIONAIS	26
1.3.1 Teoria do Funcional de Densidade – DFT	27
1.3.2 Modelos periódicos para sólidos	28
1.4 TEORIA DO ESTADO SÓLIDO E PROPRIEDADES	30
1.4.1 Teoria do Estado Sólido	30
1.4.2 Propriedades elétricas	31
1.4.3 Propriedades ópticas	33
1.5 ANÁLISE TEÓRICA	34
1.5.1 Estrutura de bandas (EB)	34
1.5.2 Densidade de estados (DOS)	36
1.5.3 Mapa de densidade eletrônica	36
1.5.4 Análise populacional de Mulliken	37
1.6 PROGRAMAS PARA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E ANÁLISE TEÓRICA	38
1.6.1 CRYSTAL	39
1.6.2 XCrySDen e Gnuplot	39
2 OBJETIVOS	41
2.1 OBJETIVOS GERAIS	41
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL	42
3.1 MODELOS	43
3.1.1 Modelos SSO e STO	43
3.1.2 Modelo STS	43
3.1.3 Método de seleção dos modelos	44
3.2 ANÁLISES TEÓRICAS APLICADAS	44
3.3 PROGRAMAS E EQUIPAMENTOS	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46

4.1 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES DOS MODELOS.....	46
4.1.1 Seleção dos modelos	46
4.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	50
4.2.1 Parâmetro de rede e ângulos interaxiais	50
4.2.2 Comprimento de ligação, volume e densidade.....	52
4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS	54
4.3.1 Estudo das estruturas de bandas (EB).....	54
4.3.1.1 EB – Modelos STO e SSO	54
4.3.1.1.1. EB – Modelo STO.....	55
4.3.1.1.2. EB – Modelo SSO	56
4.3.1.2 EB – Modelo STS.....	58
4.3.1.2.1. EB – Modelo STS25	58
4.3.1.2.2. EB – Modelo STS50p.....	60
4.3.1.2.3. EB – Modelo STS50d.....	61
4.3.1.2.4. EB – Modelo STS75	63
4.3.2 Estudo da densidade de estados (DOS)	64
4.3.2.1 DOS – Modelo STO.....	64
4.3.2.2 DOS – Modelo STS25	65
4.3.2.3 DOS – Modelo STS50p.....	66
4.3.2.4 DOS – Modelo STS50d.....	67
4.3.2.5 DOS – Modelo STS75.....	68
4.3.2.6 DOS – Modelo SSO	69
4.3.3 Estudo do mapa de densidade eletrônica	71
4.3.3.1 Mapas de densidade eletrônica – Modelo STO.....	71
4.3.3.2 Mapas de densidade eletrônica – Modelo STS25	73
4.3.3.3 Mapas de densidade eletrônica – Modelo STS50p.....	75
4.3.3.4 Mapas de densidade eletrônica – Modelo STS50d.....	77
4.3.3.5 Mapas de densidade eletrônica – Modelo STS75.....	79
4.3.3.6 Mapas de densidade eletrônica – Modelo SSO.....	80
4.3.4 Recobrimento (análise populacional)	82
4.3.5 Diferença de potencial químico	84
4.3.6 Análise geral das propriedades ópticas.....	86
5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	88
6 REFERÊNCIAS.....	91

APÊNDICE A – MODELOS STO E SSO	101
APÊNDICE B – MODELOS STS	103

1 INTRODUÇÃO

Óxidos ternários de perovskita são materiais fascinantes que vêm despertando grande interesse científico-tecnológico nas últimas décadas, devido as suas propriedades, magnéticas, elétricas e ópticas, que possuem alto potencial de aplicação (GRACIA et al., 2010; SHEIN; KOZHEVNIKOV; IVANOVSKII, 2008; ZHANG; TANG; YE, 2006). Devido a essas propriedades, diversas são as pesquisas publicadas sobre esses óxidos, as quais relatam a síntese, a caracterização, e por fim, as propriedades e as aplicações destes materiais, contudo são escassas as informações com relação à caracterização. Sabe-se que a estrutura da perovskita tem a propriedade de acomodar cátions da maioria dos elementos metálicos e um número significativo de ânions, resultando no grande número de composições encontradas (ZHANG et al., 2007) o que leva a demanda de recursos para estudar cada uma delas.

Assim, uma alternativa para estudar essa demanda são os métodos da Química Computacional, os quais são cada vez mais capazes de prever as propriedades dos materiais de acordo com a necessidade (RAHMAN, 2009) e ampliando seu uso pelos pesquisadores. Desta forma, este trabalho propõe o estudo teórico das perovskitas, estanato de estrôncio (SrSnO_3), titanato de estrôncio (SrTiO_3) e o sistema titanato-estanato de estrôncio $[\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3]$, $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$, com o objetivo de estudar as propriedades ópticas destes materiais por meio da Teoria do Funcional de Densidade com Funcional Híbrido B3LYP.

O texto desta dissertação está organizado como: i) o estudo da estrutura geral das perovskitas, método de síntese, propriedades e aplicações dos materiais estanato de estrôncio, titanato de estrôncio e titanato-estanato de estrôncio, métodos teórico-computacionais, da literatura; ii) objetivos; iii) metodologia computacional; iv) resultados e discussão; v) conclusões e trabalhos futuros.

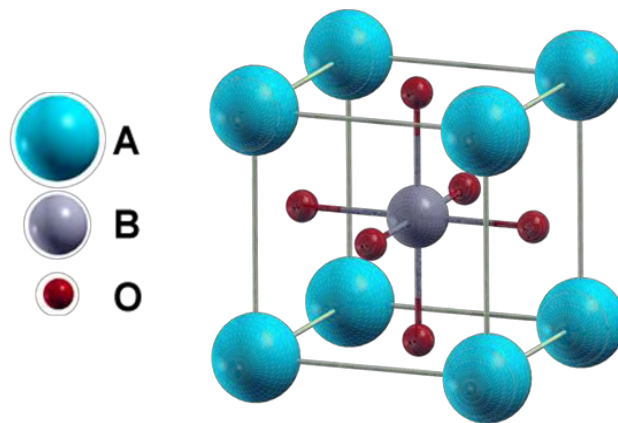
1.1 ESTRUTURA PEROVSKITA E APLICAÇÕES

A estrutura perovskita é uma das estruturas mais frequentemente encontradas entre os minerais (PEÑA; FIERRO, 2001). O mineral de origem foi descrito em 1830 por Gustav Rose, sendo este o titanato de cálcio, CaTiO_3 , o qual recebeu o nome do mineralogista Lev Aleksevich Conde von Perovski (DAVIDSON; LOFGREN, 1991). No entanto, perovskita, passou a nomear a família de materiais com similaridade de estrutura.

A estrutura perovskita possui estequiometria ABX_3 , onde os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos X são ânions não-metálicos. Dentre os materiais que mais adotam a estrutura perovskita estão os óxidos e fluoretos e, em minoria, os hidretos, os oxifluoretos e os oxinitretos (ZHANG et al., 2007). No caso, o átomo X sendo o oxigênio obtém-se a estequiometria ABO_3 .

O óxido tipo perovskita ideal é uma estrutura cúbica, com grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (nº 221), onde o cátion A localiza-se nos vértices do cubo e o cátion B ao centro com os ânions óxidos nas posições de face centrada formando um octaedro (LEVY, 2005) (Figura 1).

Figura 1 – Célula unitária do óxido tipo perovskita.



Legenda explicativa: As esferas azuis representam o cátion A, a esfera cinza o cátion B e as esferas vermelhas os ânions óxidos. Fonte: A autora.

Para óxidos ternários de perovskita, com estequiometria $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$, A é um cátion divalente de metal alcalino-terroso e B é um cátion tetravalente de metal de transição. O cátion A é muito maior que B e de raio iônico similar ao do ânion óxido, sendo que a soma das cargas positivas dos cátions deve ser seis (AMORÓS; BARBA; BELTRÁN, 1994).

Um critério para satisfazer a simetria cúbica da estrutura ideal foi proposto por Goldschmidt em que o fator de tolerância, t é calculado pelo raio iônico de seus elementos (ZHANG et al., 2007).

$$t = (r_A + r_O) / [\sqrt{2} \times (r_B + r_O)] \quad (1)$$

Onde, r_A, r_B, r_O , representam o raio iônico dos cátions A e B e do ânion O, para a estrutura perovskita ideal o fator de tolerância é igual a 1. Contudo, poucos óxidos apresentam simetria cúbica à temperatura ambiente, com a variação da pressão e/ou da temperatura podem levar a transformações de fase entre simetrias ortorrômbica, romboédrica, tetragonal e cúbica (MAGYARI-KÖPE et al., 2001) e o valor de t , em que considera-se uma estrutura perovskita, encontra-se no intervalo $0,8 \leq t \leq 1$.

A estrutura perovskita pode acomodar diversos elementos, como por exemplo, para o cátion B são conhecidos 50 elementos diferentes, praticamente metade da tabela periódica. O número de perovskitas encontradas é elevado e suas propriedades são tão diversas quanto suas fórmulas químicas (DAVIDSON; LOFGREN, 1991).

As perovskitas possuem propriedades magnéticas, elétricas e ópticas interessantes, além da combinação incomum entre estas (SHEIN; KOZHEVNIKOV; IVANOVSKII, 2008), resultando na ampla aplicação em dispositivos eletrônicos e ópticos eletrônicos como memórias de acesso randômico, detectores infravermelho, sistemas microeletromecânicos (BAEDI et al., 2008), assim como em cerâmicas, capacitores, baterias de íon-lítio, sensores de umidade de alta temperatura, dentre outros (BOHNEMANN et al., 2009; ZHANG; TANG; YE, 2006).

1.2 REFERÊNCIA AOS DADOS EXPERIMENTAIS

Após o esboço geral da estrutura perovskita, esta subseção apresenta uma abordagem dos tipos de síntese e cataloga dados experimentais, obtidos na literatura, para os materiais a serem estudados para análise comparativa posterior entre os dados teóricos simulados e os dados experimentais catalogados. Os materiais estanho de estrôncio e titanato de estrôncio são óxidos tipo perovskita apresentados na literatura por meio da descrição de sua síntese, caracterização e detalhamento de algumas propriedades. Desta forma, a seguir estão descritos os

principais tipos de síntese e dados como o grupo espacial, parâmetro de rede e energia da banda proibida ou lacuna (*band gap*).

1.2.1 Estanato de estrôncio – SrSnO₃ (SSO)

O estanato de estrôncio (SSO) desperta grande interesse industrial e tecnológico devido a sua propriedade dielétrica, a qual é utilizada em diversas aplicações. Dentre essas aplicações destaca-se o uso em capacitores, e mais recentemente amplamente utilizado em sensores de umidade (GLERUP; KNIGHT; POULSEN, 2005; STANULIS et al., 2011). Este material é sintetizado frequentemente pelo método de reação no estado sólido dos reagentes carbonato de estrôncio (SrCO₃), óxido de estrôncio (SrO) e dióxido de estanho (SnO₂), em temperaturas acima de 1000°C. Entretanto, diversos trabalhos foram publicados descrevendo outras rotas de síntese do SSO, dentre elas, co-precipitação e combustão, síntese hidrotérmal, precursores peróxidos, síntese por combustão autossustentada a alta temperatura (SHS – *Self-Propagating High-Temperature Synthesis*), polimerização pelo método complexo polimerizado e precursores poliméricos (ADOLFOVÁ et al., 2011; NASCIMENTO et al., 2008).

À temperatura ambiente e baixas temperaturas o material cristaliza-se com estrutura ortorrômbica, já a cristalização do material em altas temperaturas pode assumir simetria cúbica ou pseudo-cúbica, segundo Udawatte; Kakihana e Yoshimura (2000) o composto tem sido considerado como uma perovskita cúbica, mas publicações recentes (NASCIMENTO et al., 2008; UDAWATTE; KAKIHANA; YOSHIMURA, 2000) afirmam possuir certo desvio da estrutura cúbica ideal, denominada estrutura pseudo-cúbica.

Dos trabalhos publicados, há apenas uma quantidade limitada de literatura disponível sobre os aspectos de síntese e caracterização dos compostos de SSO. Dentre os trabalhos reportados pouca correlação é estabelecida entre os parâmetros relevantes, tais como, a síntese, processamento, microestrutura e o comportamento do material (WANG et al., 2007).

Entretanto, encontraram-se na literatura alguns valores experimentais referentes ao parâmetro de rede e *band gap* referenciando a simetria do material conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Referência aos dados experimentais para o estanho de estrôncio – SrSnO₃

	Síntese	Temperatura (°C)	Simetria	Parâmetro de rede (Å)	<i>Band gap</i> (eV)
1	Reação no estado sólido	1350-1380	Cúbica	4,0254	-
2	Reação no estado sólido	1100-1500	Cúbica	4,039	4,27
3	Método complexo polimerizado	500-600	Pseudo-cúbica	4,0426	-
4	Reação no estado sólido	1000-1300	Cúbica	3,92-4,02	-
5	Reação no estado sólido	1200	Cúbica	4,0191	4,32
6	Síntese de sal fundido (MSS)	400	Pseudo-cúbica	4,043	-

Legenda explicativa:

1 – Megaw, 1946; Parkash et al., 1994;

2 – Endo et al., 1992;

Fonte: A autora.

3 – Udawatte; Kakihana; Yoshimura, 2000;

4 – Thangaduraia; Beurmannb; Weppner, 2003;

5 – Hadjarab; Bouguelia; Trati, 2007;

6 – Ramdas e Vijayaraghavan, 2010.

O método complexo polimerizado utiliza a solução de cloreto de estanho hidratado, ácido cítrico anidro e carbonato de estrôncio solubilizada para adição do etilenoglicol que promove a polimerização. Após tratamento térmico, efetua-se a caracterização do material, entretanto é constatado traços de óxido de estanho e carbonato de estrôncio. Para as reações no estado sólido em sua maioria o carbonato de estrôncio e o óxido de estanho foram utilizados para a síntese do estanho de estanho, também contendo traços ao final dos materiais de partida. De modo geral, observa-se que os autores caracterizam com maior frequência somente o parâmetro de rede da célula unitária, sendo poucos os resultados de *band gap*.

1.2.2 Titanato de estrôncio – SrTiO₃ (STO)

O titanato de estrôncio é uma das perovskitas mais estudadas e, como o estanho de estrôncio, também apresenta propriedade dielétrica, além de diversas aplicações óptico-elétricas. Possui simetria cúbica a temperatura ambiente, mas em temperaturas inferiores a 105K (-168°C) sua estrutura é tetragonal (STANULIS et al., 2011). Dentre os métodos de síntese encontram-se os métodos de reação no estado sólido, o método sol-gel, o método de micro-emulsão, síntese hidrotermal, e o método dos precursores poliméricos (SILVA et al., 2011). Dos artigos publicados em sua maioria caracteriza-se o parâmetro de rede, entretanto o valor de *band gap* muitas vezes não é calculado e em sua maioria referencia-se o valor de 3,27 eV, relatado por Capizzi e Frova em 1971.

Na Tabela 2, estão agrupados os valores experimentais do parâmetro de rede e *band gap* relatados na literatura, apontando a simetria e método de síntese

quando identificado. No método dos precursores poliméricos é utilizado o isopropóxido de titânio, ácido cítrico anidro, etilenoglicol, e o carbonato de estrôncio, para após tratamento térmico efetuar as análises de estrutura e fotoluminescência e tem sido muito empregado devido a síntese a baixa temperatura, em relação a usual reação no estado sólido que requer altas temperaturas.

Tabela 2 – Referência aos dados experimentais para o estanato de estrôncio – SrTiO₃

	Síntese	Temperatura (°C)	Simetria	Parâmetro de rede (Å)	Band gap (eV)
1	Análise de cristal	-	Cúbica	-	3,4
2	Análise de cristal	-	Cúbica	-	3,27
3	Análise de cristal	-	Cúbica	3,905	3,40
4	Método precursores poliméricos	700	Cúbica	3,90	3,5
5	Reação no estado sólido	1200	Cúbica	3,8995	-
6	Método precursores poliméricos	750	Cúbica	3,90728	3,17
7	Análise de cristal	-	Cúbica	3,905268	-

Legenda explicativa:

1 – Cardona, 1965 citado por Meng et al., 1995;

2 – Capizzi e Frova, 1971;

3 – Böhm et al., 1985;

Fonte: A autora.

4 – Orhan et al., 2004;

5 – Rout; Panigrahi; Bera, 2005;

6 – Costa, 2009;

7 – Schmidbauer; Kwasniewski; Schwarzkopf, 2012.

O parâmetro de rede e o valor de *band gap* são frequentemente analisados pelos autores, pois o material é amplamente estudado para aplicações óptico-elétricas, como sensores, memórias dinâmicas e não volátil de acesso randômico, detectores infravermelhos e sistemas microeletromecânicos (BAEDI et al., 2008).

Observa-se que os dados obtidos na literatura para o modelo STO são mais coesos, sendo as caracterizações mais descritivas e a estrutura cúbica é continuamente obtida, independente do método de síntese; ao contrário do modelo SSO que apresenta a estrutura caracterizada como pseudo-cúbica em alguns trabalhos (RAMDAS; VIJAYARAGHAVAN, 2010; UDAWATTE; KAKIHANA; YOSHIMURA, 2000) e ainda em outros são poucos os dados de caracterização.

1.2.3 Sistema titanato-estanato de estrôncio – Sr(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ (STS)

Devido às propriedades e aplicabilidades dos óxidos ternários de perovskita para fins óptico-eletrônicos é crescente o estudo destes materiais puros, em destaque perovskitas do tipo alcalino-terrosos (Ba, Sr e Ca), como também o estudo de composições para melhora de suas propriedades. Evidencia-se que o sistema

titanato-estanho de bário, abreviado como BTS, atrai atenção considerável (STANULIS et al., 2011), várias são as publicações de sua síntese e caracterização (DU et al., 2009; HUANG et al., 2006; MARKOVIĆ et al., 2007; SINGH et al., 2011; SONG et al., 2008; WEI et al., 2004). No sistema BTS o Ti^{4+} é substituído por Sn^{4+} formando uma solução sólida e a substituição parcial de titânio por estanho aprimora o comportamento dielétrico em função do aumento da constante dielétrica. Pode ser usado em várias aplicações, tais como capacitor, bolômetro, alternador de fase de micro-ondas, entre outras, e estas aplicações tem por base a alta constante dielétrica à temperatura ambiente. Contudo, como explorado nas subseções 1.2.1 e 1.2.2, os óxidos tipo perovskita com o cátion divalente de estrôncio, como o estanho e o titanato de estrôncio, também possuem propriedades dielétricas interessantes, e a mistura destes materiais no sistema titanato-estanho de estrôncio, abreviado como STS, torna-se um objeto de estudo em potencial, no entanto não muito estudado e sintetizado se comparado ao sistema BTS e, desta forma, um assunto para intensa atividade de pesquisa (STANULIS et al., 2011).

Na literatura, poucas são as publicações do sistema STS até o presente momento, Wu et al. (1990), Singh et al. (2007) e Stanulis et al. (2011) apresentam a síntese e caracterização desta composição pura, nas demais publicações são apresentados sistemas com composições variadas, principalmente com o uso dos materiais estanho e titanato de bário $[Ba,Sr(Ti_{1-x}Sn_x)O_3]$, como exemplos, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Sn_xTi_{1-x})O_3$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,20$) (SOUZA, 2006; SOUZA et al., 2009) e $(Ba_{0,68}Sr_{0,32})(Ti_{0,99}Sn_{0,01})O_3$ (XU; QU; YANG, 2011). Para o sistema $Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Sn_xTi_{1-x})O_3$, descrito por Souza et al. (2009), o material possui estrutura perovskita cúbica com parâmetros de rede de 3,976-3,985 Å, para a substituição de estanho de 5% a 20%. Xu; Qu e Yang (2011) relatam para o sistema $(Ba_{0,68}Sr_{0,32})(Ti_{0,99}Sn_{0,01})O_3$ uma estrutura perovskita cúbica e parâmetro de rede 3,977 Å.

Das sínteses efetuadas para o sistema STS, Wu et al. (1990) utilizou a reação no estado sólido para a obtenção das misturas $[Sr(Sn_{1-x}Ti_x)O_3]$, $x = 0,25; 0,50; 0,75$] a 1250-1400 °C com o uso dos materiais $SrCO_3$, SnO_2 , TiO_2 , assim como Singh et al. (2007) para as misturas $[Sr(Sn_{1-x}Ti_x)O_3]$, $x = 0-0,50$] com uma pequena elevação na temperatura, de 1250-1500 °C, caracterizando as substituições de 10%, 30% e 40%, já Stanulis et al. (2011) descreve o preparo da mistura titanato-estanho

de estrôncio $[\text{Sr}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3, x = 0,05-0,50]$ pelo método de conversão de gel a cristalito em 800°C .

A caracterização realizada por Wu et al. (1990) expressa que os materiais obtidos possuem estrutura perovskita cúbica pura e que o parâmetro de rede aumenta se menor a adição de titânio na mistura, porém não expressa valores para os parâmetros de rede mencionados, somente valores de densidade, porosidade e sensibilidade discutindo assim o emprego em sensores de umidade. Singh et al. (2007) também apresenta os materiais obtidos com estrutura perovskita cúbica, mas somente para misturas com substituição de até 40% de titânio, pois indica que acima de 50% não há formação de fase única no material, e por isso caracteriza o parâmetro de rede, densidade teórica e experimental e porosidade somente dos sistemas com 0%, 10%, 30% e 40% de titânio. O aumento da dopagem de estanho por titânio leva a menores parâmetros de célula e argumenta que se deva ao fato do titânio possuir menor raio iônico que o estanho. Outra caracterização realizada por Singh et al. (2007) foi o tamanho de grão obtido para as misturas, e Stanulis et al. (2011) limitou-se a esta caracterização ao expressar os valores dos grãos para as diferentes misturas, enfatizando que somente para substituições de até 20% de titânio são cristalizadas a estrutura perovskita cúbica e que as demais formaram um sistema $\text{SrTiO}_3\text{-SrSnO}_3$ e seria devido a substituição de um átomo de maior raio iônico, Sn: $R = 0,69 \text{ \AA}$, por um de menor raio iônico, Ti: $R = 0,61 \text{ \AA}$, diminuindo o espaçamento d , ou seja, as distâncias de repetição entre os planos de átomos na estrutura (DU et al., 2009), modificando a estrutura. A Tabela 3 organiza os dados das dopagens de STS encontrados na literatura, apresentados de forma que estejam de acordo com o sistema proposto, ou seja, a porcentagem de substituição de titânio por estanho, $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$, afim de possuir valores para comparativo.

Quanto a caracterização eletrônica, apenas Singh et al. (2007) faz referência ao semicondutor titanato de estrôncio e os valores de energia de ativação deste comparado aos valores obtidos para o sistema STS sintetizado. O principal foco dos trabalhos apresentados é em relação ao formato do grão, a porosidade do material, e a resistividade. Com isso é possível perceber que há necessidade do estudo das propriedades estruturais e eletrônicas do sistema titanato-estanho de estrôncio para que, além das características já apresentadas e aplicação em sensores de umidade, possam ser estudadas e previstas as propriedades estruturais e eletrônicas para contribuir na pesquisa e potenciais aplicabilidades do material.

Tabela 3 - Referência aos dados experimentais para o titanato-estano de estrôncio – $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$

	Síntese	Temperatura (°C)	Substituição de Sn, x (%)	Simetria	Parâmetro de rede, a (Å)	Densidade Experimental, d ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Tamanho de grão (μm)
1	Reação no estado sólido	1250-1400	25%	Cúbica	O parâmetro de rede aumenta com o aumento de x. $a_{25\%} < a_{50\%} < a_{75\%}$	-	-
			50%			-	
			75%			-	
2	Reação no estado sólido	1250-1500	$\leq 50\%$	Mais de uma fase	-	-	-
			60%	Cúbica	7,9434	5,44	2-5
			70%		7,9573	5,54	5
			90%		8,0160	5,28	2-5
3	Conversão de gel a cristalito (Método G-C)	800	$< 80\%$	Não-cúbica (Sistema $\text{SrTiO}_3\text{-SrSnO}_3$)	-	-	-
			80% a 95%	Cúbica		-	2-5

Legenda explicativa:

1 – Wu et al., 1990;

2 – Singh et al., 2007;

3 – Stanulis et al., 2011.

Fonte: A autora.

1.3 QUÍMICA COMPUTACIONAL: MÉTODOS TEÓRICO-COMPUTACIONAIS

Nesta subseção abordam-se os métodos teórico-computacionais existentes e empregados para calcular a estrutura e propriedades dos materiais. Esses métodos são baseados na Equação de Schrödinger e tratam o termo de repulsão elétron-elétron de várias formas e requer um grande número de integrais.

Desta forma, a química computacional faz o uso de computadores para realizar os cálculos necessários aplicando, como regra, os métodos da química computacional. Estes cálculos estão entre as ferramentas mais úteis utilizadas pelos químicos para a predição da estrutura e da reatividade molecular (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2011).

O objetivo dos cálculos de estrutura eletrônica é a solução da equação de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2)$$

Onde, H = operador Hamiltoniano, Ψ = função de onda do sistema e E = energia do sistema. Uma das vantagens da equação de Schrödinger é que seu uso resulta em equações para as quais são conhecidos métodos matemáticos de resolução, e a dificuldade em obter a solução dependerá do tipo de sistema físico, tal solução pode ou não ser exata (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). Como exemplo, temos o átomo de hidrogênio e os átomos hidrogenóides que podem ser resolvidos pela equação de Schrödinger de forma exata, porém, para átomos polieletrônicos a equação é complexa porque todos os elétrons interagem uns com os outros e, desta forma, é necessário o uso de aproximações para obtenção de valores das funções de onda e energia (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2011).

Assim, os métodos computacionais tratam o termo repulsão elétron-elétron na equação de Schrödinger de várias formas, dentre eles, o método Hartree-Fock (HF) que considera as interações entre os elétrons de uma forma média e aproximada, sendo necessária uma avaliação numérica de um grande número de integrais. Já os métodos semiempíricos admitem as integrais de superposição como nulas ou atribuem a elas valores determinados que reproduzam os resultados experimentais. Os métodos *ab initio* calculam as integrais elétron-elétron numericamente com um tratamento das interações elétron-elétron com base nas leis e constantes fundamentais da física. Outro método computacional, a teoria do funcional de densidade (DFT), foca as densidades eletrônicas como a base do

estado fundamental de um sistema (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2011), sendo o método DFT aplicado neste trabalho e descrito na subseção seguinte.

1.3.1 Teoria do Funcional de Densidade – DFT

A Teoria do Funcional de Densidade (TFD ou DFT, *Density Functional Theory*) mostrou-se, na primeira década do século XXI, como o método mais eficiente para o cálculo da estrutura molecular do estado fundamental e propriedades eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2011; VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). Isso, devido ao fato de que o método surgiu como uma alternativa aos métodos tradicionais *ab initio* e semiempíricos, ao reduzir o esforço computacional no cálculo de integrais das equações de Hartree-Fock-Roothan e remover aproximações empíricas no procedimento computacional.

A grande distinção da DFT consiste no objeto fundamental, sendo este a densidade eletrônica total, $\rho(r)$, diferente do tradicional método Hartree-Fock (HF), em que o objeto fundamental é a função de onda total, Ψ . Assim, a solução exata da equação de Schrödinger escrita como uma equação da densidade eletrônica foi dada por Hohenberg e Kohn (HK) em 1964 (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004), provando que a energia exata do estado fundamental de uma molécula de N elétrons é determinada pela densidade de probabilidade eletrônica, em que é possível escrever,

$$E[\rho] = E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (3)$$

Em que $E_{\text{Hartree}}[\rho]$ é a soma das contribuições de energia cinética, das interações elétron-núcleo e da energia potencial elétron-elétron clássica, e $E_{\text{XC}}[\rho]$ é a energia de troca-correlação, um termo que leva em conta todos os efeitos elétron-elétron não clássicos devidos ao spin e aplica pequenas correções à parcela cinética de $E_{\text{Hartree}}[\rho]$ que surgem das interações elétron-elétron.

Contudo, em sistemas reais a densidade é não homogênea, um refinamento do método de aproximação da densidade local (LDA), utilizado na DFT, é expressar o funcional $E_{\text{XC}}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade de carga total, aproximação conhecida como expansão generalizada em termos de gradientes (GGA). Há ainda os chamados funcionais híbridos, que misturam uma fração de troca de Hartree-Fock no funcional de troca do DFT, construído a partir de dados experimentais em

sistemas moleculares conhecidos e, portanto, contém parâmetros ajustáveis; (ATKINS; PAULA; FRIEDMAN, 2011), como por exemplo, o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988). Este funcional híbrido usa três parâmetros determinados por Becke (BECKE, 1993, 1998), dois para misturar termos de troca de HF e de LDA e termos de troca de Becke, e o terceiro termo de correlação de Lee-Yang-Parr (LEE; YANG; PARR, 1988), sendo este o funcional utilizado no trabalho, pois a partir do estudo efetuado por Muscat; Wander e Harrison (2001) na predição de propriedades ópticas, *band gap*, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade com o funcional híbrido B3LYP obtiveram-se os melhores resultados teóricos em relação a outras aproximações teóricas frente aos valores experimentais de uma série de materiais.

1.3.2 Modelos periódicos para sólidos

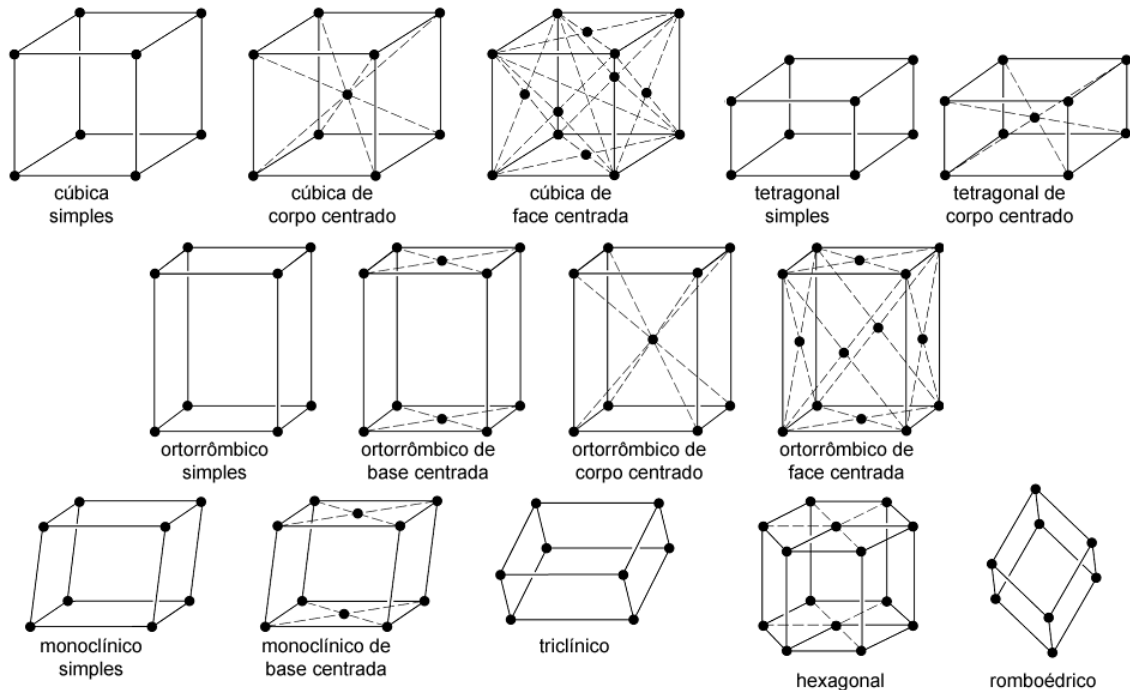
De modo geral, um dos modelos utilizados para efetuar os cálculos das estruturas dos sólidos é denominado periódico. As estruturas cristalinas rígidas e simétricas dos óxidos tipo perovskita facilitam a construção desses modelos, ao permitir reduzir o sólido a um pequeno número de átomos que representem, de modo adequado, o sólido que se pretende estudar, sendo esta a base dos modelos periódicos.

Considerando a estrutura interna de um cristal como um arranjo ordenado de partículas constituintes correspondendo a pontos de rede contidos em um plano imaginário, o arranjo regular em três dimensões permite a construção pela repetição e extensão em todas as direções da unidade de estrutura fundamental, a célula unitária, que possui um mesmo formato e simetria no cristal como um todo. A célula unitária pode ser definida como a menor unidade de repetição em três dimensões que representa o cristal. O cristal consiste de um grande número de células unitárias, cada uma em contato direto com a “célula vizinha” mais próxima, orientadas no espaço.

Em um estudo realizado por Bravais em 1848, mostrou que 14 arranjos básicos de rede a partir de pontos similares podem ser dispostos em um padrão em três dimensões (Figura 2). Outra característica atribuída foram os grupos pontuais, definidos como a distribuição dos elementos de simetria sobre um único ponto e que

há 32 meios de distribuição. Estes grupos pontuais em conjunto com as 14 redes de Bravais dão origem aos 230 agrupamentos denominados grupos de simetria.

Figura 2 – Redes de Bravais.



Fonte: A autora.

Definindo um modelo para a estrutura deve-se lembrar de que este representa o sólido em um sistema macroscópico, o qual possui um número muito grande de células unitárias periódicas e, assim, é possível atribuir um grupo de simetria que fundamenta o sistema como uma entidade macroscópica, e em alguns casos a maior quantidade de operações de simetria diminui o custo computacional

Logo, o sólido cristalino é uma repetição ordenada de átomos em três dimensões com translações simétricas da célula unitária, sendo que todas as operações de simetria estão contidas em grupos espaciais das redes de Bravais representando assim o sólido como um todo em um modelo periódico.

As vantagens e desvantagens no meio de construção pelos modelos periódicos são, como vantagens, a aplicação a qualquer método da química quântica, como nos métodos baseados em funções de onda ou na teoria do funcional de densidade e também no estudo do estado fundamental e estados excitados (ANDRÉS; BÉLTRAN, 2000). As desvantagens são os efeitos em relação à superfície do sólido, contudo, não serão analisadas superfícies dos materiais no presente trabalho.

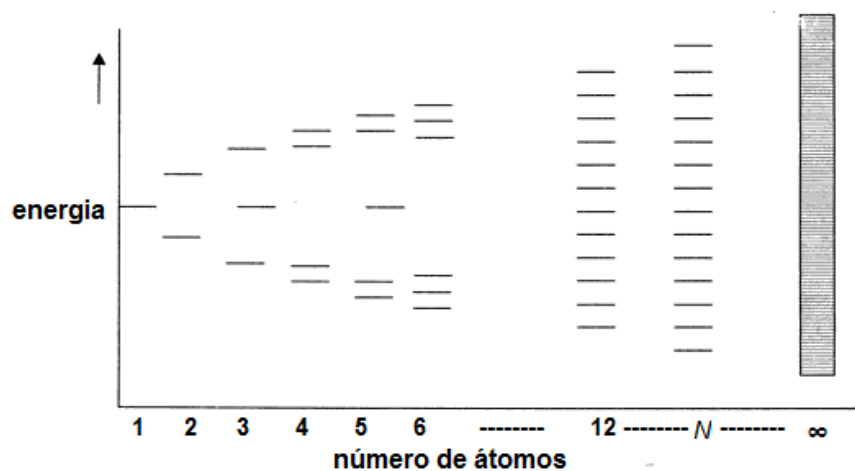
1.4 TEORIA DO ESTADO SÓLIDO E PROPRIEDADES

Os sólidos podem apresentar determinadas propriedades elétricas e ópticas de acordo com sua estrutura eletrônica. Para seu estudo, a teoria do estado sólido formula conceitos e proposições com o objetivo de esclarecer as características dos materiais.

1.4.1 Teoria do Estado Sólido

Como visto na subseção anterior (1.3), um sólido pode conter numerosas células unitárias, estas compostas por inúmeros átomos e num átomo há muitos elétrons. Um elétron num átomo isolado tem estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia discretos e quantizados correspondendo aos orbitais atômicos. E, para um sólido com muitos átomos e elétrons, o estado fundamental é obtido distribuindo os vários elétrons nos níveis de energia, obedecendo de modo geral ao Princípio da Construção e de Exclusão de Pauli e buscando a configuração de menor energia. Entretanto, esses muitos elétrons estão sujeitos a interações entre si e os níveis de energia de cada átomo são perturbados pela presença do átomo vizinho, conseqüentemente, há um grande número de níveis próximos um dos outros formando assim uma banda de energia quase contínua (Figura 3).

Figura 3 – Formação de banda contínua para N átomos em um sólido.



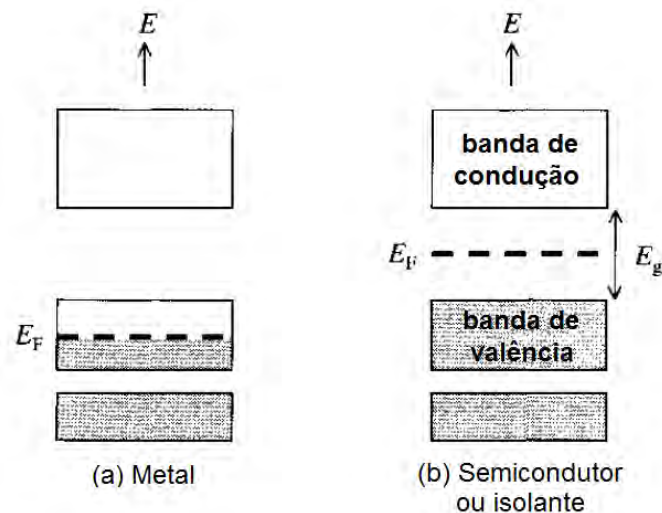
Fonte: Adaptado de SIVASANKAR, 2008.

Esta elucidação é atribuída a teoria de bandas de sólidos e útil para explicação de algumas propriedades. A teoria pode ser considerada como uma teoria do orbital molecular modificada estendida aos sólidos. A teoria postula que a estrutura consiste de átomos próximos com seus elétrons de valência envolvendo a rede como um todo. A sobreposição de um grande número de orbitais atômicos da camada de valência conduz à formação de orbitais moleculares que estão estreitamente espaçados em energia e, portanto, formam uma faixa contínua que abrange uma gama de energias.

1.4.2 Propriedades elétricas

A banda de energia é constituída por um grupo de níveis de energia que se estende por todo o sólido, cada banda pode conter $2N$ elétrons, quando N é o número de células unitárias primitivas no cristal, os elétrons preenchem as bandas até o Nível de Fermi (E_F). A Figura 4 mostra um diagrama de níveis de energia para os diferentes tipos de sólidos, classificados em metais, semicondutores e isolantes.

Figura 4 – Diagrama de níveis de energia para um (a) metal e (b) semicondutor ou isolante.



Legenda explicativa: As bandas são preenchidas com os elétrons até o nível de Fermi (E_F), indicado pelo sombreamento. Fonte: Adaptado de FOX, 2001.

A Figura 4(a) mostra um diagrama de energia esquemático para um metal monovalente, como o sódio, ou um metal tetravalente, como o alumínio, estes possuem um número ímpar de elétrons por átomo, o que resulta na mais alta banda preenchida parcialmente e o nível de Fermi encontra-se no meio da banda. Elétrons com energia logo abaixo do nível de Fermi podem ser facilmente excitados a

estados vazios logo acima do E_F facilitando a aceleração dos elétrons com o campo elétrico o que justifica a boa condutividade elétrica dos metais.

A Figura 4(b) exibe um diagrama de energia esquemático para um semicondutor, como o silício, ou um isolante, como o diamante, em que estes possuem um número par de elétrons e a mais alta banda de energia completamente preenchida. A última banda de energia ocupada é denominada Banda de Valência (BV) e a mais baixa banda de energia desocupada é denominada Banda de Condução (BC). Nestes materiais o nível de Fermi se encontra entre a banda de valência e a banda de condução, em meio a uma lacuna de energia, denominada lacuna de banda, banda proibida ou – do inglês – *band gap*. Para os elétrons serem excitados à banda de condução, os primeiros estados de energia vazios, é necessária uma quantidade de energia igual ou superior ao valor do *band gap* (E_g), isso dificulta a aceleração dos elétrons e o fluxo de corrente elétrica no material quando um campo elétrico externo é aplicado. Por este motivo, semicondutores e isolantes possuem menor condutividade elétrica do que os metais.

A diferença entre um semicondutor e um isolante é o tamanho do *band gap*, em que semicondutores possuem menores valores de *gap* em relação aos isolantes, isso faz com que seja possível que um número de elétrons sejam excitados termicamente da BV a BC a temperatura ambiente (FOX, 2001). O aumento da temperatura em semicondutores aumenta a condutividade do material, diferente dos metais que sua condutividade diminui com a elevação da temperatura.

A excitação de um elétron a banda de condução deixa um estado vazio na banda de valência, denominado buraco (*hole*), é equivalente a ausência de um elétron e por isso possui o comportamento de uma carga elétrica positiva. Os elétrons da banda de condução e os buracos na banda de valência produzem corrente elétrica sob a ação de um campo externo.

Num cristal semicondutor puro a temperatura 0 K e sem qualquer perturbação externa, não há elétrons na banda de condução nem buracos na banda de valência, não há portadores de carga elétrica livre. Dentre os vários processos para levar elétrons da banda de valência para a banda de condução o mais comum é a excitação térmica, pela qual um número de elétrons do topo da banda de valência é transferido para os primeiros níveis da banda de condução. A passagem de um elétron para a banda de condução sempre corresponde à criação de um

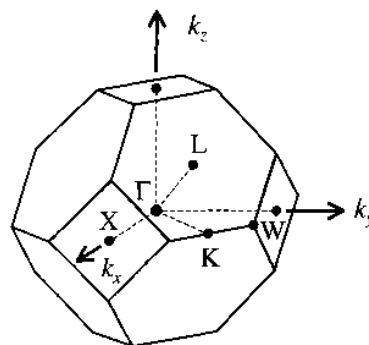
buraco na banda de valência, assim, os elétrons e buracos são criados aos pares, denominado par elétron-buraco.

1.4.3 Propriedades ópticas

Elétrons e buracos também são criados aos pares em outros processos, como o de absorção óptica, quando um fóton é absorvido num semiconductor, um elétron passa da banda de valência para a banda de condução, sendo que o processo inverso à criação do par elétron-buraco é o processo de recombinação, o qual produz a emissão de fótons e é chamado de luminescência (REZENDE, 1996).

O processo de recombinação é favorecido caso o máximo da BV e o mínimo da BC estejam na mesma região de simetria do sólido, Zona de Brillouin (ZB). O movimento dos elétrons e buracos é determinado pela dispersão (E-k) do sólido em um espaço recíproco, pela divisão da dispersão E-k temos as Zonas de Brillouin, e vetores de onda k , vetores que compõem o espaço recíproco, determinam os pontos de simetria. A origem $k = (0,0,0)$ é denominado ponto Γ (gamma), os demais pontos são equivalentes as direções de acordo com a rede recíproca estudada, como no exemplo de uma rede cúbica de face centrada (Figura 5), o ponto X é referente a $k = (1,0,0)$ e o ponto L a $k = (1,1,1)$.

Figura 5 – Pontos de alta simetria dentro da Zona de Brillouin de uma rede cúbica de face centrada.



Fonte: FOX, 2001.

Na recombinação ou transição eletrônica, um fóton é emitido e o *gap* é denominado direto quando a transição eletrônica ocorre entre regiões de mesma simetria ou zonas de Brillouin, se as regiões de simetria são distintas o *gap* é denominado *gap* indireto.

A emissão de fótons pode ocorrer naturalmente em alguns sólidos e existem muitas formas diferentes de luminescência. A fotoluminescência é a emissão de

fótons após a incidência de alguma radiação de comprimento de onda adequado. Outras formas de luminescência incluem fluorescência e também a fosforescência, quando a emissão de luz persiste por um tempo depois da excitação luminosa, entre outras (LAZARO, 2006).

1.5 ANÁLISE TEÓRICA

Como descrito na subseção 1.4, a teoria do estado sólido auxilia na caracterização e análise dos materiais através de seus conceitos e formulações. Essa teoria é a base para investigar as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais utilizando ferramentas de análise teórica baseada na descrição da densidade eletrônica. Assim, mencionam-se, brevemente, as ferramentas teóricas de estrutura de bandas (EB), densidade de estados (DOS), mapas de densidade eletrônica e recobrimento (*overlap*), utilizadas neste trabalho.

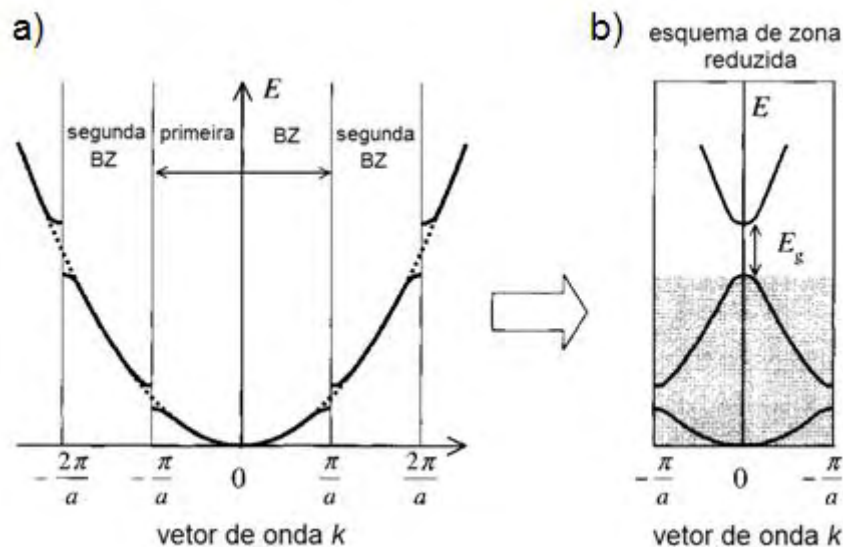
1.5.1 Estrutura de bandas (EB)

A estrutura de bandas de um semicondutor é essencial para determinar sua utilidade em potencial (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008), por exemplo, muitas das propriedades elétricas e ópticas são determinadas pela estrutura de bandas (GRAHN, 1999). Uma análise possível baseada na estrutura de bandas é o de investigar a banda proibida (*gap*), isto é, a região localizada entre a parte superior da banda de valência e a parte inferior da banda de condução. As bandas são formadas pela combinação linear dos orbitais cristalinos que resulta num espectro da média das energias dos orbitais pelos pontos de simetria, o diagrama de estrutura de bandas.

Os diagramas são utilizados para mostrar o esquema de zona (Brillouin) reduzida (Figura 6b) que traduz o vetor de onda de elétrons por um número inteiro de vetores da rede recíproca (Figura 6a) até que ele se encontre dentro da primeira zona de Brillouin. Cada zona de Brillouin contém N estados de vetores- k e pode conter $2N$ elétrons devido ao spin *up-down* de cada estado- k , e, no caso de um semicondutor de parâmetro de rede a (Figura 6), se cada átomo possui quatro elétrons de valência, as duas primeiras bandas estarão cheias (sombreado da Figura 6b), os primeiros estados eletrônicos vazios estão na próxima banda e há

uma energia de *gap* entre os estados ocupados na banda de valência e os primeiros estados vazios na banda de condução, por fim, para representar a dispersão dos elétrons são desenhadas as linhas sólidas, resultando no esquema de zona reduzida.

Figura 6 – Estrutura de banda de um sólido simples com 4 elétrons de valência e parâmetro de rede a , a) para diversas zonas de Brillouin e b) esquema de zona reduzida.

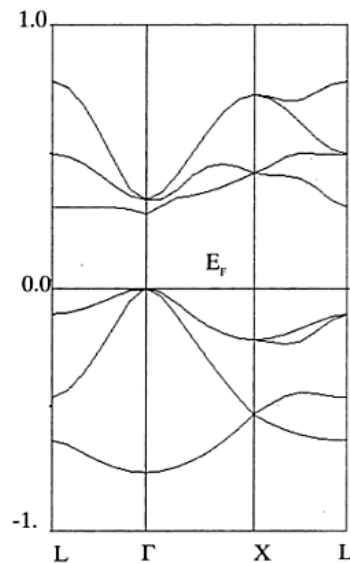


Legenda explicativa: O sombreamento indica que estados das bandas estão preenchidos com elétrons. Fonte: Adaptado de FOX, 2001.

Em um cristal tridimensional não é possível representar a variação de energia em todas as direções k , desta forma, seleciona-se as principais direções k na primeira zona de Brillouin (como mostrada na Figura 5 da subseção 1.4.3), onde o eixo horizontal é segmentado. Em cada trecho representa-se o módulo de k em cada direção indicada pelas letras que designam os pontos de simetria e para cada vetor de onda k o elétron pode ter várias funções de onda, cada qual com energia diferente (REZENDE, 1996), como mostra o exemplo da Figura 7.

Por meio desta análise, podem-se avaliar o valor e os diferentes tipos de *gap* nas zonas de Brillouin, direto e indireto, utilizando os pontos de simetria selecionados de acordo com o grupo espacial.

Figura 7 – Diagrama de estrutura de bandas para o silício.



Fonte: ANDRÉS; BÉLTRAN, 2000.

1.5.2 Densidade de estados (DOS)

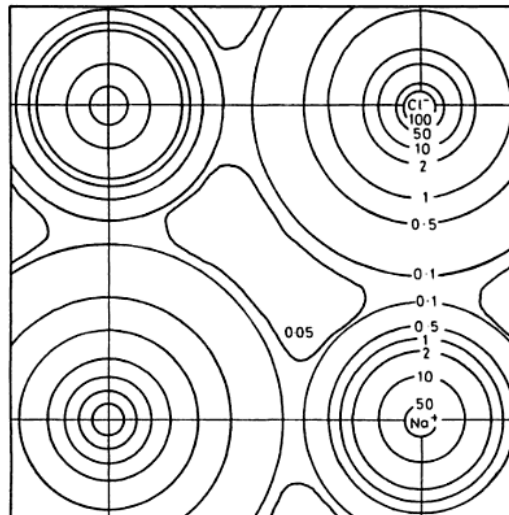
Um método essencial para a determinação das distribuições e concentrações de portadores de carga em um material semiconductor é a informação da distribuição de energia dos estados denominada densidade de estados (POORTMANS; ARKHIPOV, 2006). A densidade de estados (DOS) é o número de estados quânticos permitido, de modo que os elétrons ou buracos podem ocupar esses estados por unidade de volume do cristal. O conhecimento da densidade de estados é necessário como o primeiro passo na determinação da concentração e contribuição de átomos ou orbitais em um determinado intervalo de energia (LEE, 2010), seguindo uma distribuição estatística dos dados (LAZARO, 2006).

1.5.3 Mapa de densidade eletrônica

Um mapa de densidade eletrônica é um gráfico da variação da densidade de elétrons ao longo da célula unitária e assumem a forma de secções em duas dimensões. Através dessa estrutura em intervalos regulares pode-se sobrepor os mapas em duas dimensões para uma imagem tridimensional da distribuição de densidade eletrônica (WEST, 1991). O mapa de densidade eletrônica proporciona uma representação figurativa da distribuição eletrônica total ao desenhar as isolinhas de densidade eletrônica, linhas conectando pontos de valor aproximado ou

igual de densidade eletrônica, sendo frequentemente avaliados como paralelas bidimensionais de contorno em alturas diferentes na célula unitária (ONLINE DICTIONARY OF CRYSTALLOGRAPHY, 2008). A Figura 8 mostra o mapa de densidade eletrônica de uma estrutura simples correspondente a secção paralela da face da célula unitária do NaCl.

Figura 8 – Mapa de densidade eletrônica para o NaCl



Legenda explicativa: Picos de densidade de elétrons 0.1-50 Na⁺ e 0.1-100 para o Cl⁻. Fonte: WEST, 1991.

Quando não há densidade de elétrons ao longo da linha conectando os pares de átomos adjacentes a ligação é caracterizada iônica, como no exemplo do NaCl, em outras estruturas que possuem ligação covalente existe a densidade de elétrons residual entre os átomos no mapa de densidade eletrônica (WEST, 1991).

A densidade de carga eletrônica é um observável de importância primordial e o hamiltoniano da teoria do funcional de densidade pode reproduzir as características essenciais da densidade, tais como, a concentração de carga ao longo de ligações covalentes, a distribuição uniforme aproximada dos elétrons de condução em metais, a expansão ou contração do núcleo (CRYSTAL TUTORIAL PROJECT, 2008).

1.5.4 Análise populacional de Mulliken

Segundo Young (2001) a análise populacional é um meio matemático de particionar uma função de onda ou densidade eletrônica em cargas sobre os núcleos, ordens de ligação, e outras informações relacionadas. Os átomos possuem

um núcleo positivo rodeado por elétrons negativos, e não cargas parciais sobre cada átomo, no entanto, condensar densidade de elétrons e cargas nucleares até cargas parciais nos núcleos resulta em uma compreensão da distribuição da densidade de elétrons. Estas cargas formais não são inteiros, mas sim frações de um elétron correspondente à percentagem de tempo que um elétron está perto de cada núcleo. Embora esta seja uma atribuição artificial, estas cargas parciais correspondem bem ao ponto de vista do químico de ligações iônicas ou covalentes, polaridade, e assim por diante.

O pressuposto fundamental utilizado pelo esquema de Mulliken para particionar a função de onda é que a sobreposição entre dois orbitais é compartilhada igualmente. Isto não reflete completamente a eletronegatividade dos elementos individuais, no entanto, busca um meio de particionar uma função de onda e tem sido eficaz para pequenos conjuntos de bases e para conjuntos de bases grandes os resultados também são razoáveis.

A descrição mais comum para a análise populacional de Mulliken está baseada no conceito de que a contribuição de uma função de base em todos os orbitais é somada, para dar a população líquida daquela função de base. Da mesma forma, as sobreposições de um dado par de funções de base são somadas para todos os orbitais, de forma a determinar a população de sobreposição para aquele par de funções de base. As populações de sobreposição interpretadas pela simetria podem ser zero, sem sobreposição; negativas, indicando interações antiligantes, e grandes sobreposições positivas entre as funções de base em átomos diferentes são uma indicação de uma ligação química (YOUNG, 2001). A análise populacional de Mulliken é arbitrária e fortemente dependente dos conjuntos de base empregados em particular (IUPAC GOLD BOOK, 2012).

1.6 PROGRAMAS PARA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E ANÁLISE TEÓRICA

Nesta subseção apresentam-se os programas utilizados para simulação, CRYSTAL, e análise teórica, XCrySDen e Gnuplot. Sabe-se que simulações computacionais são técnicas de uso crescente (HUSSEIN; SALINAS, 2002), seja para o estudo de sistemas moleculares, bem como de sistemas cristalinos, que por meio de cálculos obtêm dados a respeito do material em estudo. Muitos são os pacotes de programa disponíveis no mercado para efetuar desejadas simulações,

cada qual com suas especificidades, assim como o grande número de programas de visualização que permitem ao usuário, por meio de interface gráfica, efetuar a análise dos dados computados de forma facilitada (KOKALJ, 2003). Desta forma, faz-se necessário a seleção destes programas, ou seja, a escolha das ferramentas adequadas a que se pretende fazer uso para obter os dados e posteriormente estudá-los.

1.6.1 CRYSTAL

CRYSTAL foi o primeiro programa distribuído publicamente para o estudo de sólidos cristalinos, sendo a primeira versão lançada em 1988, CRYSTAL88 e, posteriormente, outras cinco versões, CRYSTAL92, CRYSTAL95, CRYSTAL98, CRYSTAL03 e CRYSTAL06, até a atual versão CRYSTAL09. O programa calcula a estrutura eletrônica de sistemas periódicos, até 3 dimensões, no âmbito Hartree-Fock, funcional de densidade ou várias aproximações híbridas e faz uso de conjuntos de funções de base *all-electron* e pseudopotenciais. O programa também pode ser usado para realizar estudos das propriedades físicas e químicas das moléculas, polímeros, superfícies e sólidos cristalinos, como as características estruturais, estrutura eletrônica, propriedades dielétricas, propriedades vibracionais, propriedades magnéticas e propriedades elásticas (CRYSTAL, 2012).

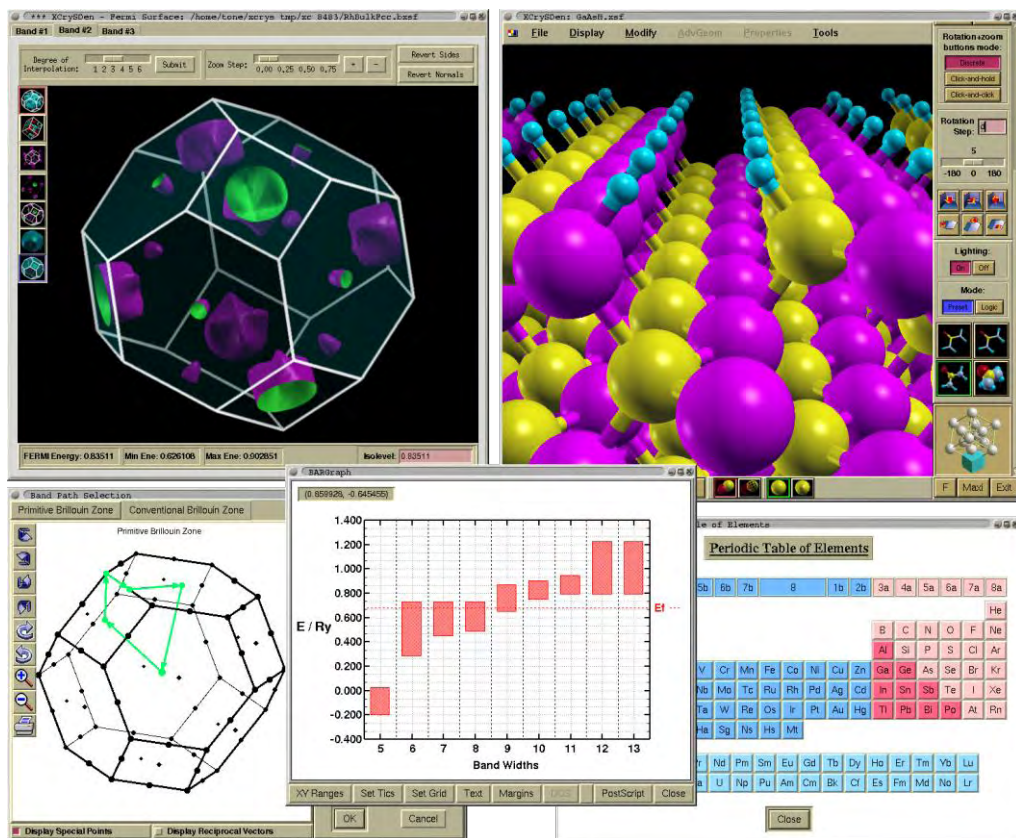
Como afirma Dovesi et al. (2009), o programa tem sido utilizado em uma grande variedade de pesquisas com notáveis aplicações, como por exemplo, no estudo em estabilidade de minerais, química da superfície de óxidos e defeitos em materiais iônicos, e Gatti e Macchi (2012) apontam como um dos programas mais bem-sucedidos para o tratamento de sistemas periódicos, e por isso, o uso da ferramenta computacional para simulação.

1.6.2 XCrySDen e Gnuplot

Segundo Kokalj (1999), há muitos programas de visualização para sistemas moleculares e de proteínas e há falta de programas especializados para sistemas cristalinos (periódicos) para visualização da estrutura. O comentário publicado pode parecer ultrapassado, mas atualmente ainda existe a carência de bons programas de visualização que atendam características específicas de estruturas periódicas. E

com este objetivo, o programa XCrySDen (KOKALJ , 1999, 2003) foi desenvolvido a partir de 1996 e disponibilizado pela primeira vez em 1999 para atender a necessidade de uma ferramenta de visualização simples de estruturas cristalinas. O programa facilita a visualização de isosuperfícies, contornos e estruturas cristalinas interativamente rotacionadas e manipuladas, além de ferramentas para análise de propriedades, como exemplo, a seleção dos vetores k na zona de Brillouin para análise de estrutura de bandas (Figura 9). O programa XCrySDen também fornece uma interface gráfica (parcial) ao usuário do programa CRYSTAL e um sistema de visualização dos programas PWscf e WIEN2k.

Figura 9 – Interface gráfica do programa de visualização XCrySDen



Fonte: Disponível em: <<http://www.xcrysdn.org/img/xcrysdn-in-action.png>>. Acesso em: dez. 2012.

O Gnuplot (WILLIAMS; KELLEY, 2012) é uma ferramenta gráfica de linha de comando desenvolvida desde 1986 que permite a visualização de funções matemáticas e dados de forma interativa e não-interativa (*scripts*), utilizado como um mecanismo de construção de gráficos. O programa suporta 2 e 3 dimensões, podendo desenhar usando linhas, pontos, caixas, contornos, campos de vetores, superfícies e textos. Suporta diferentes tipos de saída como eps, jpeg, LaTeX, pdf, svg, entre outros, que garante a qualidade das imagens obtidas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem por objetivo simular o sistema titanato-estanho de estrôncio na dopagem de Sn nas proporções de 25%, 50% e 75% - $[\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$)] e analisar sua estrutura eletrônica e propriedades ópticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Simular os modelos para os materiais estanho de estrôncio, titanato de estrôncio e titanato-estanho de estrôncio utilizando cálculos mecânico quânticos, sendo a Teoria do Funcional de Densidade utilizada como ferramenta teórico-computacional.

Avaliar as melhores combinações de conjuntos de funções de bases em relação à energia total do sistema, parâmetro de rede e energia da banda proibida (*band gap*).

Analisar as estruturas cristalinas e propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais por meio dos resultados teóricos de estrutura de bandas (EB), densidade de estados (DOS), mapa de densidade eletrônica e recobrimento (análise populacional de Mulliken).

3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Os materiais estanho de estrôncio, titanato de estrôncio e titanato-estanho de estrôncio foram estudados por meio de modelos simulados com o uso de cálculos computacionais empregando a química quântica. A rede cristalina desses materiais permite a construção de sua estrutura de forma periódica, repetição ordenada de átomos ou conjunto de átomos em uma, duas ou três direções. Pela implementação dos modelos os resultados podem ser comparados com resultados experimentais da literatura como parâmetro de avaliação do cálculo. Esses modelos requerem a determinação do nível de teoria a ser aplicado, do conjunto de funções de base e da estrutura molecular. Desta forma, os cálculos foram desenvolvidos com o programa CRYSTAL09 (DOVESI et al., 2005, 2009), aplicando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP. Foram realizadas as otimizações dos modelos empregando os conjuntos de funções de base listados na Tabela 4, dentre eles o uso de conjuntos de funções de base *all electron* e pseudopotenciais, feito a adaptação como bases neutras. HAYWSC e DURAND designam os pseudopotenciais, Hay e Wadt *small core* e Durand e Barthelat, respectivamente. Em conjuntos de base tipo pseudopotenciais são descritos apenas os elétrons de valência e os elétrons do núcleo são tratados como potenciais médios efetivos (CRYSTAL TUTORIAL PROJECT, 2008) exigindo assim menor custo computacional.

Tabela 4 – Conjuntos de funções de bases adaptados

Átomos de Sr	HAYWSC-31(3d)G (HABAS; DOVESI; LICHANOT, 1998)	
	HAYWSC-311(1d)G (PISKUNOV et al., 2004)	
Átomos de Ti	86-411(d31)G (BREDOW; HEITJANS; WILKENING, 2004; CORÀ, 2005)	
	HAYWSC-411(311d)G (PISKUNOV et al., 2004)	
	86-51(3d)G (MUSCAT, 1999; SCARANTO; GIORGIANNI, 2008)	
Átomos de Sn	DURAND-21G* (CAUSÀ; DOVESI; ROETTI, 1991)	
	DURAND-21G (CALATAYUD; ANDRÉS; BELTRÁN, 1999)	
Átomos de O	8-411 (FERRARI; PISANI, 2006; TOWLER et al., 1994)	
	8-411 (MUSCAT, 1999; SCARANTO; GIORGIANNI, 2008)	
	8-411d11G (VALENZANO et al., 2006)	
	6-31d1 (GATTI; SAUNDERS; ROETTI, 1994; SPACKMAN; MITCHELL, 2001)	
	8-411d1 (BREDOW; JUG; EVARESTOV, 2006)	
	6-31d1 (CORNIO et al., 2006)	8-411d1 (CORÀ, 2005)

Fonte: A autora.

Nas subseções seguintes são descritos os parâmetros da estrutura molecular dos modelos propostos, materiais puros e da mistura, na sequência as análises teóricas aplicadas, programas e equipamentos utilizados.

3.1 MODELOS

3.1.1 Modelos SSO e STO

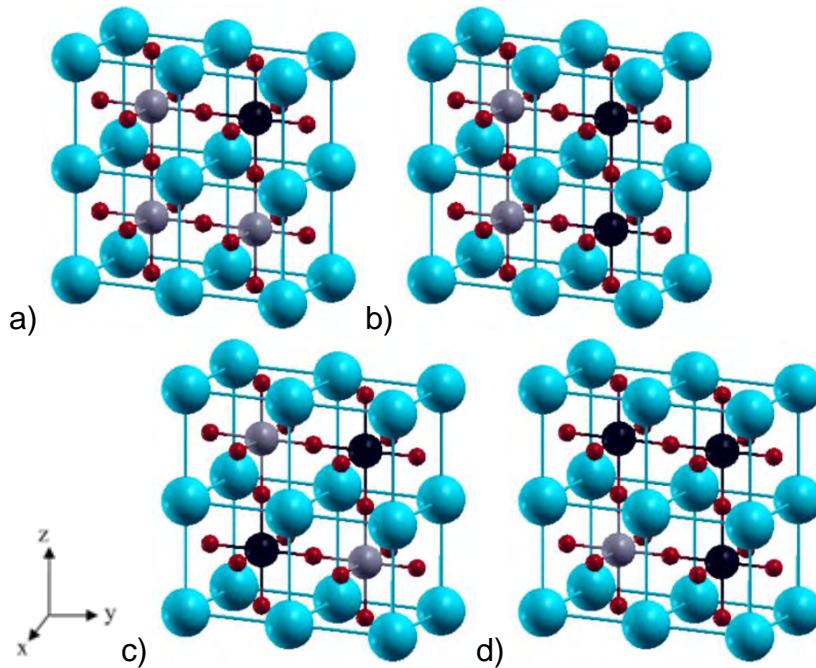
Os modelos para o estanho de estrôncio (SSO) foram elaborados na fase cúbica com grupo de simetria espacial $Pm\bar{3}m$ (n° 221) e parâmetro de rede $a = 4,02 \text{ \AA}$ (conforme Tabela 1). A célula unitária é definida por um átomo de estanho no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio nas faces e átomos de estrôncio nos vértices do cubo.

O mesmo ocorre para os modelos propostos para o titanato de estrôncio (STO), porém com parâmetro de rede $a = 3,90 \text{ \AA}$ (conforme Tabela 2) e célula unitária semelhante a anteriormente descrita exceto pelo átomo de titânio ocupando o centro do cubo. A partir das possíveis combinações dos conjuntos de funções de bases (Tabela 4) foram estudados 28 modelos para o estanho de estrôncio e 42 modelos para o titanato de estrôncio (Apêndice A).

3.1.2 Modelo STS

A partir da avaliação dos parâmetros de rede otimizados dos modelos STO, foram elaboradas estruturas expandidas (supercélulas) em dimensão $2 \times 2 \times 1$ para o sistema titanato-estanho de estrôncio (STS), na fase cúbica, com grupo de simetria espacial $Pm\bar{3}m$ e parâmetro de rede $a = 3,90 \text{ \AA}$. Efetuaram-se as dopagens do átomo de estanho, na posição do átomo de titânio, nas proporções de 25%, 50% e 75% [$\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$)]. Vale ressaltar, que para a dopagem de 50% duas estruturas foram constituídas, uma realizando dopagem na posição de substituição em paralelo e outra dopagem na posição de substituição na diagonal da supercélula (Figura 10). Simulou-se 84 modelos (Apêndice B) para cada uma das quatro estruturas, totalizando 336 modelos, utilizando os conjuntos de funções de bases listados na Tabela 4.

Figura 10 – Modelos para as estruturas do sistema $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ para $x =$ a) 0,25; b) 0,50 (paralelo); c) 0,50 (diagonal); d) 0,75.



Legenda explicativa: Esferas azuis representam o estrôncio, vermelhas o oxigênio, cinzas o titânio e pretas o estanho. Fonte: A autora.

3.1.3 Método de seleção dos modelos

Para análise destes modelos agruparam-se os resultados com êxito para todos os modelos de mesma combinação de conjunto de funções de base. Classificaram-se os modelos otimizados de acordo com os menores valores de energia total e selecionaram-se os modelos que, além de menor energia total, melhor corresponderam aos valores de parâmetro de rede da célula unitária e valores de *band gap* experimentais encontrados na literatura para o STO e SSO.

3.2 ANÁLISES TEÓRICAS APLICADAS

Após a seleção dos modelos foi efetuada a comparação dos valores experimentais relatados na literatura com os valores obtidos teoricamente, sendo que, para os modelos SSO e STO realizou-se a comparação entre os valores de parâmetro de rede e *gap*, enquanto que, para os modelos STS, somente realizou-se a comparação entre os valores de parâmetro de rede. Isso ocorreu porque o valor de *gap* não foi relatado na literatura até a presente pesquisa. Foram efetuadas análises teóricas da estrutura e propriedades ópticas dos modelos SSO, STO e STS nas

diferentes substituições, por meio de estrutura de bandas (EB) – com a seleção somente dos pontos de maior simetria. A densidade de estados (DOS) foi realizada na faixa de 10 bandas, sendo as 5 últimas bandas da Banda de Valência e as 5 primeiras bandas da Banda de Condução. As análises de mapa de densidade eletrônica foram realizadas nas direções (100), (200) e (110). O recobrimento eletrônico (análise populacional) foi obtido para os 6 primeiros vizinhos da esfera de coordenação do átomo central. Os valores experimentais da literatura e ferramentas de análise teórica utilizados estão descritos nas seções 1.2 e 1.5, respectivamente. O cálculo de frequência efetuado está baseado nas frequências obtidas por diagonalização da massa ponderada Hessiana em coordenadas cartesianas. O primeiro passo para calcular as frequências é o cálculo da função de onda na geometria de equilíbrio, a qual deve corresponder a um ponto de mínimo na superfície de energia potencial. A matriz hessiana completa é gerada aplicando o grupo de simetria à parte irredutível tendo a obtenção de autovalores que são convertidos em frequências (cm^{-1}), e autovetores nos modos normais.

3.3 PROGRAMAS E EQUIPAMENTOS

Para tais simulações foram utilizados os programas: CRYSTAL09 (DOVESI et al., 2005, 2009), programa proprietário com licença adquirida pelo orientador deste trabalho, para efetuar as simulações dos modelos; o programa gráfico XCrySDen (KOKALJ, 1999, 2003), de licença pública geral (GPL), utilizado para análise e obtenção de imagens, resultados gráficos de EB e mapas de densidade eletrônica; e o programa Gnuplot (WILLIAMS; KELLEY, 2012), GPL, utilizado para resultados gráficos de DOS. Todos os programas utilizados são processados no sistema operacional Linux. Devido ao alto custo computacional os modelos foram simulados em computadores de alta performance. A saber, o *cluster* denominado Alpha é capacitado de cinco nós, cada qual com dois processadores Intel® Xeon® E5620 (quadr-core, 2.4GHz), totalizando, 40 núcleos de processamento, 120GB de memória RAM e 4 TB de disco rígido (HD) gerenciados pelo sistema operacional SUSE Linux Enterprise Server 11.0 e o *cluster* GSQ contendo seis nós, cada qual com um processador AMD Phenom™ II X4 965 (quadr-core, 3.4GHz), totalizando, 24 núcleos de processamento, 24GB de memória RAM e 6 TB de disco rígido gerenciados pelo sistema operacional Linux Ubuntu 11.10.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados em subseções com a finalidade de organizá-los desde a seleção dos modelos simulados até análise da estrutura dos materiais e suas propriedades ópticas.

4.1 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES DOS MODELOS

4.1.1 Seleção dos modelos

Na simulação dos modelos com a otimização da geometria algumas combinações de conjuntos de funções de base não convergiram, devido à oscilação de energia, decorrente do cálculo não obter um ponto de energia mínima ao longo dos ciclos efetuados ou energias positivas. Foram efetuados recálculos desses modelos atribuindo novos valores de parâmetro de rede para tentativa de otimização. Os resultados de alguns modelos persistiram na oscilação de energia e foram descartados, pois o ajuste dos conjuntos de funções de base tornou-se muito complexo e lento.

A partir dessa introdução, são apresentados (Tabela 5) os resultados dos modelos que foram completamente otimizados com a melhor combinação dos conjuntos de funções de base. Os modelos são nomeados pela abreviação do nome do material seguido de um número indicando a combinação dos conjuntos de funções de base a que foi atribuído (STO-01, SSO-02) (Apêndice A). No caso do sistema titanato-estanho de estrôncio é indicada a quantidade de dopagem após a abreviatura e as combinações dos conjuntos de funções de base (STS25-0102) (Apêndice B). A Tabela 5 lista a quantidade de modelos simulados para cada material pelo número de modelos otimizados.

Tabela 5 – Modelos simulados em relação aos modelos otimizados para os materiais STO, STS e SSO.

	STO	STS25	STS50p	STS50d	STS75	SSO
Modelos simulados	42	84	84	84	84	28
Modelos otimizados	42	26	26	37	29	11

Fonte: A autora.

Os melhores resultados obtidos estão agrupados na Tabela 6 e classificados pela menor energia total. De todos os modelos estudados somente 9 grupos de

modelos de mesma combinação de conjuntos de funções de base satisfizeram o critério de seleção (seção 3.1.3).

Como observado na Tabela 6, os modelos de menores energias são correspondentes aos modelos STO-15, SSO-08 e misturas STS-1508 (%Sn = 25, 50p, 50d e 75). Desta forma, esses modelos de configuração mais estável e bons candidatos à representatividade dos materiais em estudo. Porém, analisando as Tabelas 7 e 8, as quais listam os valores de parâmetro de rede e *band gap* das otimizações efetuadas observa-se que alguns resultados estão mais díspares dos valores experimentais abordados na subseção 1.2. Ressalta-se que os resultados para as misturas não estão disponíveis na literatura até o momento.

Desta forma, buscou-se na sequência dos melhores resultados em valores de energia total outro grupo de modelos e analisou-se frente aos valores experimentais da literatura o valor de parâmetro de rede e *band gap*. Os valores teóricos dos modelos STO-26, SSO-19 e STS-2619 corresponderam aos valores experimentais, sendo para os valores de parâmetro de rede: STO-26 $a = 3,869 \text{ \AA}$, na faixa de valores experimentais $a = 3,899\text{-}3,907 \text{ \AA}$, e SSO-19 $a = 4,006 \text{ \AA}$, na faixa de valores experimentais $a = 3,920\text{-}4,043 \text{ \AA}$. E para os valores de *band gap* o modelo STO-26 obteve o menor valor de *gap* dentre os 9 resultados com $E_g = 4,014 \text{ eV}$ e frente a faixa de valores experimentais $E_g = 3,170\text{-}3,40 \text{ eV}$ ainda acima do valor, mas condições da caracterização experimental do *gap* podem ser justificativas da disparidade, e ainda o valor de *gap* para o modelo SSO-19 $E_g = 4,056 \text{ eV}$ também próximo a faixa de valores experimentais $E_g = 4,270\text{-}4,320 \text{ eV}$. Por meio desta análise, os modelos STO-26, SSO-19 e STS-2619 foram selecionados para representatividade dos materiais e estudo aprofundado dos mesmos.

Tabela 6 – Grupos de modelos otimizados para os materiais STO, STS e SSO classificados pela energia relativa (hatee) da menor energia total.

STO	Energia	STS25	Energia	STS50p	Energia	STS50d	Energia	STS75	Energia	SSO	Energia
STO-15	0	STS25-1508	0	STS50p-1508	0	STS50d-1508	0	STS75-1508	0	SSO-08	0
STO-26	0,0479	STS25-2619	0,2317	STS50p-2619	0,2753	STS50d-2619	0,2706	STS75-2619	0,3009	SSO-18	0,0861
STO-04	0,0617	STS25-0404	0,2783	STS50p-0404	0,3161	STS50d-0404	0,3096	STS75-3918	0,3439	SSO-19	0,0874
STO-04	0,0617	STS25-0505	0,2884	STS50p-0505	0,3165	STS50d-0505	0,3187	STS75-0505	0,3451	SSO-04	0,0956
STO-05	0,0646	STS25-0411	0,2893	STS50p-0411	0,3382	STS50d-0512	0,3395	STS75-0404	0,3455	SSO-04	0,0956
STO-05	0,0646	STS25-0512	0,2989	STS50p-0512	0,3463	STS50d-0411	0,3400	STS75-0411	0,3708	SSO-05	0,0973
STO-40	0,0863	STS25-4026	0,3612	STS50p-3918	0,3653	STS50d-3918	0,3572	STS75-4026	0,3747	SSO-26	0,0980
STO-39	0,0912	STS25-3918	0,3646	STS50p-4026	0,3784	STS50d-4026	0,3731	STS75-0512	0,3772	SSO-11	0,1073
STO-18	0,1062	STS25-1804	0,4162	STS50p-1804	0,4112	STS50d-1804	0,4022	STS75-1804	0,3858	SSO-12	0,1089

Legenda explicativa:

Conjuntos de base Ti:

86-51(3d)G (MUSCAT, 1999; SCARANTO; GIORGIANNI, 2008),
86-411(d31)G (BREDOW; HEITJANS; WILKENING, 2004; CORÀ, 2005).

Conjuntos de base Sr:

HAYWSC-31(3d)G (HABAS; DOVESI; LICHANOT, 1998),
HAYWSC-311(1d)G (PISKUNOV et al., 2004).

Fonte: A autora.

Conjuntos de base O:

8-411 (FERRARI; PISANI, 2006; TOWLER et al., 1994), 6-31d1 (1)
(GATTI; SAUNDERS; ROETTI, 1994; SPACKMAN; MITCHELL, 2001),
6-31d1 (2) (CORNO et al., 2006).

Conjuntos de base Sn:

DURAND-21G (CALATAYUD; ANDRÉS; BELTRÁN, 1999),
DURAND-21G* (CAUSÀ; DOVESI; ROETTI, 1991).

Modelo STS	Modelo STO		Modelo SSO			
	Modelo STO	Conjunto de base Ti	Conjunto de base Sr	Conjunto de base O	Conjunto de base Sn	Modelo SSO
STS-1508	STO-15	86-51(3d)G	HAYWSC-31(3d)G	8-411	DURAND-21G	SSO-08
STS-2619	STO-26	86-411(d31)G	HAYWSC-311(1d)G	6-31d1 (2)	DURAND-21G*	SSO-19
STS-0404	STO-04	86-411(d31)G	HAYWSC-31(3d)G	6-31d1 (1)	DURAND-21G*	SSO-04
STS-0505	STO-05	86-411(d31)G	HAYWSC-31(3d)G	6-31d1 (2)	DURAND-21G*	SSO-05
STS-0411	STO-04	86-411(d31)G	HAYWSC-31(3d)G	6-31d1 (1)	DURAND-21G	SSO-11
STS-0512	STO-05	86-411(d31)G	HAYWSC-31(3d)G	6-31d1 (2)	DURAND-21G	SSO-12
STS-4026	STO-40	86-51(3d)G	HAYWSC-311(1d)G	6-31d1 (2)	DURAND-21G	SSO-26
STS-3918	STO-39	86-51(3d)G	HAYWSC-311(1d)G	6-31d1 (1)	DURAND-21G*	SSO-18
STS-1804	STO-18	86-51(3d)G	HAYWSC-31(3d)G	6-31d1 (1)	DURAND-21G*	SSO-04

Tabela 7 – Valores de parâmetro de rede dos grupos de modelos otimizados para os materiais STO, STS e SSO.

STO	<i>a</i> (Å)	STS25	<i>a</i> (Å)	STS50p	<i>a</i> (Å)	STS50d	<i>a</i> (Å)	STS75	<i>a</i> (Å)	SSO	<i>a</i> (Å)
STO-04	3,865	STS25-0404	3,906	STS50p-0404	3,939	STS50d-0404	3,943	STS75-0404	3,972	SSO-04	4,003
STO-05	3,858	STS25-0505	3,899	STS50p-0505	3,936	STS50d-0505	3,938	STS75-0505	3,972	SSO-05	4,000
STO-18	3,837	STS25-1804	3,883	STS50p-1804	3,922	STS50d-1804	3,928	STS75-1804	3,968	SSO-04	4,003
STO-04	3,865	STS25-0411	3,902	STS50p-0411	3,931	STS50d-0411	3,932	STS75-0411	3,965	SSO-11	3,987
STO-05	3,858	STS25-0512	3,896	STS50p-0512	3,926	STS50d-0512	3,930	STS75-0512	3,960	SSO-12	3,984
STO-15	3,904	STS25-1508	3,940	STS50p-1508	3,973	STS50d-1508	3,974	STS75-1508	4,003	SSO-08	4,021
STO-26	3,869	STS25-2619	3,908	STS50p-2619	3,941	STS50d-2619	3,945	STS75-2619	3,978	SSO-19	4,006
STO-39	3,846	STS25-3918	3,891	STS50p-3918	3,929	STS50d-3918	3,934	STS75-3918	3,974	SSO-18	4,010
STO-40	3,843	STS25-4026	3,883	STS50p-4026	3,918	STS50d-4026	3,923	STS75-4026	3,959	SSO-26	3,990

Tabela 8 – Valores de *band gap* dos grupos de modelos otimizados para os materiais STO, STS e SSO.

STO	<i>gap</i> (eV)	STS25	<i>gap</i> (eV)	STS50p	<i>gap</i> (eV)	STS50d	<i>gap</i> (eV)	STS75	<i>gap</i> (eV)	SSO	<i>gap</i> (eV)
STO-04	4,085	STS25-0404	4,087	STS50p-0404	3,930	STS50d-0404	4,855	STS75-0404	4,757	SSO-04	4,102
STO-05	4,055	STS25-0505	4,065	STS50p-0505	3,975	STS50d-0505	4,835	STS75-0505	4,780	SSO-05	4,138
STO-18	4,513	STS25-1804	4,461	STS50p-1804	4,282	STS50d-1804	5,011	STS75-1804	4,924	SSO-04	4,102
STO-04	4,085	STS25-0411	4,094	STS50p-0411	3,939	STS50d-0411	4,837	STS75-0411	4,896	SSO-11	4,179
STO-05	4,055	STS25-0512	4,072	STS50p-0512	3,916	STS50d-0512	4,856	STS75-0512	4,864	SSO-12	4,210
STO-15	4,522	STS25-1508	4,459	STS50p-1508	4,354	STS50d-1508	4,792	STS75-1508	4,749	SSO-08	3,836
STO-26	4,014	STS25-2619	4,035	STS50p-2619	3,876	STS50d-2619	4,797	STS75-2619	4,747	SSO-19	4,056
STO-39	4,466	STS25-3918	4,422	STS50p-3918	4,245	STS50d-3918	4,975	STS75-3918	4,889	SSO-18	4,012
STO-40	4,238	STS25-4026	4,245	STS50p-4026	4,078	STS50d-4026	4,929	STS75-4026	4,907	SSO-26	4,130

Fonte: A autora.

4.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Nesta subseção serão apresentados e discutidos os valores obtidos para os modelos selecionados quanto a estrutura dos materiais, como parâmetro de rede e ângulos interaxiais, comprimento de ligação, volume e densidade.

4.2.1 Parâmetro de rede e ângulos interaxiais

Na seleção dos modelos foram apresentados e analisados os valores teóricos de parâmetro de rede para os modelos dos materiais titanato de estrôncio e estanato de estrôncio, que foram satisfatórios frente aos valores experimentais da literatura. Entretanto, os valores de parâmetro de rede dos sistemas titanato-estanho de estrôncio em suas substituições não foram analisados no primeiro momento, pois na literatura somente foram encontrados valores de parâmetro de rede de determinadas substituições não correspondentes às substituições efetuadas neste trabalho.

Para comparação dos valores de parâmetro de rede experimentais obtidos na literatura efetuou-se regressão simples dos dados obtendo um valor considerável de significância dos coeficientes ($R^2 = 0,963$). Posteriormente, comparou-se os valores teóricos obtidos aos valores experimentais (Tabela 9).

Como mostra a Tabela 9, os valores teóricos de parâmetro de rede obtidos são aproximados aos valores experimentais obtidos por meio da regressão dos valores experimentais descritos na literatura. Regressões usadas em um conjunto de valores são aproximações matemáticas importantes capazes de visualizar que esses dados possuem determinado comportamento ao redor do valor mais real. O mesmo procedimento de regressão foi realizado aos valores de parâmetro de rede teóricos para as mesmas substituições efetuadas experimentalmente resultando em valores próximos aos dados experimentais relatados na literatura.

Tabela 9 – Valores experimentais x valores teóricos de parâmetro de rede.

% de Sn	a (Å)	
	Experimental	Teórico
0	3,899-3,907 ⁽²⁾	3,869
25	3,934 *	3,908
50 (paralelo)	3,962 *	3,941
50 (diagonal)	3,962 *	3,945
60	3,972 ⁽¹⁾	3,956 **
70	3,979 ⁽¹⁾	3,970 **
75	3,989 *	3,978
90	4,008 ⁽¹⁾	3,998 **
100	4,011 ⁽¹⁾ - 3,920-4,043 ⁽²⁾	4,006

Legenda explicativa: Sombreamento indica valores obtidos por meio da regressão dos valores experimentais e teóricos:

* Regressão experimental: $y = 0,0011x + 3,9067$ ($R^2 = 0,963$)

** Regressão teórica: $y = 0,0014x + 3,8722$ ($R^2 = 0,995$)

(1) Singh et al., 2007. (2) Tabelas 1 e 2.

Fonte: A autora.

No sistema cúbico os valores dos parâmetros de rede são $a = b = c$ e os ângulos interaxiais $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Para avaliar a geometria dos materiais construiu-se a Tabela 10 que traz os valores calculados de parâmetros de rede e ângulos interaxiais.

Tabela 10 – Valores de parâmetro de rede e ângulos interaxiais dos modelos STO-26, STS-2619 e SSO-19.

Modelo	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
STO-26	3,869	3,869	3,869	90,000000°	90,000000°	90,000000°
STS25-2619	3,905	3,905	3,908	90,000000°	90,000000°	89,997971°
STS50p-2619	3,935	3,940	3,941	90,000000°	90,000000°	90,000000°
STS50d-2619	3,940	3,940	3,945	90,000000°	90,000000°	89,999557°
STS75-2619	3,975	3,975	3,978	90,000000°	90,000000°	89,997788°
SSO-19	4,006	4,006	4,006	90,000000°	90,000000°	90,000000°

Fonte: A autora.

Observa-se na Tabela 10 que para os modelos STO-26 e SSO-19, os parâmetros de rede $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Para as misturas os modelos são supercélulas e desta maneira a estrutura foi expandida nos eixos x e y contendo assim 4 células unitárias, por este motivo a e b foram divididos por 2 para obter os valores para uma célula unitária. Nos modelos STS25-2619, STS50d-2619 e STS75-2619 o parâmetro de rede c possui um valor pouco acima dos parâmetros a e b, contudo pondera-se $a = b = c$, o ângulo interaxial γ apresenta uma leve distorção, o

que pode ser atribuído a substituição do titânio pelo estanho que causa alterações na geometria da estrutura. A diferença mostrou-se desprezível e assim consideraram os valores dos ângulos interaxiais para estes modelos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Diferente para o modelo STS50p-2619, no qual a substituição em paralelo, isto é, os átomos de estanho estão no mesmo eixo em y , não houve distorção dos ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Entretanto os valores de parâmetro de rede a , b e c possuem uma pequena diferença o que leva a discorrer que a partir da substituição de Ti por Sn há influencia devido a eletronegatividade entre os átomos de Sn, a estrutura do modelo STS50p-2619 é adaptada a um arranjo espacial diferente em relação ao modelo STS50d-2619 para alocar o átomo de estanho, e por este motivo os parâmetro de rede possuem valores diferentes. Como a diferença entre os parâmetros de rede é baixa é possível considerar a simetria desse modelo como cúbica, sendo $a = b = c$.

4.2.2 Comprimento de ligação, volume e densidade

Outro fator importante da estrutura do material é o comprimento de ligação que corresponde à distância entre dois núcleos atômicos de uma ligação química. A Tabela 11 apresenta os valores de comprimento de ligação para as ligações referentes aos materiais STO, SSO e STS.

Tabela 11 – Resultados teóricos para os de comprimentos de ligação dos modelos STO-26, STS-2619 e SSO-19.

Modelos	STO-26	STS25-2619	STS50p-2619	STS50d-2619	STS75-2619	SSO-19
R(A-B)/(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)
R(Ti-O/Sn-O)	1,934	1,954	1,970	1,973	1,989	2,003
R(Sr-O)	2,735	2,762	2,786	2,788	2,812	2,833
R(Sr-Ti/Sr-Sn)	3,350	3,383	3,411	3,414	3,444	3,469
R(Ti-Sn)	-	3,905	3,935	3,940	3,975	-

Fonte: A autora.

Observa-se que, com o aumento da adição de estanho a estrutura, o comprimento de ligação aumenta devido ao maior espaço para alocar os átomos de estanho, de maior raio iônico. Para a minimização de energia do sistema as ligações Ti-O e Sn-O, por exemplo, possuem o mesmo tamanho de ligação apesar da diferença de raio iônico e a hibridização também influencia no comprimento da ligação ao aproximar os orbitais atômicos diminuindo a distância interatômica.

Tabela 12 – Resultados teóricos de volume e densidade dos modelos STO-26, STS-2619 e SSO-19.

Modelo	V (cm ³)	d (g·cm ⁻³)
STO-26	57,894	5,272
STS25-2619	59,584	5,624
STS50p-2619	61,094	5,974
STS50d-2619	61,259	5,958
STS75-2619	62,863	6,281
SSO-19	64,277	6,608

Fonte: A autora.

A influência da dopagem também é observada nos dados de volume e densidade dos materiais (Tabela 12). A partir do valor de volume do titanato de estrôncio, com a adição de estanho aumentam-se os comprimentos de ligação e assim ocorre um aumento no volume dos sistemas até o valor próximo do estanato de estrôncio. Com o aumento do volume e maior massa atômica do estanho, Sn: A = 118,71 u, Ti: A = 47,87 u, a densidade dos materiais também se eleva de acordo com a maior quantidade de estanho no material.

4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Nesta subseção os valores obtidos do grupo de modelos investigados são apresentados e abordados com relação às propriedades ópticas por meio de ferramentas de análise teórica como estrutura de bandas (EB), densidade de estados (DOS), mapas de densidade eletrônica e recobrimento (análise populacional). Para simplificar os materiais serão identificados somente por sua abreviatura, ocultando o número de identificação do modelo já selecionado.

4.3.1 Estudo das estruturas de bandas (EB)

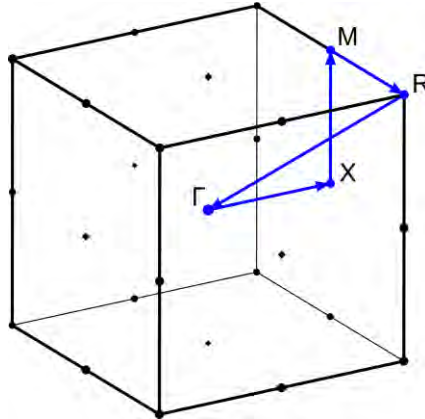
O estudo das propriedades ópticas dos materiais foi aplicado ao grupo de modelos, os quais representam e descrevem sistemas periódicos, de modo a analisar os materiais utilizando o conceito de estrutura de bandas (EB) e densidade de estados (DOS), que são equivalentes a diagramas de níveis de energia em um sistema finito, sendo útil na análise da estrutura eletrônica de tais sistemas periódicos (LAZARO, 2006).

Assim, efetuaram-se as projeções das estruturas de bandas para cada material em relação as variações de energia, representado pelo vetor de onda, k , para as direções (pontos) de maior simetria do modelo (REZENDE, 2004).

4.3.1.1 EB – Modelos STO e SSO

A Figura 11 mostra a Zona de Brillouin selecionada de acordo com os pontos de maior simetria encontrado para ambos os modelos STO e SSO. Esta região contém todos os pontos e equivalentes no espaço recíproco em relação ao grupo de simetria $Pm\bar{3}m$. Nas subseções abaixo são descritas as estruturas de bandas para os modelos STO e SSO, com suas respectivas análises.

Figura 11 – Descrição dos pontos $\Gamma = (0;0;0)$; $X = (\frac{1}{2};0;0)$; $M = (\frac{1}{2};\frac{1}{2};0)$ e $R = (\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{1}{2})$ do espaço recíproco.

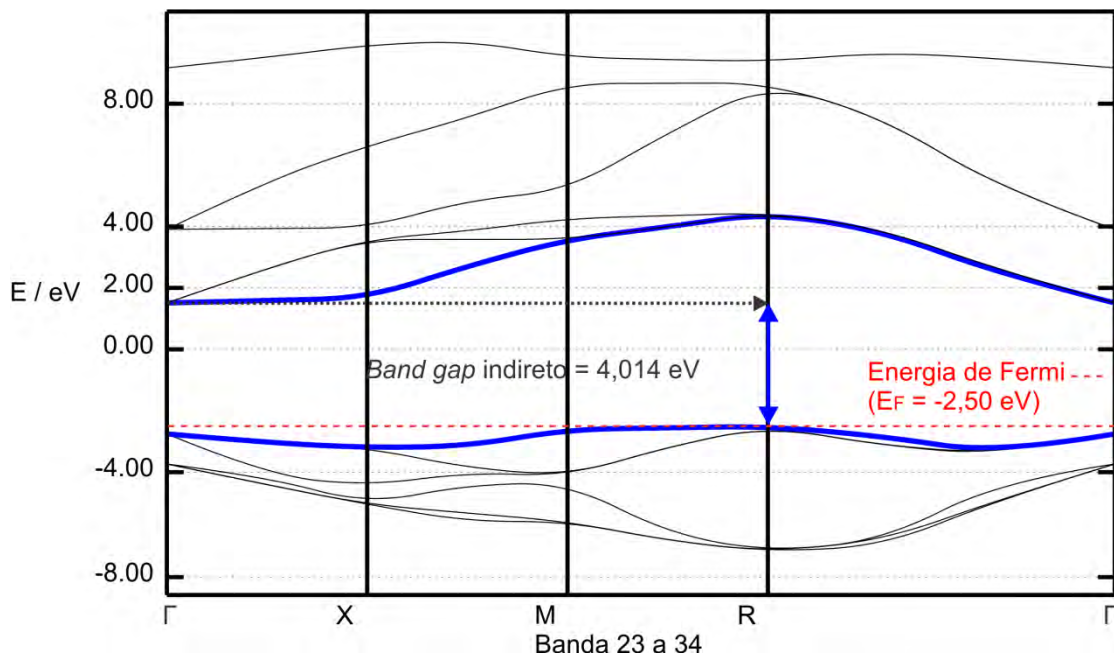


Fonte: A autora, adaptado de XCrySDen (KOKALJ, 1999, 2003).

4.3.1.1.1. EB – Modelo STO

Foram consideradas no total 12 bandas de energia, sendo 6 últimas bandas de energia (23-28) a banda de valência (BV) e as 6 primeiras bandas de energia (29-34) a banda de condução (BC). A Figura 12 mostra o resultado da estrutura de bandas para a célula unitária do modelo STO, sendo observado que o valor da lacuna de energia, a diferença entre as energias da banda de valência e da banda de condução, corresponde ao valor do *band gap* indireto de 4,014 eV (Tabela 13).

Figura 12 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo STO.



Fonte: A autora.

Este *gap* é caracterizado como indireto devido ao máximo da BV e o mínimo da BC encontrar-se em pontos diferentes da zona de Brillouin, diferente do *gap* direto, quando o máximo da BV e o mínimo da BC coincidem no mesmo ponto da zona de Brillouin (LÁZARO et al., 2005).

O menor *gap* calculado foi um *gap* indireto no ponto R – Γ com valor inferior aos demais valores de *gap* (Tabela 13); os dados experimentais apresentam valores de *band gap* na faixa de $E_g = 3,170-3,40$ eV e, como discutido anteriormente, os valores teóricos não corresponderam bem aos valores experimentais relatados na literatura.

É possível observar que o *gap* indireto do ponto M – Γ , Tabela 13, também possui valor próximo ao menor *gap*, com valor de 4,118 eV. O fato do ponto M na BV possuir valor de energia próximo ao valor do ponto R acarreta similaridade de valores de *gap*, considerando o ponto Γ na BC como referência, essa semelhança energética entre estes pontos é conhecida como banda plana, sendo responsável por probabilidades próximas para excitação e decaimento de elétrons. O modelo STO além de apresentar banda plana na banda de valência também apresenta pontos com energia similares na banda de condução, o ponto Γ e X, apresentando também, banda plana na banda de condução.

Tabela 13 – Resultados para os *gaps* ópticos direto e indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo STO.

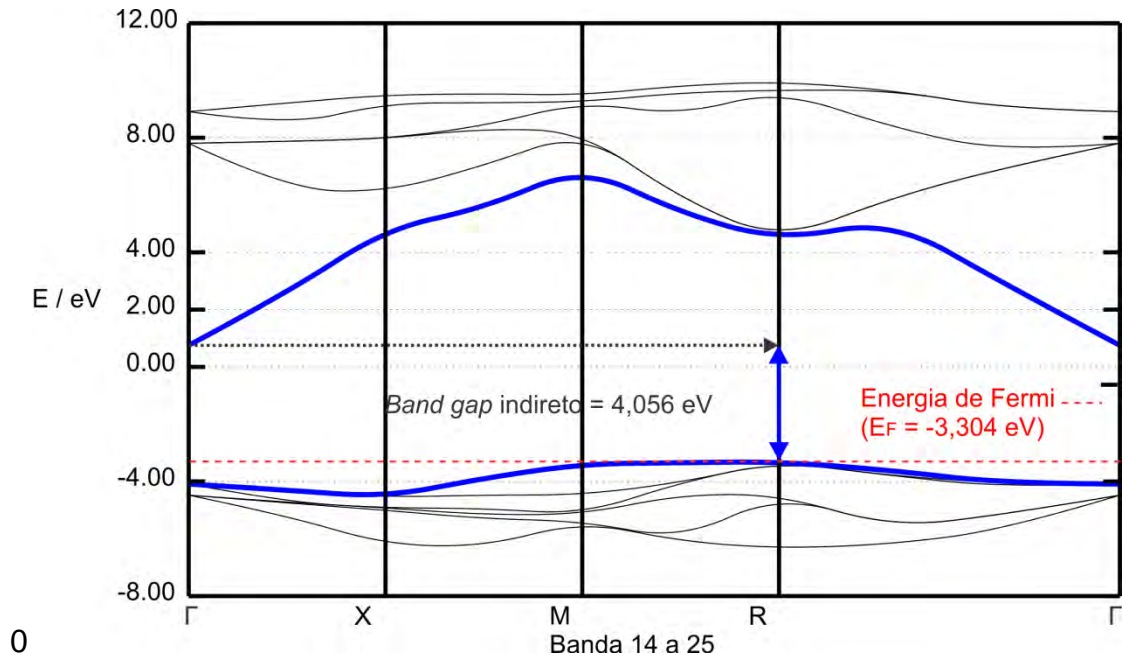
Pontos ZB	E_g	Pontos ZB	E_g	Pontos ZB	E_g	Pontos ZB	E_g
Γ - Γ	4,264	X- Γ	4,715	M-Γ	4,118	R-Γ	4,014
Γ -X	4,423	X-X	4,874	M-X	4,276	R-X	4,173
Γ -M	6,335	X-M	6,786	M-M	6,189	R-M	6,085
Γ -R	7,204	X-R	7,654	M-R	7,057	R-R	6,953

Fonte: A autora.

4.3.1.1.2. EB – Modelo SSO

O valor de *gap* calculado para o estanho de estrôncio, modelo SSO, foi 4,056 eV, Tabela 14, conforme a diferença do máximo da BV, no ponto R, e mínimo da BC, no ponto Γ , portanto, o *gap* é indireto do ponto R – Γ , como mostra a estrutura de bandas do modelo SSO na Figura 13.

Figura 13 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo SSO.



Fonte: A autora.

Entretanto, nota-se que o valor de energia no ponto M da BV é similar ao valor no ponto R na BV, resultando em bandas planas como ocorre na BV do modelo STO. Foram consideradas as 6 últimas bandas de energia (14-19) como BV e as 6 primeiras bandas de energia (20-25) como BC. Observa-se que o valor de 4,138 eV é referente ao *band gap* entre os pontos M – Γ (Tabela 14) sendo próximo ao melhor valor de *gap* calculado em 4,056 eV, o qual está próximo aos valores experimentais da literatura, $E_g = 4,270-4,320$ eV.

Semelhante ao modelo STO, a transferência do elétron da BV para a BC pode ocorrer não só do ponto R – Γ , mas também entre outros pontos.

Tabela 14 – Resultados para os *gaps* ópticos direto e indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo SSO.

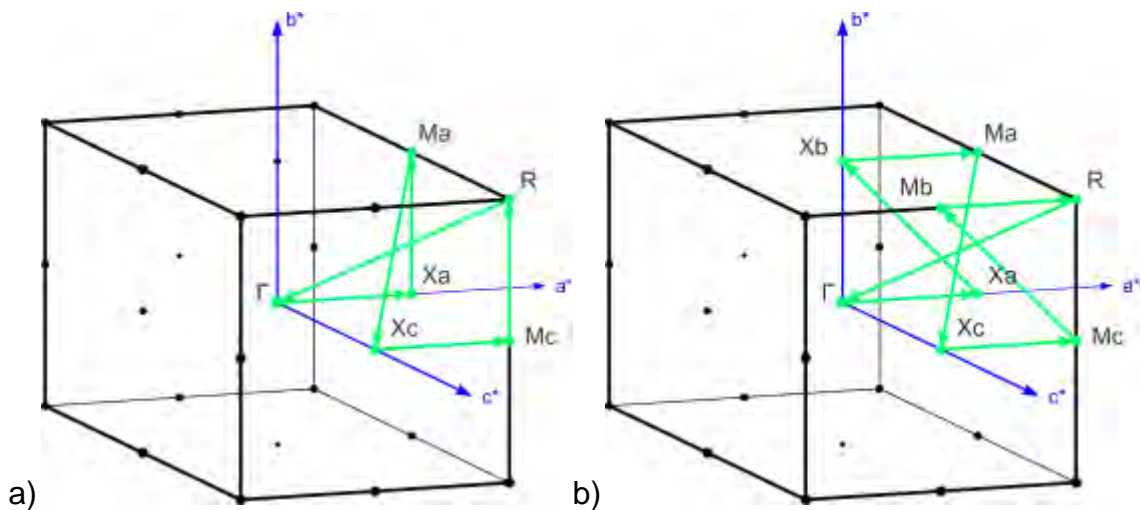
Pontos na ZB	E_g	Pontos na ZB	E_g	Pontos na ZB	E_g	Pontos na ZB	E_g
Γ - Γ	4,841	X- Γ	5,302	M-Γ	4,138	R-Γ	4,056
Γ -X	8,900	X-X	9,361	M-X	8,197	R-X	8,115
Γ -M	11,079	X-M	11,540	M-M	10,376	R-M	10,294
Γ -R	8,505	X-R	8,966	M-R	7,802	R-R	7,720

Fonte: A autora.

4.3.1.2 EB – Modelo STS

Para o sistema titanato-estanho de estrôncio foi selecionado um número maior de pontos de simetria devido ao maior espaço recíproco da zona de Brillouin e foram escolhidos os pontos de maior simetria, sendo 6 pontos para os modelos STS25, STS50d e STS75 (Figura 14a) e 8 pontos para o modelo STS50p (Figura 14b) devido a um aumento de simetria das ligações do modelo. Nas subseções abaixo são descritas e analisadas as estruturas de bandas para os modelos STS, lembrando que na literatura não são relatados valores teóricos ou experimentais para este materiais e desta forma são discutidos somente os valores teóricos obtidos sem comparativo.

Figura 14 – Descrição dos pontos do espaço recíproco a) para os modelos STS25, STS50d e STS75: $\Gamma = (0;0;0)$; $Xa = (\frac{1}{2};0;0)$; $Ma = (\frac{1}{2};\frac{1}{2};0)$; $Xc = (0;0;\frac{1}{2})$; $Mc = (\frac{1}{2};0;\frac{1}{2})$; $R = (\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{1}{2})$ e b) para o modelo STS50p: pontos anteriores adicionados $Xb (0;\frac{1}{2};0)$ e $Mb (0;\frac{1}{2};\frac{1}{2})$.



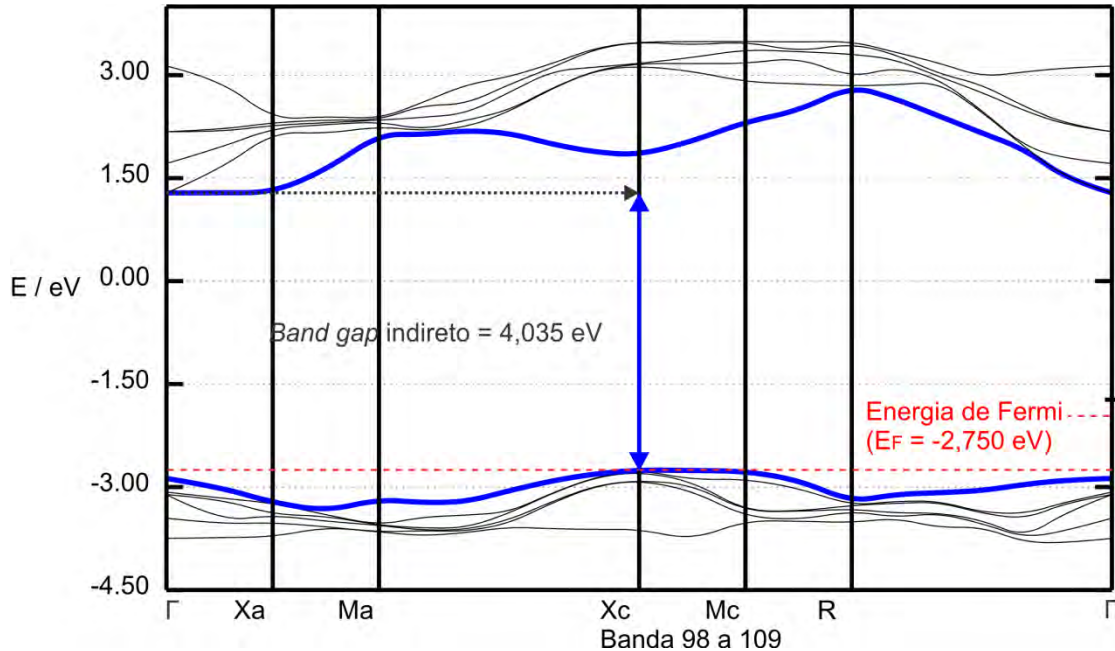
Fonte: A autora, adaptado de XCrySDen (KOKALJ, 1999, 2003).

4.3.1.2.1. EB – Modelo STS25

Este material possui 25% de substituição de titânio por estanho e assim se assemelha ao material de partida, o titanato de estrôncio, apresentando também na EB bandas planas na banda de valência e condução. Foram consideradas as 6 últimas bandas de energia (98-103) para análise da BV e 6 primeiras bandas de energia (104-109) para a BC. Conforme mostrado na Figura 15, a estrutura de bandas para o modelo STS25 mostra um *gap* indireto entre os pontos X e Γ com valor de 4,035 eV.

A Tabela 15 mostra os resultados de *gap* e dentre eles os valores de *gap* próximos ao menor *gap* em decorrência das bandas planas. Na BV os pontos Xc e Mc e na BC os pontos Γ e Xa.

Figura 15 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo STS25.



Fonte: A autora.

O *gap* entre os pontos Xc – Xa com valor de 4,040 eV é muito semelhante ao menor *gap* encontrado de 4,035 eV entre os pontos Xc – Γ o que acresce nas probabilidades próximas para excitação e decaimento de elétrons.

Tabela 15 – Resultados para os *gaps* ópticos direto e indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo STS25.

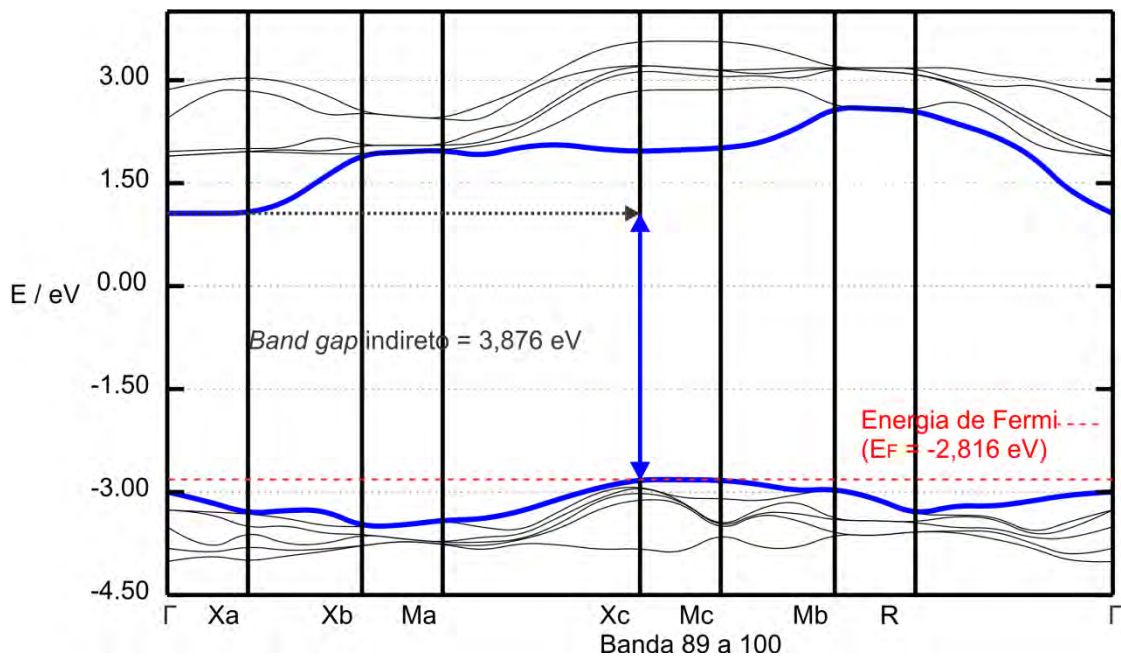
Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)
Γ - Γ	4,159	Xa- Γ	4,511	Ma- Γ	4,463	Xc-Γ	4,035	Mc- Γ	4,054	R- Γ	4,500
Γ -Xa	4,164	Xa-Xa	4,515	Ma-Xa	4,468	Xc-Xa	4,040	Mc-Xa	4,058	R-Xa	4,504
Γ -Ma	5,015	Xa-Ma	5,366	Ma-Ma	5,319	Xc-Ma	4,891	Mc-Ma	4,909	R-Ma	5,355
Γ -Xc	4,710	Xa-Xc	5,061	Ma-Xc	5,014	Xc-Xc	4,586	Mc-Xc	4,604	R-Xc	5,050
Γ -Mc	5,193	Xa-Mc	5,544	Ma-Mc	5,497	Xc-Mc	5,069	Mc-Mc	5,087	R-Mc	5,534
Γ -R	5,718	Xa-R	6,069	Ma-R	6,022	Xc-R	5,594	Mc-R	5,612	R-R	6,059

Fonte: A autora.

4.3.1.2.2. EB – Modelo STS50p

As bandas utilizadas na análise da estrutura de bandas corresponderam as 6 últimas bandas da BV (89-94) e 6 primeiras bandas da BC (95-100). O modelo STS50p também apresenta bandas planas na BV e BC (Figura 16), mas é interessante o fato do *band gap* diminuir consideravelmente em relação ao titanato de estrôncio e demais dopagens efetuadas, com um *gap* indireto entre os pontos Xc – Γ no valor de 3,876 eV. Isto pode estar relacionado à disposição dos átomos substituintes de estanho, os quais ficam alinhados paralelamente aos átomos de titânio o que leva a propriedades distintas do material, como mais pontos de maior simetria e o valor do *gap*, e são melhores discutidas na análise de mapas de densidade eletrônica.

Figura 16 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo STS50p.



Fonte: A autora.

A banda plana na banda de valência é decorrente do ponto Mc ter valor de energia muito próximo do ponto Xc e na banda de condução o ponto Xa possui energia semelhante ao ponto Γ , resultando em valores de *gap* próximos, para Xc – Xa, $E_g = 3,878$ eV, Mc – Γ , $E_g = 3,885$ eV e Mc – Xa, $E_g = 3,886$ eV, conforme Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados para os *gaps* ópticos direto e indireto indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo STS50p.

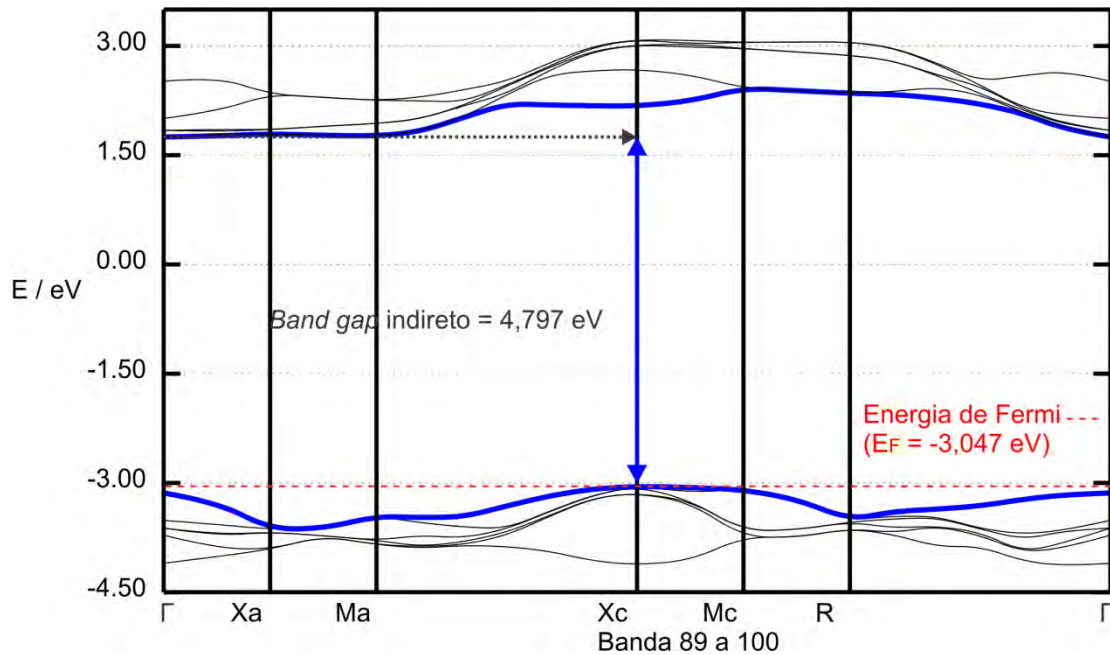
Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)
Γ - Γ	4,057	Xa- Γ	4,376	Xb- Γ	4,568	Ma- Γ	4,470
Γ -Xa	4,059	Xa-Xa	4,377	Xb-Xa	4,569	Ma-Xa	4,471
Γ -Xb	4,924	Xa-Xb	5,242	Xb-Xb	5,434	Ma-Xb	5,336
Γ -Ma	4,979	Xa-Ma	5,298	Xb-Ma	5,490	Ma-Ma	5,391
Γ -Xc	4,959	Xa-Xc	5,277	Xb-Xc	5,469	Ma-Xc	5,371
Γ -Mc	5,005	Xa-Mc	5,323	Xb-Mc	5,515	Ma-Mc	5,417
Γ -Mb	5,607	Xa-Mb	5,925	Xb-Mb	6,117	Ma-Mb	6,019
Γ -R	5,557	Xa-R	5,876	Xb-R	6,068	Ma-R	5,969
Xc-Γ	3,876	Mc-Γ	3,885	Mb- Γ	4,011	R- Γ	4,392
Xc-Xa	3,878	Mc-Xa	3,886	Mb-Xa	4,012	R-Xa	4,393
Xc-Xb	4,743	Mc-Xb	4,751	Mb-Xb	4,877	R-Xb	5,258
Xc-Ma	4,798	Mc-Ma	4,807	Mb-Ma	4,933	R-Ma	5,314
Xc-Xc	4,778	Mc-Xc	4,786	Mb-Xc	4,912	R-Xc	5,293
Xc-Mc	4,823	Mc-Mc	4,832	Mb-Mc	4,958	R-Mc	5,339
Xc-Mb	5,426	Mc-Mb	5,434	Mb-Mb	5,560	R-Mb	5,942
Xc-R	5,376	Mc-R	5,385	Mb-R	5,511	R-R	5,892

Fonte: A autora.

4.3.1.2.3. EB – Modelo STS50d

As bandas analisadas foram as 6 últimas bandas da BV (89-94) e 6 primeiras bandas da BC (95-100) e como os demais materiais apresentou bandas planas tanto na banda de valência como na banda de condução (Figura 17), como nos modelos STS25 e STS50p para a banda plana na BV a similaridade nos pontos Xc e Mc com a diferença de que a banda plana na BC apresenta 3 pontos de simetria, Γ , Xa e Ma, com similaridade de energias. O resultado da ocorrência de bandas planas resulta nos valores de *band gap* próximos, como mostra a Tabela 17.

Figura 17 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo STS50d.



Fonte: A autora.

Para o modelo STS50d, possuindo a mesma percentagem de substituição de titânio por estanho em relação ao modelo STS50p, a diferente disposição dos átomos de estanho no modelo resultou no valor de gap $E_g = 4,797$ eV, um gap indireto entre os pontos $Xc - \Gamma$, com uma elevação considerável no $band\ gap$, em relação ao material de partida, em torno de 0,78 eV, e do material com mesma percentagem de dopagem, cerca de 0,92 eV. É possível observar o afastamento entre a BV e a BC (Figura 17) analisando em relação ao modelo STS50p (Figura 16).

Tabela 17 – Resultados para os $gaps$ ópticos direto e indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo STS50d.

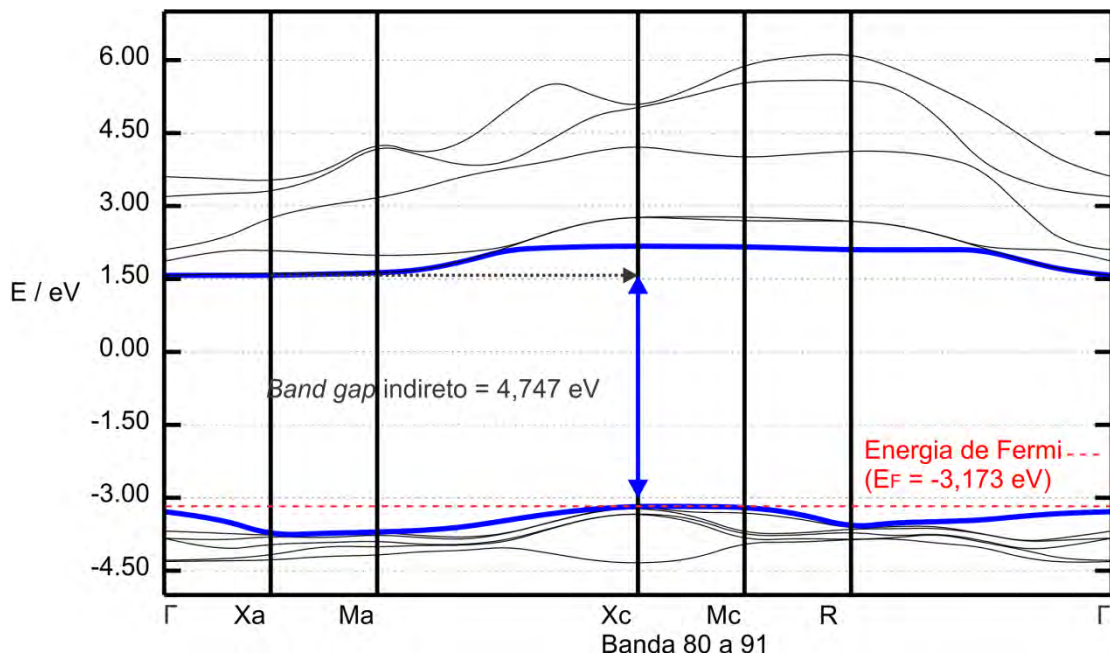
Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)
Γ - Γ	4,888	Xa- Γ	5,385	Ma- Γ	5,207	Xc-Γ	4,797	Mc- Γ	4,844	R- Γ	5,258
Γ -Xa	4,932	Xa-Xa	5,430	Ma-Xa	5,251	Xc-Xa	4,841	Mc-Xa	4,888	R-Xa	5,302
Γ -Ma	4,900	Xa-Ma	5,398	Ma-Ma	5,219	Xc-Ma	4,809	Mc-Ma	4,856	R-Ma	5,270
Γ -Xc	5,312	Xa-Xc	5,809	Ma-Xc	5,631	Xc-Xc	5,221	Mc-Xc	5,268	R-Xc	5,682
Γ -Mc	5,559	Xa-Mc	6,057	Ma-Mc	5,879	Xc-Mc	5,468	Mc-Mc	5,515	R-Mc	5,929
Γ -R	5,488	Xa-R	5,985	Ma-R	5,807	Xc-R	5,397	Mc-R	5,444	R-R	5,858

Fonte: A autora.

4.3.1.2.4. EB – Modelo STS75

Foram analisadas as últimas 6 bandas (80-85) da BV e 6 primeiras bandas (86-91) da BC em 6 pontos de maior simetria avaliando assim os valores de *gap* para o material (Tabela 18). O material STS75 apresenta em sua estrutura de bandas um valor de *band gap* indireto de 4,747 eV entre os pontos Xc – Γ e entre os pontos Xc – Xa (Figura 18).

Figura 18 – Estrutura de bandas para a célula unitária do modelo STS75.



Fonte: A autora.

Esse resultado é devido a presença de bandas planas tanto na BV como na BC. Assim como o modelo STS50d, o material possui uma banda plana na banda de valência nos pontos Xc e Mc e na banda de condução nos pontos Γ , Xa e Ma.

Tabela 18 – Resultados para os *gaps* ópticos direto e indireto (eV) nos pontos de simetria da Zona de Brillouin (ZB) para o modelo STS75.

Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)	Pontos ZB	E_g (eV)
Γ - Γ	4,860	Xa- Γ	5,345	Ma- Γ	5,280	Xc-Γ	4,747	Mc- Γ	4,762	R- Γ	5,186
Γ -Xa	4,860	Xa-Xa	5,345	Ma-Xa	5,279	Xc-Xa	4,747	Mc-Xa	4,762	R-Xa	5,185
Γ -Ma	4,909	Xa-Ma	5,394	Ma-Ma	5,328	Xc-Ma	4,796	Mc-Ma	4,811	R-Ma	5,234
Γ -Xc	5,461	Xa-Xc	5,946	Ma-Xc	5,880	Xc-Xc	5,348	Mc-Xc	5,363	R-Xc	5,786
Γ -Mc	5,449	Xa-Mc	5,934	Ma-Mc	5,868	Xc-Mc	5,335	Mc-Mc	5,351	R-Mc	5,774
Γ -R	5,386	Xa-R	5,871	Ma-R	5,805	Xc-R	5,272	Mc-R	5,288	R-R	5,711

Fonte: A autora.

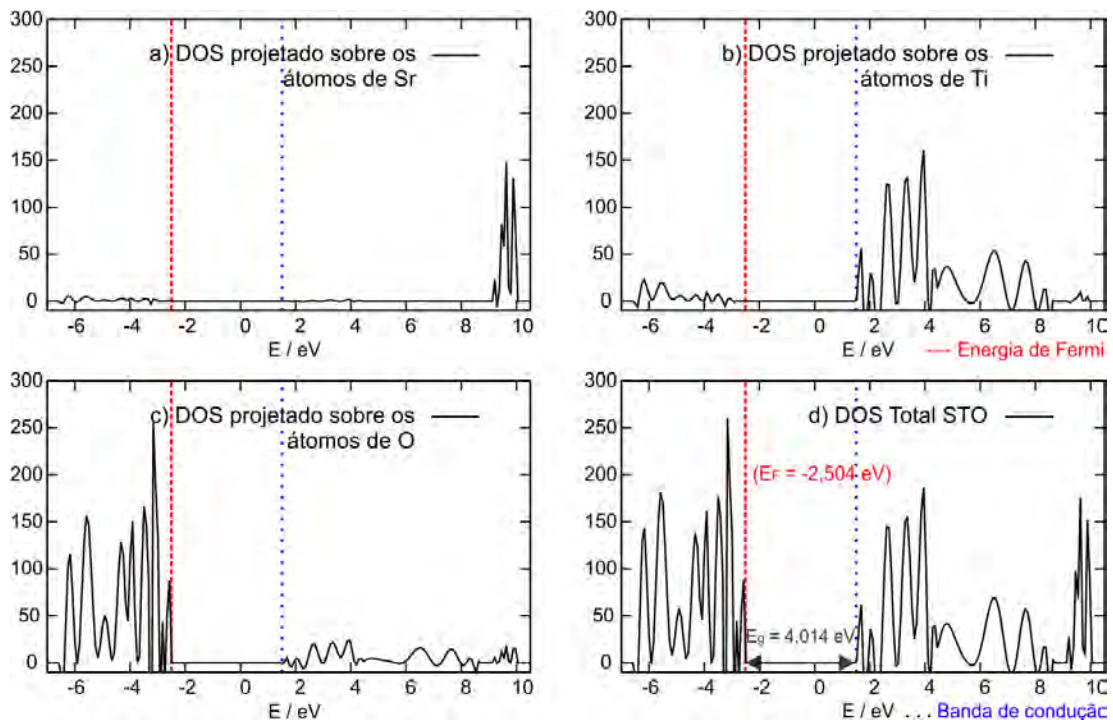
4.3.2 Estudo da densidade de estados (DOS)

A análise da estrutura de bandas nos permite, de forma clara, evidenciar as energias da banda proibida entre a BV e a BC e em quais pontos a transição do elétron é mais provável. Contudo o estudo da densidade de estados dos modelos traz em sua projeção a contribuição dos átomos nas BV e BC, as quais serão analisadas nas subseções seguintes.

4.3.2.1 DOS – Modelo STO

A projeção de densidade de estados do modelo STO (Figura 19) mostra a maior contribuição do oxigênio na banda de valência, próximo a região de -2,50 eV (Figura 19c). Para a banda de condução, os átomos de titânio apresentam mais níveis de energia na região de 1,5 eV e 9,2 eV em relação aos átomos de estrôncio (Figuras 19b e 19a). Desta forma, a contribuição dos átomos de titânio na BC é predominante (Figura 19b), visto que o estrôncio inicia sua maior contribuição a partir de 9,2 eV (Figura 19a).

Figura 19 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 23 a 34 para o modelo STO projetado sobre os átomos de a) Sr b) Ti c) O e d) Total (Sr, Ti e O).

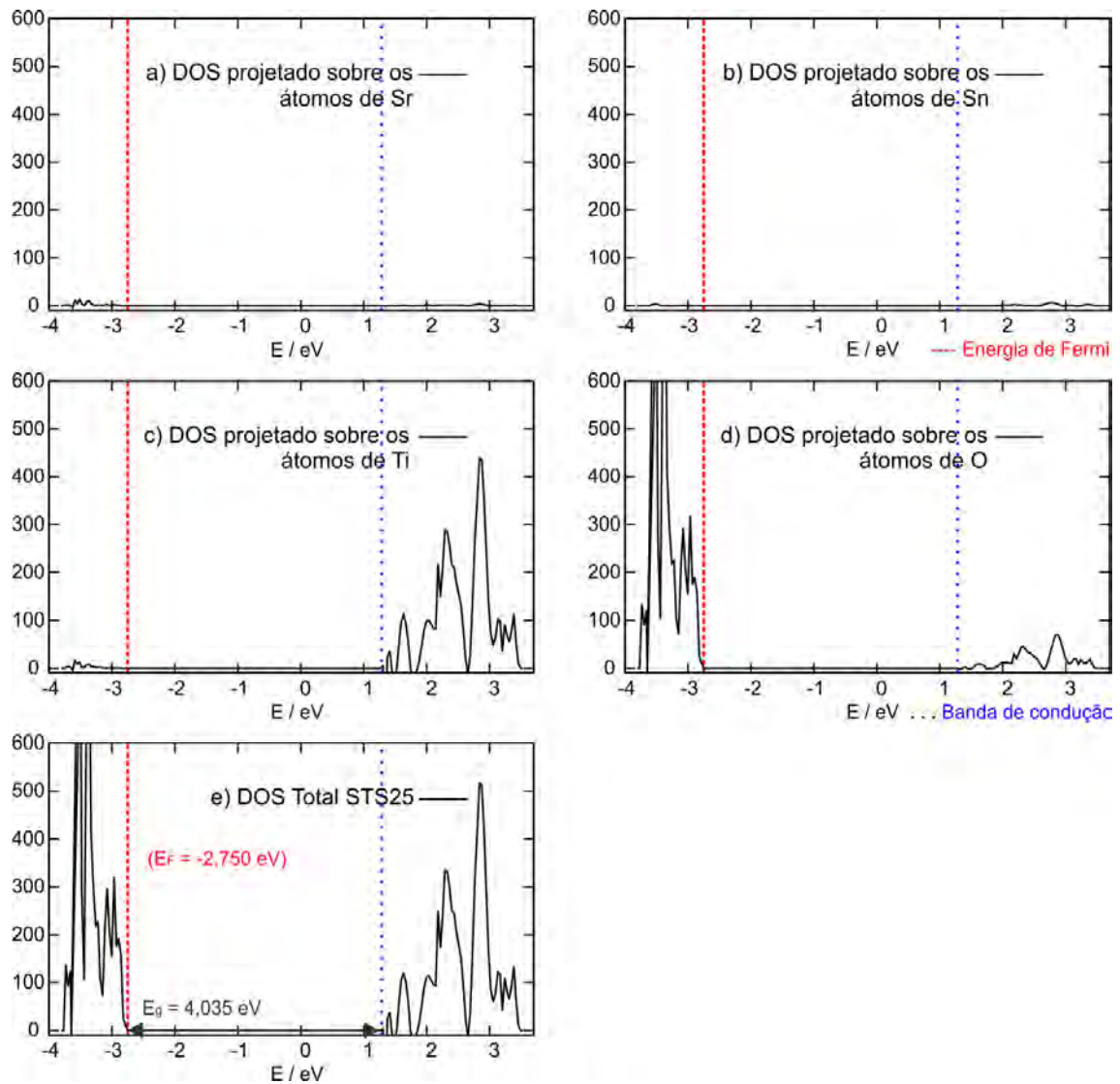


Fonte: A autora.

4.3.2.2 DOS – Modelo STS25

A densidade de estados do material STS25 apresenta as contribuições dos átomos em que na banda de valência a predominância é dos átomos de oxigênio do material (Figura 20d), com baixa contribuição dos átomos de estrôncio e titânio (Figuras 20a e 20c). Na banda de condução os átomos de titânio possui elevada contribuição em relação aos demais átomos, porém há uma contribuição significativa dos átomos de oxigênio (Figuras 20c e 20d). Isto revela que a menor porcentagem de substituição de estanho no material resulta em uma mudança expressiva nas contribuições dos átomos de oxigênio no sistema.

Figura 20 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 98 a 109 para o modelo STS25 projetado sobre os átomos de a) Sr b) Sn c) Ti e d) O e e) Total (Sr, Sn, Ti e O).

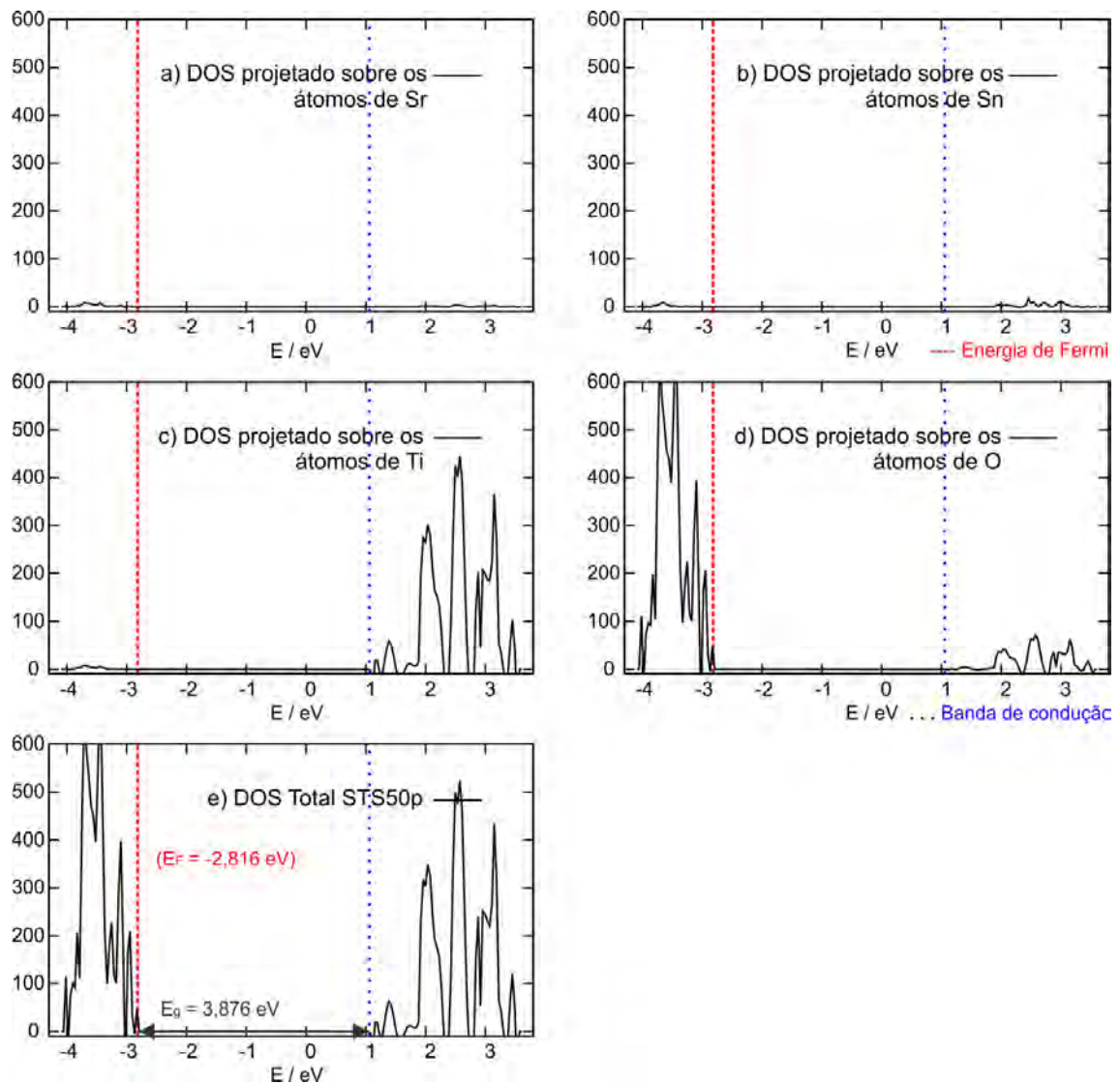


Fonte: A autora.

4.3.2.3 DOS – Modelo STS50p

O material STS50p apresentou contribuição predominante dos átomos de oxigênio na BV (Figura 21d) e pouca contribuição dos átomos de estrôncio, estanho e titânio (Figuras 21a, 21b e 21c). Para a BC a maior contribuição incide nos átomos de titânio (Figura 21c), com contribuição significativa dos átomos de oxigênio (Figura 21d) e baixa contribuição dos átomos de estanho (Figura 21c).

Figura 21 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 89 a 100 para o modelo STS50p projetado sobre os átomos de a) Sr b) Sn c) Ti e d) O e e) Total (Sr, Sn, Ti e O).



Fonte: A autora.

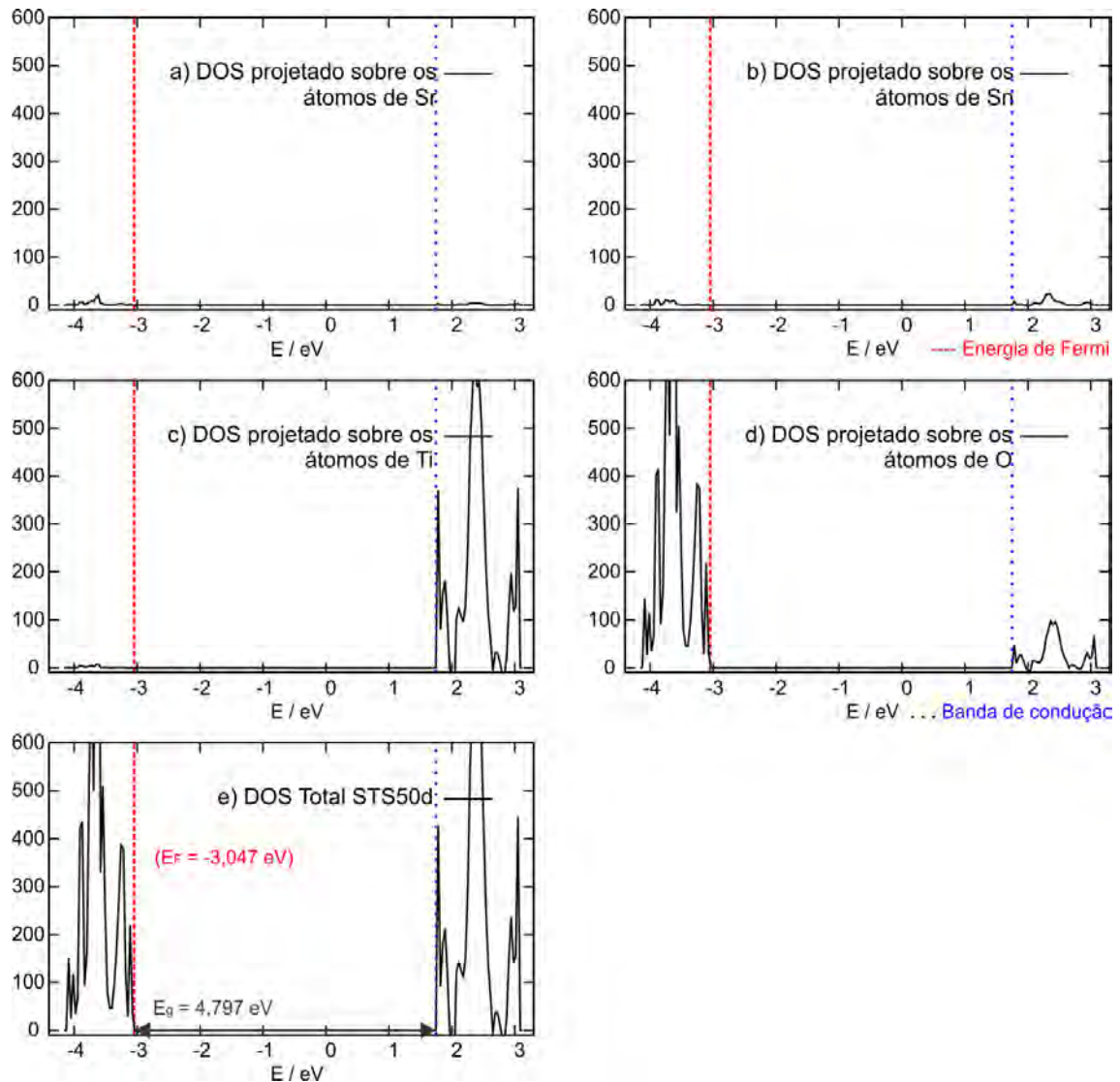
Neste material também houve uma aproximação entre a BV e a BC resultando em valor de *band gap* menor em relação aos demais materiais em oposição ao que ocorre ao material STS50d com mesma porcentagem de substituição. Além da disposição dos átomos de estanho, o aumento da contribuição dos átomos de oxigênio na banda de valência reflete no valor de *gap* encontrado. A banda de condução torna-se composta pela soma das contribuições de titânio e oxigênio o que leva a combinação de estados da Figura 21e influenciando nas propriedades do material.

4.3.2.4 DOS – Modelo STS50d

As contribuições dos átomos para o modelo STS50d são semelhantes ao modelo STS50p, com a predominância dos átomos de oxigênio na banda de valência (Figura 22d) e baixa contribuição dos átomos de estrôncio, estanho e titânio (Figuras 22a, 22b e 22c) e maior predominância dos átomos de titânio na banda de condução (Figura 22c), mas com expressiva contribuição dos átomos de oxigênio (Figura 22d).

A diferença entre os modelos é observada nos valores de *band gap* em que o modelo STS50p apresentou um baixo valor de *gap* em relação aos demais materiais. Entretanto, observou-se que o modelo STS50d teve uma elevação considerável no valor de *gap* devido a grande lacuna entre as bandas de valência e condução. É interessante notar que se os materiais possuem a mesma porcentagem de substituição e há semelhança na contribuição dos átomos, seria esperado o mesmo comportamento das propriedades, o que não ocorre, pois o arranjo dos átomos substituintes de estanho influi diretamente nas características do material.

Figura 22 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 89 a 100 para o modelo STS50d projetado sobre os átomos de a) Sr b) Sn c) Ti e d) O e e) Total (Sr, Sn, Ti e O).



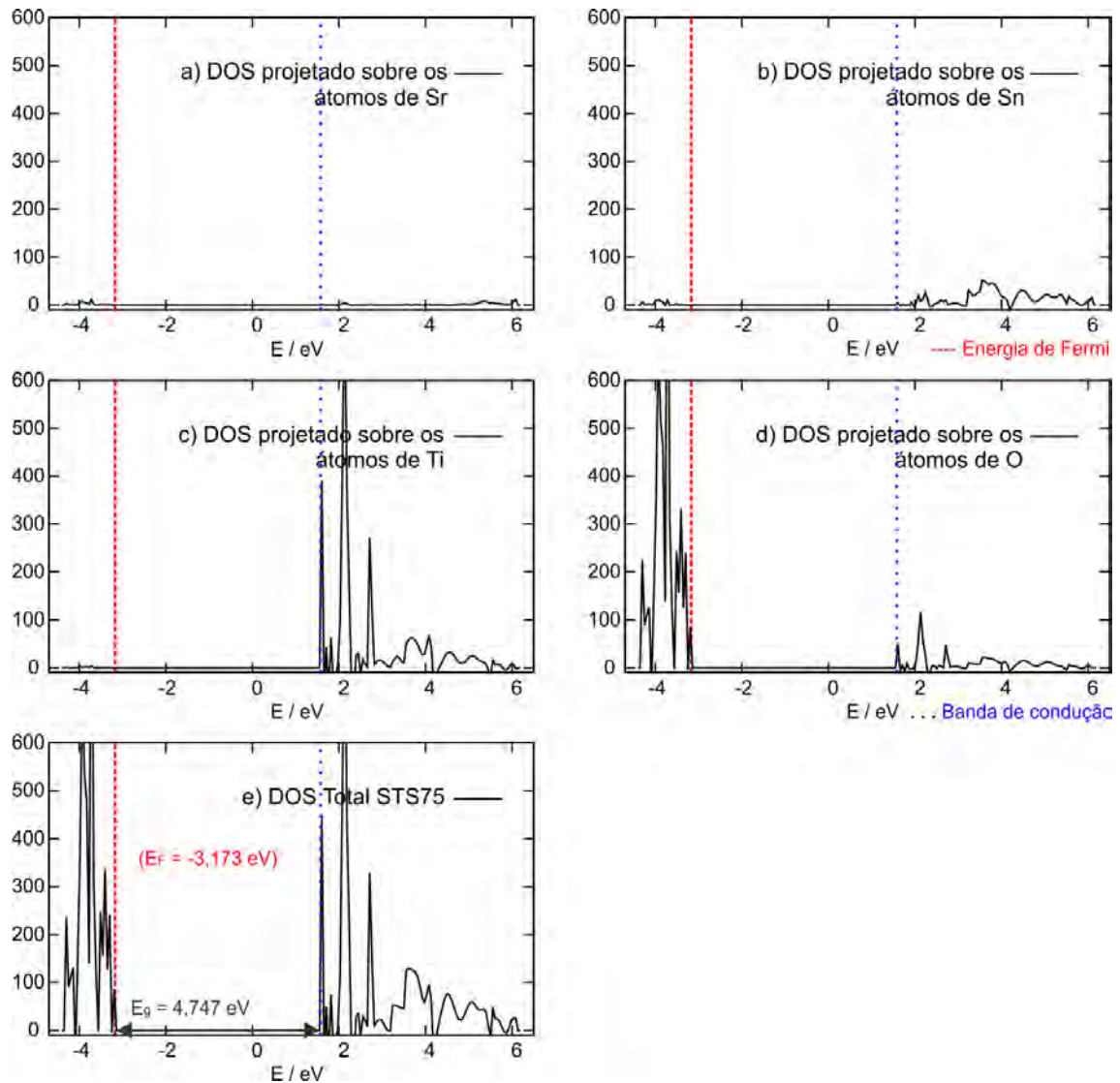
Fonte: A autora.

4.3.2.5 DOS – Modelo STS75

O modelo STS75 também apresentou a contribuição predominante dos átomos de oxigênio na banda de valência (Figura 23d), mas na banda de condução além da contribuição dos átomos de titânio e oxigênio (Figuras 23c e 23d) como observada nos demais modelos das dopagens, devido ao aumento na porcentagem de substituição de titânio por estanho, a contribuição dos átomos de estanho na banda de condução é pronunciada (Figura 23b) e causa a soma das contribuições na banda de condução (Figura 23e). O valor de *gap* do material também é elevado comparado às demais substituições sendo mais semelhante ao estanato de

estrôncio. É possível observar que o material STS75 apresenta valor de *gap* próximo ao modelo STS50d e que há contribuição semelhante dos átomos de oxigênio e titânio. O valor de energia de Fermi para o modelo STS75, $E_F = 3,17$ eV, é próximo ao modelo STS50d, $E_F = 3,05$ eV. A diferença entre os *band gap* dos materiais STS75 e STS50d é de 0,5 eV devido a maior contribuição dos átomos de estanho.

Figura 23 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 80 a 91 para o modelo STS75 projetado sobre os átomos de a) Sr b) Sn c) Ti e d) O e e) Total (Sr, Sn, Ti e O).



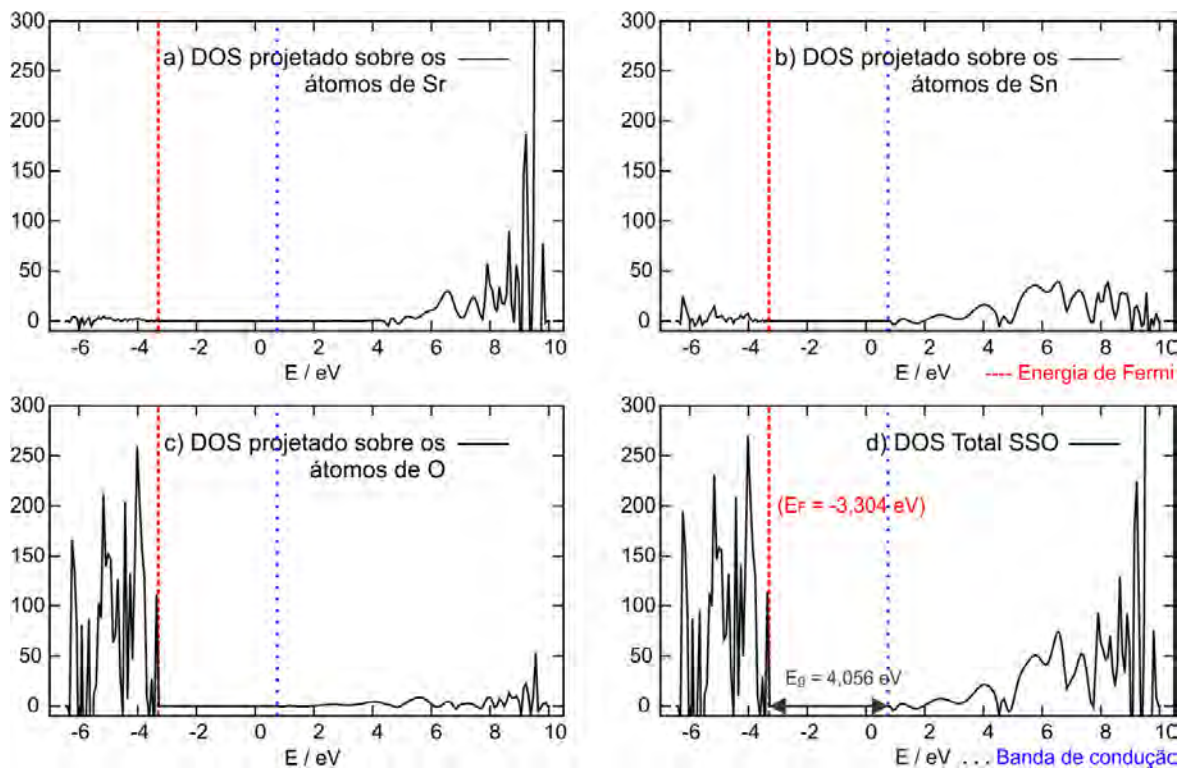
Fonte: A autora.

4.3.2.6 DOS – Modelo SSO

A densidade de estados da célula unitária do modelo SSO, Figura 24, mostra a contribuição dos átomos de Sr, Sn e O nas bandas de valência e condução. Nota-se que o átomo de oxigênio possui evidente contribuição na banda

de valência (Figura 24c), na região de -3,30 eV com pouca contribuição dos átomos de estanho e estrôncio (Figuras 24a e 24b). Entretanto para a BC, os átomos de estanho e estrôncio são os contribuintes em predominância iniciando em 0,84 eV com a contribuição do estanho. Contudo há um sobreposição entre os átomos de estanho e estrôncio a partir da região de 4,37 eV, como visto nas Figuras 24a e 24b, resultando em uma banda entrelaçada da contribuição do estanho e estrôncio (Figura 24d).

Figura 24 – Projeção da densidade de estados (DOS) entre as bandas 14 a 25 para o modelo SSO projetado sobre os átomos de a) Sr b) Sn c) O e d) Total (Sr, Sn e O).



Fonte: A autora.

Assim a densidade de estados para o material SSO, mostra os orbitais atômicos do oxigênio com maior contribuição na BV, e os orbitais dos cátions, estanho e estrôncio, contribuem para a formação da BC.

4.3.3 Estudo do mapa de densidade eletrônica

Os mapas de densidade eletrônica permitem observar o caráter das ligações entre os átomos no sólido por meio das isolinhas, técnica de se unir pontos de mesmo valor em um domínio de dados (BURIOL, 2006), para que desta forma, possa ser estudada a natureza das ligações do material.

As isolinhas de densidade eletrônica podem ser interpretadas de acordo com a sua distribuição. Caso o plano direcional possua isolinhas de densidade eletrônica que contornam átomos diferentes é um indicativo qualitativo do caráter covalente da ligação, mas, se o plano direcional não possui isolinhas comuns, isto é, estão centradas nos núcleos atômicos, a ligação possui caráter qualitativamente iônico (LAZARO, 2006).

De tal modo, as subseções seguintes expõem os mapas de densidade eletrônica dos modelos STO, STS e SSO em diferentes planos, (100), (200) e (110), para estudo do caráter das ligações entre os átomos de Sr-O, Ti-O e Sr-Ti para o modelo STO, Sr-O, Ti-O/Sn-O e Sr-Ti/Sr-Sn para os modelos STS e as ligações Sr-O, Sn-O e Sr-Sn para o modelo SSO.

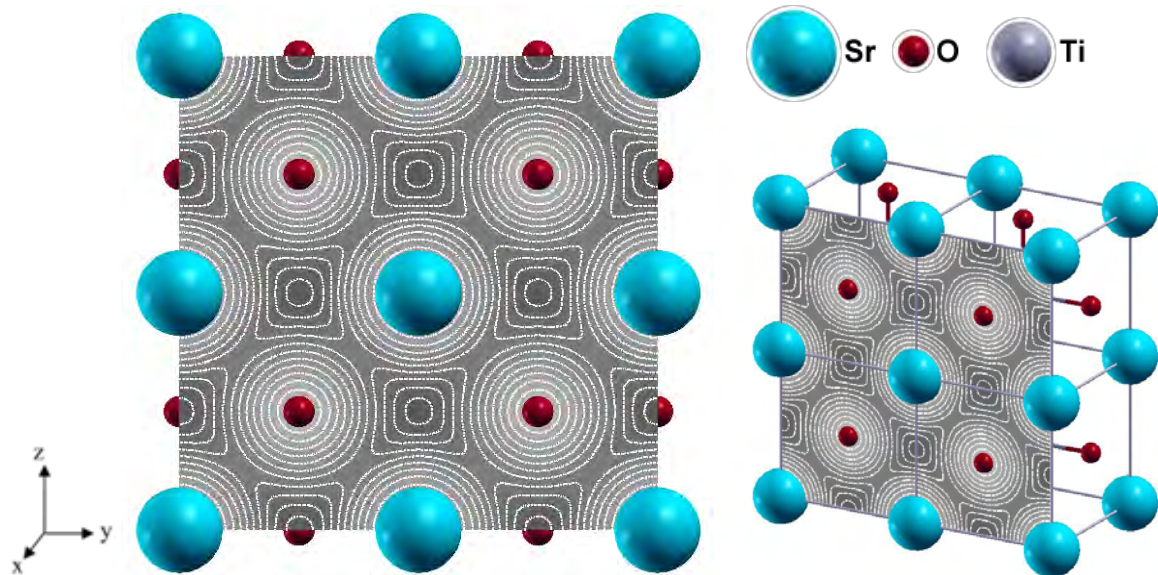
Para analisar os planos (100) foram desenhadas, para melhor visualização, quatro células unitárias para os modelos STO e SSO com a expansão de duas células unitárias em x e y (2x2x1). Para os modelos das misturas os mesmos são supercélulas contendo quatro células unitárias em x e y (2x2x1). O plano (200) consiste no corte bidimensional da célula unitária e por isso para os modelos STO e SSO foram ampliados para nove células unitárias (3x3x1) e nos modelos das substituições a supercélula foi expandida em uma unidade em x e uma em y (2x2x1). Por fim, o plano (110) traz a diagonal da célula unitária e para isso nos modelos STO e SSO foram desenhadas três células unitárias em y (1x3x1) e nos modelos STS a expansão da supercélula em uma unidade em z (1x1x2).

4.3.3.1 Mapas de densidade eletrônica – Modelo STO

Nas Figuras 25, 26 e 27 são apresentados os resultados dos mapas de densidade eletrônica nas direções (100), (200) e (110), respectivamente, para o modelo STO. Como observado na Figura 25, as ligações entre os átomos de Sr e O possuem as isolinhas concêntricas ao redor do núcleo dos átomos, caracterizando

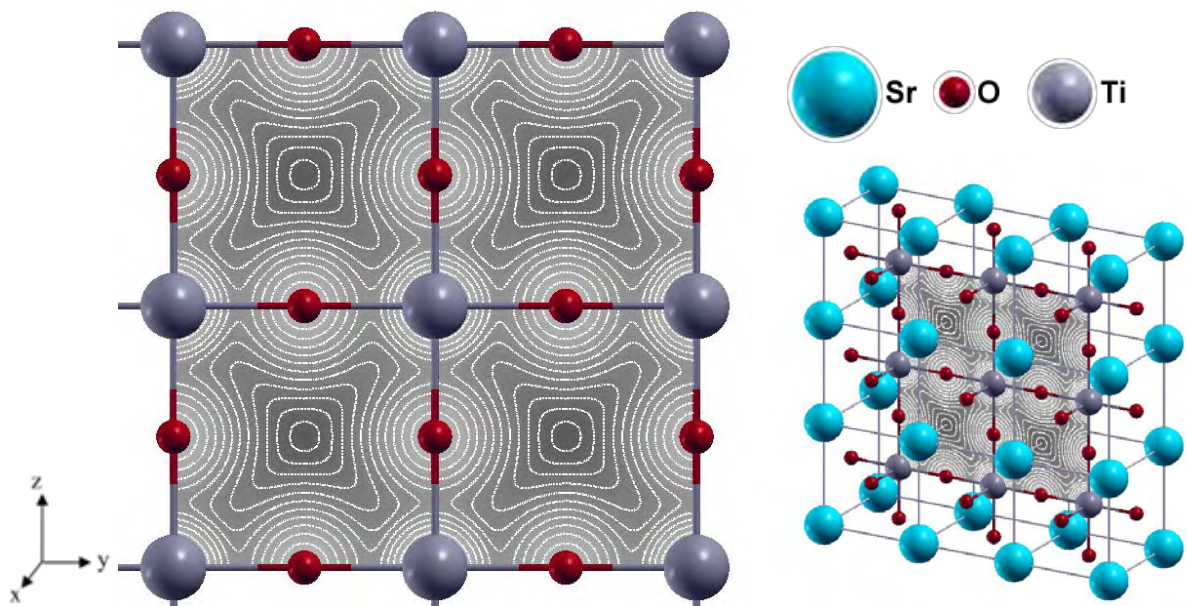
qualitativamente a predominância do caráter iônico para a ligação Sr-O na direção (100).

Figura 25 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo STO.



Fonte: A autora.

Figura 26 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Ti-O do modelo STO.

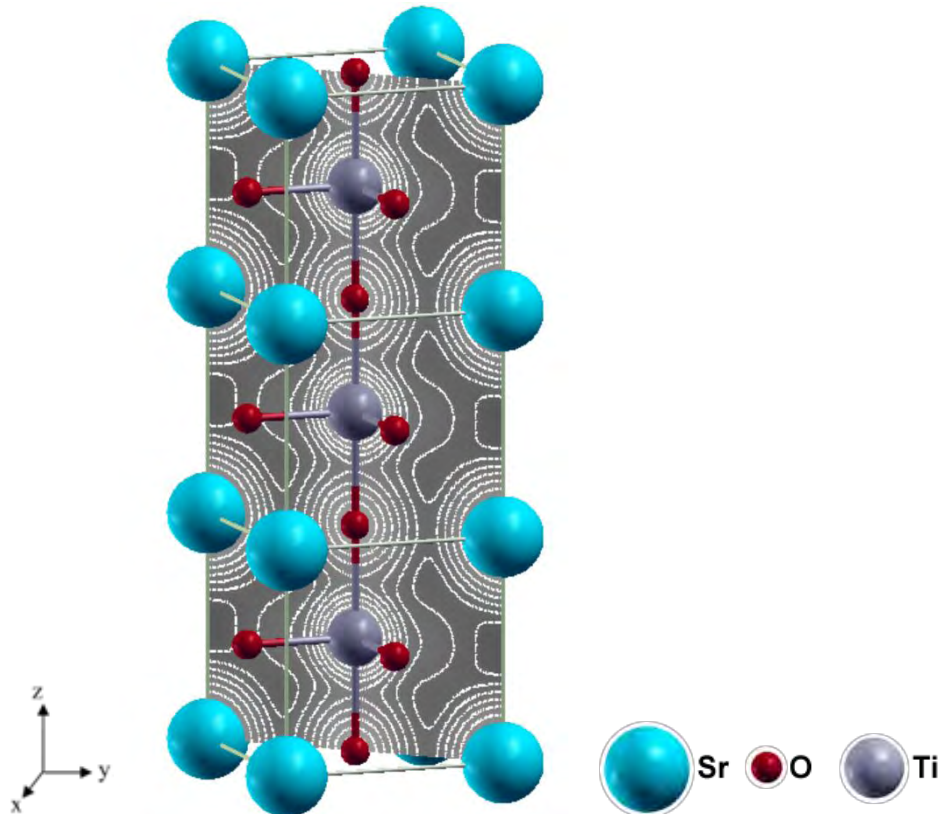


Fonte: A autora.

Ao analisar o plano central, direção (200), da célula unitária (Figura 26), pode-se visualizar as isolinhas de densidade eletrônica entre os átomos de titânio e oxigênio, nas quais algumas delas são compartilhadas entre os dois núcleos, assim classifica-se qualitativamente que essa ligação possui caráter covalente. Ao avaliar a Figura 27, observa-se que na direção (100) as isolinhas contornam os átomos de

titânio e oxigênio, de modo que a ligação Ti-O na diagonal da célula equipara-se a um corredor de densidade eletrônica, enquanto que, na interação Sr-Ti as isolinhas indicam qualitativamente o caráter iônico dessa interação.

Figura 27 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Ti e Ti-O do modelo STO.



Fonte: A autora.

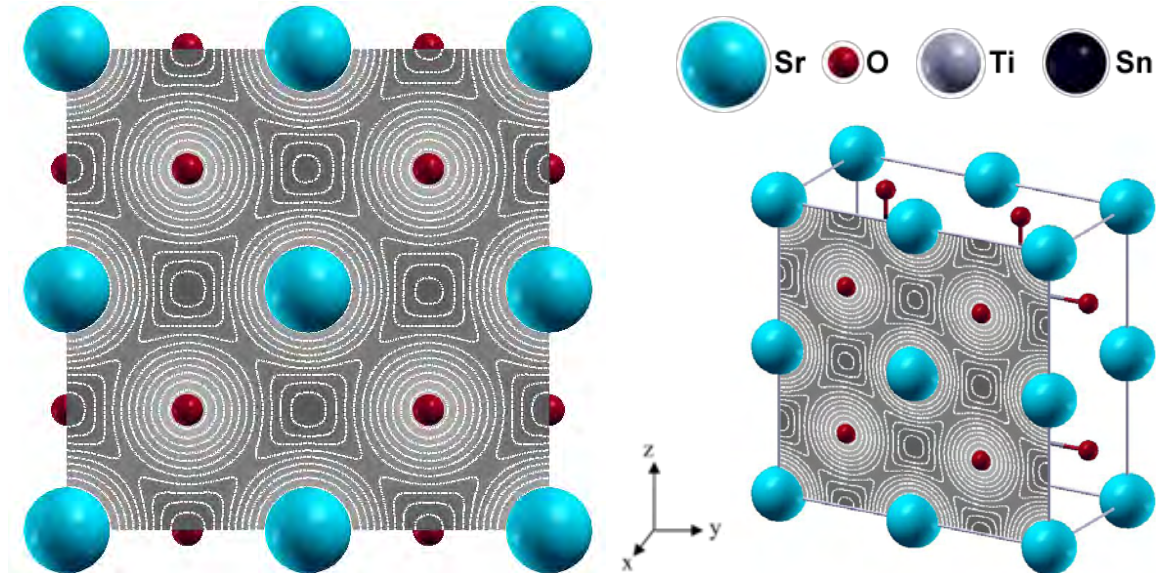
4.3.3.2 Mapas de densidade eletrônica – Modelo STS25

O mapa de densidade eletrônica para o plano (100) do material STS25 (Figura 28) mostra que há permanência do caráter iônico da ligação entre os átomos de estrôncio e oxigênio, com uma pequena diferença no aumento da interação de uma isolinha em relação ao modelo STO. O plano (200) (Figura 29) revela que a ligação entre os átomos de titânio e oxigênio possui caráter covalente, pois suas isolinhas são compartilhadas expressivamente entre ambos os átomos. É interessante notar a distorção de uma isolinha dos átomos de oxigênio em relação ao átomo de estanho, isto é, não há o compartilhamento de densidade eletrônica e, desta forma, o caráter da ligação é predominantemente iônico.

O caráter covalente da ligação Ti-O é muito interessante para a estrutura do material porque influi diretamente nas bandas de energia. Ao combinar as vacâncias

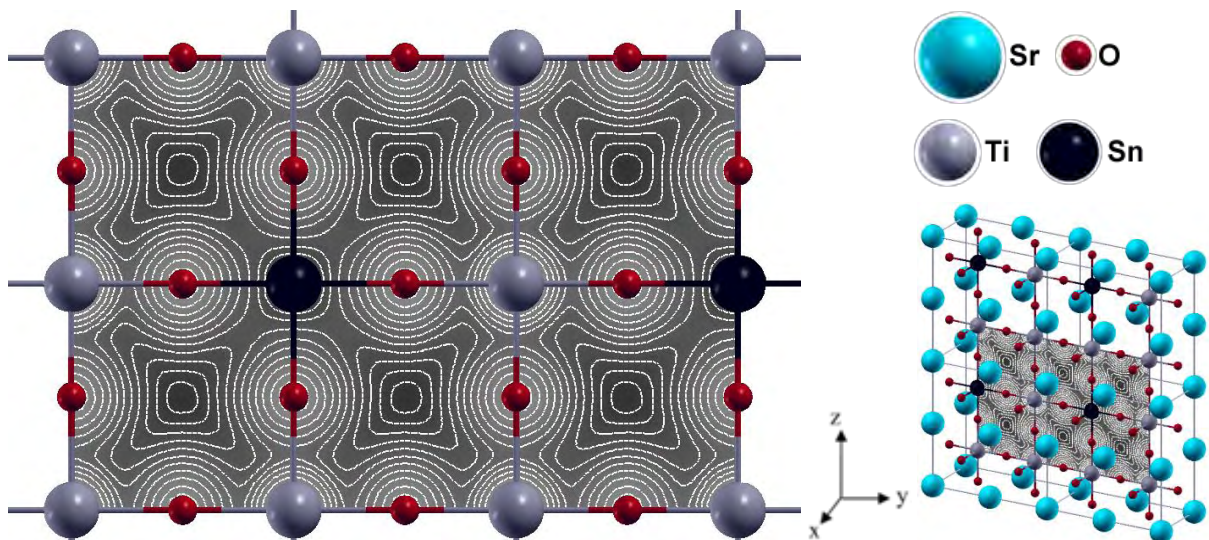
dos átomos de titânio e oxigênio na banda de condução, visto no estudo da densidade de estados (subseção 4.3.2), ocorre uma aproximação das bandas de valência e condução fazendo com que o valor de *gap* diminua (EVARESTOV; SMIRNOV; USVYAT, 2003).

Figura 28 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo STS25.



Fonte: A autora.

Figura 29 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Ti-O/Sn-O do modelo STS25.

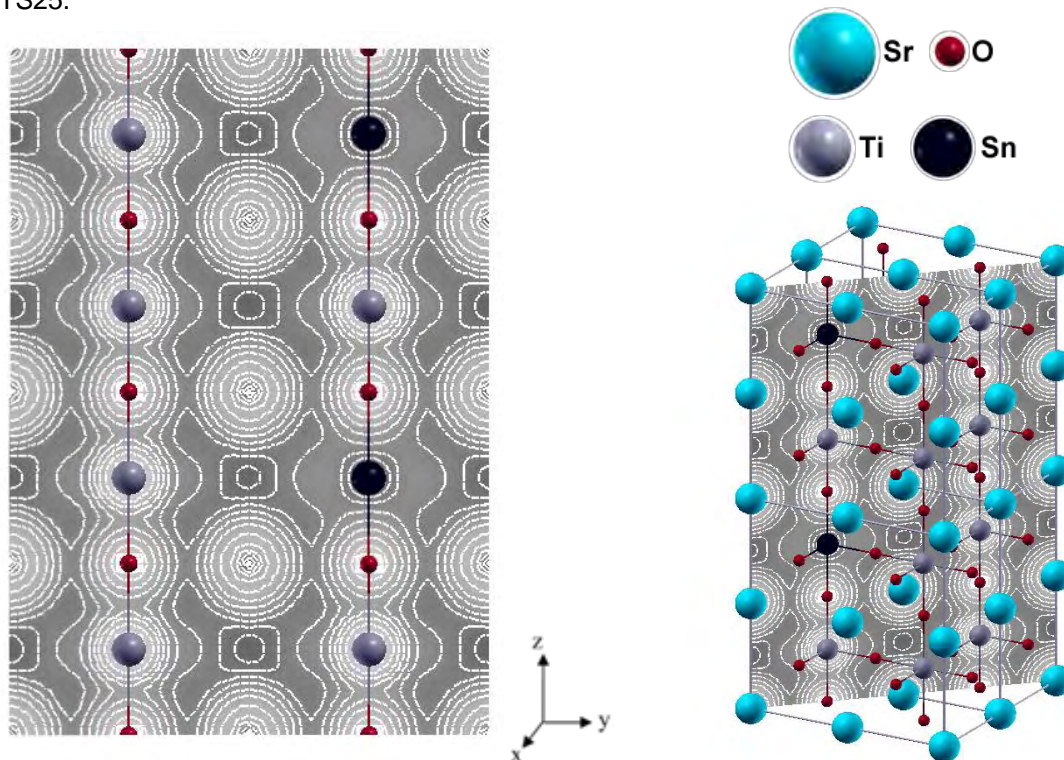


Fonte: A autora.

O plano (110) (Figura 30) confirma visualmente o corredor formado pela interação covalente entre os átomos de titânio e oxigênio e as isolinhas centradas nos átomos de estanho mostram a natureza de uma interação iônica. Isso acarreta ao material a disposição do fluxo de elétrons, com uma perturbação ao material, o oxigênio possui predominantemente elétrons excitáveis na banda de valência e o

titânio orbitais disponíveis para aceitar os elétrons na banda de condução (Figura 22). Essa disposição de estados para a transição dos elétrons no material e a covalência da ligação ao aproximar e combinar os níveis de energia dos átomos reflete na aproximação da banda de valência em relação à banda de condução diminuindo o *gap*.

Figura 30 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Ti/Sr-Sn e Ti-O/Sn-O do modelo STS25.

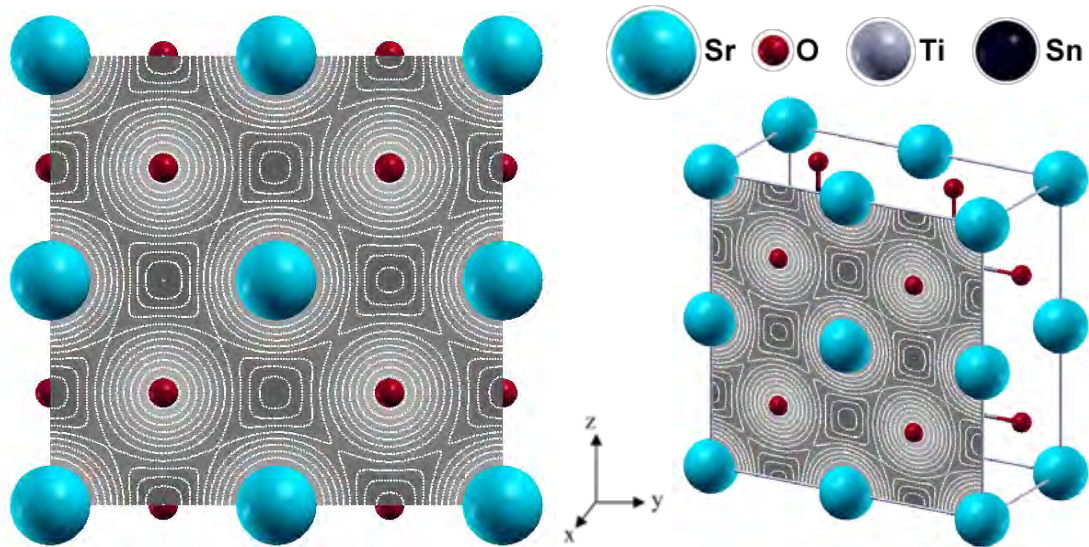


Fonte: A autora.

4.3.3.3 Mapas de densidade eletrônica – Modelo STS50p

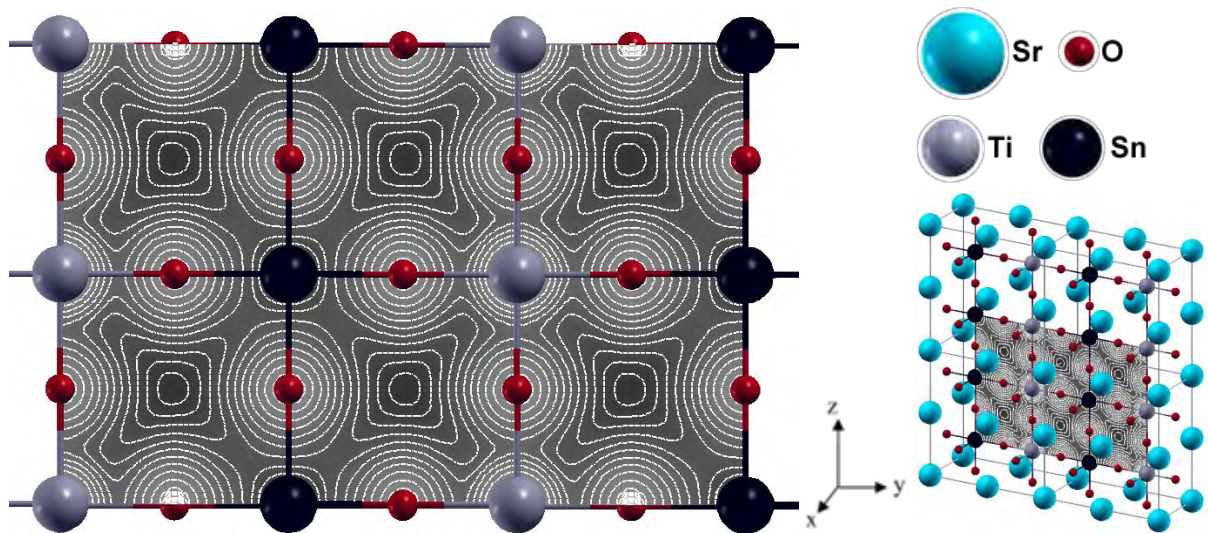
A análise do plano (100) para o material STS50p (Figura 31) revela uma distorção das isolinhas em comparação com os materiais STO e STS25. Essa distorção mostra um caráter menos iônico da ligação Sr-O. Apesar do compartilhamento iônico a estrutura do material STS50p, apresentou um valor de *gap* menor em relação aos materiais puros, STO e SSO. O plano (200) (Figura 32) apresentou caráter covalente na ligação entre os átomos de titânio e oxigênio.

Figura 31 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo STS50p.



Fonte: A autora.

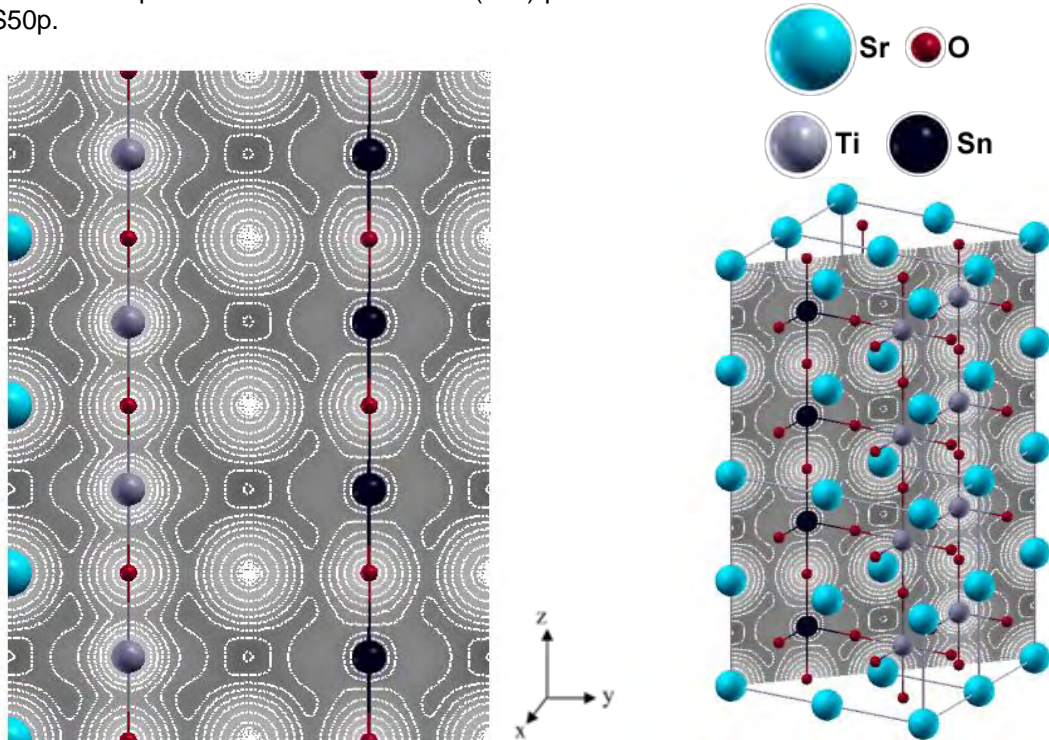
Figura 32 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Ti-O/Sn-O do modelo STS50p.



Fonte: A autora.

No plano (110) (Figura 33) é observada a formação de um corredor de densidade eletrônica sobre os átomos de titânio e oxigênio e ao lado, paralelamente, os átomos de estanho com caráter de ligação iônica. Esta disposição dos átomos de Sn induz a formação de corredores de carga com naturezas diferentes. O corredor formado pelas ligações Ti-O favorece o compartilhamento dos elétrons, enquanto que, o corredor de carga formado pelas ligações Sn-O favorece a localização de cargas entre estes átomos.

Figura 33 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Ti/Sr-Sn e Ti-O/Sn-O do modelo STS50p.

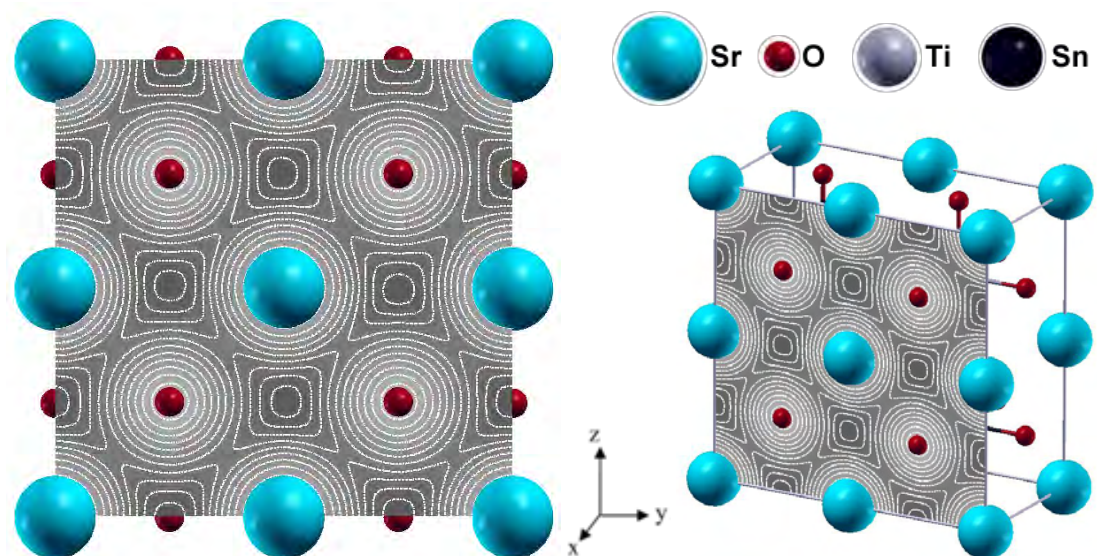


Fonte: A autora.

4.3.3.4 Mapas de densidade eletrônica – Modelo STS50d

Para o modelo STS50d o plano (100) não apresentou isolinhas compartilhadas entre os átomos de estrôncio e oxigênio (Figura 34) e desta forma a ligação caracteriza-se como iônica muito semelhante aos materiais STO e STS25.

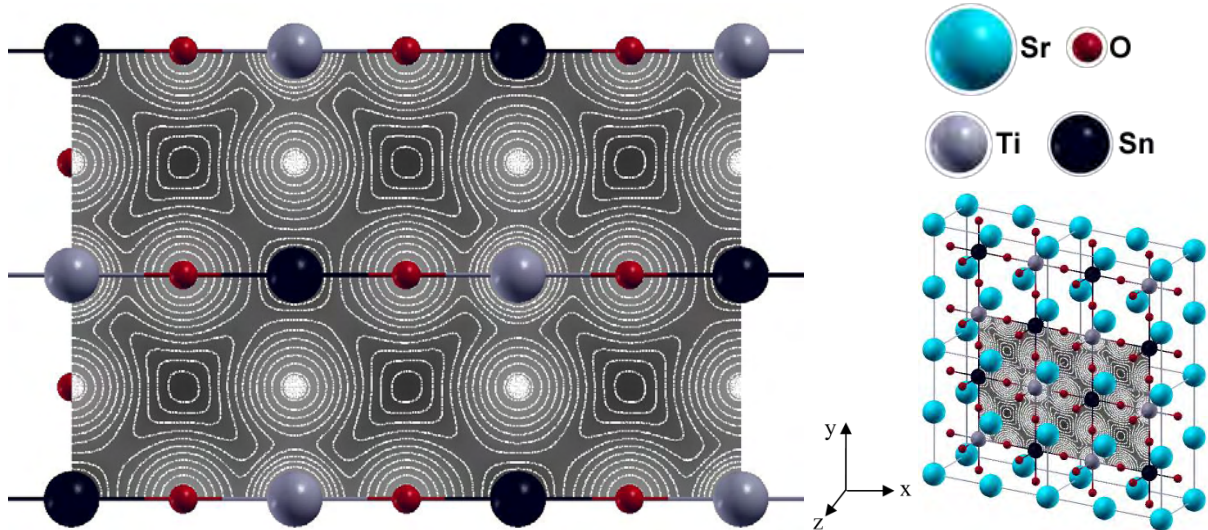
Figura 34 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo STS50d.



Fonte: A autora.

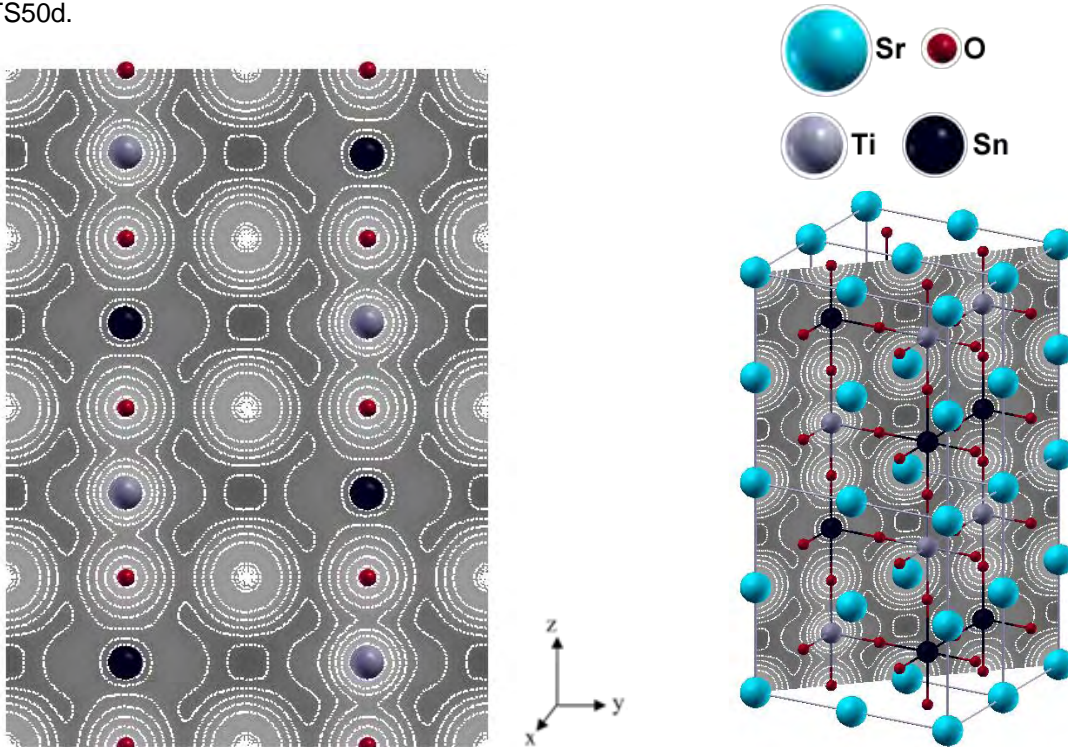
O plano (200) (Figura 35) mostra o compartilhamento de densidade eletrônica entre os átomos de titânio e oxigênio e as isolinhas centradas nos átomos de estanho, semelhante ao modelo STS50p, portanto há o caráter covalente da ligação Ti-O e caráter iônico da ligação Sn-O.

Figura 35 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Ti-O/Sn-O do modelo STS50d



Fonte: A autora.

Figura 36 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Ti/Sr-Sn e Ti-O/Sn-O do modelo STS50d.



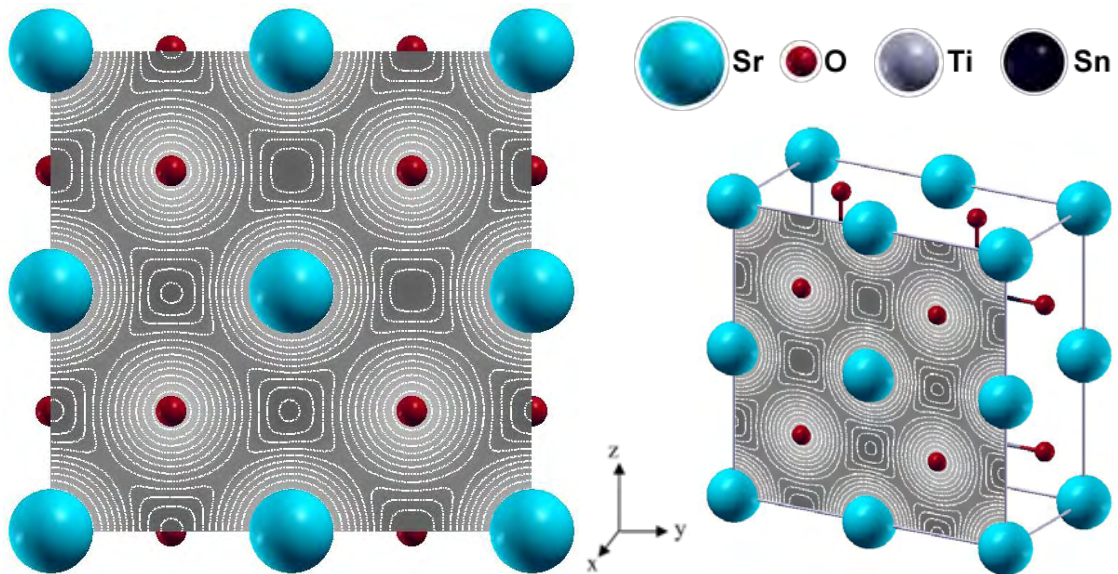
Fonte: A autora.

Analisando o plano (110) (Figura 36) é possível notar mais claramente o compartilhamento de densidade eletrônica entre os átomos de titânio e a forma como ela está disposta, percebe-se que não há a formação dos corredores de densidade eletrônica como ocorre nos modelos STO, STS25 e STS50p.

4.3.3.5 Mapas de densidade eletrônica – Modelo STS75

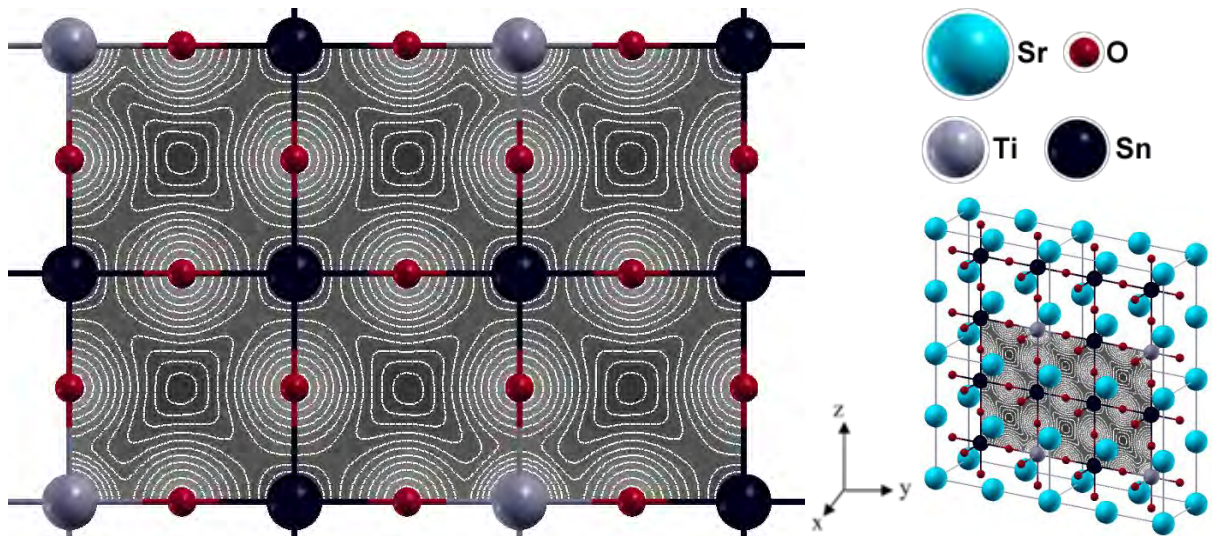
O modelo STS75 apresentou o mesmo comportamento quanto ao plano (100) (Figura 37) com a ligação Sr-O com caráter iônico. Com o aumento da porcentagem de estanho na mistura pode-se observar no plano (200) (Figura 38) que as isolinhas não são compartilhadas entre os átomos de estanho e oxigênio somente com os átomos de titânio. A Figura 39 mostra o plano (110) e a ausência do corredor de densidade de carga. Esse mapa de densidade eletrônica mostra ambas as ligações covalente e iônica em um mesmo plano do material.

Figura 37 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo STS75.



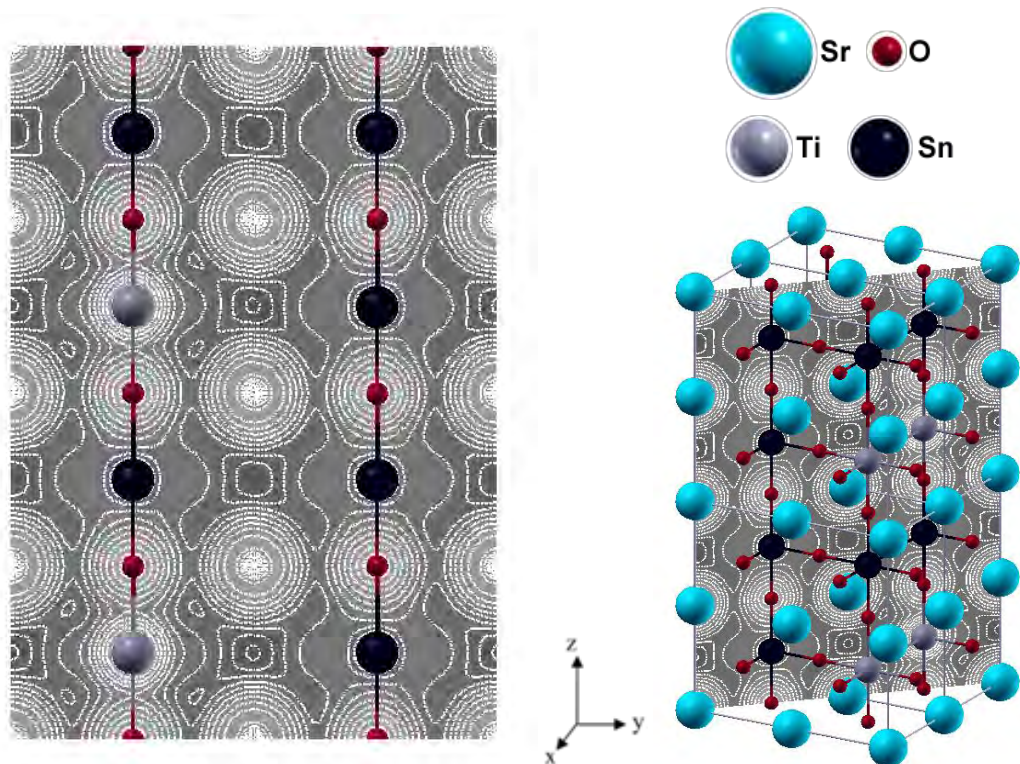
Fonte: A autora.

Figura 38 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Ti-O/Sn-O do modelo STS75.



Fonte: A autora.

Figura 39 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Ti/Sr-Sn e Ti-O/Sn-O do modelo STS75.



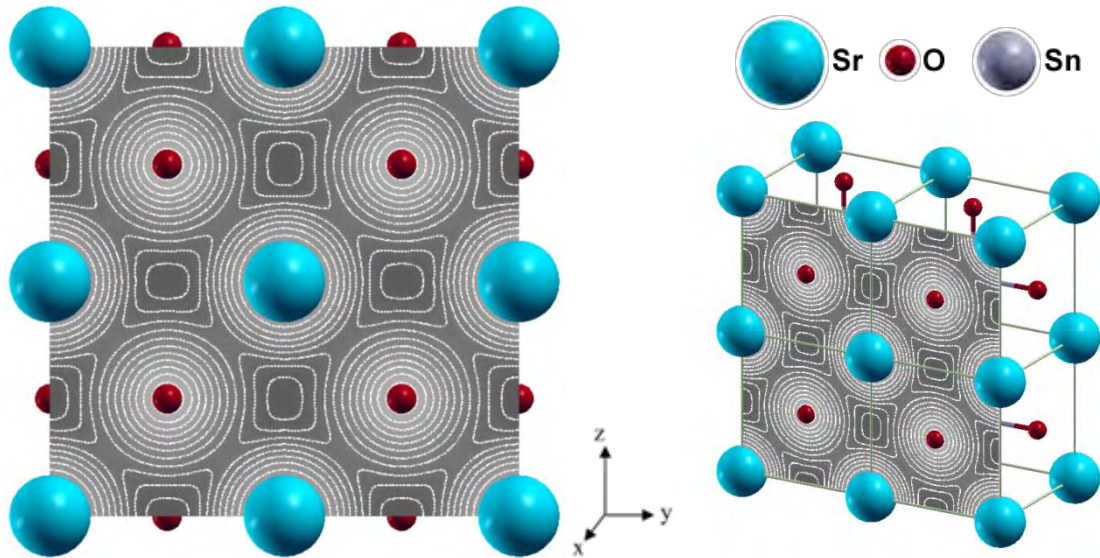
Fonte: A autora.

4.3.3.6 Mapas de densidade eletrônica – Modelo SSO

O primeiro mapa de densidade eletrônica para o modelo SSO (Figura 40) mostra o caráter da ligação entre os átomos de estrôncio e oxigênio, as isolinhas que circundam os átomos são bem distintas, e assim a ligação tem caráter iônico. A

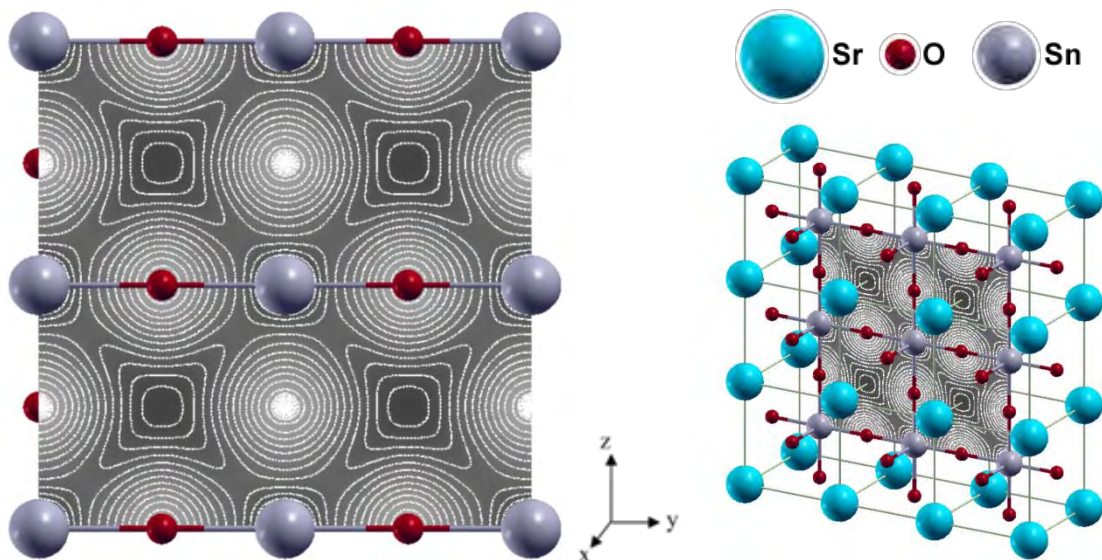
Figura 41 apresenta as densidades eletrônicas para os átomos de estanho e oxigênio, em que cada átomo possui suas isolinhas centralizadas em torno do seu núcleo, com o oxigênio tendo leve distorção oval de suas isolinhas. Entretanto, o caráter da ligação entre os átomos de estanho e oxigênio é iônico.

Figura 40 – Mapa de densidade eletrônica (100) para os átomos Sr-O do modelo SSO.



Fonte: A autora.

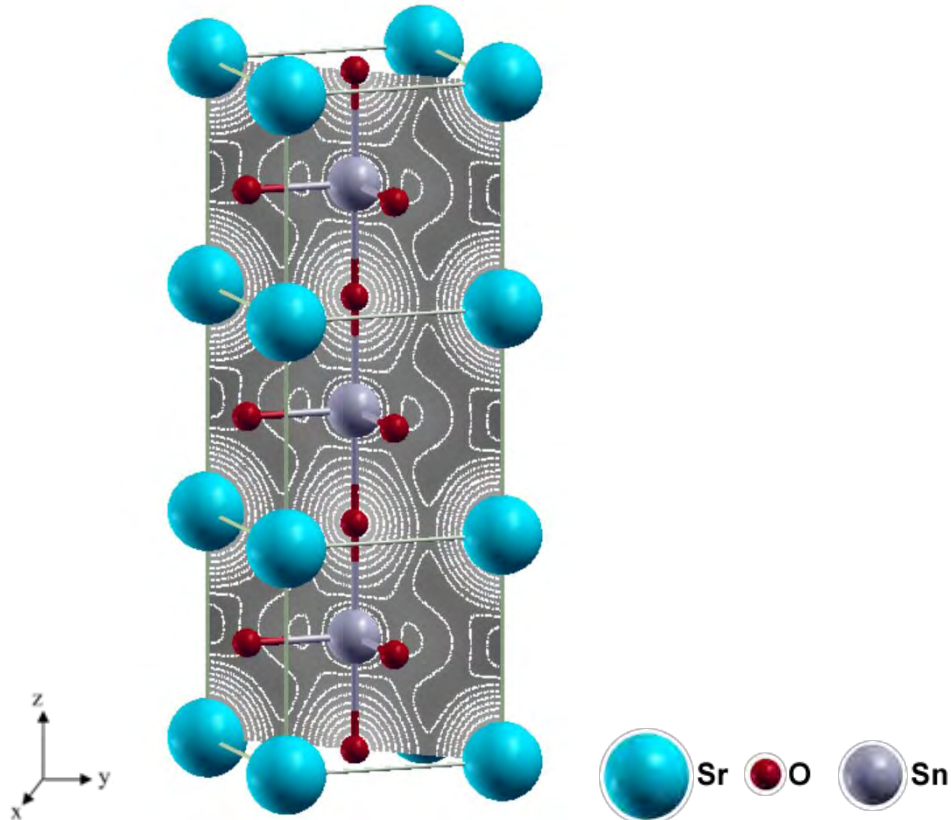
Figura 41 – Mapa de densidade eletrônica (200) para os átomos Sn-O do modelo SSO.



Fonte: A autora.

Na diagonal da célula unitária (Figura 42), pode-se perceber novamente a leve distorção da isolinha do oxigênio em relação ao átomo de estanho, mas ao analisar a ligação entre os átomos de estrôncio e estanho é notável que suas isolinhas não se entrelaçam e deste modo a ligação possui caráter iônico.

Figura 42 – Mapa de densidade eletrônica (110) para os átomos Sr-Sn e Sn-O do modelo SSO.



Fonte: A autora.

Com isso, as ligações para o modelo SSO são predominantemente de caráter iônico o que influi nas propriedades ópticas do material, em que sua banda proibida possui uma larga faixa separando os elétrons do oxigênio na banda de valência dos elétrons de estanho e estrôncio da banda de condução.

4.3.4 Recobrimento (análise populacional)

O recobrimento eletrônico é a quantidade de elétrons relacionada à sobreposição entre dois orbitais atômicos de átomos distintos. Essa análise tem como dependência a simetria entre os orbitais atômicos sobrepostos e o conjunto de funções de base que descreve cada átomo. Esse caráter quantitativo do recobrimento eletrônico ou análise populacional é mostrado para as ligações Sr-O, Ti-O e Sn-O na Tabela 19. Observa-se que, a partir da adição de estanho ao material o recobrimento eletrônico da ligação Sr-O diminui. Nas misturas STS o recobrimento eletrônico dessa ligação se mantém praticamente constante mostrando que a presença de Sn altera o recobrimento e não a sua quantidade. Entretanto, para o modelo SSO, o recobrimento eletrônico da ligação Sr-O é o de menor valor

encontrado. Outra mudança observada na Tabela 19 é o aumento do recobrimento eletrônico em ambas as ligações, Ti-O e Sn-O, em relação ao aumento na quantidade de Sn. A dependência do recobrimento eletrônico em relação à simetria dos orbitais sobrepostos pode explicar a grande diferença de valores na ligação Sr-O, Ti-O e Sn-O. Em relação à ligação Sr-O, o átomo de Sr encontra-se coordenado por 12 átomos de oxigênio, isto é, o sítio cristalino desse átomo impõe uma sobreposição entre o orbital 4s desse átomo com 12 orbitais 2p dos átomos de oxigênio. Entretanto, os átomos de oxigênio estão localizados nas faces da célula unitária, enquanto que, os átomos de Sr estão localizados nos vértices. Esses dois fatores não favorecem um bom recobrimento na ligação Sr-O. Analisando as ligações Ti-O e Sn-O observa-se que esses cátions estão alinhados aos átomos de oxigênio e cada cátion se encontra coordenado por 6 átomos de oxigênio. Como os resultados de recobrimento eletrônico para essas ligações são maiores em relação à ligação Sr-O é possível prever que o recobrimento entre os orbitais desses cátions, 4s e 3d do átomo de Ti e 5s e 4d para o átomo de Sn, com os orbitais 2p dos átomos de oxigênios estão melhor orientados para sua sobreposição.

Tabela 19 – Resultados de recobrimento populacional ($m|e|$) para as ligações Sr-O, Ti-O e Sn-O dos modelos STO-26, STS-2619 e SSO-19.

A-B	STO-26	STS25-2619	STS50p-2619	STS50d-2619	STS75-2619	SSO-19
Sr-O	7	4	4	4	5	2
Ti-O	52	58	62	63	67	-
Sn-O	-	137	150	146	160	167

Fonte: A autora.

A Tabela 20 mostra a análise das cargas de Mulliken sobre os átomos dos modelos STO, STS25, STS50p, STS50d, STS75 e SSO. Observa-se que a partir do aumento da quantidade de Sn ocorre o aumento na carga positiva para os átomos de estrôncio, seguido pelo decaimento de carga positiva para os átomos de titânio e estanho e, por sequência, a redução de carga negativa nos átomos de oxigênio. Essa análise mostra que a partir da introdução de Sn no material STO há um direcionamento das cargas dos átomos de Sr e O para os átomos de Ti e Sn. Relacionando os resultados de cargas de Mulliken com as distâncias de ligações dos modelos (Tabela 11 - seção 4.2.2) observa-se que o aumento de todas as distâncias de ligações está relacionado ao aumento da repulsão entre todos os átomos, isto é, a distância entre os átomos de Sr e O aumenta porque a carga

positiva entre esses átomos aumenta, enquanto que, a distância entre os átomos de Ti e Sn aumenta porque a carga negativa entre esses átomos aumenta. O efeito global é o aumento da célula unitária verificado no aumento dos parâmetros de rede (Tabela 9 – seção 4.2.1).

Tabela 20 – Distribuição de cargas de Mulliken para os átomos dos modelos STO-26, STS-2619 e SSO-19.

	STO-26	STS25-2619	STS50p-2619	STS50d-2619	STS75-2619	SSO-19
Sr	1,720	1,747	1,769	1,772	1,792	1,811
Ti	2,260	2,245	2,236	2,220	2,215	-
Sn	-	2,079	2,004	2,008	1,918	1,868
O	-1,327	-1,315	-1,302	-1,294	-1,270	-1,226

Fonte: A autora.

4.3.5 Diferença de potencial químico

A energia livre de Gibbs (G) representa um conceito termodinâmico utilizado para descrever o estado de energia do sistema a temperatura e pressão constantes importante para constatação se um dado sistema possui desenvolvimento espontâneo ou não, e desta forma, G pode ser visualizada como uma energia de potencial químico.

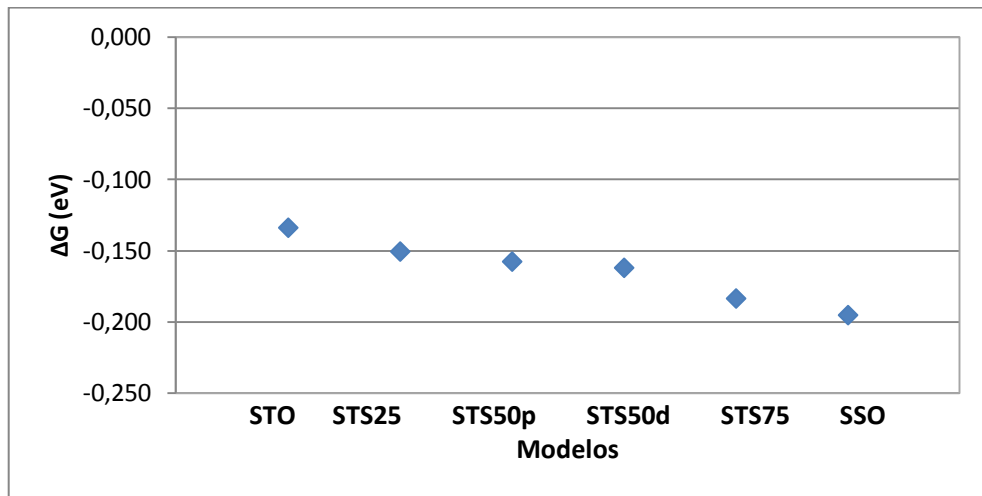
A energia livre de Gibbs está correlacionada com os parâmetros de energia interna (U), pressão (P), volume (V), temperatura (T) e entropia (S) do sistema e pode ser escrita como:

$$G = U + PV - TS \quad (4)$$

Sendo a variação de G negativa o processo é espontâneo e a variação de G igual a zero o sistema se encontra em equilíbrio.

Assim, calcularam-se as energias de Gibbs para os materiais STO, STS e SSO, por meio de cálculos de frequência, para determinação da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) a 25 °C e 1 atm, sendo constatado a todas as simulações que a geometria otimizada correspondeu a um mínimo, dado que os valores das frequências, ou seja, os autovalores obtidos pela matriz Hessiana foram positivos. Todos os modelos apresentaram valores de ΔG negativos caracterizando um processo espontâneo. A Figura 43 mostra os resultados teóricos da energia de Gibbs para os materiais estudados. Analisando a dispersão dos pontos de ΔG observa-se um decréscimo na diferença de energia livre para os materiais.

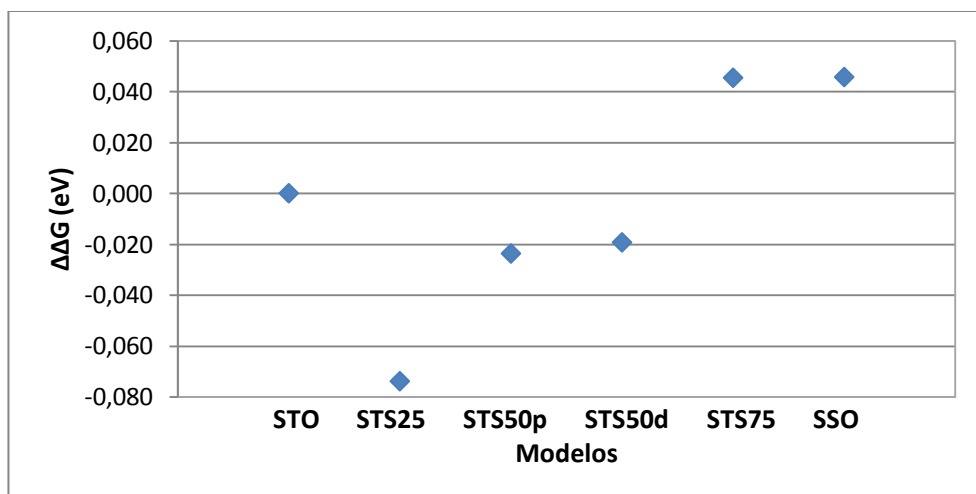
Figura 43 – Variação de energia livre dos materiais STO, STS25, STS50p, STS50d, STS75 e SSO.



Fonte: A autora.

Entretanto, para a análise da dopagem em relação a uma estrutura referencial foi realizado a variação da variação de energia livre ($\Delta\Delta G$) para os materiais STS25, STS50p, STS50p, STS75 e SSO. A referência utilizada foi a variação de energia livre do material STO (Figura 44). Observa-se por meio destes valores que a obtenção dos materiais STS25, STS50p e STS50d é favorável termodinamicamente, pois os valores apresentados de $\Delta\Delta G$ são menores do que o valor de referência do material STO caracterizando processos espontâneos. Entretanto, para os materiais STS75 e SSO que apresentaram $\Delta\Delta G$ pouco acima do valor de referência indica a necessidade da estrutura em absorver energia do meio para favorecimento termodinâmico da obtenção destes materiais.

Figura 44 – Variação da diferença de energia livre dos materiais STS25, STS50p, STS50d, STS75 e SSO em relação ao valor de referência do material STO.



Fonte: A autora.

4.3.6 Análise geral das propriedades ópticas

Para os modelos STO, STS e SSO buscou-se nas estruturas de bandas a análise dos tipos de *band gap*, valores de *band gap* e localização de bandas planas apresentadas para cada material nos pontos de maior simetria do espaço recíproco nas seis últimas bandas da BV e seis primeiras bandas da BC (Tabela 21).

Tabela 21 – Resultados da análise de estrutura de bandas para os modelos STO, STS e SSO.

	STO	STS25	STS50p	STS50d	STS75	SSO
Tipo de <i>band gap</i>	indireto	Indireto	indireto	indireto	indireto	indireto
Ponto ZB	R – Γ	Xc – Γ	Xc – Γ	Xc – Γ	Xc – Γ /Xa – Γ	R – Γ
E _g (eV)	4,014	4,035	3,876	4,797	4,747	4,056
Bandas planas	BV e BC	BV e BC	BV e BC	BV e BC	BV e BC	BV
Pontos ZB bandas planas	M – Γ R – X	Xc – Xa Mc – Γ	Mc – Γ Mc – Ma	Xc – Ma Xc – Xa	Mc – Γ Mc – Ma	M – Γ

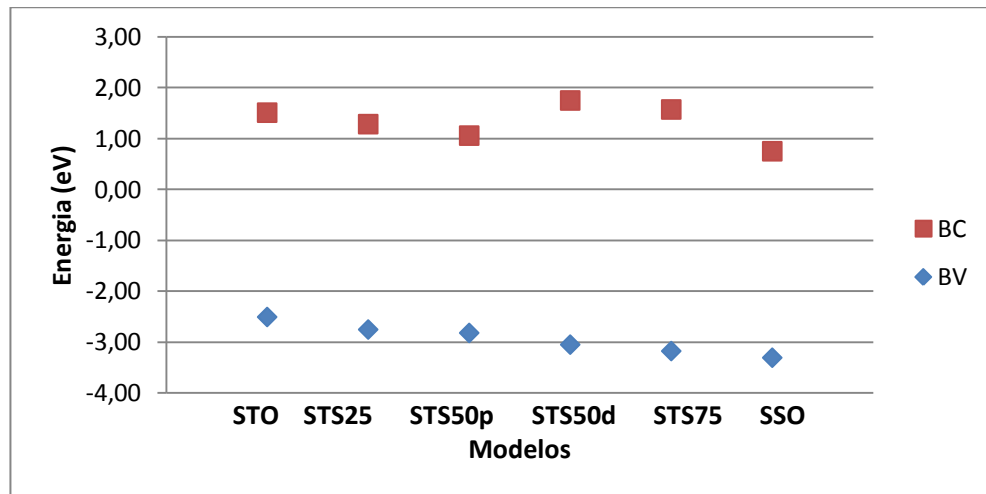
Fonte: A autora.

Todos os materiais apresentaram *gap* indireto com similaridade nos pontos de simetria entre os materiais puros, STO e SSO. O valor de *gap* apresentou um crescimento inicial nos modelos STO e STS25. Devido às diferenças estruturais os valores de *band gap* mostram-se diferentes, para as dopagens de 50%. Para os modelos STS75 e SSO estão na mesma faixa de *band gap* dos outros modelos. A Figura 45 mostra os níveis de energia para o topo da banda de valência e a base para a banda de condução dos modelos STO, STS e SSO. Observa-se que as bandas de valência possuem um decaimento linear de energia enquanto que, as bandas de condução variam de acordo com a característica de cada modelo. Isto revela que os valores de *band gap* (Figura 46) seguem a tendência da base da banda de condução.

As contribuições dos átomos de titânio e oxigênio na banda de condução, observadas na densidade de estados, e o caráter covalente na ligação Ti-O e Sn-O, dos mapas de densidade eletrônica, levam a diferentes níveis de energia para a banda de condução dos modelos que contribuem para o afastamento ou aproximação da BC em relação a BV.

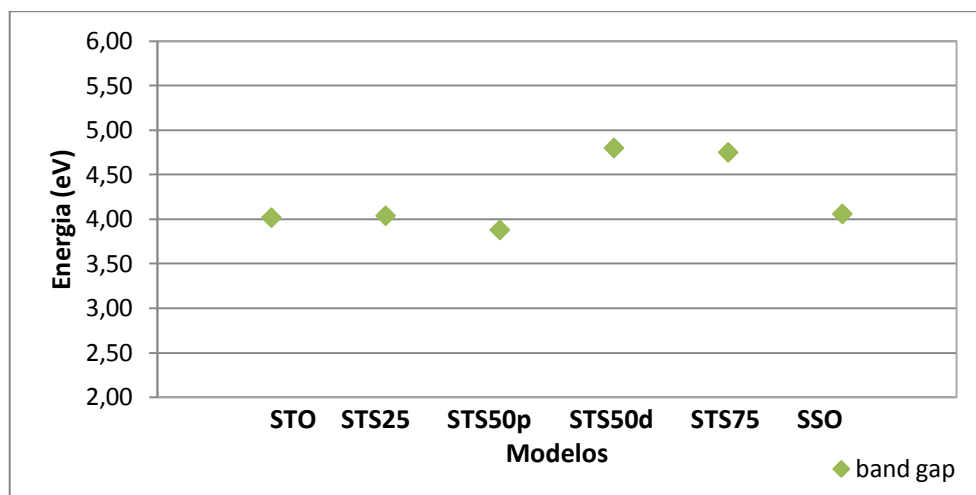
Em relação às bandas planas somente o material puro SSO não apresentou banda plana na banda de condução. Os valores de menor *gap* estão localizados entre pontos de simetria semelhantes nos modelos, denotando que a menor transição possível em todos os modelos está localizada de modo similar.

Figura 45 – Comparativo dos níveis de energia das bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) dos modelos STO, STS e SSO.



Fonte: A autora.

Figura 46 – Variação dos valores de band gap dos modelos STO, STS e SSO.



Fonte: A autora.

As distribuições de estados de energia atômicos nas bandas de valência e condução mostram de modo geral, semelhanças entre os modelos, sendo que, o átomo de oxigênio contribui na banda de valência do material e os átomos de Ti e Sn da estrutura perovskita são os que contribuem na banda de condução. Em particular, nas misturas, o átomo de titânio é o que contribui predominantemente.

Os mapas de densidade eletrônica mostraram o caráter predominantemente iônico para as ligações Sr-O, Sr-Ti, Sr-Sn e Sn-O e caráter covalente na ligação Ti-O, além da disposição dos átomos de Sn substituintes na proporção de 50%, influenciando em suas propriedades ópticas.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Óxidos tipo perovskita possuem estrutura cristalina que podem ser submetidos a substituições atômicas resultando em materiais tecnologicamente relevantes para uma ampla variedade de aplicações. As perovskitas titanato de estrôncio e estanato de estrôncio sintetizadas e estudadas experimentalmente tem sido aplicadas na manufatura de dispositivos óptico-eletrônicos, devido as suas propriedades interessantes. Efetuar substituições buscando a mistura desses compostos levou a exploração de diferentes materiais com propriedades distintas como alternativa em relação aos materiais já utilizados.

Os dados teóricos obtidos comparados aos dados experimentais da literatura foram satisfatórios, mesmo com a escassez de dados experimentais para o sistema titanato-estanato de estrôncio pode-se observar a linearidade dos valores estruturais desde o material de ponto de partida, o titanato de estrôncio, nas diferentes porcentagens de substituições por estanho, chegando a porcentagem máxima, o material estanato de estrôncio.

Pode-se observar que do material titanato de estrôncio ao estanato de estrôncio, a proporção de substituição de titânio por estanho reflete no aumento linear do parâmetro de rede e dos comprimentos de ligações dos modelos. Apesar da pequena variação no comprimento de cada ligação, a soma destas resulta na elevação do parâmetro de rede do material e ainda no aumento do volume da célula unitária. Com a elevação do volume e a crescente porcentagem de estanho no sistema, que possui densidade maior que o titânio, obteve-se aumento linear nos valores teóricos de densidade dos materiais.

Na análise de estrutura de bandas (EB) dos modelos foi avaliado para cada material o conjunto de 12 bandas de energia em relação aos pontos de maior simetria. Todos os materiais apresentaram *gaps* indiretos, sendo para os materiais puros, titanato de estrôncio e estanato de estrôncio, *band gap* dos pontos R – Γ com valor de *gap* para o STO pouco acima dos valores experimentais da literatura e para o SSO valor coerente aos valores experimentais relatados; para as misturas não houve comparativo a dados experimentais da literatura, pela insuficiência de dados, e os dados teóricos obtidos apresentaram *band gap* dos pontos Xc – Γ . Também a todos os materiais obteve-se a formação de bandas planas, para o STO uma na banda de valência e uma banda de condução, cada qual entre dois pontos de

simetria. Nas misturas o mesmo ocorreu, entretanto para os materiais STS50d e STS75 na banda plana da banda de condução houve a formação entre três pontos de simetria, por fim, o STO apresentou banda plana somente na banda de valência. As bandas planas resultam em valores de *gap* próximos, geralmente de menores energias, o que possibilita a excitação e decaimento dos elétrons por demais regiões de simetria da BV e BC.

As projeções de DOS possuem semelhança entre os modelos, das contribuições dos átomos de oxigênio na banda de valência e do estrôncio e cátions tetravalentes de cada modelo na banda de condução, isto devido a diferença de eletronegatividade entre os átomos. Em uma perturbação do material, do tipo óptica ou elétrica, na faixa de energia do *band gap*, são os átomos de oxigênio que dispõem de elétrons excitáveis, ou seja, possuem caráter doador de elétrons. Os átomos de estrôncio, estanho e titânio são os receptores desses elétrons, determinando seu caráter aceitador de elétrons. Cada material apresenta valores distintos de níveis de energia, densidade de estados e contribuições dos átomos que compõe o material resultando em valores de *band gap* distintos que determinam suas propriedades ópticas.

Os mapas de densidade eletrônica dos modelos para o primeiro plano (100) possuem baixa distinção ao analisar a ligação entre os átomos de estrôncio e oxigênio com um caráter iônico de ligação, semelhante para o plano (110) ao analisar as ligações entre o Sr-Ti e Sr-Sn. Também no plano (110) é possível analisar a ligação entre os átomos de Ti-O e Sn-O que apresentam compartilhamento ou distorções de isolinhas apresentando caráter covalente de ligação que podem ser mais bem avaliadas no plano (200) em que Ti-O possuem acentuado caráter covalente na ligação, já a ligação Sn-O possui apenas uma leve distorção da isolinha entre os átomos o que denota um maior caráter iônico de ligação.

Esse pronunciado caráter covalente da ligação entre os átomos de titânio e oxigênio defere ao material um efeito nas bandas de energia ao combinar os orbitais de energia dos átomos, em que o titânio com configuração eletrônica $4s^2, 3d^2$ possui seus orbitais *d* deslocados para próximo dos orbitais vagos do átomo de oxigênio, $2s^2, 2p^4$, aproximando as bandas de valência e condução e assim diminuindo o valor do *gap*, o que não ocorre para os átomos de estanho, $5s^2, 5p^2$, em que os orbitais possuem maior energia e esse deslocamento dos níveis de vacância é pouco

pronunciado, acarretando apenas numa leve alteração oval das isolinhas entre os átomos de Sn-O. Entretanto pela análise de recobrimento pode-se caracterizar o caráter covalente da ligação Sn-O.

Nos modelos STO e SSO é interessante notar que a diferenciação do átomo central na perovskita acarreta em diversas particularidades na estrutura e propriedades, como pode ser constatado na estrutura de bandas, os diferentes valores de *gap* e a existência de bandas planas, nas projeções de densidades de estados a superposição para o modelo SSO e o deslocamento da banda de valência para o modelo STO e no mapa de densidade eletrônica o acentuado caráter covalente no modelo STO, pouco perceptível ao modelo SSO. Nos modelos das misturas, com porcentagens de dopagem de 25%, 50% e 75% de estanho, além do efeito da substituição dos átomos de titânio por estanho, os quais não apresentam o mesmo caráter covalente de ligação, a disposição dos átomos também caracteriza o material como pode ser visto para os modelos com mesma porcentagem de substituição, STS50p e STS50d, mas com arranjo dos átomos diferentes.

Por fim, os resultados teóricos das propriedades estruturais e ópticas revelaram-se coerentes aos dados experimentais, quando estes relatados na literatura, tendo êxito na aplicação das teorias aplicadas e também no uso do programa CRYSTAL09 que mostrou eficiência nos numerosos cálculos e otimizações realizadas.

Pouco é relatado na literatura sobre estas composições que além das suas atraentes propriedades há o fato do uso de reagentes com menor custo na síntese e, desta forma, o interesse pela continuação do estudo teórico concomitantemente com a síntese dos materiais, para comparativo dos dados experimentais com os dados teóricos já obtidos. E ainda, efetuar outras análises teóricas, como o estudo da difração de raio-X, superfície e transição de fase, para prever o comportamento dos materiais e contribuir no desenvolvimento e aplicação destes.

6 REFERÊNCIAS

ADOLFOVÁ, L.; ŠULCOVÁ, P.; DOHNALOVÁ, Ž.; TROJAN, M. Study of Compounds Based on $\text{SrM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3\pm x/2}$. **Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials**, v. 63, n. 2, p. 248-250, 2011. Disponível em: <<http://www.ptcer.pl/mccm/en/article-details/63/2/378>>. Acesso em: jan. 2012.

AMORÓS, J. L.; BARBA, A.; BELTRÁN, V. **Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas**. Castellón (Espanha): Instituto de Tecnología Cerámica, 1994.

ANDRÉS, J.; BÉLTRAN, J. **Química Teórica y Computacional**. Castelló de la Plana (Espanha): Publicacions de La Universitat Jaume I, 2000. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=EX4WgX1VgOoC>>. Acesso em: jan. 2012.

ATKINS, P.; PAULA, J. de.; FRIEDMAN, R. **Quanta, Matéria e Mudança: uma abordagem molecular para a físico-química**. 1. ed. Cidade: LTC, 2011. 446 p.

BAEDI, J.; HOSSEINI, S. M.; KOMPANY, A.; KAKHKI, E. A. Structural, electronic and optical properties of lead zirconate. **Physica Status Solidi (B)**, v. 245, n. 11, p. 2572–2580, nov. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200743493>>. Acesso em: jan. 2012.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/doi/10.1063/1.464913>>. Acesso em: jan. 2012.

_____. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>>. Acesso em: jan. 2012.

BÖHM, M.; HUBER, G.; MACKINNON, A.; MADELUNG, O.; SCHARMANN, A.; SCHARMER, E.-G. **Physics of Ternary Compounds**: Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series, Subvolume 17h. Springer, 1985. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=suSjL5FLV30C>>. Acesso em: jan. 2012.

BOHNEMANN, J.; LIBANORI, R.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E. High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO_3 . **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 905-909, dez. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.004>>. Acesso em: jan. 2012.

BREDOW, T.; HEITJANS, P.; WILKENING, M. Electric field gradient calculations for Li_xTiS_2 and comparison with ^7Li NMR results. **Physical Review B**, v. 70, n. 11, p. 115111, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.115111>>. Acesso em: jan. 2012.

BREDOW, T.; JUG, K.; EVARESTOV, R. A. Electronic and magnetic structure of ScMnO_3 . **Physica Status Solidi (B)**, v. 243, n. 2, p. R10–R12, fev. 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200541403>>. Acesso em: jan. 2012.

BURIOL, T. M. **Processamento e visualização de campos em ambientes virtuais e sistemas CAD 3D aplicados a projetos de iluminação em subestações**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://www.ppgmne.ufpr.br/arquivos/diss/154.pdf>>. Acesso em: jan. 2012.

CALATAYUD, M.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A. A theoretical analysis of adsorption and dissociation of CH_3OH on the stoichiometric $\text{SnO}_2(110)$ surface. **Surface Science**, v. 430, p. 213-222, jun. 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00507-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00507-5)>. Acesso em: jan. 2012.

CAPIZZI, M.; FROVA, A. Determination of the nature of the optical gap of SrTiO_3 . II **Nuovo Cimento B**, v. 5, n. 2, p. 181-203, out. 1971. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02738147>>. Acesso em: dez. 2012.

CAUSÀ, M.; DOVESI, R.; ROETTI, C. Pseudopotential Hartree-Fock study of seventeen III-V and IV-IV semiconductors. **Physical Review B**, v. 43, n. 14, p. 11937–11943, 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.43.11937>>. Acesso em: jan. 2012.

CORÀ, F. The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry: the case of BaTiO_3 . **Molecular Physics**, v. 103, n. 18, p. 2483-2496, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00268970500179651>>. Acesso em: jan. 2012.

CORNO, M.; BUSCO, C.; CIVALLERI, B.; UGLIENGO, P. Periodic *ab initio* study of structural and vibrational features of hexagonal hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 21, p. 2464-2472, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B602419J>>. Acesso em: jan. 2012.

COSTA, M. das G. S. **Caracterização estrutural de pós de SrTiO_3 puro e dopado com samário**. 2009, 106f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009. Disponível em: <http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/biq/33004030072P8/2009/costa_mgs_dr_araiq.pdf>. Acesso em: jan. 2012.

CRYSTAL: a computational tool for solid state chemistry and physics. Disponível em: <<http://www.crystal.unito.it/>>. Acesso em: dez. 2012.

CRYSTAL TUTORIAL PROJECT, 2008. Disponível em: <http://www.theochem.unito.it/crystal_tuto/mssc2008_cd/tutorials/>. Acesso em: jan. 2012.

DAVIDSON, M. W.; LOFGREN, G. E. Photomicrography in the geological sciences. **Journal of Geological Education**, v. 39 p. 403, 1991. Disponível em: <<http://micro.magnet.fsu.edu/publications/pdf/journal.pdf>>. Acesso em: jan. 2012.

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. 571-573, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1524/zkri.220.5.571.65065>>. Acesso em: jan. 2012.

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**. University of Torino: Torino, 2009. Disponível em: <<http://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal09.pdf>>. Acesso em: jan. 2012.

DU, F.; CUI, B.; CHENG, H.; NIU, R.; CHANG, Z. Synthesis, characterization, and dielectric properties of Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ nanopowders and ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 9, p. 1930-1934, set. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.05.001>>. Acesso em: jan. 2012.

ENDO, T.; MASUDA, T.; TAKIZAWA H.; SHIMADA, M. Eu²⁺ luminescence in Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1} with layered perovskite structure. **Journal of Materials Science Letters**, v. 11, n. 19, p. 1330-1332, 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF00742193>>. Acesso em: jan. 2012.

EVARESTOV, R. A.; SMIRNOV, V. P.; USVYAT, D. E. Local properties of the electronic structure of cubic SrTiO₃, BaTiO₃ and PbTiO₃ crystals, analysed using Wannier-type atomic functions. **Solid State Communications**, v. 127, n. 6, p. 423-426, ago. 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00453-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00453-8)>. Acesso em: jan. 2012.

FERRARI, A. M.; PISANI, C. An *ab Initio* Periodic Study of NiO Supported at the Pd(100) Surface. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 15, p. 7909–7917, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp057401r>>. Acesso em: jan. 2012.

FOX, A. M. **Optical Properties of Solids**. New York: Oxford University Press, 2001. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=-5bVBbAoaGoC>>. Acesso em: dez. 2012.

GATTI, C.; MACCHI, P. **Modern Charge-Density Analysis**. Springer, 2012. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=9cWS8cHAt-QC>>. Acesso em: dez. 2012.

GATTI, C.; SAUNDERS, V.R.; ROETTI, C. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea. **Journal of Chemical Physics**, v. 101, n. 12, p. 10686-10696, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.467882>>. Acesso em: jan. 2012.

GLERUP, M.; KNIGHT, K. S.; POULSEN, F. W. High temperature structural phase transitions in SrSnO₃ perovskite. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 3, p. 507-520, mar. 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.11.004>>. Acesso em: jan. 2012.

GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, V.M.; VARELA, J.A.; LONGO, E. A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO₃. **Chemical Physics Letters**, v. 493, p. 141-146, jun. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2010.05.041>>. Acesso em: jan. 2012.

GRAHN, H. T. **Introduction to semiconductor physics**. World Scientific, 1999. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=2jNWUzxLw0kC>>. Acesso em: jan. 2012.

HABAS, M-P; DOVESI, R.; LICHANOT, A. The B1 \leftrightarrow B2 phase transition in alkaline-earth oxides: a comparison of ab initio Hartree-Fock and density functional calculations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 10, n. 31, p. 6897-6909, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/10/31/008>>. Acesso em: jan. 2012.

HADJARAB, B.; BOUGUELIA, A.; TRATI, M. Synthesis, physical and photo electrochemical characterization of La-doped SrSnO₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, n. 8, p. 1491-1499, ago. 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.013>>. Acesso em: dez. 2012.

HUANG, H.; WANG, M.; CHEN, C.; WU, N.; LIN, H. Effect of deposition parameters on the growth rate and dielectric properties of the Ba(Sn_xTi_{1-x})O₃ thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 15, p. 3211-3219, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.109>>. Acesso em: jan. 2012.

HUSSEIN, M. S.; SALINAS, S. R. A. **100 Anos de Física Quântica**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2002. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=6VgufY0JVpsC>>. Acesso em: dez. 2012.

IUPAC GOLD BOOK: Mulliken population analysis (MPA). Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/MT07074.html>>. Acesso em: dez. 2012.

KOKALJ, A. XCrySDen – a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, p. 176-179, jun./ago. 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00028-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00028-5)>. Acesso em: jan. 2012.

_____. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Computational Materials Science**, v. 28, n. 2, p. 155-168, out. 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00104-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00104-6)>. Acesso em: jan. 2012.

LAZARO, S. R. de. **Estudo da Estrutura Eletrônica dos Materiais PbTiO₃ e Pb_{1-x}M_xTiO₃ (M = Ca, Sr, Ba)**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006. Disponível em: <http://www.bdtf.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_arquivos/18/TDE-2007-08-01T12:02:05Z-1484/Publico/TeseSRL.pdf>. Acesso em: jan. 2012.

LÁZARO, S. R. DE; LONGO, E.; BELTRAN, A.; SAMBRANO, J. R. Propriedades Eletrônicas e Estruturais do PbTiO₃: Teoria do Funcional de Densidade aplicada a Modelos Periódicos. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 10-18, 2005. Disponível em: <<http://quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/2005/vol28n1/02-AR03276.pdf>>. Acesso em: jan. 2012.

LEE, C., YANG, W., PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>>. Acesso em: jan. 2012.

LEE, H. S. **Thermal Design: Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells**. John Wiley and Sons, 2010. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=tAxzqKuqHaoC>>. Acesso em: jan. 2012.

LEVY, M. R. **Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials**. 2005, 240f. Tese (Doctor of Philosophy and the Diploma of Imperial College) – Imperial College of Science, Technology and Medicine, Londres, 2005. Disponível em: <<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses/levy/>>. Acesso em: jan. 2012.

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, maio. 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S010876810100893X>>. Acesso em: jan. 2012.

MARKOVIĆ, S.; MITRIĆ, M.; CVJETIĆANIN, N.; USKOKOVIĆ, D. Preparation and properties of BaTi_{1-x}Sn_xO₃ multilayered ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 505-509, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.066>>. Acesso em: jan. 2012.

MEGAW, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. **Proceedings of the Physical Society**, v. 58, n. 2, p. 133-152, mar. 1946. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0959-5309/58/2/301>>. Acesso em: dez. 2012.

MENG, J.; HUANG, Y.; ZHANG, W.; DU, Z.; ZHU, Z.; ZOU, G. Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃. **Physics Letters A**, v. 205, n. 1, p. 72-76, set. 1995. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601\(95\)00533-9](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601(95)00533-9)>. Acesso em: jan. 2012.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. John Wiley & Sons, 2008. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=6XZXbmze_okC>. Acesso em: jan. 2012.

MUSCAT, J. **The phase stability, surface structure and defect chemistry of titanium dioxide from first principles techniques**. Thesis (Ph.D – Department of Chemistry) – University of Manchester, Manchester, 1999.

MUSCAT, J.; WANDER, A.; HARRISON, N. M. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 342, p. 397-401, jul. 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00616-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00616-9)>. Acesso em: jan. 2013.

NASCIMENTO, M. R.; SANTOS, M. R. C.; LIMA, S. J. G.; PINHEIRO, C. D.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, E. ; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Influência da adição de níquel na síntese do SrSnO₃. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 329, p. 120-128, jan./mar. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132008000100017>>. Acesso em: jan. 2012.

ONLINE DICTIONARY OF CRYSTALLOGRAPHY: Electron density map. Disponível em: <http://reference.iucr.org/dictionary/Electron_density_map>. Acesso em: fev. 2012.

ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; BOSCHI, T. M.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Origin of photoluminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 11, p. 3879-3885, nov. 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.043>>. Acesso em: jan. 2012.

PARKASH, O. M.; MANDAL, K. D.; CHRISTOPHER, C. C.; SASTRY M. S.; KUMAR, D. Preparation and characterization of strontium stannate, SrSnO₃. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, n. 22, p. 1616-1617, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF00704518>>. Acesso em: jan. 2012.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 1981-2018, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cr980129f>>. Acesso em: jan. 2012.

PISKUNOV, S.; HEIFETS, E.; EGLITIS, R. I.; BORSTEL, G. Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study. **Computational Materials Science**, v. 29, n. 2, p. 165-178, fev. 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.commat.2003.08.036>>. Acesso em: jan. 2012.

POORTMANS, J.; ARKHIPOV, V. **Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications**. John Wiley and Sons, 2006. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=14tk3JImY9MC>>. Acesso em: jan. 2012.

RAHMAN, T. S. Computational methodologies for designing materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 8, p. 080301, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/080301>>. Acesso em: jan. 2012.

RAMDAS, B.; VIJAYARAGHAVAN, B. Low temperature synthesis of Ba_{1-x}Sr_xSnO₃ (x = 0–1) from molten alkali hydroxide flux. **Bulletin of Materials Science**, v. 33, n. 1, p. 75–78, fev. 2010. Disponível em: <<http://www.ias.ac.in/maternal/bmsfeb2010/75.pdf>>. Acesso em: jan. 2012.

REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=YNo7KGEfrlYC>>. Acesso em: jan. 2012.

_____. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.

ROUT, S. K.; PANIGRAHI, S.; BERA, J. Study on electrical properties of Ni-doped SrTiO₃ ceramics using impedance spectroscopy. **Bulletin of Materials Science**, v.

28, n. 3, p. 275-279, jun. 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02711260>>. Acesso em: dez. 2012.

SCARANTO, J.; GIORGIANNI, S. A quantum-mechanical study of CO adsorbed on TiO₂: A comparison of the Lewis acidity of the rutile (110) and the anatase (101) surfaces. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 858, p. 72-76, jun. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.theochem.2008.02.027>>. Acesso em: jan. 2012.

SCHMIDBAUER, M.; KWASNIEWSKI, A.; SCHWARZKOPF, J. High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO₃, DyScO₃ and NdGaO₃ single crystals. **Acta Crystallographica Section B**, v. 68, p. 8-14, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768111046738>>. Acesso em: jan. 2012.

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, fev. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.09.013>>. Acesso em: jan. 2012.

SILVA, L. F. da; MAIA, L. J. Q.; BERNARDI, M. I. B.; ANDRÉS, J. A.; MASTELARO, V. R. An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 168-173, jan. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.001>>. Acesso em: jan. 2012.

SINGH, K. C.; NATH, A. K.; LAISHRAM, R.; THAKUR, O. P. Structural, electrical and piezoelectric properties of nocrystalline tin-substituted barium titanate ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 2597-2601, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.106>>. Acesso em: nov. 2012.

SINGH, S.; SINGH, P.; PARKASH, O.; KUMAR, D. Synthesis, microstructure and electrical properties of Ti doped SrSnO₃. **Advances in Applied Ceramics**, v. 106, n. 5, p. 231-234, out. 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/174367607X202573>>. Acesso em: dez. 2012.

SIVASANKAR, B. **Engineering Chemistry**. New Dhelhi: Tata McGraw-Hill Education, 2008. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=Vhvvy2NiZsQYC>>. Acesso em dez. 2012.

SONG, S.; GAO, L.; ZHAI, J.; YAO, X.; CHENG, Z. Effects of substrates on the structure and dielectric properties of Ba(Sn_{0.15}Ti_{0.85})O₃ thin films. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 4439-4443, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.002>>. Acesso em: Nov. 2012.

SOUZA, I. A. de; **Propriedades ferroelétricas, microestruturais e ópticas dos materiais cerâmicos $Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Ti_{1-y}Sn_y)O_3$** . Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006. Disponível em: <http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/biq/33004030072P8/2006/souza_ia_dr_araiq.pdf>. Acesso em: jan. 2012.

SOUZA, I. A.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; MOURA, F.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E. Structural and dielectric properties of $Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Sn_xTi_{1-x})O_3$ ceramics obtained by the soft chemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 477, p. 877-882, maio. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.042>>. Acesso em: jan. 2012.

SPACKMAN, M. A.; MITCHELL, A. S. Basis set choice and basis set superposition error (BSSE) in periodic Hartree–Fock calculations on molecular crystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 8, 1518-1523, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B009159F>>. Acesso em: jan. 2012.

STANULIS, A.; SELSKIS, A. ; RAMANAUSKAS, R. ; BEGANSKIENE, A.; KAREIVA, A. Low temperature synthesis and characterization of strontium stannate–titanate ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 3, p. 1246-1250, nov. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.09.005>>. Acesso em: jan. 2012.

THANGADURAI, V.; BEURMANN, P. S.; WEPPNER, W. Mixed oxide ion and electronic conductivity in perovskite-type $SrSnO_3$ by Fe substitution. **Materials Science and Engineering: B**, v. 100, n. 1, p. 18-22, jun. 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00613-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00613-X)>. Acesso em: jan. 2012.

TOWLER, M. D.; ALLAN, N. L.; HARRISON, N. M.; SAUNDERS, V. R.; MACKRODT, W. C.; APRÀ, E. *Ab initio* study of MnO and NiO. **Physical Review B**, v. 50, n. 8, p. 5041-5054, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.5041>>. Acesso em: jan. 2012.

UDAWATTE, C.P.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Low temperature synthesis of pure $SrSnO_3$ and the $(Ba_xSr_{1-x})SnO_3$ solid solution by the polymerized complex method. **Solid State Ionics**, v. 128, p. 217-226, fev. 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00306-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00306-9)>. Acesso em: jan. 2012.

VALENZANO, L.; TORRES, F. J; DOLL, K.; PASCALE, F.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; DOVESI, R. *Ab Initio* Study of the Vibrational Spectrum and Related Properties of Crystalline Compounds; the Case of $CaCO_3$ Calcite. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 220, n. 7, p. 893-912, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1524/zpch.2006.220.7.893>>. Acesso em: jan. 2012.

VIANNA, J. D. M.; CANUTO, S.; FAZZIO, A. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**. 1. ed. Cidade: Livraria da Física, 2004. 330 p.

WANG, S.; LU, M.; ZHOU, G.; ZHOU, Y.; ZHANG, A.; YANG, Z. Systematic investigations into SrSnO₃ nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 432, p. 265-268, abr. 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.110>>. Acesso em: jan. 2012.

WEI, X.; FENG, Y.; HANG, L.; YAO, X. Dielectric properties of barium stannate titanate ceramics under bias field. **Ceramics International**, v. 30, n. 7, p. 1401-1404, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.084>>. Acesso em: jan. 2012.

WEST, A. R. **Solid State Chemistry and Its Applications**. John Wiley & Sons, 1991. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=-EKcm5UQaqEC>>. Acesso em: dez. 2012.

WILLIAMS, T.; KELLEY, C. **Gnuplot**, 2012. Disponível em: <<http://www.gnuplot.info/>>. Acesso em: jan. 2012.

WU, L.; WU, C-C.; WU, M-M. Humidity sensitivity of Sr(Sn, Ti)O₃ ceramics. **Journal of Electronic Materials**, v. 19, n. 2, p. 197-200, fev. 1990. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02651745>>. Acesso em: dez. 2012.

XU, S.; QU, Y.; YANG, D. Structure, dielectric and electric properties of (Ba_{0.68-x}Sr_{0.308}Bi_{0.006}Na_{0.006}Mg_x)(Ti_{0.99}Sn_{0.01})O₃ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 6, p. 2753-2757, fev. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.066>>. Acesso em: jan. 2012.

YOUNG, D. **Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems**. John Wiley & Sons, 2001. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=-pn8K53IUqgC>>. Acesso em: dez. 2012.

ZHANG, H., LI, N., LI, K.; XUE, D. Structural stability and formability of ABO₃-type perovskite compounds. **Acta Crystallographica Section B**, v. 63, p. 812-818, dez. 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768107046174>>. Acesso em: jan. 2012.

ZHANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. **Chemical Physics Letters**, v. 418, p. 174-178, jan. 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.122>>. Acesso em: jan. 2012.

APÊNDICE A – MODELOS STO E SSO

Modelos STO			
Modelo	Conjunto de base Sr	Conjunto de base Ti	Conjunto de base O
STO-01	HAYWSC-31(3d)G	86-411(d31)G	8-411 (1)
STO-02	HAYWSC-31(3d)G	86-411(d31)G	8-411 (2)
STO-03	HAYWSC-31(3d)G	86-411(d31)G	8-411d11G
STO-04	HAYWSC-31(3d)G	86-411(d31)G	6-31d1 (1)
STO-05	HAYWSC-31(3d)G	86-411(d31)G	6-31d1 (2)
STO-06	HAYWSC-31(3d)G	86-411(d31)G	8-411d1 (1)
STO-07	HAYWSC-31(3d)G	86-411(d31)G	8-411d1 (2)
STO-08	HAYWSC-31(3d)G	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (1)
STO-09	HAYWSC-31(3d)G	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (2)
STO-10	HAYWSC-31(3d)G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d11G
STO-11	HAYWSC-31(3d)G	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (1)
STO-12	HAYWSC-31(3d)G	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (2)
STO-13	HAYWSC-31(3d)G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (1)
STO-14	HAYWSC-31(3d)G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (2)
STO-15	HAYWSC-31(3d)G	86-51(3d)G	8-411 (1)
STO-16	HAYWSC-31(3d)G	86-51(3d)G	8-411 (2)
STO-17	HAYWSC-31(3d)G	86-51(3d)G	8-411d11G
STO-18	HAYWSC-31(3d)G	86-51(3d)G	6-31d1 (1)
STO-19	HAYWSC-31(3d)G	86-51(3d)G	6-31d1 (2)
STO-20	HAYWSC-31(3d)G	86-51(3d)G	8-411d1 (1)
STO-21	HAYWSC-31(3d)G	86-51(3d)G	8-411d1 (2)
STO-22	HAYWSC-311(1d)G	86-411(d31)G	8-411 (1)
STO-23	HAYWSC-311(1d)G	86-411(d31)G	8-411 (2)
STO-24	HAYWSC-311(1d)G	86-411(d31)G	8-411d11G
STO-25	HAYWSC-311(1d)G	86-411(d31)G	6-31d1 (1)
STO-26	HAYWSC-311(1d)G	86-411(d31)G	6-31d1 (2)
STO-27	HAYWSC-311(1d)G	86-411(d31)G	8-411d1 (1)
STO-28	HAYWSC-311(1d)G	86-411(d31)G	8-411d1 (2)
STO-29	HAYWSC-311(1d)G	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (1)
STO-30	HAYWSC-311(1d)G	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (2)
STO-31	HAYWSC-311(1d)G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d11G
STO-32	HAYWSC-311(1d)G	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (1)
STO-33	HAYWSC-311(1d)G	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (2)
STO-34	HAYWSC-311(1d)G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (1)
STO-35	HAYWSC-311(1d)G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (2)
STO-36	HAYWSC-311(1d)G	86-51(3d)G	8-411 (1)
STO-37	HAYWSC-311(1d)G	86-51(3d)G	8-411 (2)
STO-38	HAYWSC-311(1d)G	86-51(3d)G	8-411d11G
STO-39	HAYWSC-311(1d)G	86-51(3d)G	6-31d1 (1)
STO-40	HAYWSC-311(1d)G	86-51(3d)G	6-31d1 (2)
STO-41	HAYWSC-311(1d)G	86-51(3d)G	8-411d1 (1)
STO-42	HAYWSC-311(1d)G	86-51(3d)G	8-411d1 (2)

Modelos SSO			
Modelo	Conjunto de base Sr	Conjunto de base Sn	Conjunto de base O
SSO-01	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	8-411 (1)
SSO-02	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	8-411 (2)
SSO-03	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	8-411d11G
SSO-04	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	6-31d1 (1)
SSO-05	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	6-31d1 (2)
SSO-06	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	8-411d1 (1)
SSO-07	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	8-411d1 (2)
SSO-08	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	8-411 (1)
SSO-09	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	8-411 (2)
SSO-10	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	8-411d11G
SSO-11	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	6-31d1 (1)
SSO-12	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	6-31d1 (2)
SSO-13	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	8-411d1 (1)
SSO-14	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	8-411d1 (2)
SSO-15	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	8-411 (1)
SSO-16	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	8-411 (2)
SSO-17	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	8-411d11G
SSO-18	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	6-31d1 (1)
SSO-19	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	6-31d1 (2)
SSO-20	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	8-411d1 (1)
SSO-21	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	8-411d1 (2)
SSO-22	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	8-411 (1)
SSO-23	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	8-411 (2)
SSO-24	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	8-411d11G
SSO-25	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	6-31d1 (1)
SSO-26	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	6-31d1 (2)
SSO-27	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	8-411d1 (1)
SSO-28	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	8-411d1 (2)

Conjunto de base Sr:

HAYWSC-31(3d)G (HABAS; DOVESI; LICHANOT, 1998)

HAYWSC-311(1d)G (PISKUNOV et al., 2004)

Conjunto de base Ti:

86-411(d31)G (BREDOW; HEITJANS; WILKENING, 2004; CORÀ, 2005)

HAYWSC-411(311d)G (PISKUNOV et al., 2004)

86-51(3d)G (MUSCAT, 1999; SCARANTO; GIORGIANNI, 2008)

Conjunto de base Sn:

DURAND-21G* (CAUSÀ; DOVESI; ROETTI, 1991)

DURAND-21G (CALATAYUD; ANDRÉS; BELTRÁN, 1999)

Conjunto de base O:

8-411 (1) (FERRARI; PISANI, 2006; TOWLER et al., 1994)

8-411 (2) (MUSCAT, 1999; SCARANTO; GIORGIANNI, 2008)

8-411d11G (VALENZANO et al., 2006)

6-31d1 (1) (GATTI; SAUNDERS; ROETTI, 1994; SPACKMAN; MITCHELL, 2001)

6-31d1 (2) (CORNO et al., 2006)

8-411d1 (1) (BREDOW; JUG; EVARESTOV, 2006)

8-411d1 (2) (CORÀ, 2005)

APÉNDICE B – MODELOS STS

Modelos STS				
Modelo	Conjunto de base Sr	Conjunto de base Ti	Conjunto de base Sn	Conjunto de base O
STS-0101	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	8-411 (1)
STS-0202	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	8-411 (2)
STS-0303	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	8-411d11G
STS-0404	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	6-31d1 (1)
STS-0505	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	6-31d1 (2)
STS-0606	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	8-411d1 (1)
STS-0707	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	8-411d1 (2)
STS-0801	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (1)
STS-0902	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (2)
STS-1003	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	8-411d11G
STS-1104	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (1)
STS-1205	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (2)
STS-1306	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (1)
STS-1407	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (2)
STS-1501	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	8-411 (1)
STS-1602	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	8-411 (2)
STS-1703	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	8-411d11G
STS-1804	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	6-31d1 (1)
STS-1905	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	6-31d1 (2)
STS-2006	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	8-411d1 (1)
STS-2107	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	8-411d1 (2)
STS-0108	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	8-411 (1)
STS-0209	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	8-411 (2)
STS-0310	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	8-411d11G
STS-0411	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	6-31d1 (1)
STS-0512	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	6-31d1 (2)
STS-0613	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	8-411d1 (1)
STS-0714	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	8-411d1 (2)
STS-0808	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (1)
STS-0909	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (2)
STS-1010	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d11G
STS-1111	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (1)
STS-1212	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (2)
STS-1313	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (1)
STS-1414	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (2)
STS-1508	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	8-411 (1)
STS-1609	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	8-411 (2)
STS-1710	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	8-411d11G
STS-1811	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	6-31d1 (1)
STS-1912	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	6-31d1 (2)
STS-2013	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	8-411d1 (1)
STS-2114	HAYWSC-31(3d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	8-411d1 (2)
STS-2215	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	8-411 (1)
STS-2316	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	8-411 (2)
STS-2417	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	8-411d11G
STS-2518	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	6-31d1 (1)
STS-2619	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	6-31d1 (2)
STS-2720	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	8-411d1 (1)
STS-2821	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-411(d31)G	8-411d1 (2)

STS-2915	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (1)
STS-3016	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (2)
STS-3117	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	8-411d11G
STS-3218	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (1)
STS-3319	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (2)
STS-3420	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (1)
STS-3521	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (2)
STS-3615	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	8-411 (1)
STS-3716	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	8-411 (2)
STS-3817	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	8-411d11G
STS-3918	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	6-31d1 (1)
STS-4019	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	6-31d1 (2)
STS-4120	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	8-411d1 (1)
STS-4221	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G*	86-51(3d)G	8-411d1 (2)
STS-2222	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	8-411 (1)
STS-2323	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	8-411 (2)
STS-2424	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	8-411d11G
STS-2525	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	6-31d1 (1)
STS-2626	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	6-31d1 (2)
STS-2727	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	8-411d1 (1)
STS-2828	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-411(d31)G	8-411d1 (2)
STS-2922	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (1)
STS-3023	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	8-411 (2)
STS-3124	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d11G
STS-3225	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (1)
STS-3326	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	6-31d1 (2)
STS-3427	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (1)
STS-3528	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	HAYWSC-411(311d)G	8-411d1 (2)
STS-3622	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	8-411 (1)
STS-3723	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	8-411 (2)
STS-3824	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	8-411d11G
STS-3925	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	6-31d1 (1)
STS-4026	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	6-31d1 (2)
STS-4127	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	8-411d1 (1)
STS-4228	HAYWSC-311(1d)G	DURAND-21G	86-51(3d)G	8-411d1 (2)

Conjunto de base Sr:

HAYWSC-31(3d)G (HABAS; DOVESI; LICHANOT, 1998)

HAYWSC-311(1d)G (PISKUNOV et al., 2004)

Conjunto de base Ti:

86-411(d31)G (BREDOW; HEITJANS; WILKENING, 2004; CORÀ, 2005)

HAYWSC-411(311d)G (PISKUNOV et al., 2004)

86-51(3d)G (MUSCAT, 1999; SCARANTO; GIORGIANNI, 2008)

Conjunto de base Sn:

DURAND-21G* (CAUSÀ; DOVESI; ROETTI, 1991)

DURAND-21G (CALATAYUD; ANDRÉS; BELTRÁN, 1999)

Conjunto de base O:

8-411 (1) (FERRARI; PISANI, 2006; TOWLER et al., 1994)

8-411 (2) (MUSCAT, 1999; SCARANTO; GIORGIANNI, 2008)

8-411d11G (VALENZANO et al., 2006)

6-31d1 (1) (GATTI; SAUNDERS; ROETTI, 1994; SPACKMAN; MITCHELL, 2001)

6-31d1 (2) (CORNO et al., 2006)

8-411d1 (1) (BREDOW; JUG; EVARESTOV, 2006)

8-411d1 (2) (CORÀ, 2005)