

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

GUILHERME BONIFÁCIO ROSA

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DFT SOBRE MAGNETISMO NO
MATERIAL SrFeO_3 E MATERIAL DOPADO $\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.875}$

PONTA GROSSA
2024

GUILHERME BONIFÁCIO ROSA

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DFT SOBRE MAGNETISMO NO
MATERIAL SrFeO_3 E MATERIAL DOPADO $\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.875}$

Dissertação apresentada para a obtenção do
título de Mestre em Química na Universidade
Estadual de Ponta Grossa.
Área de Química Computacional.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro
Coorientador: Prof. Dr. Luis Henrique da
Silveira Lacerda

PONTA GROSSA
2024

R788 Rosa, Guilherme Bonifácio
Estudo e caracterização teórica DFT sobre magnetismo no material SrFeO_3 e material dopado $\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.875}$ / Guilherme Bonifácio Rosa. Ponta Grossa, 2024.
94 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro.

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Henrique da Silveira Lacerda.

1. Magnetismo. 2. DFT. 3. SrFeO_3 . 4. GKA. 5. Super-troca. I. Lázaro, Sérgio Ricardo de. II. Lacerda, Luiz Henrique da Silveira. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 540

GUILHERME BONIFÁCIO ROSA

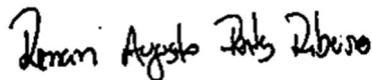
**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DFT SOBRE MAGNETISMO NO
MATERIAL SrFeO_3 E MATERIAL DOPADO COM $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,875}$**

Dissertação apresentada para a obtenção do título
de Mestre em Química na Universidade Estadual
de Ponta Grossa.
Área de Química Computacional.

Ponta Grossa, 15 de fevereiro de 2024.



Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro – Orientador
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Renan Augusto Pontes Ribeiro
Doutor em Química
Universidade Estadual de Minas Gerais



Prof. Dr. Elson Longo da Silva
Doutor em Química
Universidade Federal de São Carlos

AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao meu Orientador Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro pela oportunidade de orientação, pelas conversas científicas que esclareceram muitas ideias sobre os projetos nos quais trabalhamos e desenvolvemos ao longo do tempo de laboratório, pelos incentivos, disponibilidade, apoio, paciência e amizade. Agradeço a oportunidade de me ensinar o quão incrível a Química e a Quântica podem ser, por ter mudado o modo com que penso Química e por ter agregado tanto à minha formação acadêmica e pessoal.

Agradecimento ao meu Coorientador Prof. Dr. Luís Henrique da Silveira Lacerda por ter me apresentado e ensinado a rodar meu primeiro cálculo de Química Computacional de estado sólido, que mudou minha percepção de Química e o quão incrível pode ser um resultado obtido por simulações. Agradeço a orientação, colaborações, ensinamentos e amizade que foi construída ao longo dos anos.

Ao Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr. que mesmo indiretamente atuou como orientador com ensinamentos fundamentais sobre Linux, Quântica e conversas diversas no cotidiano do laboratório.

Ao Prof. Dr. Renan Augusto Pontes Ribeiro que me ajudou muito e colaborou em muitos trabalhos de forma a sempre me instruir e ensinar cada vez mais, e pela amizade que foi construída com o passar dos anos.

À Prof. Dra. Christiana Andrade Pessoa, pela paciência de me ensinar a desenvolver relatórios e me aceitar como aluno de iniciação científica mesmo no primeiro ano de graduação, me apresentando o caminho da carreira acadêmica.

Aos meus pais, Silvana e Renato, que desde sempre me incentivam e me dão todo o apoio para que eu busque o que é melhor para mim. Por me apresentar a ideia de seguir uma carreira de estudos e acadêmica.

Aos meus irmãos Ramon e Renata que sempre acreditaram em mim e desde a minha infância sempre estiveram me incentivando, formando meu caráter pelo longo convívio desde interesse por ciência e por música.

Ao Grupo de Simulação Química (GSQ), grupo no qual faço parte desde 2019, e desde então o grupo tem cada vez mais agregado para a minha carreira profissional e vida pessoal

com experiências únicas, sejam no âmbito científico ou pelas amizades que foram feitas ao passar dos anos.

Aos meus amigos e colegas de Pesquisa, Luiz Fernando Valle, Francielle Lopes, Yasmin Stelle, André Kerek, Adrielle Reis, Eduardo Protachevich, Raphaela Guaringue, Vinicius Schaffka, Gabriel Rocha e amigos de ambiente extra-universitário, Matheus Karpinski, Thallyan Rafael e Mariana Camilo, que sempre acreditaram no meu trabalho e que tanto admiro que proporcionaram e ainda proporcionam bons momentos todos os dias.

Agradecimento à professora Barbara Celânia Fiorin e à professora Vanessa Egéa dos Anjos pela coordenação do programa de pós-graduação.

A CAPES pelo financeiro e a UEPG pela estrutura disponibilizada.

Ao programa PPGQ e pela coordenação, pela oportunidade e oferta do curso de mestrado.

There is faith and there's sleep we need to pick one, please, because **faith** is to be awake, and to be **awake** is for us to **think**, and for us to think is to be **alive**.

-Car Radio, Twenty one Pilots.

RESUMO

Desenvolvimento de materiais funcionais é importante para o desenvolvimento científico, tecnológico, energético, tecnologias para saúde, que geram impacto social a longo e a médio prazo. Materiais cada vez mais tem um papel importante para a sociedade e seu desenvolvimento, o que torna nos dias de hoje, e torna-se fundamental a pesquisa e desenvolvimento desses materiais, sejam de natureza orgânica, inorgânica ou ambas. A modificação com prata tem chamado a atenção da comunidade científica nos últimos anos por apresentar propriedades antissépticas, com poder antifúngico, antibactericida e antiviral, além de ter aplicações em materiais aplicados em dispositivos eletrocatalíticos e fotocatalíticos, tornando-se um dopante promissor em materiais funcionais. O SrFeO_3 é um óxido do tipo perovskita utilizado no desenvolvimento de materiais magnéticos. Este trabalho discute a influência de vacâncias e dopagem de metais de transição nas propriedades eletrônicas desse material funcional. A abordagem quântica DFT/HSE06 simulou a propriedade magnética e o acoplamento de super-troca em estruturas defeituosas e não defeituosas de SrFeO_3 , visto que é amplamente reportado na literatura a presença de defeitos por vacâncias de O na estrutura deste material. Os resultados mostram a deformação estrutural após defeitos e a origem da distorção de Jahn-Teller. Os materiais investigados apresentam característica de materiais semimetálicos, com canal alfa metálico e com o canal beta com perfil semicondutor. Com os dados de Estrutura de Bandas combinado aos dados eletrônicos de portadores de carga, observa-se um perfil semicondutor do tipo p para todos os materiais investigados, aliada a uma estabilidade razoável dos portadores de carga, indicando a atividade eletrocatalítica da dopagem de Ag na estrutura do SrFeO_3 . Em particular, a inserção dos defeitos afeta a energia das ordenações magnéticas, possibilitando a engenharia de estados magnéticos.

Palavras-chave: Magnetismo, DFT, SrFeO_3 , GGA, Óxido, Perovskita, Dopagem, Prata, Ferrato, Vacância, Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo, Meio-metálico, Acoplamento, super-troca, Computacional, Quântica, Química Teórica.

ABSTRACT

The development of functional materials is important for scientific, technological, energetic, and health advancements, generating long and medium-term social impact. Functional materials had an increasingly crucial role in society and its development, making research and development of these materials, whether organic, inorganic, or both, increasingly essential today. Ag modification has drawn the attention of the scientific community in recent years for exhibiting antiseptic properties, with antifungal, antibacterial, and antiviral capabilities, as well as applications in materials used in electrocatalytic and photocatalytic devices, becoming a promising dopant in functional materials. SrFeO₃ is a perovskite-type oxide applied in the development of magnetic material. This work discusses the influence of vacancy and transition metal doping on this functional material electronic properties. The quantum DFT/HSE06 approach simulated the magnetic property and super-exchange coupling on defective- and non-defective SrFeO₃ structures. The results depict the structural deformation after defects and the origin of Jahn-Teller distortion. The electronic data suggests a p-type semiconductivity for all materials investigated, allied to a reasonable charge carrier stability, indicating the electrocatalytic activity of the O-vacancy and Ag-doped SrFeO₃. In particular, the insertion of the defects affects the magnetic orderings energy, enabling a magnetic states engineering.

Keywords: Magnetism, DFT, SrFeO₃, GKA, Oxide, Perovskite, Silver, Ferrate, Vacancy, Ferromagnetism, Antiferromagnetism, Half-metallic, Coupling, super-exchange, Computational, Quantum, Theoretical Chemistry

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Representação das 14 possíveis conjuntos geométricos de células unitárias em estado sólido descritas por Bravais..... 18
- Figura 2** – Modelos de descrição da formação de bandas eletrônicas em sólidos cristalinos; (a) níveis eletrônicos com formação das respectivas bandas eletrônicas em relação à posição de equilíbrio $r = a$ em um sólido cristalino; (b) Tendência de formação de bandas eletrônicas nos níveis eletrônicos de fronteira, da Banda de Valência (BV) a partir de níveis eletrônicos ocupados e da Banda de Condução (BC) dos níveis virtuais. 20
- Figura 3** – Ordenamentos magnéticos possíveis em um sólido cristalino em ordenamentos do tipo Ferromagnético (FM), Antiferromagnético (AFM) e Ferrimagnético (wFM), sendo os ordenamentos AFM e wAFM com as configurações **G**, **A** e **C**. Os spins alfa estão representados em setas azuis e os spins beta em vermelho. 23
- Figura 4** – Esquema representativo de interação super-troca descrita pelas regras de GKA; (a) descrição de níveis energéticos de metais de transição em sítio octaédrico acoplado com intermédio do átomo de O com super-troca de natureza AFM; (b) Super-troca entre dois sítios magnéticos com intermédio do átomo de O de natureza FM. Os spins alfa e beta estão representados pelas setas de cores azuis e vermelhas respectivamente..... 25
- Figura 5** – Representação de relações de simetria em uma interação de super-troca entre orbitais d de metais de transição (verde) e orbitais p de um ânion (vermelho) no caso de interação de super-troca $M - O - M$ em casos de (a) relação de ângulos de 180° com a relação de orbitais t_{2g} e $p\sigma$; (b) relação de orbitais e_g e $p\pi$ 26
- Figura 6** – Formas de interações entre Cátion-Ânion-Cátion em um sistema perovskita cúbico com os metais em sítios octaédricos. Os três casos de recobrimentos levam em consideração a natureza química dos metais de transição, por isso há casos onde (a) ambos os metais tem os níveis t_{2g} e e_g ocupados; (b) onde apenas um metal há níveis e_g ocupados enquanto outro metal possui níveis t_{2g} ocupados; (c) onde ambos os metais de transição possuem apenas os níveis t_{2g} ocupados. Os orbitais $3d$ dos metais de transição estão representados em cor verde, enquanto que os orbitais p do O estão representados em vermelho..... 27
- Figura 7** – Representação do *spin-canting* (a) a partir de uma distorção molecular da rede cristalina; (b) à nível eletrônico com a reorientação do orbital com momento de spin (elétrons desemparelhados). 30
- Figura 8** – Geometrias e grupos espaciais de diferentes fases cristalinas em materiais do tipo Perovskitas. Os grupos espaciais possíveis são: (a) $Pm-3m$ em geometria Cúbica; Ortorrômbica com grupos espaciais (b) $Pnma$ e (c) $Amm2$. Com geometria Tetragonal, as fases cristalinas possíveis são (d) $I4/mcm$ e (e) $P4mm$. Em geometria romboédrica, o grupo espacial é (f) $R3m$. Os cátions A, B e os átomos de O, estão respectivamente representados nas cores Verde, Azul e vermelho. 39
- Figura 9** – Estrutura cristalina do material SFO com a (a) célula unitária do material, grupo espacial $Pm-3m$ cúbico com o cluster de Fe representado pelo octaedro da estrutura. (b) Estrutura do material SFO com as camadas de óxidos SrO e FeO₂. Os átomos de Fe, Sr e O estão representados pelas cores laranja, verde e vermelho, respectivamente..... 43

Figura 10 – Supercélula expandida em 2x2x2 dos materiais (a) SrFeO_3 ; (b) $\text{SrFeO}_{2,875}$; (c) $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,875}$. Os átomos de Fe, O, Sr, Ag e vacância estão representados pelas cores alaranjado, vermelho, verde, cinza e preto, respectivamente. 47

Figura 11 – Ordenamento magnético nas supercélulas dos materiais simulados. (a) Material SFO puro com ordenamento FM (esquerda) e AFM (direita). (b) Ordenamentos magnéticos possíveis no material $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,86}$ sendo o ordenamento FM e os ordenamentos AFM do tipo G, A e C. Os átomos de Sr, Fe, O e Ag estão representados pelas cores Verde, Laranja, Vermelho e Prateado respectivamente. Os sítios magnéticos de Fe das estruturas estão representados pelas setas, sendo a seta azul representa o sítio magnético orientado em alfa, e a seta rosa representa o sítio magnético orientado em beta. 50

Figura 12 – Estruturas dos materiais (a) SrFeO_3 , (b) $\text{SrFeO}_{2,875}$ e $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,875}$ denotando os átomos de Fe e O que tiveram os orbitais 3d e 2p respectivamente analisados em DOS por orbital. Os átomos de Fe, O e Sr estão representados pelas cores alaranjado, vermelho e verde respectivamente. 51

Figura 13 – Estruturas dos octaedros nos materiais (a) SrFeO_3 e (b) $\text{SrFeO}_{2,875}$ e $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,875}$, que apresentam vacância de O. Os átomos de Fe e O estão representados pelas cores alaranjada e vermelho respectivamente. Os octaedros $[\text{FeO}_6]$, $[\text{FeO}_5 \cdots \text{V}_O]$, $[\text{FeO}_6]_{\text{JT1}}$ e $[\text{FeO}_6]_{\text{JT2}}$ estão representados pelas colorações alaranjada, verde, azul e vermelho respectivamente. 55

Figura 14 – Comprimentos de ligação Fe – O nos materiais (a) SrFeO_3 , (b) $\text{SrFeO}_{2,875}$ e (c) $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,875}$. Os átomos de Fe e O estão representados pelas cores alaranjada e vermelho respectivamente. Os octaedros $[\text{FeO}_6]$, $[\text{FeO}_5 \cdots \text{V}_O]$, $[\text{FeO}_6]_{\text{JT1}}$ e $[\text{FeO}_6]_{\text{JT2}}$ estão representados pelas colorações alaranjada, verde, azul e vermelho respectivamente. 56

Figura 15 – Diagrama energético dos estados magnéticos nos materiais SrFeO_3 (SFO), $\text{SrFeO}_{2,875}$ (SFV) e $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,875}$ (ASFV). O estado magnético FM é o estado referência onde as diferenças de energia do diagrama são obtidas apartir de $\Delta E = E_{\text{FM}}, G, A, C - E_{\text{FM}}$ 59

Figura 16 – Electronic structure of Bands (EBS) with Density of States (DOS) of materials (a) SFO in alpha channel; (b) SFO in beta channel; (c) SFV in alpha channel; (d) SFV in beta channel; (e) ASFV in alpha channel; (f) ASFV in beta channel. The red dot line represents the Energy of Fermi Level..... 63

Figura 17 – Densidade dos estados eletrônicos por orbital dos átomos $\text{Fe}_1, \text{Fe}_2, \text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3$ e O_4 no material SrFeO_3 , enquanto nos materiais $\text{SrFeO}_{2,875}$ e $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,875}$ o átomo O_1 é retirado para simular V_O . Foram analisados todos os materiais em “camada aberta”, logo, estão mostrados os resultados de DOS (a) canal de spin eletrônico alfa do material SrFeO_3 ; (b) canal de spin beta do material SrFeO_3 . De forma similar(c) canal de spin alfa do material $\text{SrFeO}_{2,875}$; (d) canal de spin beta do material $\text{SrFeO}_{2,875}$, (e) canal de spin alfa do material $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,875}$, e (f) canal de spin beta do material $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,875}$ 67

Figura 18 – Mapas de Densidade de Carga dos materiais SrFeO_3 nos canais eletrônicos (a) alfa e (b) beta; de modo similar, (c) canal alfa do material $\text{SrFeO}_{2,86}$ e (d) canal beta $\text{SrFeO}_{2,86}$; (e) canal alfa do material $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,86}$ e (d) canal beta do material $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,86}$. Os átomos de Fe, O e a representação da Vacância de O estão representados pelas cores azul, vermelho e amarelo respectivamente. 69

Figura 19 – Representação dos orbitais O-2p e Fe-3d com os spins alfa e beta no mecanismo de polarização eletrônica dos elétrons dos orbitais 2p do átomo O não magnético. Os orbitais Fe-3d e O-2p estão representados em cor alaranjado e verde respectivamente. Os elétrons em alfa e beta estão respectivamente representados pela coloração vermelha e azul. 70

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Parâmetros de rede para os materiais SFO, SFV e ASFV. O resultado experimental está citado como SFO_{exp} para comparação com os dados obtidos nas simulações. 54
- Tabela 2** – Volume dos sítios [FeO₆], [FeO₅... V_O], [FeO₆]_{JT1} e [FeO₆]_{JT2} em Å³ analisados nos materiais SrFeO₃, SrFeO_{2.875} e Ag_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.875}. 57
- Tabela 3** – Valores de diferença de energia entre estado Ferromagnético e Antiferromagnético (ΔET) e constante de acoplamentos nos materiais SrFeO₃ (SFO), SrFeO_{2.875} (SFV) e Ag_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.875} (ASFV). 61
- Tabela 4** – Valores de *bandgap* dos materiais SrFeO₃, SrFeO_{2.875} e Ag_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.875} nos canais de spin eletrônicos alfa (α) e beta (β). 64
- Tabela 5** – Densidade de portadores de carga (10^{21} cm^{-3}) nas temperaturas de 300 K, 325 K e 350 K obtidas a partir da distribuição de Fermi, e análise de massa efetiva dos portadores de carga para os materiais SrFeO₃ (SFO), SrFeO_{2.875} (SFV) e Ag_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.875} (ASFV). 74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SFO	– SrFeO ₃
SFV	– SrFoO _{2,86}
ASFV	– Ag _{0,25} Sr _{0,75} FeO _{2,86}
DOS	– Densidade de Estados Eletrônicos
EBS	– Estrutura de Bandas
FM	– Ferromagnético
AFM	– Antiferromagnético
wAFM	– Weak Antiferromagnético
E_{FM}	– Energia total do ordenamento Ferromagnético
E_{AFM}	– Energia total do ordenamento Antiferromagnético
ΔE_{FM-AFM}	– Diferença de energia entre os ordenamentos Ferromagnético e Antiferromagnético
BV	– Banda de Valência
BC	– Banda de Condução
LDA	– <i>Local Density Approximation</i>
LSDA	– <i>Local Spin Density Approximation</i>
GGA	– <i>Generalized Gradient Approximation</i>
GKA	– Goodenough-Knoamori-Anderson
JT	– Jahn-Teller
PBE	– Perdew-Burke-Ernzerhof
V_o^{••}	– Vacância de Oxigênio
HOMO	– <i>High occupied molecular orbital</i>
LUMO	– <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
HF	– Hartree-Fock
LCD	– <i>Liquid Crystal Display</i>
T_c	– Temperatura de Curie
KS	– Kohn – Shan

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	JUSTIFICATIVA	15
1.2	ESTADO DA ARTE	16
1.2.1	Química do Estado Sólido e Seus Conceitos Básicos	16
1.2.1.1	Estado sólido.....	16
1.2.1.2	Teoria de formação das bandas eletrônicas	18
1.2.1.3	Materiais semicondutores	20
1.2.1.4	Magnetismo do tipo Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA).....	21
1.2.1.5	Modelo de Ising	28
1.2.1.6	<i>Spin canting</i>	29
1.2.1.7	Análise de portadores de carga	31
1.2.2	Química Teórica Computacional.....	32
1.2.2.1	Química computacional	32
1.2.2.2	Teoria do funcional de densidade – DFT	33
1.2.2.3	O funcional da densidade híbrido HSE06	35
1.2.3	Perovskitas.....	36
1.2.3.1	Estrutura cristalina de óxidos ABO ₃ em estrutura perovskita	36
1.2.3.2	Propriedades eletrônicas das perovskitas.....	40
1.2.3.3	Material SrFeO ₃ – estudos e aplicações.....	42
2	OBJETIVOS	48
2.1	OBJETIVOS GERAIS	48
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48
3	METODOLOGIA COMPUTACIONAL	49
3.1	MODELO ESTRUTURAL E ORDENAMENTO MAGNÉTICO.....	49
3.2	ANÁLISE DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	50
3.3	MATERIAL SRFeO ₃ DOPADO COM AG	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1	ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS MATERIAIS SFO, SFV E ASFV	53
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	58
4.3	ANÁLISE DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	61
4.4	DOS POR ORBITAL NA INTERAÇÃO $3d - 2p - 3d$	64
4.5	MAPAS DE DENSIDADE DE SPIN	68
4.6	ESTUDO DE PORTADORES DE CARGA.....	72
5	CONCLUSÕES.....	77
	REFERÊNCIAS	79

APENDICE A – PRODUÇÕES CIENTÍFICAS DO PERÍODO DE CURSO DO MESTRADO	93
---	-----------

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de materiais funcionais tem impacto em áreas fundamentais para o desenvolvimento científico, social, econômico e humanitário em todo o planeta. Materiais funcionais de natureza inorgânica são amplamente empregados em novas tecnologias e são a base de todo desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. O impacto da pesquisa e desenvolvimento de materiais funcionais resultam em tecnologias mais elaboradas e refinadas. Como exemplo, temos materiais de interesse ambiental com propriedades avançadas em fotocatalise ou eletrocatalise heterogênea que podem ser empregados na geração de energia com produção de H_2 ou na degradação de poluentes orgânicos presentes em água. Outras pesquisas apresentam materiais com propriedades e aplicações extremamente finas e sofisticadas como supercondutores para sistemas de condução elétrica sem perda de energia para gerar redes de distribuição energéticas mais eficientes e sustentáveis. Também são desenvolvidos materiais para aplicação na saúde com propriedades antissépticas para alta eficiência na eliminação de vírus, bactérias, protozoários e fungos. Neste contexto, o presente trabalho busca simular a estrutura e propriedades magnéticas do material $SrFeO_3$ e a influência da vacância de O e da dopagem com Ag na rede cristalina.

O material $SrFeO_3$ é amplamente estudado por conta da fase cristalina cúbica de grupo espacial $Pm-3m$ com estrutura do tipo perovskita altamente ordenada. O magnetismo do material foi estudado pelo modelo GKA de super-troca entre os sítios magnéticos conectados através de ligações intermetálicas analisando os elétrons em níveis quânticos difusos. O desenvolvimento e a caracterização desses tipos de materiais funcionais são fundamentais para o desenvolvimento de dispositivos eletrônico, fotossensíveis e com comportamento catalítico. O trabalho tem como contexto, o estudo e caracterização eletrônica por meio de simulações computacionais quânticas pela metodologia DFT com funcional HSE06 do material $SrFeO_3$ para elucidação da estrutura eletrônica, do ordenamento magnético e de modificações por vacância de O e dopagem com Ag.

1.2 ESTADO DA ARTE

1.2.1 Química do Estado Sólido e Seus Conceitos Básicos

1.2.1.1 Estado sólido

O estado sólido da matéria é um dos seus cinco estados físicos possíveis, sendo caracterizado pela alta organização estrutural e menor grau de liberdade entre os átomos, íons ou moléculas quando neste estado. A característica do alto ordenamento espacial dos elementos que formam o sólido é um ponto focal para representar a sua estrutura molecular, mais constantemente mencionada como estrutura cristalina. Esse grande arranjo atômico ou molecular espacial conduz a uma baixa entropia do sólido cristalino ou cristal, sendo observado baixas frequências vibracionais entre os seus elementos constituintes em vários momentos de baixa reatividade química indicando que a alta quantidade de átomos ou moléculas em uma estrutura cristalina particular conduz ao efeito de alta estabilidade química, como por exemplo, cerâmicas, ligas metálicas etc. Em outras palavras, sólidos cristalinos tem alta estabilidade estrutural e eletrônica que são favorecidas pela característica química das ligações químicas que constituem o sólido, que torna o material mais estável em um agregado do que em pequenas moléculas, por exemplo.

Em geral, sólidos que apresentam temperaturas de fusão elevadas tem ligações de caráter covalente acentuado em relação à sólidos de natureza iônica, isso porque a interação entre os átomos que compõem a rede é muito forte, exigindo muita energia para fundir tais materiais. Em contrapartida, estruturas cristalinas com predominância ou totalmente formadas por ligações químicas do tipo covalentes são muito resistentes quanto às tensões mecânicas enquanto as ligações iônicas formam sólidos frágeis mecanicamente. Portanto, a estrutura cristalina e suas propriedades química e físicas estão diretamente relacionadas com a natureza da ligação e, conseqüentemente, a composição química.

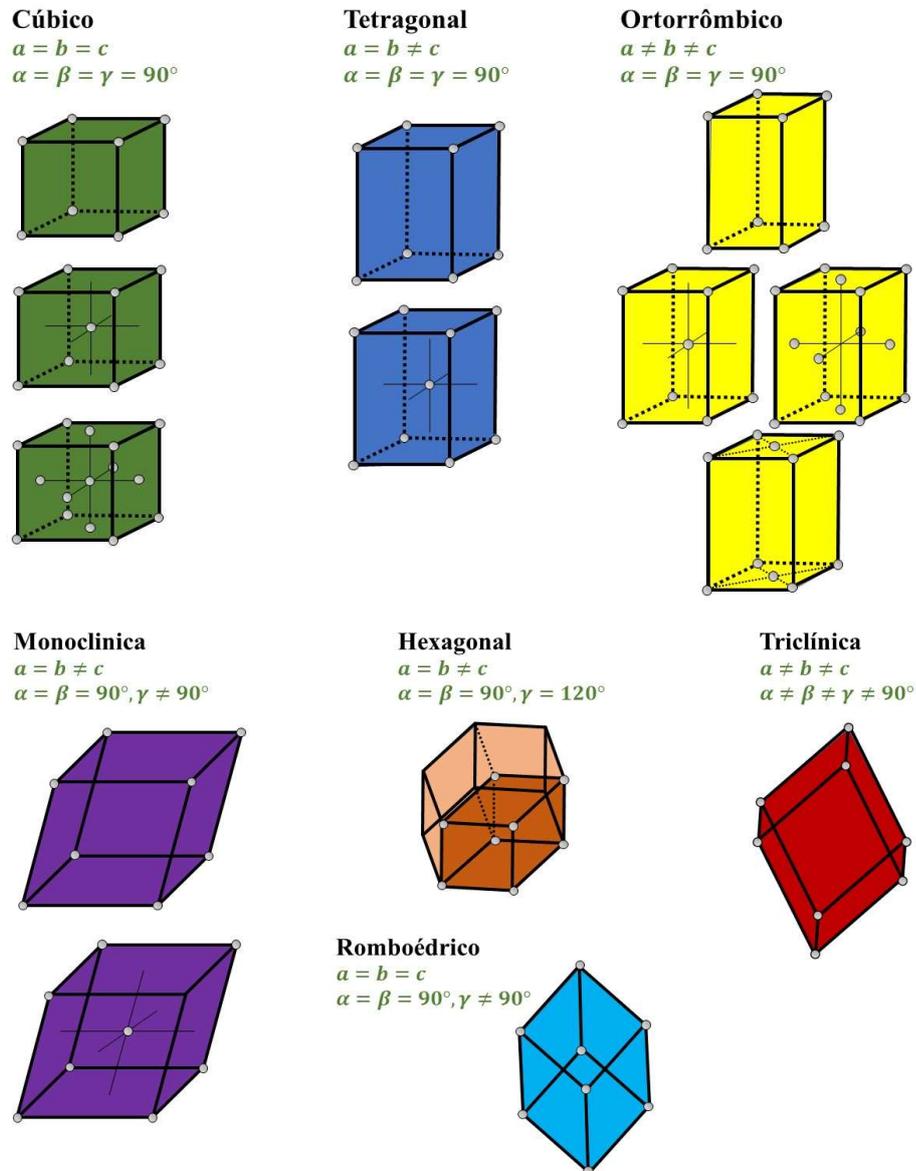
A química de estado sólido está conectada à teoria de estado sólido e tem suas especificidades se comparadas à química de moléculas isoladas. A organização e tamanho das estruturas moleculares de sólidos determinam o perfil da estrutura eletrônica do material. Quanto a estrutura molecular, um material que não apresenta periodicidade na rede estrutural a longas distâncias é chamado de sólido ou material amorfo, enquanto materiais com simetria e periodicidade no arranjo espacial atômico, a curtas e longas distâncias, são materiais cristalinos. Há diversos outros tipos de materiais além de materiais cristalinos e amorfos, como por exemplo, materiais quase-cristais, cristais-líquidos, os quais são amplamente utilizados em

tecnologias de LCD (liquid Crystal Display), polímeros, materiais orgânicos de longas cadeias lineares ou ramificadas, e materiais cerâmicos, que são amplamente utilizados na indústria de cerâmicas ou na confecção de materiais para dispositivos eletrônicos.

A descrição estrutural das redes atômicas de materiais cristalinos pode ser classificada em 14 grupos conhecidos como redes de Bravais¹ (Figura 1). A rede cristalina é obtida pela repetição da menor porção que representa o material de forma simétrica translacional, a célula unitária. A partir dos arranjos descritos por Bravais, variando a composição do material ou comprimento dos parâmetros de rede a , b , c , α , β e γ , há a possibilidade de 230 grupos espaciais descritos para materiais cristalinos^{2,3}.

A descrição estrutural do material é importante para a compreensão das propriedades, sejam elas propriedades físicas, como morfologia por exemplo, ou propriedades químicas. Visto que a geometria das células unitárias são consequência direta das configurações eletrônicas dos átomos que a constituem, a descrição da estrutura em sólidos cristalinos deve ser rigorosa, pois a partir dela pode se extrair informações à nível microscópico, como propriedades eletrônicas, e informações macroscópicas, tais quais densidade do sólido, por exemplo.

Figura 1 – Representação das 14 possíveis conjuntos geométricos de células unitárias em estado sólido descritas por Bravais.



Fonte: O autor.

1.2.1.2 Teoria de formação das bandas eletrônicas

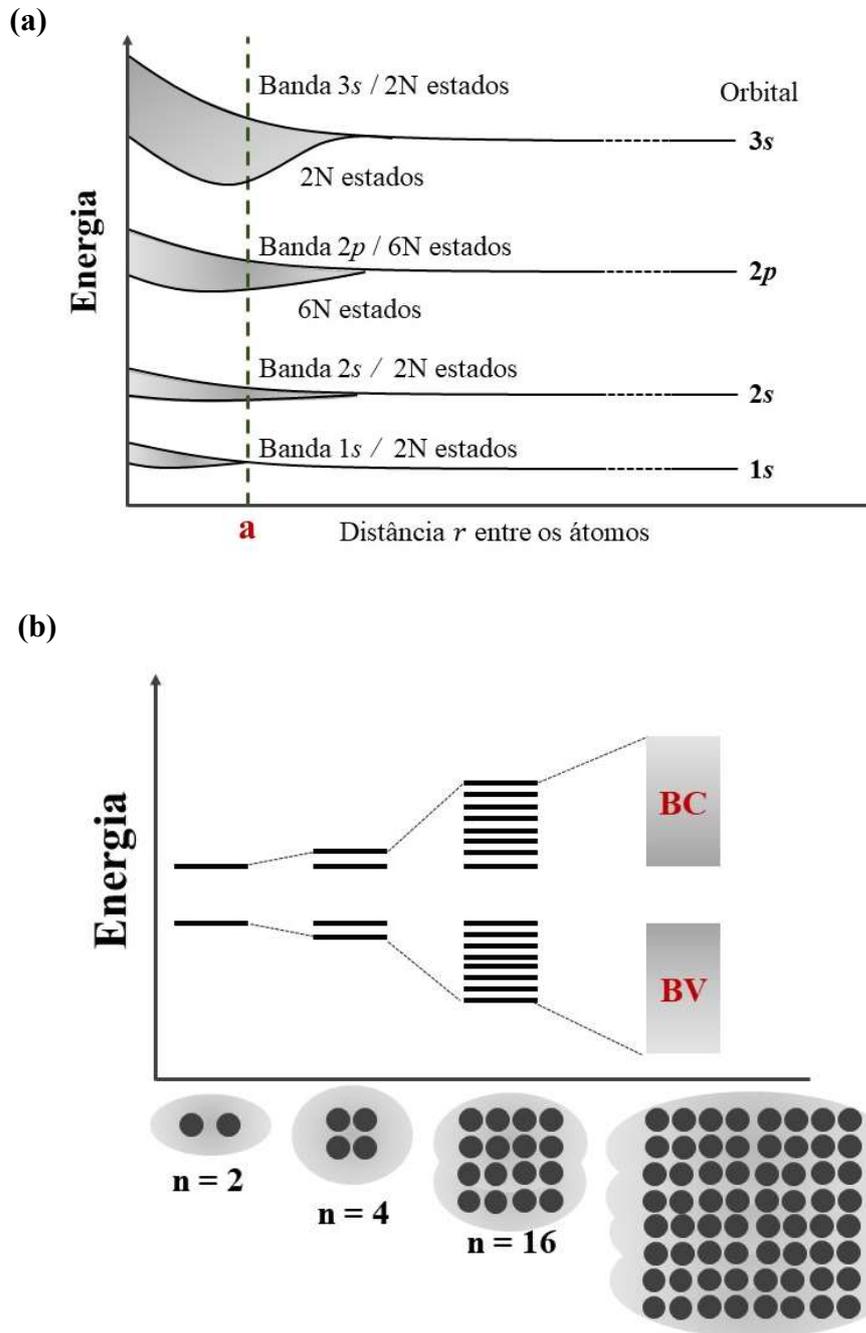
A descrição molecular de um sólido cristalino está intimamente relacionado com a descrição eletrônica do material, isso porque as distâncias entre os átomos na rede cristalina influenciam nas ligações químicas. Então a melhor descrição das ligações e conseqüentemente da estrutura eletrônica do sólido cristalino ou de uma molécula também está relacionada com a descrição da estrutura molecular. A descrição da estrutura eletrônica no caso de um sólido cristalino é totalmente diferente do que em um átomo ou uma molécula simples, porque há

muitas interações intereletrônicas e pela grande quantidade de átomos que formam a rede cristalina. Esse efeito causa perturbações nos níveis eletrônicos.

Sólidos cristalinos têm um arranjo simétrico e periódico com um grande número de átomos que cada vez mais perturbam uns aos outros, e essa grande quantidade determina uma grande sobreposição dos níveis eletrônicos próximos energeticamente, o efeito final é formação das bandas eletrônicas (Figura 2a). Os orbitais ou níveis eletrônicos em um sólido cristalino podem ser ocupados por dois elétrons que se emparelham, seguindo o Princípio de Exclusão de Pauli e a Regra de Máxima Multiplicidade de Hund, que descrevem a ocupação eletrônica nesses níveis eletrônicos. Há uma grande importância na fronteira de níveis ocupados e desocupados, isso porque a maioria dos processos químicos de oxidação e redução estão relacionados aos níveis eletrônicos de fronteira.

Em comparação com moléculas discretas, nas quais os níveis de energia dos orbitais de fronteira formam os níveis eletrônicos HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital ou Orbital Molecular mais alto ocupado) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital ou Orbital Molecular mais baixo desocupado), a diferença de energia entre esses dois níveis eletrônicos é uma região energética proibida para ocupação eletrônica chamada *band gap*. Por consequência da interação entre os muitos níveis eletrônicos em um sólido cristalino, os níveis eletrônicos ocupados formam a Banda de Valência (BV), e os níveis eletrônicos não ocupados ou virtuais formam a Banda de Condução (BC) (Figura 2b). No processo de condução elétrica, um elétron em um sólido cristalino deve adquirir energia igual ou maior ao valor de *band gap*, o tamanho dessa diferença de energia determina o comportamento condutor do material. Com valores maiores do que 4 eV de *band gap*, o comportamento é **isolante**; valores entre $1,0 \text{ eV} < \textit{bandgap} < 4,0 \text{ eV}$, o material tem um perfil **semicondutor**, e por fim, valores de *band gap* menores do que 1,0 eV, o material pode ser considerado um material **condutor**⁴⁻⁶.

Figura 2 – Modelos de descrição da formação de bandas eletrônicas em sólidos cristalinos; (a) níveis eletrônicos com formação das respectivas bandas eletrônicas em relação à posição de equilíbrio $r = a$ em um sólido cristalino; (b) Tendência de formação de bandas eletrônicas nos níveis eletrônicos de fronteira, da Banda de Valência (BV) a partir de níveis eletrônicos ocupados e da Banda de Condução (BC) dos níveis virtuais.



Fonte: O Autor.

1.2.1.3 Materiais semicondutores

Materiais semicondutores, cada vez mais têm sido tema de pesquisa em materiais funcionais por causa da estrutura eletrônica, em particular, os valores de *bandgap* próximos aos processos de absorção de luz ultravioleta na região do visível possibilitando muitas aplicações

nas áreas de geração de energia e em degradação de compostos de interesse, ambas aplicações de caráter ambiental. Estudos relacionados à semicondutores orgânicos ou inorgânicos são encontrados com aplicação em fotocatalise, sensores e também no desenvolvimento dispositivos e componentes eletrônicos⁷⁻¹⁵. A elucidação e controle sobre os mecanismos dessa propriedades estão intimamente relacionados com o avanço da computação moderna com desenvolvimento de dispositivos eletrônicos mais eficientes^{16,17}.

O processo de condução é descrito como a excitação eletrônica em elétrons da Banda de Valência que apresenta níveis ocupados para níveis virtuais da Banda de Condução. Os elétrons (e^-) e buracos (h^+) são portadores de carga que realizam o processo de condução do material semicondutor e sempre são formados aos pares elétron-buraco. A capacidade de deslocamento desses portadores de carga tanto na dimensão bulk quanto em superfícies é essencial para capacidade de aplicações dos materiais semicondutores.

1.2.1.4 Magnetismo do tipo Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA)

O magnetismo esta cada vez mais presente no dia a dia, isso porque existe o aumento do consumo e o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos com foco principal nas propriedades magnéticas. Um exemplo, são os recentes estudos estudos de materiais semicondutores avançados que apresentam um comportamento muito peculiar denominado de meio metálico. Muito interessante para a spintrônica, essa propriedade tem como atuação a ideia de que a condução elétrica do material ocorra em um canal de preferencial de spin¹⁸⁻²⁰.

Todavia, o magnetismo não é um fenômeno recente sendo amplamente estudado desde muito tempo pela humanidade, uma vez que foi relatado desde a antiguidade na Grécia antiga com a descoberta de um mineral com propriedades de atrair peças metálicas. O mineral em questão é a magnetita, que leva esse nome por conta da cidade na qual foi descoberta, Magnésia, que deu o nome ao fenômeno que é conhecido hoje como Magnetismo. Durante muito tempo, a natureza do magnetismo foi atribuído à presença de sítios no material que proporcionariam magnetismo resultante observado experimentalmente. Por conta das propriedades distintas que o magnetismo manifesta em um sólido, a humanidade sempre buscou estudar e entender as propriedades do magnetismo, isso para fim de esclarecer o que de fato causa o magnetismo à nível eletrônico, e fazer uso desta propriedade em aplicações tecnológicas²¹.

A teoria moderna explica o magnetismo a partir da entidade quântica do spin do elétron, isto é, o momento angular intrínseco do elétron. A presença de elétrons desemparelhados em orbitais d ou f em átomos da rede cristalina, criam uma resultante total

dos momentos de spin individuais de cada átomo, então a combinação entre esses clusters magnéticos são os responsáveis pelo comportamento magnético em materiais cristalinos. Por mais que seja um efeito muito relatado, a natureza do magnetismo ainda tem muitas características ou comportamentos que não foram totalmente elucidados do ponto de vista eletrônico, principalmente na descrição de troca e correlação eletrônica entre sítios magnéticos.

Estudos importantes para o magnetismo surgiram com o passar dos anos, uma das principais é o estudo de Pierre Curie, com a Temperatura de Curie (T_c), que ao atingir tal temperatura, o magnetismo do material que era observado como uma polarização espontânea, passava a ser de caráter induzido. De forma semelhante, Lois E. F Néel estudou e observou experimentalmente que certos materiais podem mudar o comportamento magnético de um ordenamento antiferromagnético para paramagnético. Ambos os estudos relacionam o efeito que as mudanças de temperatura e pressão têm sobre o comportamento magnético em materiais²². O aumento da temperatura age sobre os átomos da estrutura da rede cristalina perturbando a estrutura eletrônica, alterando o comportamento ferromagnético, ou a perda da polarização espontânea do momento magnético do material como é descrito o efeito observado por Néel²²⁻²⁴.

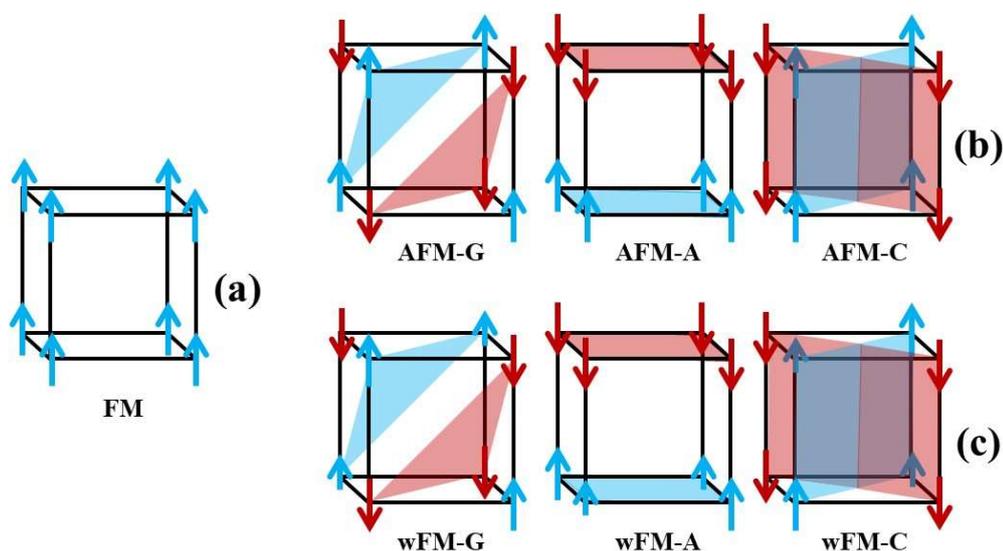
Os tipos de ordenamentos magnéticos em um sólido cristalino foram desenvolvidas respeitando Princípios como a regra de Hund e o princípio de Exclusão de Pauli, essas ideias basicamente determinam e descrevem como é a distribuição dos elétrons nos níveis eletrônicos de um sistema, seja de moléculas ou sólidos. A regra de Hund e o princípio de exclusão de Pauli são complementares uma vez que determinam quais níveis eletrônicos podem ser ocupados por no máximo dois elétrons, enquanto que o outro Princípio determina que elétrons com mesmo momento angular não conseguem ocupar um mesmo spin-orbital, isso porque elétrons que ocupam um mesmo orbital devem ter uma relação anti-simétrica quando há troca de coordenadas entre as mesmas. Desta forma, em um orbital ou nível eletrônico, só é possível a ocupação com dois elétrons desde que tenham seus spins emparelhados, isso é, um em spin α e outro em spin β .

Uma rede cristalina com átomos de elétrons desemparelhados criam os clusters magnéticos da estrutura. A forma na qual esses spins desemparelhados estão orientados no material podem mudar a característica eletrônica e o magnetismo. Materiais com polarização magnéticas espontâneas podem apresentar três formas de ordenamento: i) ordenamento dos sítios magnéticos com resultante magnética em um mesmo sentido e direção, ordenamento Ferromagnético (FM) (Figura 3a); ii) o material apresenta os sítios magnéticos com mesma

direção porém com sentidos opostos de forma às resultantes de spin se cancelam, o material tem ordenamento Antiferromagnético (AFM) (Figura 3b); iii) as mesmas orientações de um ordenamento AFM, porém, a intensidade da resultante de acoplamento spin-órbita ou a população de elétrons desemparelhados não é uniforme na estrutura cristalina gerando resultantes magnéticas de pequena intensidade é o ordenamento Ferrimagnético (wFM), ou Ferromagnetismo fraco (weak ferromagnetism) (Figura 3c).

O wAFM é reportado em sólidos magnéticos com e também em complexos organometálicos com mais de um centro metálico magnético, isso pelo ambiente químico diferente que ligantes diferentes podem proporcionar aos metais dos complexos ^{25,26}. Em sólidos magnéticos, grande parte dos minerais magnéticos apresentam ordenamento wAFM, então é uma configuração magnética abundante e bem conhecida teoricamente e experimentalmente. O ordenamento wAFM observado em minerais ou materiais magnéticos, está amplamente relacionado com os fenômenos de contorno de grãos, onde a orientação magnética muda a cada grão ou região do material ²⁷⁻²⁹.

Figura 3 – Ordenamentos magnéticos possíveis em um sólido cristalino em ordenamentos do tipo Ferromagnético (FM), Antiferromagnético (AFM) e Ferrimagnético (wFM), sendo os ordenamentos AFM e wAFM com as configurações G, A e C. Os spins alfa estão representados em setas azuis e os spins beta em vermelho.



Fonte: O autor.

O efeito de super-troca entre os sítios magnéticos encontrado em materiais semicondutores do tipo óxidos de metais de transição, é o acoplamento entre os momentos de spin dos elétrons desemparelhados localizados nos metais que vão interagir de forma a

emparelhar os elétrons de um sítio com elétrons desemparelhados com spin α com um sítio vizinho com elétrons desemparelhados, porém com spin β . Entretanto, a problemática sobre esses óxidos magnéticos que apresentam ordenamento AFM são os sítios magnéticos estarem estruturalmente separados por ânions não magnéticos (diamagnéticos), no caso átomos de O que criariam uma barreira que dificultaria o acoplamento de um sítio com elétrons α com um o sítio vizinho com elétrons β .

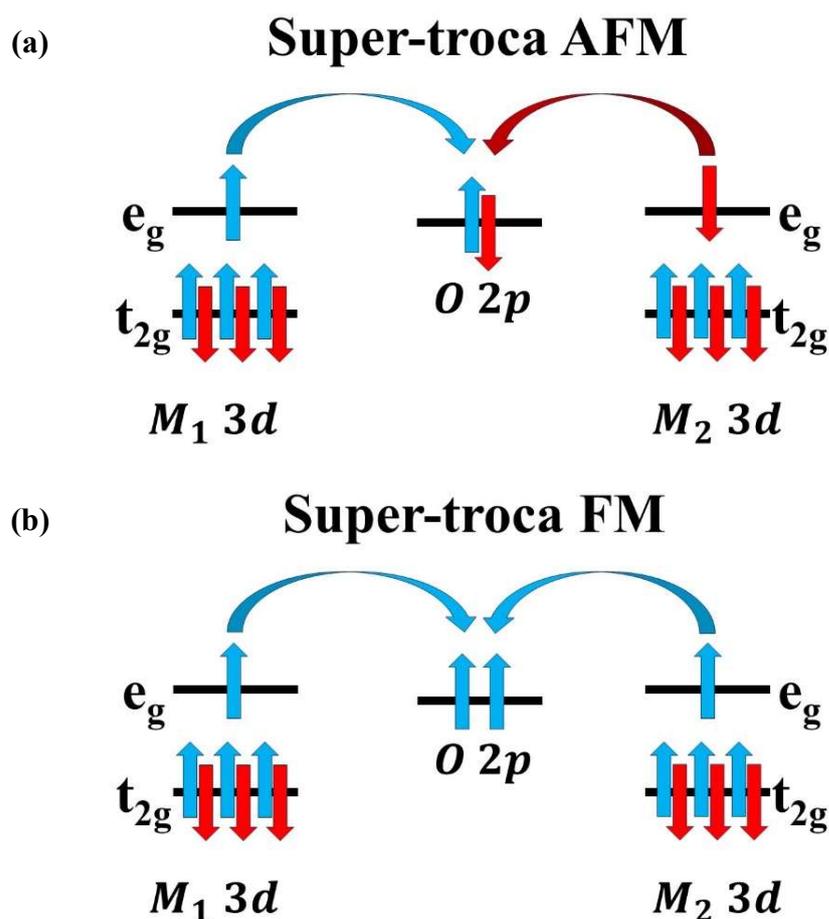
Teoricamente, os sólidos de óxidos de metais de transição deveriam apresentar ordenamento FM, pois não haveria forma dos sítios magnéticos acoplarem ou interagirem. Todavia, experimentalmente são observados comportamentos AFM em diversos materiais desse tipo. Neste contexto, na década de 1940 e 1950, materiais de ordenamento AFM foram amplamente estudados e diversos modelos matemáticos fundamentados na mecânica quântica contribuíram para explicar tal ordenamento magnético anômalo.

P.W Anderson foi um dos primeiros a estudar a natureza de materiais com ordenamento magnético AFM descrevendo que tal ordenamento magnético era consequência do acoplamento entre elétrons em orbitais 3d em muitos materiais. Portanto, o efeito da super-troca eletrônica entre metais de transição favoreciam o ordenamento AFM, mas, os mecanismos de interação entre sítios magnéticos ainda não haviam sido descritos de fato no início da década de 1950. Anderson propôs que a super-troca entre spins de sítios isolados ocorre pelo intermédio dos orbitais 2p dos átomos de O em casos de estados excitados utilizando cálculos de mecânica quântica³⁰. Em 1955, a partir das ideias desenvolvidas por Anderson, Goodenough e Kanamori formularam regras de ordenamento para tentar explicar o ordenamento AFM em óxidos conhecidas atualmente como regras Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA).

Os trabalhos posteriores de Goodenough e Kanamori descreveram a possibilidade de algum comportamento eletrônico que proporcionasse um ordenamento AFM, o material deveria ter o perfil com uma ligação química formada por uma semicovalência, isto é, a interação entre os metais de transição e o oxigênio não poderiam ser uma interação majoritariamente iônica, pois o caráter covalente dessas ligações garante que a super-troca seja mais favorecida³¹⁻³³. A descrição de super-troca pelas regras GKA descreve uma troca e correlação em sólidos cristalinos com comportamento AFM de forma que íons não-magnéticos desempenham papel fundamental no magnetismo do material. Isso ocorre porque as interações entre os sítios magnéticos se dão por duas formas diferentes^{34,35}. O acoplamento AFM ocorre quando há a ocupação de dois orbitais semipreenchidos de forma aos elétrons se emparelharem nos orbitais do átomo de O, não havendo nenhum elétron desemparelhado na ligação metal – oxigênio –

metal (M – O – M). De forma análoga, o acoplamento FM ocorre a partir da transferência eletrônica de orbitais preenchidos para orbitais vazios ou semipreenchidos de forma a garantir que ainda existirá elétrons desemparelhados na estrutura.

Figura 4 – Esquema representativo de interação super-troca descrita pelas regras de GKA; (a) descrição de níveis energéticos de metais de transição em sítio octaédrico acoplado com intermédio do átomo de O com super-troca de natureza AFM; (b) Super-troca entre dois sítios magnéticos com intermédio do átomo de O de natureza FM. Os spins alfa e beta estão representados pelas setas de cores azuis e vermelhas respectivamente.



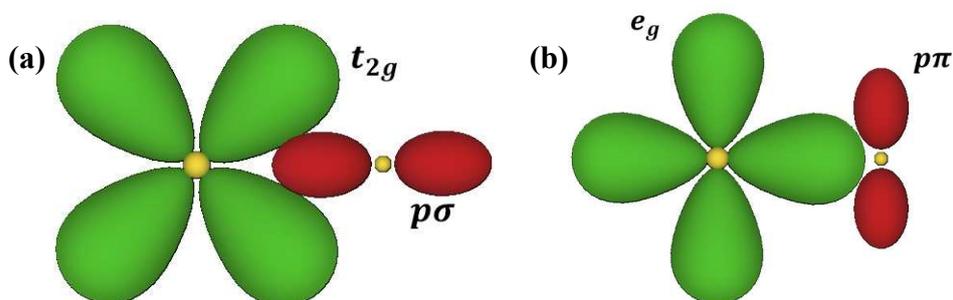
Fonte: O autor.

O acoplamento por super-troca pode ocorrer por diferentes caminhos em um sistema M – O – M em óxidos de metais de transição, tais como, em sítios octaédricos e em uma relação de 180°. Por conta da propriedade anisotrópica dos orbitais 3d em um metal de transição, as interações de super-troca serão alteradas em condições de simetria diferentes modificando o recobrimento entre orbitais 3d dos metais de transição e 2p dos átomos de O. Estas ideias foram formuladas para um sistema cúbico do tipo Perovskita ABO_3 . Na Figura 5 são mostradas sobreposições entre orbitais 3d do metal de transição ortogonais aos orbitais 2p do Oxigênio.

Portanto, há uma relação de sobreposição entre os orbitais t_{2g} e p_{σ} (Figura 5a) e entre os orbitais e_g e p_{π} (Figura 5b), ambos em uma relação M – O – M de 180° . A relação de transferência de elétrons entre cátions e ânions ocorre de forma à aproximação dos orbitais p_{σ} com os orbitais e_g que é tido como o recobrimento principal em uma aproximação linear, da mesma forma que os orbitais p_{π} tem uma sobreposição mais favorável com os orbitais t_{2g} .

Dessa forma, os mecanismos descritos por Anderson e Goodenough descrevem a transferência eletrônica em termos de troca eletrônica em orbitais não-ortogonais indicando a possibilidade de interações entre os orbitais σ ou π . Todavia, se a sobreposição entre os orbitais σ forem mais fortes do que em orbitais π , a troca eletrônica será mais relevante e favorecida em orbitais aproximados de forma linear. Sendo assim, para uma ligação do tipo M – O quanto mais iônica menos favorável é a interação de super-troca em uma relação de 180° fazendo o material adquirir um ordenamento AFM^{35–37}.

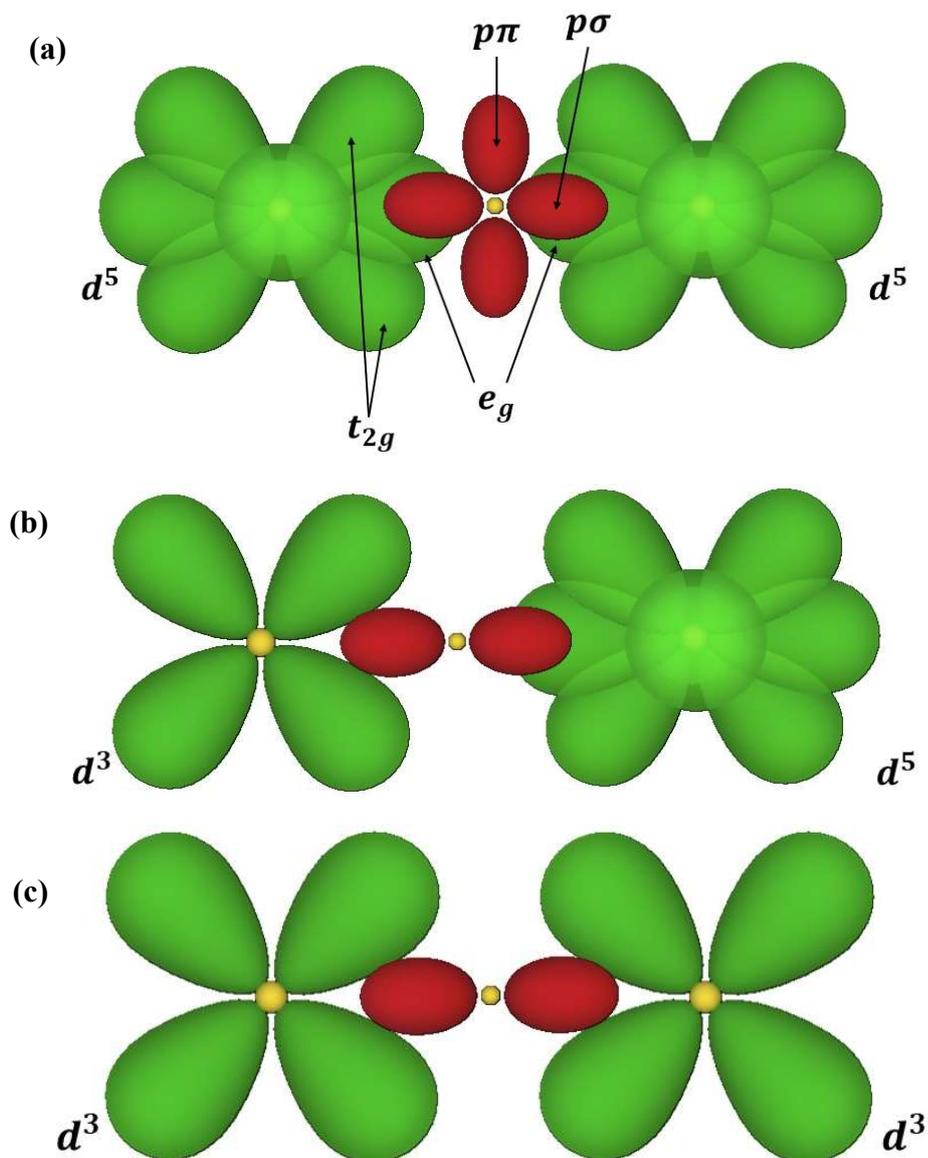
Figura 5 – Representação de relações de simetria em uma interação de super-troca entre orbitais d de metais de transição (verde) e orbitais p de um ânion (vermelho) no caso de interação de super-troca M – O – M em casos de (a) relação de ângulos de 180° com a relação de orbitais t_{2g} e p_{σ} ; (b) relação de orbitais e_g e p_{π} .



Fonte: O autor.

A forma com que o processo de recobrimento ou de super-troca ocorre no sistema M – O – M, depende da natureza química dos metais de transição, pois a orientação dos orbitais d será o principal parâmetro de recobrimento com os orbitais p_{σ} do ânion. Foram descritos três formas de recobrimento entre orbitais $3d$ e $2p$ em um sistema perovskita cúbico em um super-troca em um sistema de 180° , sendo a ocupação de níveis e_g favorecida com o recobrimento de orbitais $2p$, conseqüentemente, existe uma melhor interação Cátion-Ânion-Cátion descrita pelo modelo GKA.

Figura 6 – Formas de interações entre Cátion-Ânion-Cátion em um sistema perovskita cúbico com os metais em sítios octaédricos. Os três casos de recobrimentos levam em consideração a natureza química dos metais de transição, por isso há casos onde (a) ambos os metais tem os níveis t_{2g} e e_g ocupados; (b) onde apenas um metal há níveis e_g ocupados enquanto outro metal possui níveis t_{2g} ocupados; (c) onde ambos os metais de transição possuem apenas os níveis t_{2g} ocupados. Os orbitais 3d dos metais de transição estão representados em cor verde, enquanto que os orbitais p do O estão representados em vermelho.



Fonte: O autor.

No primeiro caso, o efeito de super-troca entre configurações $3d^5$ descreve o recobrimento e acoplamento entre os cátions que tem elétrons ocupando os níveis t_{2g} e e_g (Figura 6a) e tem como característica ser uma interação forte se intermediada por orbital $p\sigma$ e fraca se intermediada por orbitais $p\pi$. No segundo caso (Figura 6b), o recobrimento entre os cátions de configuração $3d^3$ é de baixa intensidade, isso porque há pouco recobrimento entre os orbitais $p\sigma$ e t_{2g} , além do fato de que metais com configuração $3d$ tendem a apresentar um

menor caráter covalente nas ligações M – O, enfraquecendo a relação de super-troca. No terceiro caso, trata-se de um recobrimento ou super-troca intermediária uma vez que um dos cátions de configuração eletrônica $3d^3$ recobre apenas sobre os orbitais t_{2g} e o cátion de configuração $3d^5$ em níveis e_g , possui maior recobrimento com os orbitais p_σ do oxigênio. Essa interação intermediária reforça a ideia da dependência da ligação com caráter covalente no super-acoplamento explicados pelo modelo GKA.

1.2.1.5 Modelo de Ising

Um fator determinante para a natureza eletrônica de materiais magnéticos é o comportamento de elétrons desemparelhados na estrutura eletrônica, particularmente sobre as interações entre elétrons desemparelhados em clusters magnéticos diferentes. O modelo de Lenz-Ising, teve origem em 1920 idealizada por Wilhelm Lenz e, posteriormente, resolvida em 1924 na tese de Ernest Ising que descreveu a interação entre spins em modelos unidimensionais. A partir dos modelos de Ising e Lenz foram formuladas descrições para o modelo bidimensional de Lars Onsager. Outros modelos, como o modelo de London, desenvolveram e evoluíram as descrições matemáticas para a natureza de interações magnéticas^{38,39}.

Atualmente, o modelo mais utilizado é o modelo do Hamiltoniano de Heisenberg. Entretanto, a implementação nas metodologias teóricas-computacionais causa a consequência sobre a não correspondência dos autovalores entre o determinante de Slater e o Hamiltoniano de Heisenberg. Todavia, essa condição matemática possui concordância com as equações do modelo de Ising que descrevem a diferença de energia entre dois estados magnéticos para uma mesma estrutura (ΔE_T). Portanto, o valor de ΔE_T não leva em consideração as energias dos átomos nem das energias de ligação da estrutura, e expressa apenas a porção energética das interações de elétrons desemparelhados da estrutura, em outras palavras, o valor de ΔE_T representa a energia de interação magnética entre sítios magnéticos na estrutura eletrônica do material de modo a obter a constante de acoplamento magnético^{40,41}, como descrito nas equações:

$$\Delta E_T = E_{T_{AFM}} - E_{T_{FM}} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\Delta E_T = -N \cdot Z \cdot S_1 \cdot S_2 \cdot J \quad (\text{Equação 2})$$

Equação na qual pode ser rearranjada de modo a obter:

$$J = -\left(\frac{\Delta E_T}{N \cdot Z \cdot S_1 \cdot S_2}\right) \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo, N o número de sítios magnéticos por célula unitária, Z o número de vizinhos magnéticos e S_x ($x = 1, 2$) o módulo das cargas de spin dos respectivos átomos magnéticos relacionado ao número de elétrons desemparelhados em sítios magnéticos.

Em modelos des dois sítios magnéticos, a análise é simples, com o valor de J representando o acoplamento entre os dois átomos magnéticos. Em sistemas com mais de dois átomos magnéticos, o valor de J expressa todas as combinações binárias do sistema. Em sistemas com vários centros magnéticos, o valor de J de cada interação está diluído, pois há muitas interações ocorrendo na estrutura, sendo comum expressar o acoplamento de modo generalizado com o do material todo.

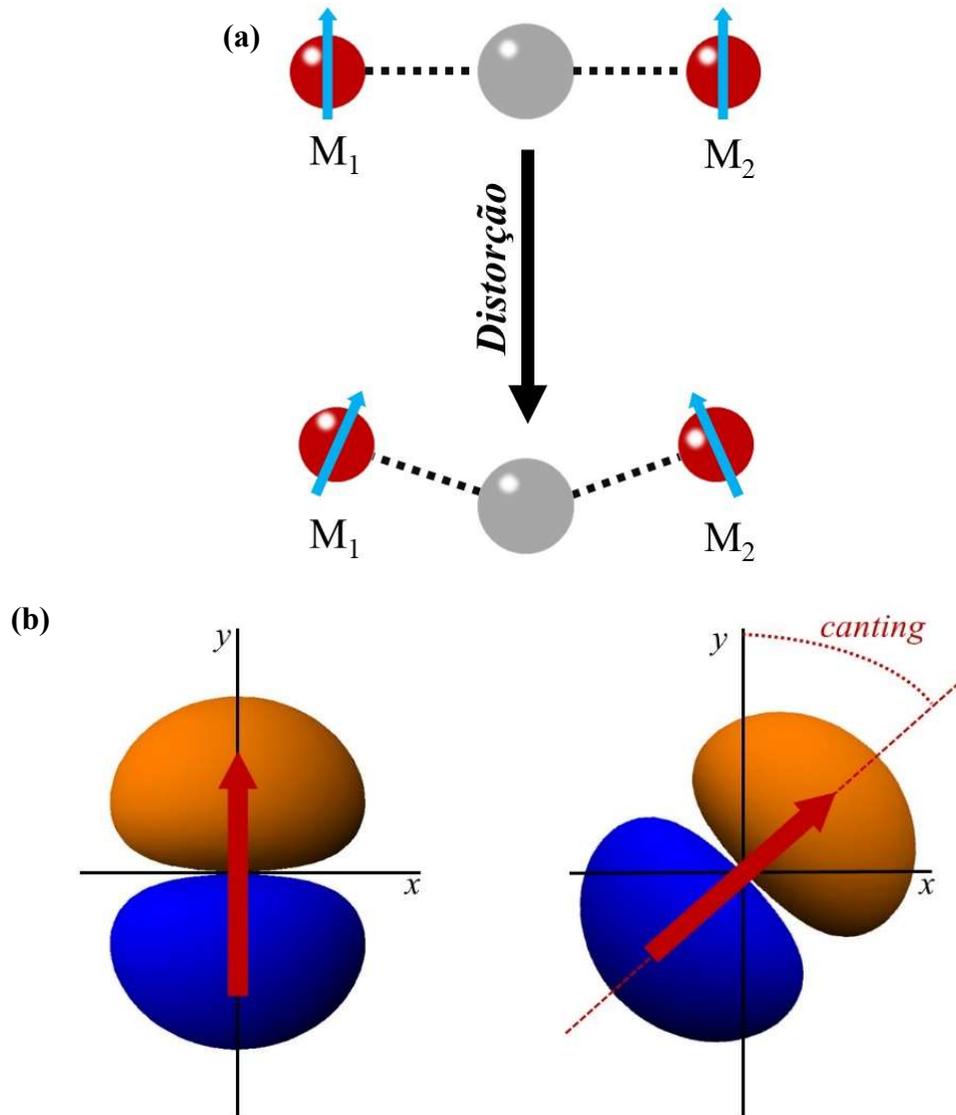
1.2.1.6 *Spin canting*

O fenômeno *spin canting* ocorre a partir de defeitos na rede cristalina, como por exemplo, vacâncias aniônicas ou catiônicas, dopagens eletrônicas, ou distorção da rede cristalina que resulta na reorientação do momento magnético do átomo afetado pelo defeito inferido ao sólido. Este efeito é observado em átomos que possuem elétrons desemparelhados, ou seja, é um efeito que está intrinsecamente relacionado com o magnetismo. Essa reorientação do momento de spin pode ser interpretada como um giro do orbital, ou um giro da orientação do spin-orbital^{42,43}.

Na Figura 7a, está representado o processo de spin-canting a partir de uma distorção estrutural que dois centros magnéticos (M_1 e M_2) apresentam o giro no momento de spin. Na Figura 7b representa o *canting* sobre o giro de um orbital com momento spin (elétrons desemparelhados) em nível eletrônico. O efeito de “*spin canting*” em materiais cristalinos inorgânicos se manifesta em casos de modificação sistemas magnéticos, seja com dopagens ou geração de vacâncias, o simples fato de retirar ou colocar determinados átomos específicos, pode mudar completamente a natureza eletrônica e o ambiente químico no material, onde as relações de troca e correlação tornam-se casos não convencionais se comparado a materiais classicamente estudados na literatura. Distorções na rede cristalinas também são parâmetros que podem gerar o efeito de “*spin canting*” na estrutura de materiais, visto que podem ser alteradas as relações de forças atrativas e dos termos de troca e correlação eletrônica no material. A distorção na orientação do spin é uma evidência que é utilizada para caracterização de fenômenos magnéticos como por exemplo Efeito Hall anomôlo. O fenômeno está relacionado também com ordenamento magnético do tipo wAFM, visto que a orientação

distorcida do momento magnético dos cátions magnéticos da estrutura de ordenamento tornam o material AFM em wAFM, por conta de apresentar uma resultante magnética fraca no material como um todo.

Figura 7 – Representação do *spin-canting* (a) a partir de uma distorção molecular da rede cristalina; (b) à nível eletrônico com a reorientação do orbital com momento de spin (elétrons desemparelhados).



Fonte: O Autor

1.2.1.7 Análise de portadores de carga

O estudo dos portadores de carga em materiais é fundamental para caracterização do comportamento químico em relação à condutividade por meio da densidade de portadores de carga seja como buracos (h^\bullet) ou elétrons (e^-). A densidade de portadores se baseia no modelo de distribuição de Fermi-Dirac de Férmions com a temperatura mostrando como a proporção dos portadores é modificada em determinada faixa de temperatura ⁴⁴⁻⁴⁶. As Equações 4 e 5 mostram que a densidade de portadores de carga h^\bullet está relacionada com o Máximo da Banda de Valência (MBV), enquanto que a densidade de elétrons está associada com o Mínimo da Banda de Condução (MBC), respectivamente. Isso porque, em um processo de condução, o e^- é excitado para níveis eletrônicos da Banda de Condução criando o portador de carga h^\bullet na Banda de Valência. Conseqüentemente, é criado o pólaron, o qual é a entidade de separação de carga ou de criação de portadores. A informação extraída desta análise é o tipo do material. Caso exista uma densidade maior de e^- , o material é classificado como um semiconductor do tipo-n; todavia, se a maior densidade for de h^\bullet , o semiconductor é do tipo-p.

$$p = \int_{-\infty}^{\varepsilon^{MBV}} D(\varepsilon) \frac{1}{(\exp[\varepsilon_F - \varepsilon/k_b T] + 1)} d\varepsilon \quad (\text{Equação 4})$$

$$n = \int_{\varepsilon^{MBC}}^{\infty} D(\varepsilon) \frac{1}{(\exp[\varepsilon - \varepsilon_F/k_b T] + 1)} d\varepsilon \quad (\text{Equação 5})$$

A taxa de mobilidade dos portadores de carga leva em consideração a massa efetiva dos portadores de carga, a qual é inversamente proporcional à taxa de transferência de elétrons e buracos gerados na estrutura eletrônica do material (v) em relação à constante de Planck reduzida ou constante de Dirac (\hbar) e o vetor de onda da zona de Brillouin (k) (Eq. 6). A massa efetiva dos elétrons (m_{e^-}) e buracos (m_{h^\bullet}) são mensurados a partir das estruturas de Bandas do material no ponto de simetria com menor *bandgap*. A massa efetiva tem conexão com o perfil das bandas eletrônicas do material porque está definida como a derivada segunda da energia em relação à curvatura das bandas em um ponto de alta simetria k . Com as massa efetivas dos portadores de carga, a relação m_{h^\bullet}/m_{e^-} expressa a estabilidade ou peso da recombinação entre os portadores. Para $m_{h^\bullet}/m_{e^-} > 1,5$ ou $m_{h^\bullet}/m_{e^-} < 0,5$ é considerado que os portadores de carga possuem alta estabilidade para a separação de cargas, logo, entende-se que, uma baixa estabilidade dos portadores de carga está associada à condição de massas efetivas semelhantes,

ou, em outras palavras, quanto mais diferentes são as massas efetivas mais estáveis são os de portadores majoritários⁴⁷⁻⁴⁹.

$$v = \frac{\hbar k}{m^*} \quad (\text{Equação 6})$$

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (\text{Equação 7})$$

1.2.2 Química Teórica Computacional

1.2.2.1 Química computacional

A mecânica quântica evoluiu muito no século XX e ainda continua a se desenvolver no século XXI, isso devido ao desenvolvimento de ferramentas para o estudo de simulação de sistemas quânticos. Essas ferramentas estão conectadas à grande evolução dos computadores e a sua capacidade de processamento de cálculo que aumentou muito nos últimos 20 anos. O desenvolvimento de modelos quânticos aplicados ao estudo de sólidos ou moléculas ajudou significativamente na investigação de novos materiais, que por sua vez estão intrinsicamente relacionados com o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos. A tecnologia e o desenvolvimento de novos materiais é fundamental para o avanço tecnológico da humanidade.

Com o avanço dos computadores com maior capacidade de processamento, os cálculos de mecânica quântica se tornaram cada vez mais comuns e acessíveis para análise das propriedades eletrônicas em materiais ou moléculas. Na década de 1950, não havia perspectivas de se realizar cálculos tipo *ab initio* de moléculas ou de estado sólido com utilização de computadores, pois a natureza eletrônica dessas estruturas era considerada muito complexa ou de alto custo computacional para ser realizado com o poder de processamento disponível e do que se tinha como perspectiva na época.

Dirac, em 1929, acreditava que o futuro da matemática aplicada seria em problemas matemáticos para elucidar propriedades eletrônicas em moléculas e átomos, então se tinha ideia de desenvolver a mecânica quântica e a tecnologia de forma a aplicar a mecânica quântica para obter funções de onda de sistemas já conhecidos ou de novas moléculas ou materiais, expandindo assim o potencial da química, física, ciência de materiais e da qualidade de vida da humanidade⁵⁰.

A Química Computacional tem sido cada vez mais aplicada nas mais diversas áreas da Química trabalhando em conjunto ou atuando como suporte para trabalhos experimentais construindo teses e ideias cada vez mais completas, ou em trabalhos puramente teóricos com

investigações de propriedades eletrônicas. Os primeiros cálculos computacionais que eram do tipo *ab initio* foram realizados para a investigação de propriedades de ligação química de moléculas diatômicas, basicamente eram estudados sistemas muito simples, por conta do baixo poder computacional e de uma teoria mais adequada do que a metodologia Hartree-Fock (HF) que exige muito poder computacional.

1.2.2.2 Teoria do funcional de densidade – DFT

A Teoria do Funcional de Densidade Eletrônica (DFT – *Density Functional Theory*) tem a diferença de descrever a energia total do sistema em função da densidade eletrônica, por meio de um funcional de densidade eletrônica (ρ). Esse funcional descreveria a energia total do sistema levando em consideração as interações inter-eletrônicas do sistema, sendo as interações de troca e correlação. Ao contrário do método HF, que descreve o sistema a partir de $4n$ variáveis, sendo três variáveis espaciais (x, y, z) e uma de Spin eletrônico, a DFT descreve o funcional de densidade do sistema em termos de três variáveis espaciais somente (x, y, z); logo, a DFT destacou-se rapidamente por ser um método computacional que descreve o sistema com baixo custo computacional e com resultados mais satisfatórios quando comparados a resultados experimentais.

A DFT foi publicada por Kohn e Hohenberg e posteriormente, seu formalismo matemático fora aprimorado em 1965 por Kohn e Sham^{51,52}. Por muito tempo se buscou obter um funcional de densidade definitivo para teoria, um funcional que descreveria perfeitamente toda e qualquer densidade eletrônica em qualquer sistema, mas esse funcional nunca foi obtido, mas diversos tipos de funcionais que utilizam de variados formalismos matemáticos para descrição de densidades eletrônicas. Desde o surgimento da DFT, os funcionais foram se tornando cada vez mais precisos e adequados para diferentes casos ou sistemas diferentes, tendo uma grande quantidade de funcionais com aplicações mais específicas ou mais amplos.

A descrição dos elétrons de um átomo ou molécula descrito por Kohn – Sham segue de forma semelhante a descrição do operador de Fock para descrição das funções de onda (Eq. 8).

$$f^{KS} \chi_a = \varepsilon_a \chi_a \quad (\text{Equação 8})$$

A forma da equação é exatamente a mesma da equação de Schrödinger e da posterior equação de Fock, para obtenção da função de onda, porém, χ_a é o orbital – *spin* de Kohn-Sham, f^{KS} o operador de Kohn – Shan (KS), obtendo as energias monoelétrônicas dos respectivos orbitais ε_a . O operador KS (Eq. 9) é descrito como

$$f^{KS} = T + V_{KS}(r) \quad (\text{Equação 9})$$

Onde T é a descrição da energia cinética eletrônica ($T = -\frac{1}{2}\nabla^2$) e V_{KS} é o potencial de Kohn-Sham, que está intrinsecamente relacionado com a descrição de um funcional de densidade eletrônica $\rho(r)$ (Eq. 10).

$$V_{KS}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + V_{Hartree}[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{Equação 10})$$

$$V_{ext}(r) = V_{ne}(r) = -\sum_A \frac{Z_A}{|r-R_A|} \quad (\text{Equação 11})$$

$$V_{Hartree} = \int d\tau' \left(\frac{\rho(r')}{|r-r'|} \right) \quad (\text{Equação 12})$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (\text{Equação 13})$$

O potencial $V_{ext}(r)$ (Eq. 11) é um potencial externo que é descrito com o potencial que tem as interações elétron – elétron e o potencial V_{ne} é o potencial de interação Coulombica entre elétron – núcleo. O potencial $V_{Hartree}$ (Eq. 12) é o potencial que tem descrição do campo médio sobre o elétron que tem sua função monoelétrica descrita. O potencial V_{XC} é o potencial de troca e correlação eletrônica que possui as descrições de um potencial de troca V_X e um potencial de correlação V_C (Eq. 13).

A densidade eletrônica é função das variáveis de Potencial de Hartree e do potencial de Troca – Correlação do sistema, logo o próprio funcional de densidade é a variável que vai determinar o sistema. A densidade eletrônica do sistema é definida a partir dos orbitais – *spin* KS (Eq. 14).

$$\rho_0(r) = \rho_{KS}(r) = \sum_a^{O_{SOC}} |\chi_a(r)|^2 \quad (\text{Equação 14})$$

Computacionalmente, a aplicação dessas equações para obtenção de uma densidade eletrônica é iniciada por uma densidade ρ_0 que é inserida como tentativa para a função, e a partir dessa densidade é calculado o primeiro V_{KS} . Tal potencial obtido é introduzido nas equações KS que resultam nos orbitais e as respectivas energias. Com os orbitais obtidos, e com a densidade eletrônica, calcula-se novamente os potenciais V_{KS} a partir dos orbitais, e então esse é o processo autoconsistente para obter valores até convergir em valores otimizados de orbitais KS. Para uma melhor descrição dos sistemas, a ciência teve que desenvolver maneiras cada vez mais aprimoradas para descrever funcionais de densidade e as funções de onda dos átomos que compõem os sistemas, sejam moleculares ou em estado sólido.

Os primeiros funcionais de densidade eletrônica desenvolvidos em um contexto de DFT, utilizavam de modelos estatísticos de distribuição espacial de elétrons, que é o modelo de

distribuição de Dirac-Fermi, o modelo de gás de elétrons, que são os funcionais do tipo LDA (*Local Density Approximation*) e LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Posteriormente, os funcionais do tipo Aproximação de Gradiente Generalizado ou (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) permitiram uma descrição da densidade eletrônica com espaço bem determinado deixando de lado o modelo de gás de elétrons⁵³. Atualmente, todos os funcionais utilizados em DFT são funcionais do tipo GGA. Com o passar dos anos foram desenvolvidos diversos funcionais de densidade e destacam-se os funcionais híbridos, os quais descrevem a estrutura eletrônica de sistemas quânticos de modo satisfatório e com custo computacional ainda mais baixo. Alguns funcionais híbridos que são amplamente utilizados em trabalhos teóricos que utilizam da DFT são os funcionais B3LYP, PBESol, PBE0 e HSE06, por exemplo. Funcionais híbridos são funcionais com implementações de parâmetros eletrônicos em seu formalismo, por exemplo, o funcional B3LYP utiliza de parâmetros termodinâmicos na descrição eletrônica.

1.2.2.3 O funcional da densidade híbrido HSE06

O funcional de Heyd, Scuseria e Ernzerhof, o funcional HSE06, funcional híbrido com aplicação de correção dos termos de potenciais Coulômbicos com triagem dos termos de troca e correlação eletrônica do sistema⁵⁴. A descrição por HSE06 é amplamente utilizado em materiais em estudos de bulk e de superfície com óxidos de metais de transição com propriedades ferroelétricas. É também reportado na literatura que, a descrição eletrônica em semicondutores com dopagens magnéticas para descrição da estrutura cristalina e eletrônica em óxidos e também em materiais lamelares⁵⁵⁻⁵⁹. Por descrever com mais detalhes a relação de troca e correlação, o funcional HSE06 é uma escolha coerente para estudo de materiais magnéticos em óxidos e também materiais com estrutura em Perovskitas do tipo ABO_3 ^{58,60}. O HSE, por se tratarem de funcionais híbridos, tem em seu formalismo a mistura de descrição de interações por métodos HF e por funcionais de densidade eletrônica do tipo GGA, por exemplo, e por isso tem descrições mais precisas dos termos de troca e correlação.

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (\text{Equação 15})$$

Na Equação 15, a energia de troca e correção descrita pelo funcional HSE leva em consideração os termos troca descritos por métodos HF em curtas distâncias ($E_x^{HF,SR}$), outro termo que descreve a troca em curtas distâncias, porém pelo funcional PBE, que é um funcional do tipo GGA puro desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof ($E_x^{PBE,SR}$), outro termo que descreve o termo de troca, porém em longas distâncias, também pelo funcional PBE ($E_x^{PBE,LR}$),

e um termo que descreve a correlação eletrônica pelo funcional PBE (E_c^{PBE}). O parâmetro a vem da teoria da perturbação e no funcional HSE, tem o valor de $a = 1/4$ que determina o qual o perfil do funcional em relação às descrições do funcional PBE ou descrições por métodos HF. O parâmetro ω que define alcance das descrições eletrônicas e a variação e ajuste desse parâmetro originou os funcionais HSE, HSE03 e o HSE06, definindo como alcance das integrais de Coulomb descritas neste intervalo espacial. O funcional HSE descrito com $\omega_{HF} = 0.15\sqrt{2}$, $\omega_{PBE} = 0.15(2^{1/3})$ para descrição do funcional HSE03 e o funcional HSE06 é descrito de forma que o alcance é descrito em termos HF e PBE de forma $\omega_{HF} = \omega_{PBE}$ (KRUKAU *et al.*, 2006a). O funcional HSE06 é amplamente utilizado em estudos DFT em materiais cristalinos e em sistemas moleculares. Sobre tudo, para investigação de materiais em estado sólido, a aplicação do funcional HSE06, com as descrições a longas distâncias o torna versátil para descrição eletrônicas em materiais para estudo de magnetismo [47-49] e supercondutividade^{61,62}.

1.2.3 Perovskitas

1.2.3.1 Estrutura cristalina de óxidos ABO_3 em estrutura perovskita

Materiais do tipo Perovskitas foram descobertos e caracterizados pela primeira vez em 1839 por Gustav Rose em estudos de mineralogia com o $CaTiO_3$ ⁶³. A classe dos materiais ABO_3 são amplamente estudadas até os dias atuais por causa de suas diversas aplicações como novos materiais funcionais. A rede cristalina possui dois tipos de cátions, sendo o sítio A um metal alcalino terroso ou um átomo de Lantanídeo, enquanto o sítio B é caracterizado por um metal transição com valências nd ($n = 3, 4, 5$). Na simetria cúbica, o sítio A tem coordenação com doze átomos de Oxigênio na sua vizinhança com uma ligação química de natureza iônica mais acentuada e o sítio B tem coordenação octaédrica com coordenação $[BO_6]$, sendo esses sítios conectados por uma conexão intermetálica do tipo $[Fe - O - Fe]$. Ligações químicas de tal natureza, possuem de ligação de intrinsecamente caráter covalente como majoritárias⁶⁴⁻⁶⁶. Por mais que a composição básica da classe de materiais do tipo Perovskitas seja ABO_3 , mesmo com a composição fixa, os materiais podem apresentar diversos grupos espaciais em arranjos geométricos diferentes, ou seja, materiais dessa classe podem ocorrer em diversas fases cristalinas, e são as condições físicas e químicas que determinam a estrutura do material.

A estrutura mais simples que uma Perovskita pode apresentar é de arranjo cúbico, com grupo espacial $Pm-3m$, no qual os materiais $SrTiO_3$ e $CaFeO_3$ são exemplos de materiais

reportados com esta fase cristalina (Figura 8a)^{67,68}. São poucos os materiais do tipo Perovskitas que apresentam geometria cúbica perfeita, ocorrendo raramente ou em condições específicas⁶⁹. Com geometria Ortorrômbica, pode se encontrar nos grupos espaciais Pnma e Amm2 (Figura 8b e 8c respectivamente). CaTiO₃ é um exemplo de material que apresenta grupo de simetria Pnma enquanto, o material BaTiO₃ o grupo espacial Amm2^{70,71}. A geometria tetragonal, em princípio pode apresentar duas fases cristalinas, as simetrias são descritas pelos grupos espaciais I4/mcm e P4mm (Figura 8d e 8e), sendo os materiais SrTiO₃ e TiPbO₃ respectivamente, exemplos de materiais que apresentam os grupos de simetria^{72,73}. Perovskitas também podem apresentar geometria de Romboedro com grupo espacial R3m (Figura 8f). Um exemplo de material que apresenta essa fase cristalina é o material BaTiO₃^{73,74}.

Tratando especificamente da simetria cúbica com a simetria Pm-3m, a caracterização pela regra de Goldshmidt para descrição da estrutura da célula unitária descreve as condições para que o arranjo estrutural ocorra em simetria cúbica perfeita^{73,75}. A descrição dos parâmetros espaciais se fundamenta pelo raio dos átomos que constituem o material, no caso, os raios atômicos dos cátions A e B (r_A e r_B) e do Oxigênio (r_O), Equação 16. A diagonal das faces da célula unitária pode ser calculada por:

$$d_c = 2 \cdot r_O + 2 \cdot r_A \quad (\text{Equação 16})$$

Isso porque nas faces há apenas cátions A, nas extremidades e um átomo de O centralizada na face, que pode ser observada na Figura 8a. Para o comprimento lateral da célula unitária, se descreve por meio da Equação 17.

$$l = 2 \cdot r_O + 2 \cdot r_B \quad (\text{Equação 17})$$

Pela razão que, o cátion B está no centro da célula unitária e está alinhado com dois O, cada um em uma face do material. Para célula unitária com geometria cúbica perfeita, deve-se satisfazer a relação da Equação 18.

$$d_c = \sqrt{2} \cdot l \quad (\text{Equação 18})$$

Combinando as Equações 12, 13 e 14 é obtida a Equação 19 que relaciona todos os parâmetros de raios atômicos:

$$r_O + r_A = \sqrt{2} \cdot (r_O + r_B) \quad (\text{Equação 19})$$

Para validar se uma composição é viável para o arranjo cúbico, ou em outras palavras, se o material em questão de fato é uma Perovskita é necessário introduzir um parâmetro de

tolerância (t), que vai validar a relação dos cátions e do O na rede cristalina, demonstrado pela Equação 20.

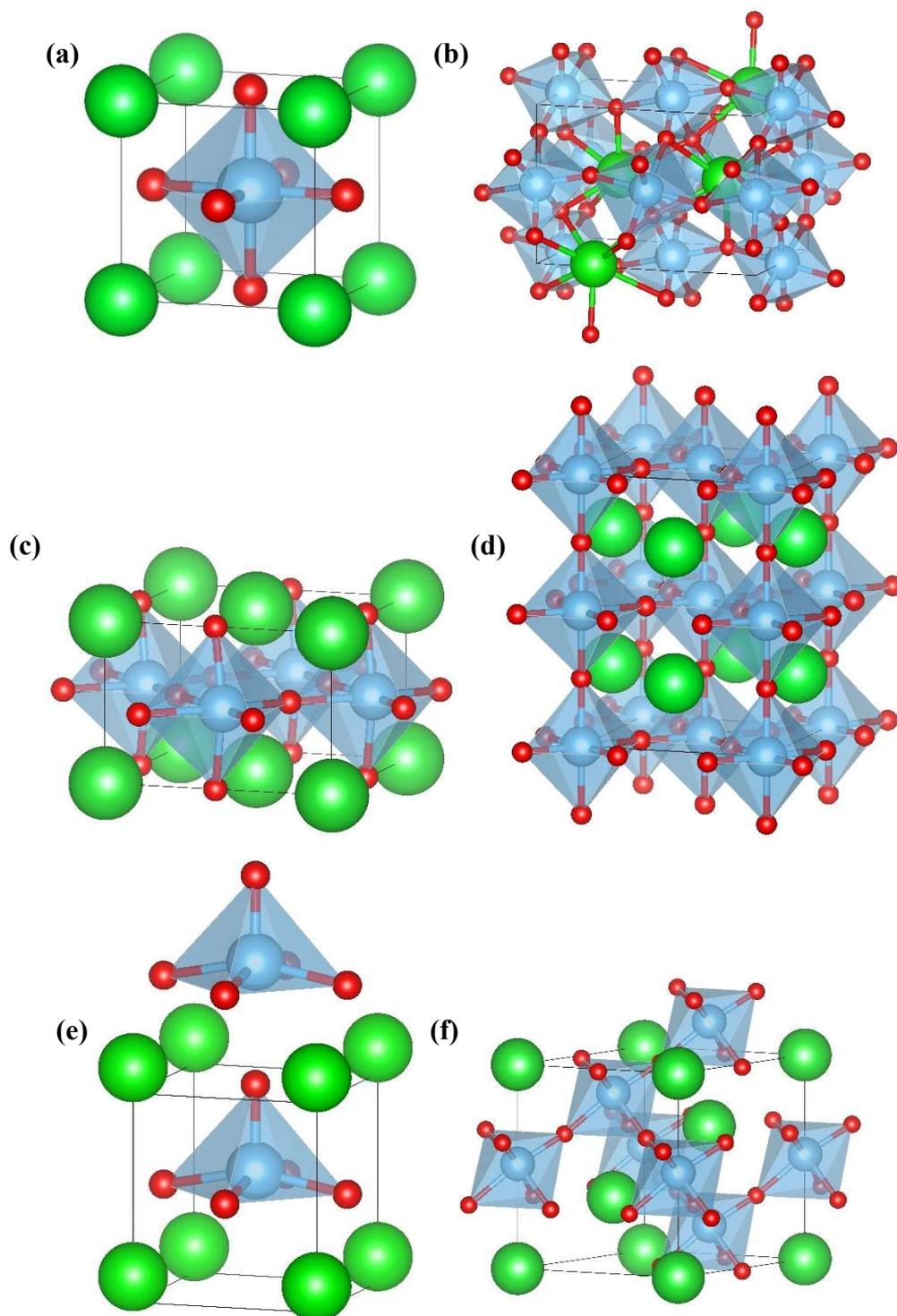
$$r_O + r_A = t \cdot \sqrt{(r_O + r_B)} \quad (\text{Equação 20})$$

Que pode ser rearranjada de modo apresentado na Equação 21.

$$t = \frac{r_O + r_A}{\sqrt{(r_O + r_B)}} \quad (\text{Equação 21})$$

O fator de tolerância pode ter valor no intervalo de $0,8 \leq t \leq 1,0$, óxidos com geometria cúbica que apresentam valor de t neste intervalo são considerados Perovskitas. Se o valor de t for igual a 1,0, a estrutura se caracteriza como uma Perovskita cúbica regular ou perfeita, se $0,9 \leq t \leq 1,0$ a Perovskita apresenta pequenas distorções na rede cristalina, de modo semelhante, se $0,8 \leq t \leq 0,9$ o material é considerado Perovskita, porém com distorções significativas para a rede cristalina do material. Se $t < 0,8$ o material se adapta a outra simetria de menor energia, que acaba por ser mais estável que a simetria de Perovskita.

Figura 8 – Geometrias e grupos espaciais de diferentes fases cristalinas em materiais do tipo Perovskitas. Os grupos espaciais possíveis são: (a) $Pm-3m$ em geometria Cúbica; Ortorrômica com grupos espaciais (b) $Pnma$ e (c) $Amm2$. Com geometria Tetragonal, as fases cristalinas possíveis são (d) $I4/mcm$ e (e) $P4mm$. Em geometria romboédrica, o grupo espacial é (f) $R3m$. Os cátions A, B e os átomos de O, estão respectivamente representados nas cores Verde, Azul e vermelho.



Fonte: O autor.

Como pode ser observado anteriormente, o material BaTiO₃ apresenta mais de uma geometria, conseqüentemente mostra mais de um grupo de simetria. A fase cristalina de uma Perovskita depende de fatores físicos, tais quais temperatura e pressão por exemplo, e de fatores químicos, como a configuração eletrônica dos cátions A e B, ou da presença de defeitos na rede cristalina, como dopagens ou vacâncias.

Quanto aos fatores Físicos é muito bem determinado para algumas Perovskitas que, ao variar a temperatura do material, é comum observar transições de fase na rede cristalina. O material BaTiO₃, por exemplo, pode apresentar diversas transições de fase em relação à variação de temperatura ^{76,77}. Em relação a fatores químicos, são reportados em trabalhos na literatura mudanças de fase cristalina em Perovskitas por dopagens de metais de transição ou metais alcalino terrosos nos sítios de Cátions da estrutura. Outra modificação relevante para Perovskitas, é a presença de vacâncias de O na estrutura, que tem pode ocasionar em transições de fase no material ⁷⁸⁻⁸¹.

As modificações de composição em Perovskitas, geralmente mudam o estado de oxidação do metal B, e isso pode ter conseqüências como relaxação da estrutura cristalina ou distorções do tipo Jahn-Teller, giro dos sítios octaedros, de modo geral, distorções que favorecem transições de fase da estrutura cristalina. A natureza do cátion A também é relevante para a fase cristalina do material, isso porque para Ferratos (AFeO₃) e Titanatos (ATiO₃) por exemplo, é muito comum esses materiais apresentarem fases diferentes por apresentarem composições diferentes, sendo que o cátion A pode variar entre Ca²⁺, Sr²⁺ e La²⁺ por exemplo ⁸²⁻⁸⁴.

1.2.3.2 Propriedades eletrônicas das perovskitas

De um ponto de vista de propriedades eletrônicas, os materiais ABO₃ que possuem geometria cúbica com grupo espacial Pm-3m ^{85,86}, têm aplicações em estudos de células solares, semicondutores, supercapacitores, condutores iônicos, isolantes topológicos e supercondutores ⁸⁷. Especificamente no caso de supercondutores, os materiais do tipo Perovskitas possibilitaram a descoberta de supercondutores de alta temperatura, ou, supercondutores do Tipo 2, por exemplo, o composto YBCO (Ytrio, Bário, Cobre e Oxigênio) ⁸⁸. Materiais Perovskitas são considerados materiais funcionais por apresentarem propriedades ferroelétricas, piezoelétrica, fotocatalíticas, e propriedades magnéticas ⁸⁹.

A propriedade magnética é uma das mais interessantes dos materiais de composição ABO₃, estudos de elucidação de estrutura eletrônica e ordenamento de spins eletrônicos na rede

crystalina é fundamental para uma melhor descrição da relação entre o ordenamento magnético e fenômenos eletrônicos pode modificar a propriedade magnética tanto em microescala quanto em macro escala ⁹⁰⁻⁹³. Portanto, para formar Perovskitas magnéticas, o sítio B na estrutura cristalina é ocupado por um metal com os orbitais de valência semipreenchidos.

Elétrons desemparelhados nos orbitais *nd* criam as condições eletrônicas necessárias para introduzir a propriedade magnética, por exemplo, B = Mn, Fe, Co e Ni, são cátions que se encaixam nessa descrição modificando o sólido. As aplicações desses tipos de materiais magnéticos são amplas, Harikrishnan estudou a aplicação dos materiais semicondutores magnéticos LaNiO₃ e CeNiO₃ em eletrodos de supercapacitores ⁹⁴. No estudo especificamente de uma série de ferratos, Sousa e *et. al.* em 2022, estudou as propriedades dos materiais ScFeO₃ e InFeO₃ *in silico*, e reportaram o potencial para aplicações como componentes fotovoltaicos analisando as propriedades eletrônicas. Por meio de estudos teóricos utilizando DFT com funcional de densidade HSE, estudou-se o perfil das bandas eletrônicas e as Densidade de Estados eletrônicos nos materiais, caracterizando os valores de *bandgap* nos materiais também as transições eletrônicas que estão na faixa do visível ⁹⁵. A investigação experimental da modificação de ferratos com estrutura Perovskita por elementos do tipo Terra-Rara na catálise da oxidação do CO e do CH₄ mostrou que os materiais LaFeO₃, NdFeO₃, SmFeO₃, e LaFe_{1-x}Mg_xO₃ alcançaram elevadas taxas de conversão mantendo a estabilidade da estrutura cristalina ^{96,97}.

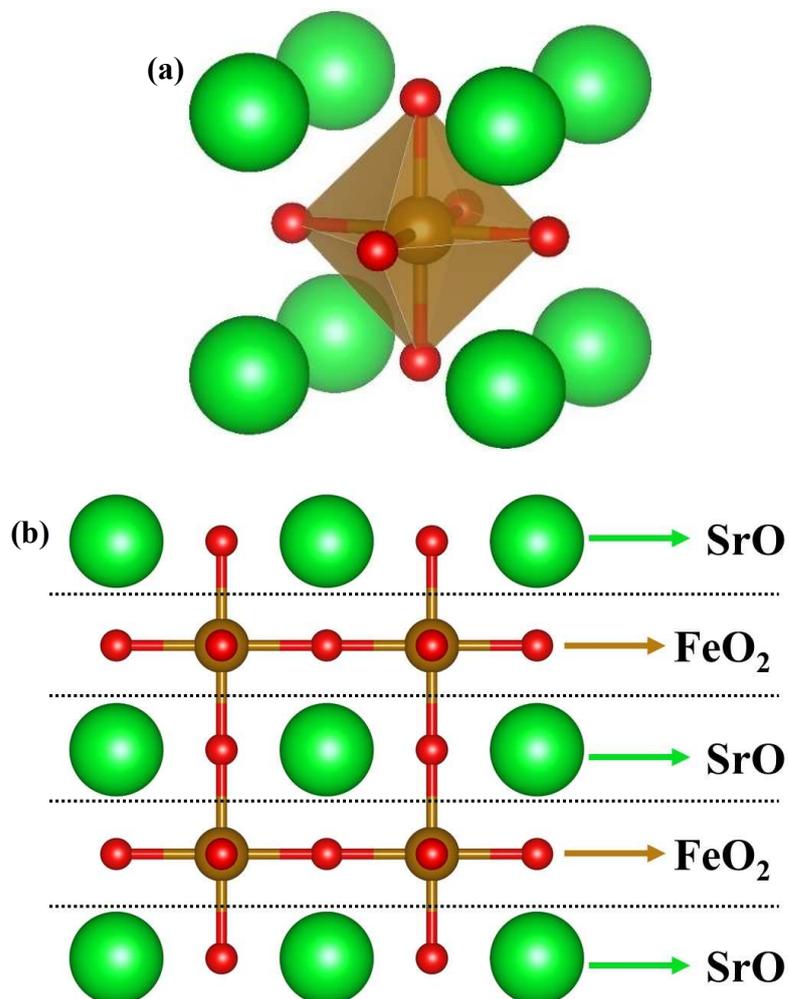
Cluster magnéticos [FeO₆] com o átomo de Fe no estado de oxidação Fe⁴⁺, possui quatro elétrons desemparelhados em uma configuração eletrônica 3d⁴, mostrando dois canais eletrônicos diferentes, α e β , e comportamento meio metálico, sendo um canal metálico e outro com valor de *bandgap* característico de semicondutores. Um exemplo, é o material BiFeO₃ investigado experimentalmente por Cheng *et. al.*, tem comportamento meio metálico ⁹⁸. Na opção de dopagens total ou parcial dos cátions A, que em grande parte são utilizados metais de transição externa, ou terras-raras, pode ocorrer efeitos eletrônicos nos estados de oxidação do metal no sítio B, em materiais magnéticos de Co e Fe, sem formação de vacâncias de oxigênio em concentrações significativas na estrutura ^{96,99}. As diversas aplicações de ferratos em processos catalíticos é por causa do acesso ao processo do par redox Fe⁴⁺ + e⁻ → Fe³⁺ sem a necessidade de condições muito brandas de pressão ou temperatura, processos como captura de O ou geração de vacâncias torna-se facilitada nesse tipo de material. Exemplos desses materiais, são os materiais CaFeO₃ e SrFeO₃ ¹⁰⁰⁻¹⁰².

1.2.3.3 Material SrFeO₃ – estudos e aplicações

O super-acoplamento entre dois sítios magnéticos através de um sítio diamagnético como o Oxigênio é a teoria mais aceita atualmente para entender o estado de ordenamento AFM no material SrFeO₃ (SFO). Esse material tem sido muito estudado por causa das diversas aplicações consequente de propriedades eletrônicas e estruturais. Modificações no material SFO por dopagens podem tornar o material mais versátil para aplicações em células combustíveis e materiais utilizados para processos de fotocatalise.

No contexto do trabalho, o material estudado é o Ferrato de Estrôncio (SrFeO₃ – SFO) em uma célula unitária na fase cúbica com grupo espacial Pm-3m (Figura 9a), com ângulo de ligação [Fe-O-Fe] de 180°, sendo considerada uma estrutura muito bem ordenada se comparada ao material CaFeO₃ que apesar de uma estequiometria igual ao material SFO; a mudança do cátion A gera um grupo de simetria *Pmna*, caracterizando um material com geometria ortorrômbica com ângulo de 158° na ligação [Fe-O-Fe]. Essa distorção na estrutura cristalina é reflexo da diferença entre os raios iônicos do íon Ca²⁺ e o íon Sr²⁺ na estrutura do tipo Perovskita. Os clusters magnéticos no material são os sítios octaédricos [FeO₆] com caráter covalente, enquanto os átomos de Sr estão em um sítio de coordenação [SrO₁₂], com caráter iônico. O material possui camadas de óxidos intercaladas no sentido do plano (001), com intercalação entre os óxidos FeO₂ e SrO (Figura 9b).

Figura 9 – Estrutura cristalina do material SFO com a (a) célula unitária do material, grupo espacial Pm-3m cúbico com o cluster de Fe representado pelo octaedro da estrutura. (b) Estrutura do material SFO com as camadas de óxidos SrO e FeO₂. Os átomos de Fe, Sr e O estão representados pelas cores laranja, verde e vermelho, respectivamente.



Fonte: O autor.

A presença de vacância de oxigênio, $V_o^{\bullet\bullet}$, na estrutura cristalina do SFO se apresenta de forma geral como $SrFeO_{3-\delta}$, sendo δ a concentração da $V_o^{\bullet\bullet}$. Todavia, a estequiometria mais comumente sintetizada é a de estequiometria $SrFeO_{2,86}$ em sínteses à baixa temperatura (< 1000 °C). Sínteses de estado sólido com atmosfera rica em oxigênio tem resultado no material $SrFeO_3$ sem $V_o^{\bullet\bullet}$ com temperaturas próximas à 900 °C. A principal dificuldade para a síntese é a instabilidade dos estados de oxidação do átomo de Fe como Fe^{4+} ^{103,104} indicando que a geração das $V_o^{\bullet\bullet}$ são espontâneas. Esse fato, se mostra como uma vantagem para que o SFO seja utilizado em processos de Chemical-Looping em indústrias para captura de O₂ do ar atmosférico ¹⁰⁵.

A diversidade para a alteração das propriedades da estrutura cristalina é alcançada tanto por dopagens catiônicas, nos sítios A e B; além da possibilidade de dopagem aniônica no sítio do O ¹⁰⁶⁻¹¹⁰. Aplicação desse material modificado com átomos de W e Ti em cátodos de células combustíveis mostram resultados promissores como ótimo candidato para tal aplicação, isso é reportado teoricamente e experimentalmente na caracterização da modificação do material ¹¹¹. Dopagem com Mo no material SFO é reportada na literatura como um material de alta performance como cátodo de células combustíveis, sendo um importante e promissor material para substituição de materiais baseados ou modificados com Co ¹¹². Ambos os estudos sugerem que a dopagem no sítio do Fe muda as características eletrônicas por meio da perturbação do ângulo de ligação M-O-M influenciando diretamente no caráter covalente, e consequentemente, os diminuindo os valores de *bandgap* proporcionando a aplicação em células a combustíveis. Outra atividade tecnológica do material SFO está em eletrodos sensíveis a gases de dióxido de enxofre, como estudado por Wu *et. al.*, onde são estudados experimentalmente e observado que tanto o material SFO puro quanto o material dopado com chumbo, aumentando a sensibilidade do material frente ao SO₂ ¹¹³.

Por apresentarem muitas propriedades com grandes possibilidades de aplicações tecnológicas, o número de pesquisas com o material cresce cada a cada ano, e por serem propriedades magnéticas que demandam de análises cada vez mais precisas do comportamento eletrônico a nível microscópico, ou de natureza quântica, cada vez mais é estudado o material SFO por meio de Química Quântica com simulações computacionais em DFT. A simulação de estruturas com V_o^{••} na rede do SFO para verificar a aplicação desse material em processos de *Chemical looping* é amplamente estudada, e em estudo realizado por Dou *et. al.*, investigou as possibilidades de modificações do material com possibilidade de dopagens nos sítios de Sr e Fe do material em nível computacional DFT+U (DOU *et al.*, 2020). Outros fenômenos estudados no SFO, é o efeito da vacância em fenômenos eletrônicos e em estudos magnéticos, como reportado por Shein, Kozhevnikov e Ivanoskii, dados teóricos a nível DFT do efeito das vacâncias na estrutura eletrônica do material ¹¹⁵.

Além de vacâncias, o efeito de distorção do material para estudar efeitos de sistemas com altas pressões no material, como reportado por Tariq *et. al.*, mostra o comportamento da rede cristalina quando submetido à tais distorções e como essas distorções na estrutura cristalina afetam a estrutura eletrônica do material ¹¹⁶. Outro efeito amplamente estudado, são investigações de dopagens no material, como por exemplo o estudo de Mehmood *et. al.* que estuda por simulações o efeito da dopagem do átomo de Ni no sítio de Fe em diferentes

proporções. Um dado interessante de tal estudo, e que foi verificado que com o aumento da concentração de átomos de Fe no material, geravam-se mais distorções no material e o ordenamento magnético muda de AFM do material puro para FM o material dopado com Ni¹¹⁷.

Outro tipo de estudo teórico possíveis na estrutura do SFO, são estudo de superfície do material, onde Zhang *et. al.* estudam a superfície (001) do material, suas possibilidades de terminações, sendo as possibilidades as terminações em [SrO] e [FeO₂] e respectivas características químicas. Os estudos das superfícies são aplicados no estudo para verificar a adsorção de NO nas superfícies, em um contexto de aplicação do SFO como eletrodo detector de gás NO, e foi reportado no estudo a maior facilidade do No adsorver na superfície de terminação Sr-O, o que dá um panorama de mecanismo de adsorção desse gás no material SFO¹¹⁸.

No presente trabalho, serão apresentados estudos sobre o material SFO, estudos estruturais para verificar a descrição da modelagem computacional, baseada em resultados experimentais da literatura. Estudos da estrutura eletrônica, como o estudo do ordenamento magnético no material puro e a relação com as ideias do modelo GKA para descrição das interações eletrônicas na ligação [Fe–O–Fe]. O estudo leva em consideração níveis de maior energia, ou elétrons difusos na estrutura, e verificar como esses elétrons difusos contribuem para o ordenamento magnético do material. A partir dos estudos do material puro, estudar a dopagem de átomos de Ag na estrutura à nível de bulk.

Estudo de materiais com dopagem de átomos de Ag na estrutura tem ganhado cada vez mais relevância no desenvolvimento de novos materiais funcionais, isso porque, de modo geral a Prata quando inserida em materiais, as estruturas apresentam propriedades fotoluminescente e propriedades antimicrobianas e antivirais¹⁰¹. A modificação de materiais pela dopagem de átomos de Ag na estrutura cristalina (Ag^0 ou Ag^{1+}) ou nanopartículas metálicas, é reportada na literatura como um fator que melhora a eficiência do comportamento fotocatalítico e antibactericida, propriedades estas que são de grande interesse para o desenvolvimento de materiais funcionais. Propriedades antibactericidas ou antivirais porque a prata é considerada como um dopante com propriedades antissépticas em materiais sólidos, sejam inorgânicos como sólidos cristalinos ou orgânicos como polímeros, que tendem a apresentar então propriedades quimicamente ativas contra vírus, bactérias, fungos.

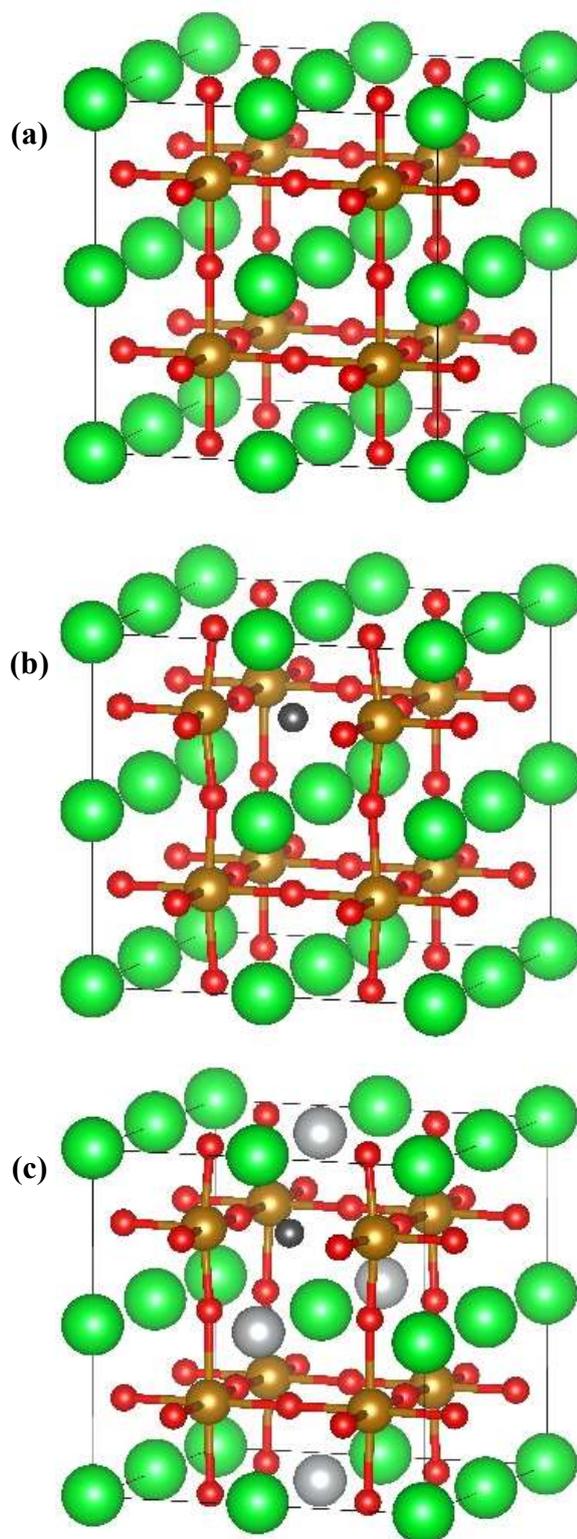
A explicação deste comportamento com dopagens de Ag, está relacionado com a capacidade da prata quanto à formação de espécies reativas de Oxigênio ou de modo geral,

radicais que são nocivas à metabolismos ou vírus ^{119–123}. Os íons de Ag e nanopartículas induzem o processo de oxidação de organismos pelo aumento da permeabilidade das membranas das células, que expõem mais facilmente a parte interna dos organismos de modo a levar ao colapso metabólico ou no caso de vírus, do desmanche de toda estrutura dos vírus ¹²⁴.

A melhora do processo fotocatalítico em materiais semicondutores inorgânicos, está relacionada com outras propriedades eletrônicas da dopagem de Ag, na qual os átomos de prata proporcionam uma estabilização dos portadores de carga no material, que conceitualmente favorece a separação dos portadores para o processo fotocatalítico. No contexto da fotocatalise, a melhoria na separação de elétrons e buracos é fundamental para o processo de condução. Esta estabilização ocorre principalmente pela facilidade de os átomos de prata mudar de estado de oxidação entre Ag^0 e Ag^{1+} o que funciona como um centro atrator de carga, que conseqüentemente separa os portadores ^{125–128}.

O estudo deste trabalho propõe verificar os efeitos da dopagem de Ag no material SFO, sejam efeitos na estrutura cristalina, como a rede cristalina se comporta com a geração de vacâncias de O e a dopagem de Ag no sítio do Sr, e a partir desses estudos, verificar também os efeitos na estrutura eletrônica do material, verificando o estado magnético de menor energia e o comportamento dos níveis de energia no material. Na Figura 10 os modelos construídos e submetidos a rotinas de cálculos computacionais para extração de dados de estrutura eletrônica do material $SrFeO_3$ (Figura 10a), $SrFeO_{2,86}$ (Figura 10b) e $Ag_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{2,875}$ (Figura 10c). Com os estudos destes modelos, é possível analisar e caracterizar o material e o efeito da vacância junto também com a dopagem de prata à nível eletrônico.

Figura 10 – Supercélula expandida em 2x2x2 dos materiais (a) SrFeO_3 ; (b) $\text{SrFeO}_{2,875}$; (c) $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,875}$. Os átomos de Fe, O, Sr, Ag e vacância estão representadas pelas cores alaranjado, vermelho, verde, cinza e preto, respectivamente.



Fonte: O autor.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudar, por meio de simulações computacionais baseadas na mecânica quântica em um nível DFT/HSE06, os materiais SFO e SFO dopado com Ag (ASFO) as propriedades da estrutura cristalina, perfil eletrônico e os estados magnéticos Ferromagnético e Antiferromagnético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Investigar a correspondência entre a estrutura cristalina simulada e os resultados experimentais encontrados na literatura para o material SFO.

Simular os estados magnéticos Ferromagnético e Antiferromagnético sobre o material SFO para investigar o estado eletrônico fundamental discutindo o ordenamento magnético de acordo com o modelo GKA usando o acoplamento entre os orbitais 3d do átomo de Fe e 2p do átomo de O.

Estudar as propriedades eletrônicas na região do *bandgap* para avaliar as mudanças sobre a propriedade condutora.

Avaliar as modificações causadas pela dopagem com Ag nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do material SFO.

3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

3.1 MODELO ESTRUTURAL E ORDENAMENTO MAGNÉTICO

Para construir o modelo cristalográfico da célula unitária do material SrFeO₃ (SFO) utilizou-se o grupo espacial *Pm-3m*, parâmetros de rede $a = b = c = 3.850 \text{ \AA}$ e coordenadas internas Sr (0; 0; 0), Fe (0,5; 0,5; 0,5) e O (0,5; 0,5; 0) encontrados na literatura ¹²⁹. As simulações computacionais foram realizadas em nível quântico a partir do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (TDF ou DFT) ¹³⁰ com funcional de densidade híbrido HSE06 ¹³¹⁻¹³⁴ implementados no software CRYSTAL17 ¹³⁵ para investigação do estado eletrônico fundamental.

O critério para convergência do ponto de mínimo do estado fundamental em relação à distribuição eletrônica foi de 10^{-7} a. u. (unidades atômicas ou Hartree) aplicando o método numérico dos mínimos quadrados (*root-mean-square* - RMS); enquanto, as integrais mono e bieletrônicas foram truncadas com a diferença de 10^{-8} Hartree. Para descrição das configurações eletrônicas dos átomos de Sr, Fe e O, foram utilizados os conjuntos de base do tipo Gaussianas pseudopotencial “leve” do tipo HAY, desenvolvida por Hay e Waldt ¹³⁶ para descrição de elétrons de apenas de valência de átomos volumosos, como é o caso do Sr, que é descrita pelo conjunto de base HAYWSC-311d11fG ¹³⁷, e para todos os elétrons 86-411d41G ¹³⁸ e 8-411d11G ¹³⁹, respectivamente.

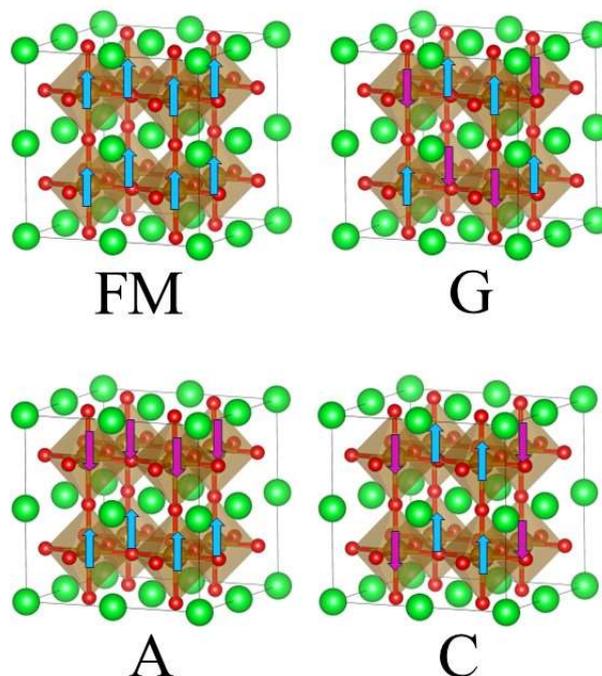
Para investigar o estado eletrônico fundamental da energia em relação ao ordenamento magnético do material SFO, o modelo estrutural representou dois sítios magnéticos a partir de uma supercélula $2 \times 2 \times 2$ para simular os estados magnéticos Ferromagnético (FM), Antiferromagnético do tipo G, A e C (Figura 9), modelos baseados no modelo de Ising de interação magnética. O modelo de Ising, além de descrever os ordenamentos magnéticos, é utilizado para obter os valores das constantes de acoplamento magnético entre sítios magnéticos dos materiais ¹⁴⁰⁻¹⁴³. A Zona de Brillouin é o espaço recíproco para o estado sólido em simulações do tipo quântica sendo descrita pelo fator Shrink de descrição do espaço recíproco com valor de $8 \times 8 \times 8$, correspondente a uma rede de 75 pontos k conectados aos pontos de simetria da estrutura obtidos pelo método Monkhorst-Pack ¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. A configuração eletrônica está intrinsicamente conectada ao ordenamento magnético do material SFO. Para propor um estado fundamental entre dois ou mais ordenamentos magnéticos definimos uma diferença de energia (ΔE) entre cada estado magnético, FM (E_{FM}) ou AFM (E_{AFM}), da forma $\Delta E = E_{AFM} -$

E_{FM} . Sendo que valores maiores do que zero o estado magnético FM é o estado fundamental e para valores menores do que zero, o estado fundamental é o estado magnético AFM.

3.2 ANÁLISE DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

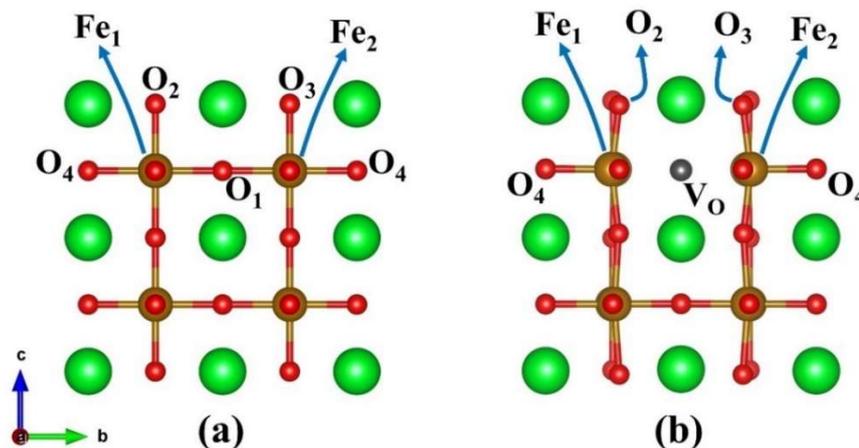
As análises eletrônicas da Densidade de Estados (DOS) e Estrutura de Bandas (EB) são as ferramentas mais essenciais para investigar as propriedades da estrutura de um sólido. A análise teórica DOS é uma distribuição estatística de contagem dos estados ou níveis de energia mostrando um perfil eletrônico de quais átomos ou orbitais atômicos são predominantes em uma determinada faixa de energia; enquanto a análise de EB é a descrição do comportamento de modulação das bandas de energia entre os pontos de simetria 'k' da estrutura cristalina. Ambas as análises são construídas a partir da função de onda eletrônica do sólido. Para melhor discussão dos resultados, ambas análises eletrônicas foram construídas na região próxima ao *bandgap*, ou seja, a região de valência sólido e de maior interesse devido às possibilidades de interações potenciais definidas como as cinco últimas bandas da Banda de Valência e as cinco primeiras bandas da Banda de Condução.

Figura 11 – Ordenamento magnético nas supercélulas dos materiais simulados. (a) Material SFO puro com ordenamento FM (esquerda) e AFM (direita). (b) Ordenamentos magnéticos possíveis no material $Ag_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.86}$ sendo o ordenamento FM e os ordenamentos AFM do tipo G, A e C. Os átomos de Sr, Fe, O e Ag estão representados pelas cores Verde, Laranja, Vermelho e Prateado respectivamente. Os sítios magnéticos de Fe das estruturas estão representados pelas setas, sendo a seta azul representa o sítio magnético orientado em alfa, e a seta rosa representa o sítio magnético orientado em beta.



Os principais resultados são o cálculo do *bandgap*, distribuição de todos dos estados atômicos representando a contribuição individual de cada átomo de Sr, Fe e O, e a distribuição particularizada dos orbitais atômicos 3d dos átomos de Fe e 2p dos átomos de O. Para o DOS por Orbital, foram selecionados os átomos da região próximo da Vacância de O, para verificar o efeito eletrônico da vacância sobre a estrutura eletrônica da região. No material SFO, foram selecionados os orbitais 3d dos átomos Fe₁ e Fe₂, e orbitais 2p dos átomos de O₁, O₂, O₃ e O₄ (Figura 12a). Para os materiais SFV e ASFV, foram analisados os orbitais 3d dos átomos Fe₁ e Fe₂, e orbitais 2p dos átomos de O₂, O₃ e O₄, visto que a vacância foi gerada no sítio do átomo O₁.

Figura 12 – Estruturas dos materiais (a) SrFeO₃, (b) SrFeO_{2,875} e Ag_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{2,875} denotando os átomos de Fe e O que tiveram os orbitais 3d e 2p respectivamente analisados em DOS por orbital. Os átomos de Fe, O e Sr estão representados pelas cores alaranjado, vermelho e verde respectivamente.



Fonte: O autor.

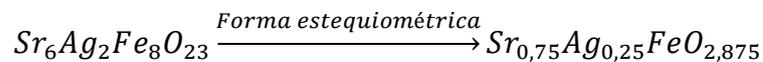
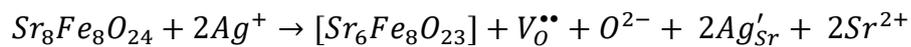
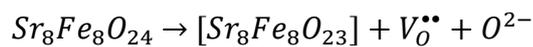
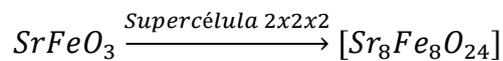
3.3 MATERIAL SrFeO₃ DOPADO COM Ag

Para investigar os efeitos da dopagem de íons Ag⁺ no material SFO (ASFO) foi construída uma supercélula 2x2x2 (Figura 10) para simular um sólido de estequiometria Ag_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{2,875} (Figura 10c). Os átomos de Ag foram descritos por um conjunto de base do tipo Gaussianas com pseudopotencial “leve” do tipo “HAY” HAYWSC-2111d1G¹⁴⁷. Bases pseudopotencial “leve” do tipo “HAY”, é uma categoria de bases que só descreve os níveis eletrônicos mais externos do átomo, de modo a descrever apenas os elétrons que são parte da valência e tem relevância em caracterizações químicas, enquanto os elétrons internos são descritos como um único potencial elétrico Coulombico. Pseudo potenciais do tipo HAY são bases descritos para átomos dentro do intervalo de Sc – Hg com as descrições de orbitais por

funções Gaussianas para os conjuntos (3d,4s ,4p), (4d ,5s ,5p) e (5d,6s ,6p), na primeira, segunda e terceira série de orbitais em relação aos metais de transição ^{148,149}.

Neste modelo, a simulação da vacância de oxigênio foi simulada com a ferramenta GHOST, que remove o átomo de O preservando o conjunto base. Este artifício de cálculo possibilita a descrição da densidade eletrônica na região da vacância. Os conjuntos de base para os átomos de Sr, Fe e O são os mesmos simulados para o material SFO. Para a simulação de menor energia total ou estado fundamental foram analisados os resultados para a estrutura cristalina, como parâmetros de rede e ângulos de ligação, cargas de Mulliken, DOS para os orbitais atômicos e Estrutura de Bandas comparativamente ao material SFO.

Os modelos foram construídos a partir das Equações abaixo:



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

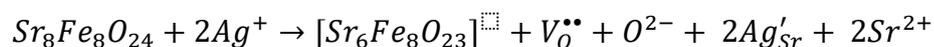
4.1 ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS MATERIAIS SFO, SFV E ASFV

A simulação do material SFO apresenta célula unitária cúbica com parâmetros de rede $a = b = c = 3.841 \text{ \AA}$ e os ângulos entre os átomos adjacentes, O – Fe – O, se mantiveram em 90° . Se comparado com resultados experimentais reportados na literatura ¹²⁹, o material simulado apresentou valores de parâmetros de rede com ótima aproximação com contração de $0,023 \text{ \AA}$. Isso é uma forte evidência de que as posições atômicas calculadas são muito representativas indicando que a simulação é de alto nível e descreve a estrutura como esperado. Portanto, a proximidade entre os resultados teórico e experimental são confiáveis para o estudo da estrutura cristalina e suas propriedades (Tabela 1).

Ao analisar o material com a introdução da $V_O^{\bullet\bullet}$ (SFV) é possível observar a existência de uma distorção estrutural da célula unitária se comparada ao material SFO. Os parâmetros de rede do SFV são expandidos sendo que o parâmetro de rede *b* apresenta uma expansão mais acentuada comparado aos parâmetros de rede *a* e *c*. Por consequência, o volume da célula unitária aumenta de $0,587 \text{ \AA}^3$, e conservando os ângulos de 90° da célula unitária. A distorção no comprimento de apenas um parâmetro de rede, é um processo bem descrito na literatura para o material SrFeO_3 com vacâncias de O, onde a vacância de O proporciona a distorção do material, que é reportada e caracterizada na literatura ^{150–152}.

A expansão dos parâmetros de rede ou volumétrica da célula unitária é, frequentemente, associada ao aumento das interações de repulsão entre os átomos, íons ou moléculas do material. A formação da $V_O^{\bullet\bullet}$ induz uma cavidade onde se localizam ligações químicas incompletas. De modo espontâneo, a densidade eletrônica remanescente é contraída e espalhada entre as ligações químicas vizinhas à $V_O^{\bullet\bullet}$ causando uma nova redistribuição eletrônica. Portanto, o efeito é o aumento da repulsão eletrônica que determina novas posições atômicas distorcendo a célula unitária. O acúmulo de elétrons ao redor da $V_O^{\bullet\bullet}$ conduz a uma nova geometria molecular ou estrutura cristalina denominada como distorcida.

A tendência oposta é observada no material dopado com Ag e $V_O^{\bullet\bullet}$ (ASFV). A contração ocorre em todos os parâmetros de rede. Ao comparar os parâmetros de rede no material ASFV com o SFO é observado que a contração é mais acentuada no parâmetro de rede *b*. O volume da célula unitária é contraído de $0,494 \text{ \AA}^3$. Como descrito na Equação de formação



A substituição do Sr por Ag gera um defeito anisotrópico com carga residual negativa. Entretanto, a compensação de carga pela $V_O^{\bullet\bullet}$ causa o efeito de contração dos parâmetros de rede e volume. Sendo assim, a contração da célula unitária indica que as interações do tipo atrativas são predominantes no material ASFV. A transferência de carga entre a substituição catiônica aliovalente e a $V_O^{\bullet\bullet}$ promoveram a diminuição da repulsão eletrônica e a redistribuição da densidade eletrônica induziu a novas interações do tipo Ag – O. Esta é a origem da contração, a interação entre Ag e O são os centros de contração da célula unitária. Isso é observado no modelo de célula unitária que mostram que os átomos de oxigênio próximos aos átomos de Ag distorcem em direção ao átomo dopante, se comparado ao material SFO, a distância Sr-O é de 2,716 Å enquanto no material ASFV, as distâncias Ag-O são de 2.665 Å.

Tabela 1 – Parâmetros de rede para os materiais SFO, SFV e ASFV. O resultado experimental está citado como SFOexp para comparação com os dados obtidos nas simulações.

Material	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	$\alpha = \beta = \gamma$
SFOexp	3,850	3,850	3,850	56,067	90°
SFO	3,841	3,841	3,841	56,665	90°
SFV	3,853	3,856	3,853	57,252	90°
ASFV	3,834	3,822	3,832	56,171	90°

Fonte: O Autor

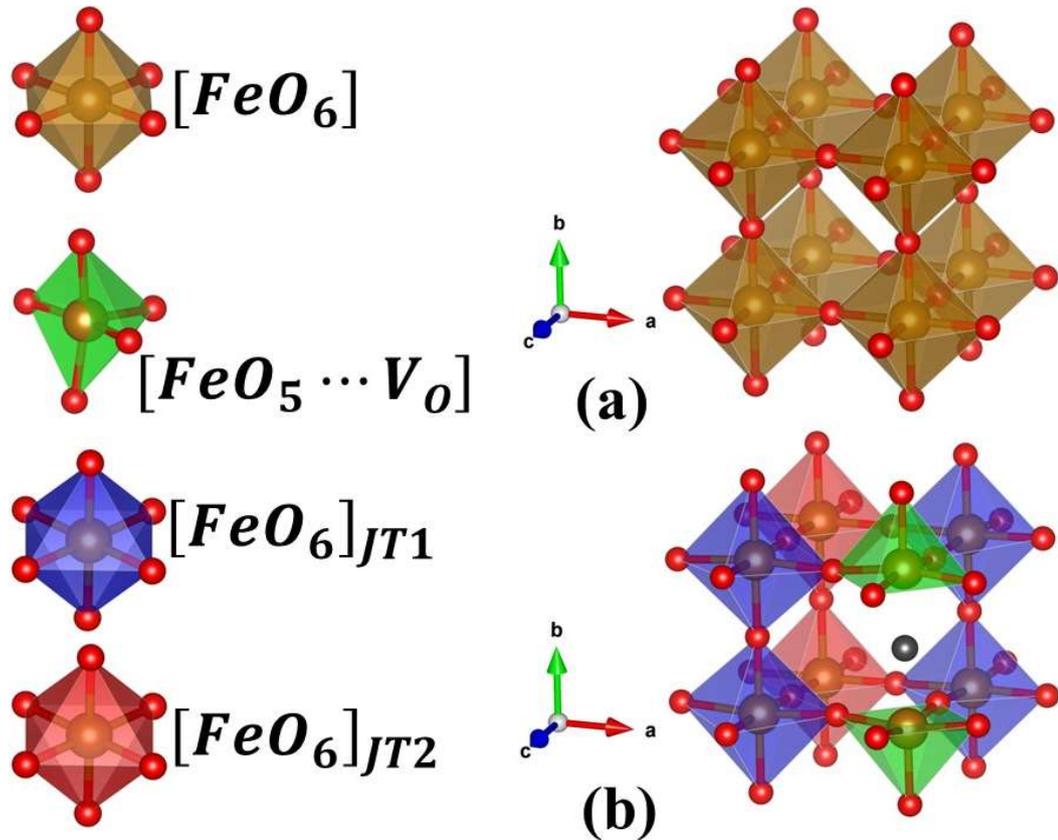
De modo geral, as distorções nas estruturas cristalinas do material são efeitos da $V_O^{\bullet\bullet}$ na estrutura, sendo que a Ag no sítio do Sr não proporciona distorções significativas na estrutura cristalina. Os parâmetros de rede dos materiais SFV e ASFV não apresentam diferenças relevantes para o material nos parâmetros ‘a’ e ‘c’, apenas no parâmetro ‘b’, com distorção que é proporcionada pela vacância de O.

A Figura 13 mostra as representações dos octaedros sobre os átomos de Fe dos materiais investigados. No material SFO, os octaedros do material são uniformes com o sítio $[FeO_6]$ (Figura 13a), nas quais as seis ligações Fe – O apresentam o mesmo comprimento de ligação de 1,920 Å. A partir da inserção da $V_O^{\bullet\bullet}$, materiais SFV e ASFV, são criados três tipos diferentes de octaedros no material, os clusters $[FeO_5 \cdots V_O]$, $[FeO_6]_{JT1}$ e $[FeO_6]_{JT}$ (Figura 13b), sendo JT correspondente aos clusters distorcidos por efeito Jahn-Teller.

De modo geral, o sítio $[FeO_5 \cdots V_O]$ tem geometria piramidal tetragonal com distorções significativas nas ligações Fe – O se comparados aos comprimentos de ligação Fe – O dos octaedros regulares do material SFO. Há uma contração das ligações Fe – O no eixo da $V_O^{\bullet\bullet}$

diferente das ligações no plano dos eixos xz . No material ASFV, a mesma tendência é observada, evidenciando que no sítio da vacância, ocorrem diferentes distorções das ligações Fe – O em relação ao eixo y , sentido que há a vacância de O.

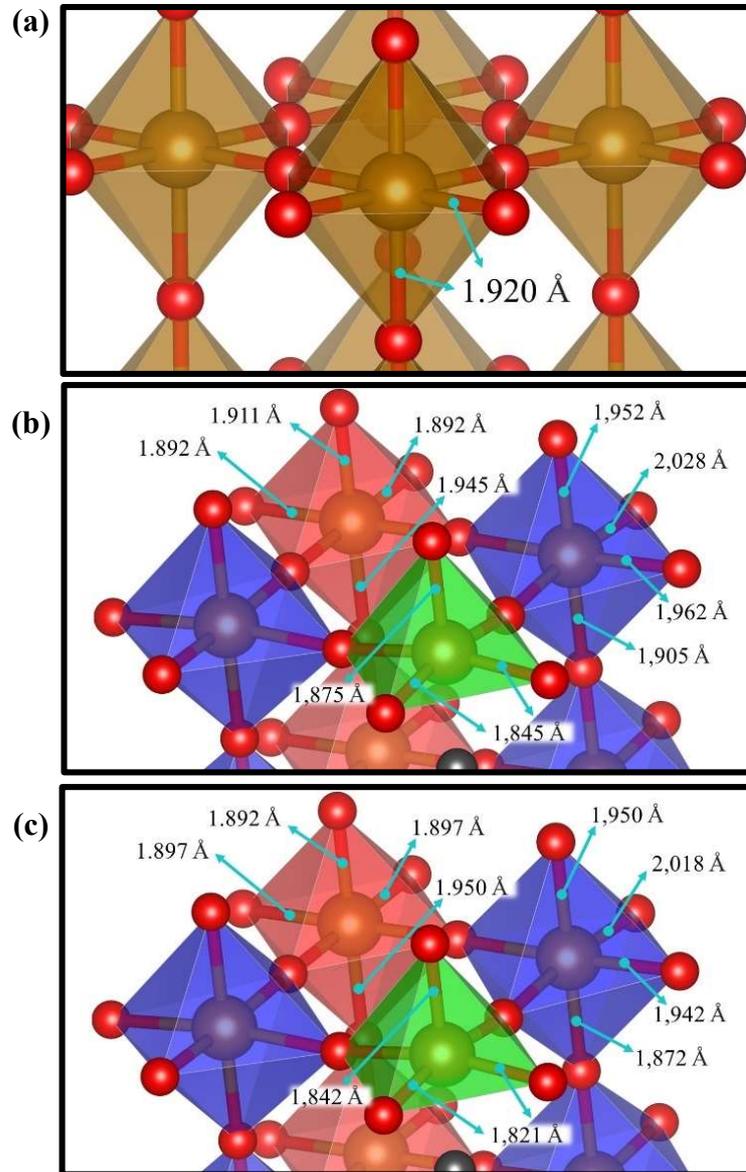
Figura 13 – Estruturas dos octaedros nos materiais (a) SrFeO_3 e (b) $\text{SrFeO}_{2.875}$ e $\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.875}$, que apresentam vacância de O. Os átomos de Fe e O estão representados pelas cores alaranjada e vermelho respectivamente. Os octaedros $[\text{FeO}_6]$, $[\text{FeO}_5 \cdots V_O]$, $[\text{FeO}_6]_{JT1}$ e $[\text{FeO}_6]_{JT2}$ estão representados pelas colorações alaranjada, verde, azul e vermelho respectivamente.



Fonte: O autor.

O octaedro $[\text{FeO}_6]_{JT1}$, representado pela cor azul na Figura 13b, é um sítio octaédrico irregular nos materiais SFV e ASFV. O sítio $[\text{FeO}_6]_{JT2}$ representado em vermelho na Figura 13b, também é um octaedro irregular nos materiais SFV e ASFV, em ambos os materiais apresentam contração nas ligações Fe – O.

Figura 14 – Comprimentos de ligação Fe – O nos materiais (a) SrFeO_3 , (b) $\text{SrFeO}_{2.875}$ e (c) $\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.875}$. Os átomos de Fe e O estão representados pelas cores alaranjada e vermelho respectivamente. Os octaedros $[\text{FeO}_6]$, $[\text{FeO}_5 \cdots \text{V}_O]$, $[\text{FeO}_6]_{JT}$ e $[\text{FeO}_6]_{JT2}$ estão representados pelas colorações alaranjada, verde, azul e vermelho respectivamente.



Fonte: O autor.

Para a análise, os volumes dos octaedros são calculados pelo software de visualização VESTA, que extrai essas informações a partir da estrutura cristalina do material. Figura 14 estão as distâncias de ligações Fe – O sobre cada cluster. É possível observar uma tendência de mudança sobre os comprimentos de ligação Fe – O nos clusters de Fe, e nota-se que o caráter das distorções e majoritariamente de contração das ligações. Analisando os volumes dos octaedros nos materiais na Tabela 2, o material SFO apresenta todos os octaedros regulares $[FeO_6]$ com os volumes uniformes em $9,444 \text{ \AA}^3$. Nos materiais SFV e ASFV, a V_o^{**} tem efeito de criar uma distorção volumétrica nos octaedros do material. No sítio $[FeO_5 \cdots V_O]$, o volume do octaedro é metade do volume de um octaedro regular, $4,684 \text{ \AA}^3$ e $4,353 \text{ \AA}^3$, ou seja, diminuição de $4,760 \text{ \AA}^3$ (50,4%) e $5,091 \text{ \AA}^3$ (53,9%). Neste sítio, as ligações Fe – O apresentam contração quando comparadas ao comprimento de ligação no sítio regular do material, isso é coerente com os valores de volume dos sítios $[FeO_5 \cdots V_O]$ nos materiais SFV e ASFV que apresentam contração volumétrica. Em oposição, nos sítios $[FeO_6]_{JT1}$ ocorrem expansões volumétricas de $0,724 \text{ \AA}^3$ (7,67%) e $0,532 \text{ \AA}^3$ (5,63%). Nos sítios $[FeO_6]_{JT2}$ são observadas contrações volumétricas de $0,245 \text{ \AA}^3$ (2,59%) e $0,299 \text{ \AA}^3$ (3,17%).

Tabela 2 – Volume dos sítios $[FeO_6]$, $[FeO_5 \cdots V_O]$, $[FeO_6]_{JT1}$ e $[FeO_6]_{JT2}$. em \AA^3 analisados nos materiais $SrFeO_3$, $SrFeO_{2.875}$ e $Ag_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.875}$.

Materiais	$[FeO_6]$	$[FeO_5 \cdots V_O]$	$[FeO_6]_{JT1}$	$[FeO_6]_{JT2}$
SFO	9,444	-	-	-
SFV	-	4,684	10,168	9,199
ASFV	-	4,353	9,976	9,145

Fonte: O autor.

Ao analisar o efeito da V_o^{**} sobre os comprimentos de ligação Fe – O nos materiais SFV e ASFV, nota-se que, as distorções das ligações ocasionam distorções volumétricas dos sítios de coordenação Fe com distorções do tipo Jahn-Teller. V_o^{**} tem distorções mais relevantes sobre as posições internas dos átomos da célula unitária distorcendo os parâmetros de rede que tem uma variação muito baixa dos volumes de células unitárias. A V_o^{**} causa uma propagação de distorções volumétricas na rede cristalina do material. Essa propagação de distorções fica evidente ao observar a célula unitária expandida, pois é nítido o padrão no qual os sítios vizinhos à vacância se contraem, por consequência o sítio vizinho $[FeO_6]_{JT1}$ expande, que tem efeito sobre o próximo sítio vizinho $[FeO_6]_{JT2}$, no qual apresenta contração no volume.

As distorções no material têm relação com as forças atrativas que a V_o^{**} agrega à estrutura. Esse efeito sobre a estrutura evidencia que as relações de força de repulsão e atração entre cátions e ânions na estrutura são alteradas com a retirada do átomo de O do material. Com

V_o^{**} no material, a estrutura apresenta variadas distorções na rede intermetálica Fe – O – Fe, sendo majoritariamente contrações das ligações Fe – O, que indica aumento do caráter atrativo entre os cátions magnéticos e ânions na estrutura. Além de que, as distorções ocasionadas pela geração da V_o^{**} , no material SFV e ASFV pode ser interpretado de modo que, é observado que os parâmetros de rede não são distorcidos significativamente a ponto de transitar de fase cristalina, mas há uma mudança das posições internas dos átomos, principalmente próximos à V_o^{**} , o que evidencia que as relações de atração e repulsão, ou de modo geral, as ligações e interações química são mudadas, significativamente com as modificações do material.

Ao dopar com Ag, a estrutura tende a acentuar as forças atrativas presentes no material, isso porque as contrações das ligações Fe – O no material ASFV, seguem a mesma tendência observada no material SFV, porém, com maior intensidade. Isso também pode ser observado com a contração do volume da célula unitária do material, e dos octaedros irregulares, que apresentam menores volumes no material ASFV. Torna-se evidente que, ao dopar o material com Ag^{1+} , esse elétron a mais no sítio no qual Sr^{2+} ocupava, é doado para a estrutura, que tem o efeito de aumentar as forças atrativas na rede de Fe – O do material. A dopagem no sítio do Sr, nesse contexto, mostra-se promissora no que se diz em estabilizar a estrutura molecular da rede cristalina, isso porque a estrutura cristalina é ativada quimicamente, transformando um sítio ocupado por Sr, que no material SFO e SFV é um sítio inerte, para um sítio de Ag com função química para a estrutura cristalina.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

A análise do estado magnético de menor energia é importante para determinar a estrutura eletrônica mais estável, e que será analisada de forma mais aprofundada posteriormente no trabalho. Na Figura 15, o diagrama de energia foi construído todo baseado no estado FM como estado de referência, obtendo a variação de energia pela Equação 22:

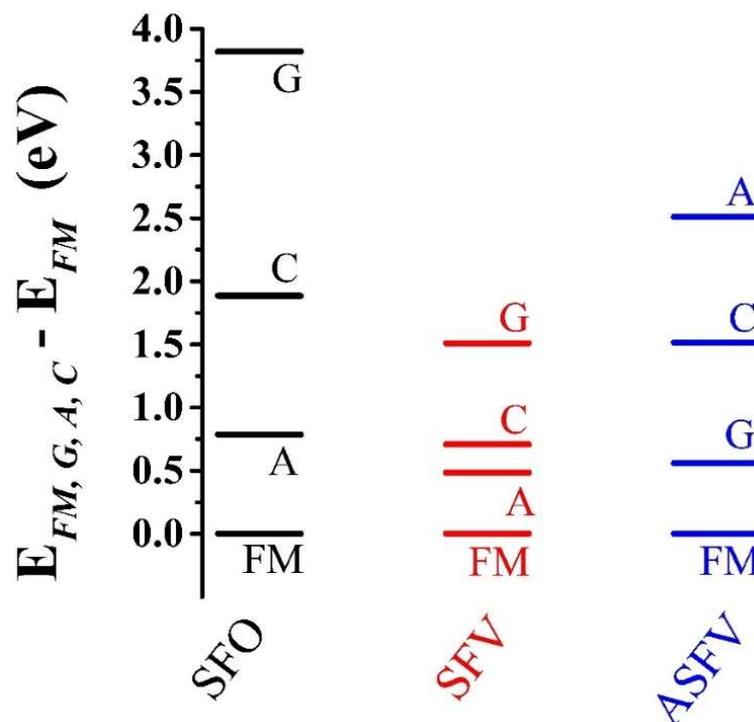
$$\Delta E = E_{FM,G,A,C} - E_{FM} \quad (\text{Equação 22})$$

Para todos os materiais, o estado magnético de menor energia foi o estado FM. Nos materiais SFO e SFV, a ordem de estabilidade energética dos estados magnéticos é $FM > A > C > G$ com diferença na aproximação energética dos estados magnéticos. No material ASFV, a dopagem da Ag combinada com a V_o^{**} causa a modificação da ordem de estabilidade para $FM > G > C > A$, que ocorre uma inversão do estado magnético G com o estado A. Assim como no

material SFV, no material ASFV também há uma aproximação energética entre os estados magnéticos.

Com base nos resultados apresentados, é evidente que a V_o^{**} no material mantém a tendência de ordem de estabilidade energética no material, porém ocasiona o efeito de aproximação energética desses estados. Isso pode ser interpretado como um favorecimento dos estados AFM a se estabilizarem, isso a partir da V_o^{**} no material, que como descrito anteriormente nos dados estruturais, perturba as relações de forças atrativas e repulsivas do material, distorcendo a rede Fe-O no material. Essas distorções das posições internas dos átomos como consequência da vacância no material ocasionam interações que de certo modo estabilizam as interações de super-troca AFM no material. Isso evidencia que, vacâncias de átomos de O no material SFO tornam possíveis mudanças de interações de super-troca do tipo AFM mais acessíveis. O efeito da Ag no material tem como consequência a aproximação energética dos estados magnéticos também a inversão dos estados com o ordenamento G como segundo mais estável. Isso mostra que a dopagem de Ag no sítio de Sr tem efeitos significativos para a estrutura eletrônica e do magnetismo do material. Isso evidencia que é possível controlar o magnetismo de materiais cristalinos com dopagens ou geração de vacância no material, sendo possível uma engenharia de estados magnéticos.

Figura 15 – Diagrama energético dos estados magnéticos nos materiais $SrFeO_3$ (SFO), $SrFeO_{2,875}$ (SFV) e $Ag_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{2,875}$ (ASFV). O estado magnético FM é o estado referência onde as diferenças de energia do diagrama são obtidas a partir de $\Delta E = E_{FM,G,A,C} - E_{FM}$.



Fonte: O autor.

De modo geral, no estudo de acoplamento magnético a partir do modelo de Ising da Tabela 3, é possível observar para os materiais SFO, SFV e ASFV, os ordenamentos magnéticos têm valor de $\Delta E_T > 0$, resultado coerente, visto que todos os materiais simulados possuem estado magnético de menor energia FM. Em relação aos valores de constante de acoplamento magnético, nos ordenamentos FM, $J > 0$, que caracteriza acoplamento magnético de natureza Ferromagnética. No ordenamento AFM-G dos materiais, é observado que $J < 0$, caracterizando acoplamento Antiferromagnético, isso é esperado, pois nessa configuração de ordenamento magnético, os sítios magnéticos todos estão intercalados, isso de modo que, sítios magnéticos em alfa tem todos os sítios magnéticos vizinhos em beta, e vice-versa, em outras palavras, todos os acoplamentos no material são do tipo antiferromagnéticas, pois é a única possibilidade no material. Os acoplamentos Antiferromagnéticos presentes no ordenamento AFM-G, são mais intensos que os acoplamentos nos ordenamentos FM, mostrando que por mais que o estado de menor energia seja o ordenamento FM, há uma melhor interação magnética no ordenamento AFM. Nos ordenamentos magnéticos AFM-A e AFM-C, os valores de J diminuem consideravelmente quando comparados aos ordenamentos FM e AFM-G. Isso se deve aos tipos de interações que se dão, é denotado na tabela, valores positivos e negativos mutuamente (\pm) de J para os ordenamentos AFM-A e -C. Isso porque em ambos os ordenamentos há interações de acoplamento AFM e FM no mesmo sistema, essa característica eletrônica faz com que o acoplamento magnético fique mais fraco no material.

Se comparar os ordenamentos de menor energia entre os materiais SFO, SFV e ASFV, pode se observar que a V_O^{2+} causa diminuição da constante de acoplamento magnético de $2,025 \times 10^{-4}$ K no material SFO para $0,773 \times 10^{-4}$ K no material SFV. Com a dopagem de Ag combinada com a V_O^{2+} , o valor de J tem uma diminuição ainda mais acentuada apresentando o valor de $0,298 \times 10^{-4}$ K. Os resultados evidenciam que o material apresenta um enfraquecimento das interações magnéticas.

A intensidade do valor de J está intrinsecamente relacionada com a intensidade de interação entre sítios magnéticos, em outras palavras, com a interação de super-troca eletrônica. Nos materiais SFO e SFV, a interação de maior intensidade estão presentes no ordenamento G, já material ASFV, o acoplamento de maior intensidade está presente no ordenamento A. Porém todos os materiais têm o ordenamento de menor energia com FM, evidenciando que o acoplamento magnético não é o parâmetro fundamental para determinar o tipo de ordenamento magnético de menor energia no material. Os resultados tornam evidente que, a dopagem com Ag, como já mencionada antes, muda a valência do sítio de $2+$ para $1+$, assim como V_O^{2+} que

corta a relação de super-troca entre os cátions magnéticos, essas modificações nos materiais têm efeito de mudar de modo significativo o ambiente químico ao redor dos átomos de Fe no material. Isso reflete diretamente nos resultados de valores de J , que com a V_O^{**} é possível notar um enfraquecimento nos acoplamentos magnéticos do material nos ordenamentos FM, mesmo com a dopagem da Ag na estrutura, o efeito da V_O^{**} , este efeito fica muito claro no perfil magnético do material.

Esses resultados são coerentes com o diagrama da Figura 15, no caso do material SFV houve diminuição das energias dos estados AFM em relação ao estado FM, e do material ASFV no qual teve além da diminuição de energia dos estados AFM em relação ao estado FM, mas a inversão de alguns ordenamentos. No caso do material SFV, a constante de acoplamento magnética do estado FM tem diminuição do valor, enquanto nos estados AFM, de modo geral também há a diminuição do valor de J , porém não na mesma proporção que ocorre no ordenamento FM. Isso é evidencia que, há um enfraquecimento das interações de super-troca FM, e os ordenamentos AFM passam a ter mais estabilidade energética para que possam “competir” energeticamente com os acoplamentos FM.

Tabela 3 – Valores de diferença de energia entre estado Ferromagnético e Antiferromagnético (ΔE_T) e constante de acoplamentos nos materiais SrFeO_3 (SFO), $\text{SrFeO}_{2,875}$ (SFV) e $\text{Ag}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{2,875}$ (ASFV).

Material	Ordenamento magnético	ΔE_T (ht)	J ($\times 10^{-4}$ K)
SFO	FM	+0,140	+2,025
	G	+0,140	-2,205
	A	+0,0289	$\pm 0,426$
	C	+0,0693	$\pm 1,041$
SFV	FM	+0,0555	+0,773
	G	+0,0555	-0,839
	A	+0,0178	$\pm 0,255$
	C	+0,0260	$\pm 0,378$
ASFV	FM	+0,0205	+0,298
	G	+0,0205	-0,306
	A	+0,0922	$\pm 1,470$
	C	+0,0557	$\pm 0,829$

Fonte: O autor.

4.3 ANÁLISE DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

As análises das Estruturas de Bandas Eletrônicas combinadas às Densidades de Estados Eletrônicos foram realizadas a partir das funções de onda dos estados magnéticos de

menor energia dos materiais, no caso, foram analisadas a partir das funções de onda dos estados FM de todos os materiais simulados, que estão na Figura 16.

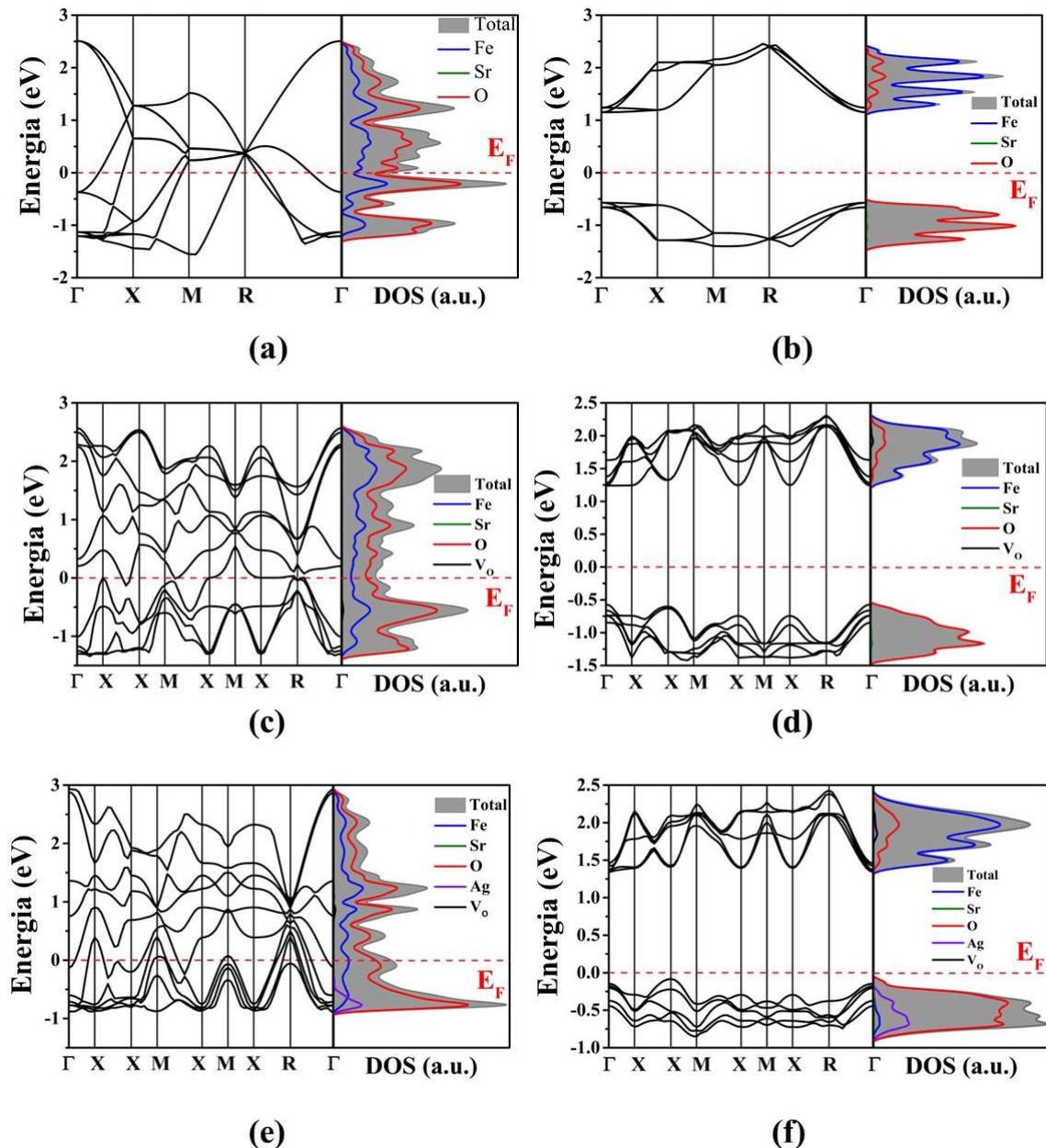
Nos materiais SFO e SFV, a EBS do material mostra que os materiais têm perfis eletrônicos no canal de spin alfa como metálicos (Figura 16a e Figura 16c) e semicondutores no canal de spin beta (Figura 16b e 16d). No canal alfa, os estados majoritários são do átomo de O nas regiões da Banda de Valência (BV) e da Banda de Condução (BC) mostrando que a transferência de carga ocorre entre os mesmos átomos. Sendo que os estados antiligantes dos átomos de O são importantes para as propriedades de condução dos materiais. No canal beta, os perfis semicondutores são de transferência de carga entre os átomos de O e os átomos de Fe similar às Perovskitas diamagnéticas como titanatos ou estanatos. Os átomos de Sr não apresentam contribuições de estados significativas no topo da BV e início da BC evidenciando o processo de excitação eletrônica na região de *bandgap* do material acontecem na ligação intermetálica Fe – O – Fe do material.

Com a dopagem da Ag, a estrutura eletrônica mantém o caráter meio-metálico mostrado nos perfis eletrônicos nos canais eletrônicos alfa e beta do material (Figura 16e e Figura 16f). No canal alfa, os estados são majoritários dos átomos de O, enquanto no canal beta, a BV tem estados majoritários dos átomos de O e na BC dos átomos de Fe. O átomo de Ag na estrutura tem o comportamento de doador de elétron para a rede cristalina do material. Isso fica evidente, pois a Ag tem estados eletrônicos bem definidos no topo da BV, no canal alfa e beta do material. Ag apresenta estados eletrônicos no material ocupando o sítio dos átomos de Sr, que por sua vez não apresentam estados eletrônicos na BV e na BC. Por apresentarem o estado de oxidação Ag^{+1} , ao ocupar o sítio do Sr^{2+} , a Ag apresenta maior densidade eletrônica que o Sr, mesmo ocupando o mesmo sítio, e por isso apresenta densidade de estados eletrônicos consideráveis no DOS do material. Isso é coerente quimicamente, visto que, os átomos de Ag têm um “excesso” de elétrons no sítio dopante que passa de Sr^{2+} para Ag^{1+} , esse elétron em excesso nos átomos de Ag tem energia elevada e por isso aparecem na região do topo da BV, e a presença dessa densidade eletrônica com alto nível de energia ativa o sítio de Sr, visto que no material SFO e SFV não há nenhuma contribuição eletrônica na região de *bandgap*.

A $V_o^{\bullet\bullet}$ tem baixa densidade de estados eletrônicos na região energética da BC dos canais beta dos materiais SFV e ASFV, em ambos os materiais a vacância tem estados próximos de +2,0 eV. Isso é uma evidência que a região da $V_o^{\bullet\bullet}$ comporta-se como um atrator de carga no

material, isso porque ao conduzir no canal beta, uma parte dos elétrons condutores vão para os estados eletrônicos da vacância.

Figura 16 – Electronic structure of Bands (EBS) with Density of States (DOS) of materials (a) SFO in alpha channel; (b) SFO in beta channel; (c) SFV in alpha channel; (d) SFV in beta channel; (e) ASFV in alpha channel; (f) ASFV in beta channel. The red dot line represents the Energy of Fermi Level.



Fonte: O autor.

A Tabela 4 mostra os valores de *bandgap* dos materiais SFO, SFV e ASFV, por todos os materiais serem meio-metálicos, o canal alfa apresentam valores de 0,0 eV, pois se trata de um canal metálico, por outro lado, o canal beta apresenta perfil de semiconductor, com um valor

bem definido de *bandgap*. Ainda é possível observar para a EBS do material SFO no canal beta, que há um comportamento de *flat band* no perfil dos níveis energéticos entre os pontos de alta simetria Γ e X na BV e na BC, o que torna o *bandgap* direto em ambos os pontos de simetria, ou um processo indireto de condução, o que torna o processo de condução energeticamente acessível nesta região do espaço recíproco. Com a vacância de O, o comportamento de *flat band* se mantém apenas na BC e com a dopagem de Ag, o comportamento tende a não se manifestar, visto que não apresenta o comportamento plano das bandas. O material SFO tem um valor de *bandgap* calculado de 1,70 eV, que é muito próximo com valores experimentais reportados na literatura de 1,80 eV^{153,154} com diferença de 0,10 eV ou 5,6% do valor experimental.

Tabela 4 – Valores de *bandgap* dos materiais SrFeO₃, SrFeO_{2.875} e Ag_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.875} nos canais de spin eletrônicos alfa (α) e beta (β).

Materiais	Canal de Spin	Bandgap (eV)
SrFeO₃	α	0
	β	1,70
SrFeO_{2.875}	α	0
	β	1,78
Ag_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.875}	α	0
	β	1,48

Fonte: O autor.

O material SFV tem um valor da energia de *bandgap* de 1,78 eV, um aumento pouco significativo de 0,08 eV. É reportado experimentalmente que $V_O^{\bullet\bullet}$ o material SFO na proporção de SrFeO_{2.875} não apresentam variações significativas do valor de *bandgap*, mas, em maiores proporções maiores conduzem a maiores variações de *bandgap*^{155,156}. Para o material ASFV há diminuição do valor de *bandgap* para 1,48 eV, ou seja, 0,22 eV menor do que o SFO. Mesmo com a $V_O^{\bullet\bullet}$ na estrutura, a dopagem de Ag induziu o efeito de aproximação entre a BV e a BC. O efeito majoritário é o aumento da energia da BV por causa dos estados eletrônicos da Ag no canal beta quando comparado com a BV do canal beta do material SFV (Figura 14e e 14f). Em conjunto com os dados de EBS e DOS, essa afirmação mostra que os átomos de Ag têm estados ou níveis energéticos que fazem a BV subir na escala de energia, isso consequentemente, tornando a BV e a BC mais próximas e diminuindo o *bandgap*.

4.4 DOS POR ORBITAL NA INTERAÇÃO $3d - 2p - 3d$

A análise de DOS a nível de orbitais individuais, é realizada para verificar de modo mais aprofundado as interações entre Fe e O da estrutura, e verificar as interações intermetálicas Fe – O – Fe, por meio dos orbitais Fe-3d e O-2p, em uma interação do tipo d – p – d. O ambiente químico analisado no material SFO foi a interação intermetálica $[FeO_5] \cdots O \cdots [FeO_5]$. A partir da inserção da $V_O^{\bullet\bullet}$ criando os materiais SFV e ASFV, é estudado o ambiente químico $[FeO_5] \cdots V_O^{\bullet\bullet} \cdots [FeO_5]$. Isso tem o objetivo de verificar o efeito da $V_O^{\bullet\bullet}$ nas interações intermetálicas do material. O estudo das sobreposições dos estados eletrônicos dos orbitais Fe-3d dos cátions magnéticos e O-2p são fundamentais para caracterizar o efeito GKA no material porque as relações de sobreposição entre os estados eletrônicos dos átomos de uma ligação intermetálica deve ser 180° .

No canal alfa do material SFO (Figura 17a) ocorre a sobreposição entre os orbitais Fe-3d com O-2p, em toda a faixa da BV e BC. Por outro lado, no canal beta (Figura 17b), não há uma sobreposição efetiva entre os orbitais 3d e 2p, visto que os orbitais O-2p têm estados na BV, enquanto os orbitais Fe-3d tem estados na BC. Isso evidencia que no material há uma forte interação intermetálica Fe1 – O1 – Fe2. Em outras palavras, existe uma forte interação do tipo super-troca eletrônica entre os sítios magnéticos do material.

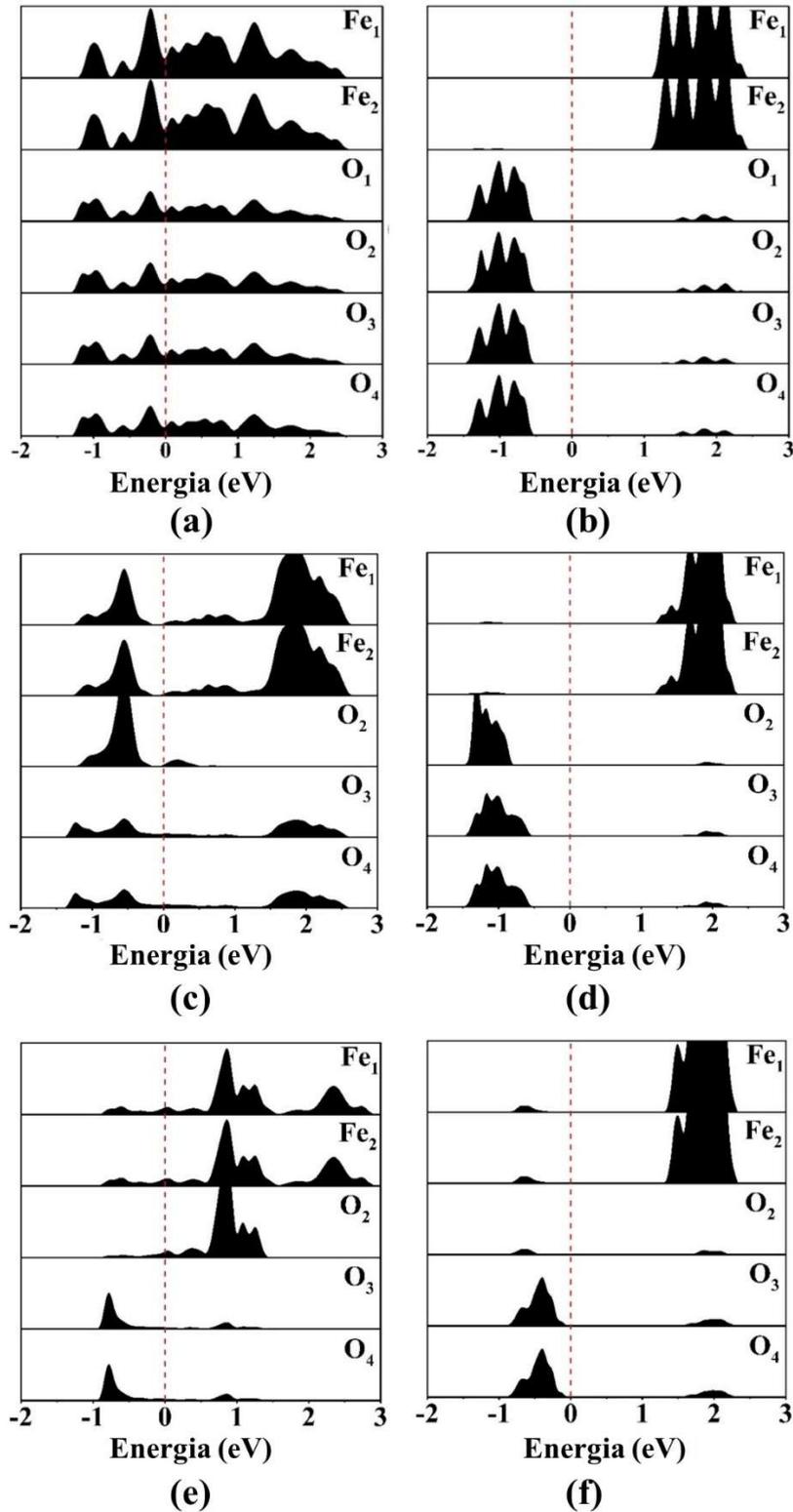
Quando comparado com material SFO, o material SFV apresenta em sua estrutura eletrônica, os estados eletrônicos dos orbitais 3d dos átomos Fe e 2p dos átomos de O, com densidade de estados mais definidos em energias específicas. Isso fica evidente no canal alfa do material SFV (Figura 17c), em que na região da BV, os átomos de Fe têm um estado bem definido próximo de -0,5 eV. Ainda no canal alfa, há uma melhor sobreposição dos orbitais 3d dos átomos de Fe com os orbitais 2p do átomo O₂, visto que os átomos O₃ e O₄ tem uma menor densidade de estados eletrônicos se sobrepondo aos estados dos orbitais 3d dos átomos de Fe em -0,5 eV. No canal beta (Figura 17d), é observado uma baixa sobreposição dos estados 3d-2p, isso porque o átomo de Fe tem baixas densidades de estados eletrônicos na BV.

Com a dopagem de Ag no material, no canal alfa (Figura 17e) relação de sobreposição dos orbitais 3d e 2p em aproximadamente -1,0 eV. Há uma melhor sobreposição entre os estados eletrônicos entre os átomos de Fe com os átomos de O₃ e O₄, isso evidencia que a dopagem de Ag tem efeito sobre a orientação da sobreposição e conseqüente super-troca eletrônica no material. A dopagem de Ag tem um efeito significativo no canal beta do material (Figura 17b), isso porque o resultado obtido mostra estados eletrônicos significativos dos

orbitais 3d de ambos os átomos de Fe. Esse resultado mostra que, a dopagem de Ag no material ativa a interação de super-troca no canal beta do material.

A V_0^{**} tem efeito sobre a estrutura eletrônica do material ferrato de estrôncio porque em ambos os materiais, SFV e ASFV, a V_0^{**} promove as sobreposições entre orbitais 3d-2p em energias discretas na estrutura eletrônica do material. Esse efeito não é observado no material SFO que tem sobreposição por toda a faixa da BV e BC. Os resultados de DOS por orbital mostram que a geração de V_0^{**} e a dopagem com Ag no material têm efeitos sobre as interações intermetálicas e conseqüentemente na super-troca. Outro efeito observado da dopagem de Ag quando comparado ao material SFV é o favorecimento da interação magnética no eixo z do material com um maior acoplamento $Fe_1 - O_2$ no material SFV. Todavia, no material ASFV a super-troca é ativada no sentido $[Fe_1 - O_4 - Fe_2]$. Isso pode ser entendido de forma que, a dopagem de Ag tem relevância química de modo a favorecer interações específicas na rede Fe-O do material.

Figura 17 – Densidade dos estados eletrônicos por orbital dos átomos Fe₁, Fe₂, O₁, O₂, O₃ e O₄ no material SrFeO₃, enquanto nos materiais SrFeO_{2,875} e Ag_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{2,875} o átomo O₁ é retirado para simular V_o^{••}. Foram analisados todos os materiais em “camada aberta”, logo, estão mostrados os resultados de DOS (a) canal de spin eletrônico alfa do material SrFeO₃; (b) canal de spin beta do material SrFeO₃. De forma similar (c) canal de spin alfa do material SrFeO_{2,875}; (d) canal de spin beta do material SrFeO_{2,875}, (e) canal de spin alfa do material Ag_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{2,875}, e (f) canal de spin beta do material Ag_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{2,875}.



Fonte: O autor.

4.5 MAPAS DE DENSIDADE DE SPIN

Os mapas de densidade de carga de spin no material SFO mostram que os perfis são diferentes nos canais alfa e beta. Esse é um resultado esperado, uma vez que o material tem ordenamento magnético de menor energia FM. No canal alfa (Figura 18a), é observado que os átomos de Fe todos apresentam grande densidade de spin alfa nos orbitais 3d, os átomos de O apresentam densidades de spin significativas nos orbitais 2p. Ao analisar o canal beta (Figura 18b), é possível observar que não há densidade de spin sobre os átomos de Fe porque os elétrons desemparelhados tem spin alfa, mas por outro lado, os átomos de O apresentam densidade de spin significativas nos orbitais 2p. São observados corredores de cargas de spin alfa e beta do material que só é possível pela estrutura cristalina do material, na qual garante que o arranjo da rede é todo simétrico e regular.

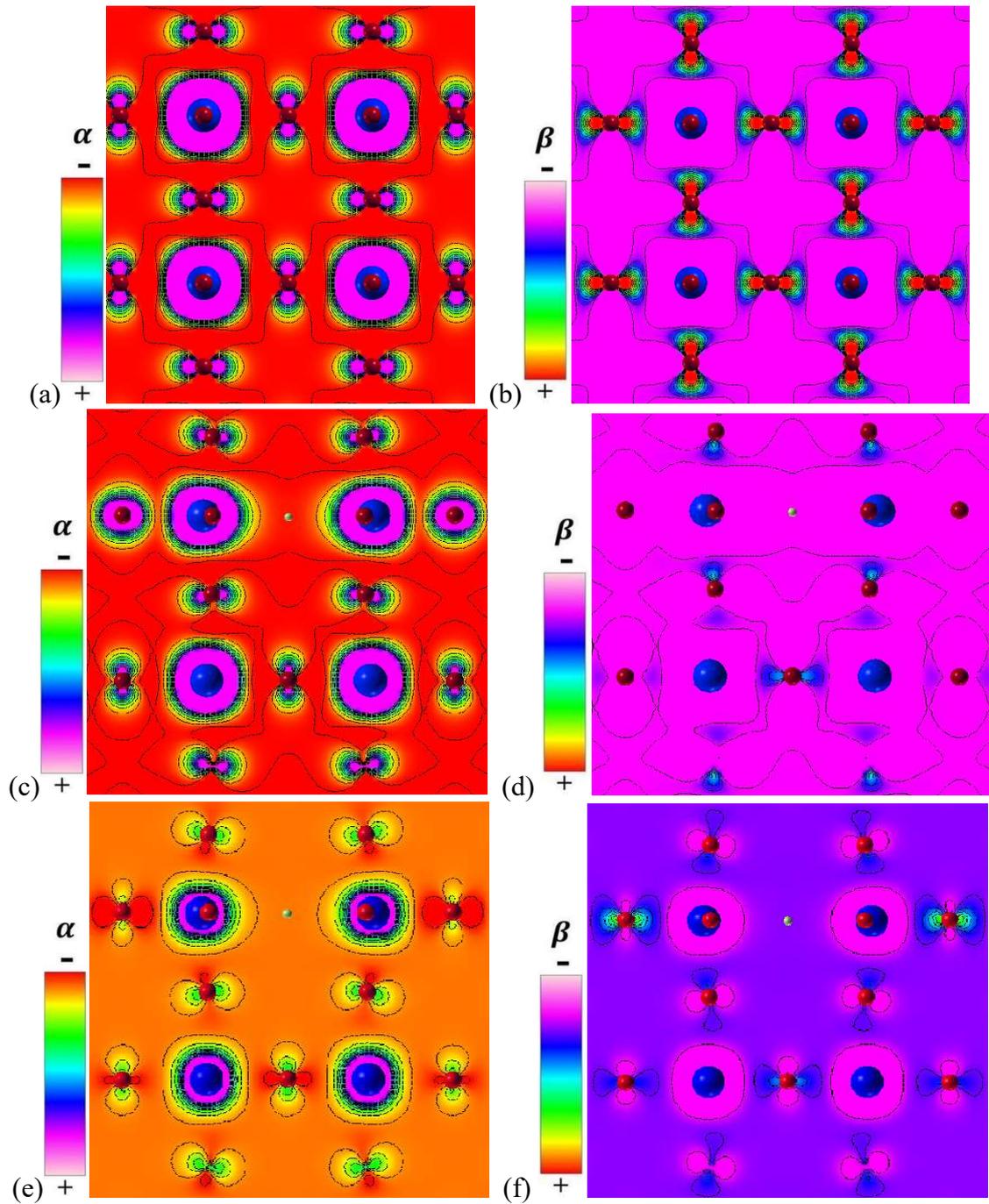
Ao analisar o perfil das densidades de spin do material SFO, é possível observar que há uma tendência nas densidades de spin no material SFO quanto à orientação dos orbitais 2p em relação aos orbitais 3d. Em alfa, os átomos de O apresentam densidade de spin em orbitais O-2p orientados de forma paralela aos orbitais Fe-3d, em outras palavras, os orbitais O-2p não estão orientados linearmente aos orbitais Fe-3d. Por outro lado, os orbitais 2p com densidade de spin em beta, apresentam orientação linear aos orbitais Fe-3d do Fe.

Isso pode ser denotado de duas formas complementares, que representam a relação eletrônica da polarização do ânion não magnético pelo cátion magnético. A primeira notação é **$3d(\alpha)$ null overlap $2p(\alpha)$** , no qual $3d(\alpha)$ se refere à população de elétrons alfa no orbital Fe-3d, e de forma similar, $2p(\alpha)$ se refere à população de elétrons alfa nos orbitais O-2p. O termo “*null overlap*”, se refere à relação de não sobreposição dos orbitais. A segunda notação é **$3d(\alpha)$ overlap $2p(\beta)$** , onde $2p(\beta)$ representa a densidade de spin beta nos orbitais O-2p, a notação tem o termo “*overlap*” que se refere à relação de sobreposição entre os orbitais em questão.

Essa tendência observada nos mapas de carga do material SFO, mostram que há uma polarização nos orbitais O-2p que é o ânion não magnético a partir do ambiente químico que apresenta uma grande densidade de spins desemparelhados. Como todos os átomos de O no material estão em ligações intermetálicas [Fe – O – Fe], os O do material apresentam vizinhanças de pelo menos $8 e^-$ desemparelhados, sendo $4 e^-$ para cada Fe, então o momento spin das vizinhanças são muito fortes, que acaba polarizando os átomos de O de modo a apresentar densidades de spin em alfa e beta nos orbitais 2p. As densidades de Spin observados

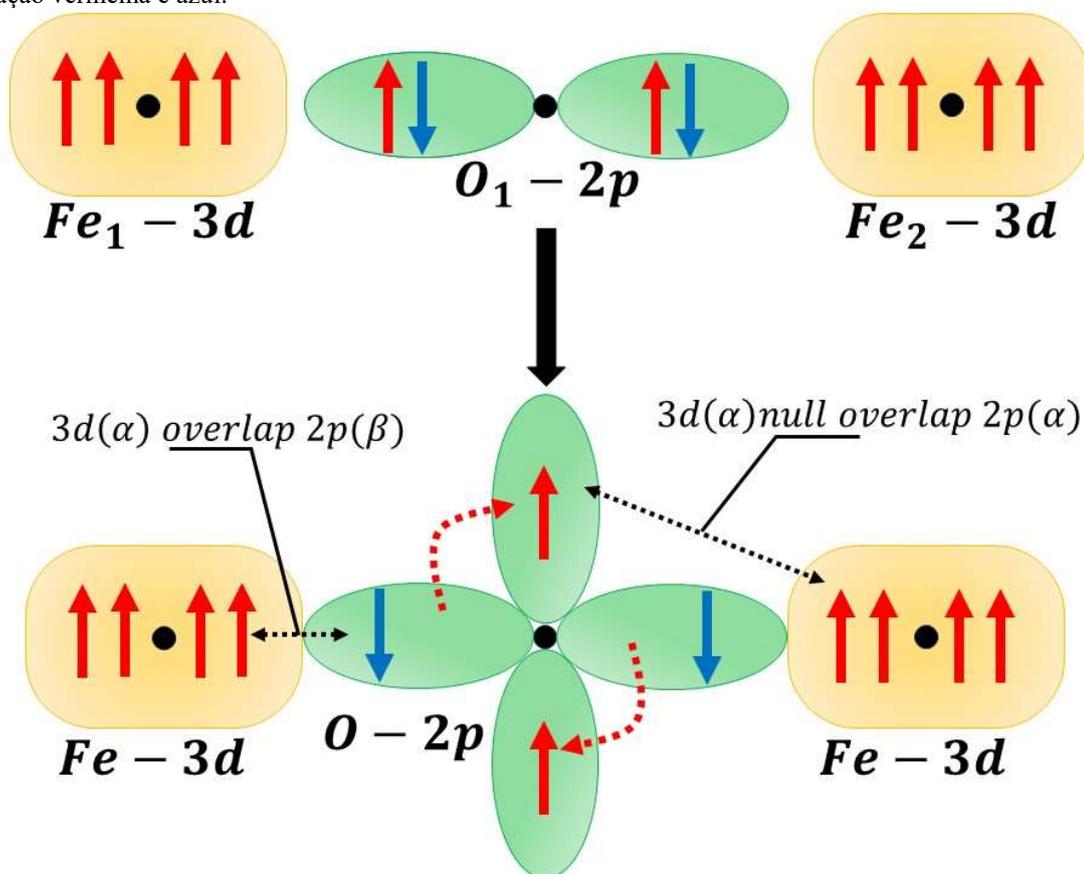
no material SFO, são evidências de um mecanismo eletrônico de polarização sobre os átomos de O no material (Figura 19).

Figura 18 – Mapas de Densidade de Carga dos materiais SrFeO_3 nos canais eletrônicos (a) alfa e (b) beta; de modo similar, (c) canal alfa do material $\text{SrFeO}_{2.86}$ e (d) canal beta $\text{SrFeO}_{2.86}$; (e) canal alfa do material $\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.86}$ e (d) canal beta do material $\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.86}$. Os átomos de Fe, O e a representação da Vacância de O estão representados pelas cores azul, vermelho e amarelo respectivamente.



Fonte: O autor.

Figura 19 – Representação dos orbitais O-2p e Fe-3d com os spins alfa e beta no mecanismo de polarização eletrônica dos elétrons dos orbitais 2p do átomo O não magnético. Os orbitais Fe-3d e O-2p estão representados em cor alaranjado e verde respectivamente. Os elétrons em alfa e beta estão respectivamente representados pela coloração vermelha e azul.



Fonte: O autor.

O mecanismo mostrado na Figura 19, mostra que o momento de spin nos átomos de Fe vizinhos aos átomos de O criam grande efeito de polarização a ponto de desemparelhar os elétrons nos orbitais O-2p de modo aos elétrons α se localizem em orbitais 2p em paralelo aos orbitais Fe3d e de modo a não interajam com os elétrons β localizados no orbital 2p lineares aos orbitais Fe-3d. Isso sugere que o mecanismo é estabilizado por acoplamento entre elétrons α e β entre os orbitais 2p-O e Fe-3d emparelhados dentro das interações intermetálicas [Fe – O – Fe]. Fica evidente também que há uma orientação preferencial em orbitais específicos. Isso porque a polarização em beta em relação *overlap* é evidente em interações de aproximação linear, enquanto a polarização em alfa é evidente em relação de *null overlap* aproximação paralela.

Nos mapas de densidade de carga do material SFV, pode se observar que um dos efeitos da $V_O^{\bullet\bullet}$ no material que é a distorção das densidades de carga de spin. No canal alfa (Figura 18c), as densidades de carga de spin dos orbitais Fe-3d e O-2p nos sítios [$FeO_5 \cdots V_O$] são distorcidas na direção à $V_O^{\bullet\bullet}$. Isso evidencia que a $V_O^{\bullet\bullet}$ na rede do material se comporta como

atrator de carga no material. Outro efeito observado é o “*spin canting*” sobre os orbitais Fe-3d e O-2p, sendo nos orbitais 2p o efeito é mais claro mostrando o giro do orbital p com densidade de spin.

No material SFV, a distorção dos orbitais O-2p distorcem na direção da $V_O^{\bullet\bullet}$. As distorções nos orbitais 2p são observadas também sobre os O no eixo da vacância, com densidades de spin radiais, mostrando que a polarização dos orbitais Fe-3d sobre os átomos de O têm diferentes efeitos em relação à posição dos átomos de O na estrutura. No canal beta (Figura 18d), há uma baixa densidade de elétrons desemparelhados nos átomos de O do material. É observado apenas no átomo de O entre dois átomos de Fe na região sem $V_O^{\bullet\bullet}$ que há uma tendência de formação de densidade de spin beta sobre os orbitais O-2p. O mecanismo de polarização seguido do emparelhamento eletrônico na relação eletrônica $2p(\beta) \text{ overlap } 3d(\alpha)$ não é observado no material SFV com a geração de $V_O^{\bullet\bullet}$ no material. Os corredores de carga de spin são observados apenas no canal alfa.

No material ASFV, a vacância apresenta as mesmas propriedades de atrator de carga no material com “*spin canting*” dos orbitais Fe-3d e O-2p. É possível observar efeitos eletrônicos que não são observados no material SFV, indicando que a dopagem de Ag dopada no sítio de Sr, tem efeito eletrônicos sobre as densidades de carga da rede estudada Fe-O-Fe do material. Nas densidades de carga de spin em alfa (Figura 18e), o perfil eletrônico é semelhante com o do material SFV. No canal beta (Figura 18f), o material apresenta densidades de spin nos orbitais 2p do O com perfil muito similar ao que é observado no material SFO com a interação $3d(\alpha) \text{ overlap } 2p(\beta)$, e isso é uma evidência do efeito das cargas no material SFO.

O material SFV tem como carga total $2+$, pois a $V_O^{\bullet\bullet}$ tem carga positiva, no material ASFV, a dopagem de átomos de Ag, que tem o estado de oxidação Ag^{+1} muito bem definido pela literatura, na supercélula $2 \times 2 \times 2$ com $V_O^{\bullet\bullet}$ e dopagem de dois Ag, o material não apresenta carga resultante. O material ASFV tem os comportamentos eletrônicos híbridos do material SFO e SFV. Isso porque a $V_O^{\bullet\bullet}$ no material e a dopagem de Ag na rede tem o comportamento de doador de elétrons para a rede, isso faz com que a carga que é perdida no material SFV é compensada no material ASFV com a dopagem. Por esta razão, o material apresenta densidade de carga no canal beta do material.

Em trabalhos reportados na literatura, o material $SrFeO_3$ é amplamente reportado como um material que apresenta $V_O^{\bullet\bullet}$ na rede cristalina¹⁵⁷⁻¹⁶⁷. Essa característica estrutural do material é muito bem reportada na literatura por conta dos estados de oxidação do Fe, que com o sítio de coordenação completo $[FeO_6]$, apresenta a carga Fe^{4+} , enquanto o sítio que apresenta

[$FeO_5 \cdots V_O$], apresenta a carga de Fe^{3+} ¹⁶⁸. O estado de oxidação Fe^{3+} tem maior estabilidade do que o estado Fe^{4+} , por esse motivo é muito comum serem reportados em trabalhos experimentais como $SrFeO_{3-\gamma}$, onde γ representa a concentração de $V_O^{\bullet\bullet}$ no material.

Ao dopar o material com um metal que tenha o comportamento de doador elétron, por exemplo, o átomo de Ag, a estrutura eletrônica equilibra a carga do material, tal qual as simulações do presente trabalho. Sendo assim, o material apresenta um mapa de carga de spin que se assemelha mais ao material SFO. É evidente que a Ag é quimicamente interessante, justamente por causar deste efeito, porque é uma dopagem no sítio de Sr, átomo no qual não possui nenhuma função eletrônica para o comportamento eletrônico do material, além de se comportar como um contra-íon para a rede de Fe e O do material. A dopagem de Ag no lugar de um Sr na rede cristalina do material, faz com que se tenha quimicamente a ativação desse sítio no material que tem a função de “suporte eletrônico” para a rede Fe – O – Fe.

4.6 ESTUDO DE PORTADORES DE CARGA

A análise de portadores de carga no material (Tabela 4) mostra dois estudos. A análise da densidade de carga sobre cada um dos portadores de cargas, h^\bullet e e^- na fase bulk do material e a influência da temperatura. Este estudo agrega muito para a caracterização da estrutura eletrônica do material e o efeito da $V_O^{\bullet\bullet}$ e da dopagem de prata nos portadores de carga do material. A faixa de temperatura estudada é de interesse para aplicação como dispositivos eletrônicos ¹⁶⁹, com as temperaturas de 300 K, 325 K e 350 K. De modo geral, as quantidades de portadores de carga aumentam com o aumento da temperatura pelo modelo da distribuição de Fermi-Dirac ^{170,171}, caracterizando o número de portadores de carga em diferentes temperaturas no material. A modulação da densidade dos portadores de carga é de $1,0 \times 10^{18} cm^{-3}$.

De modo geral, o estudo dos portadores de carga mostra que o material SFO, SFV e ASFV são materiais meio-metálicos com característica de semicondutores do tipo-p. O material SFO apresenta maior quantidade de h^\bullet na estrutura eletrônica em ambos os canais eletrônicos. É notável observar que no canal beta este comportamento pode ser observado de modo veemente, cujas diferenças de densidade de h^\bullet e e^- são maiores. Essa maior diferença dos valores de densidade de portadores de carga tem o sentido de maior densidade de h^\bullet e menor densidade de e^- quando comparado ao canal alfa do material.

Existe a diminuição dos valores de densidade de portadores de carga no material em ambos os canais de spin, alfa e beta, no material SFV. Com a $V_O^{\bullet\bullet}$ no material, o comportamento

do material SFO apresenta maior quantidade de h^\bullet na estrutura eletrônica se comparado com as densidades de portadores no material SFO, o qual apresenta maior densidade de h^\bullet no canal beta. O material SFV possui maior densidade de h^\bullet no canal de spin alfa.

O material ASFV apresenta uma maior quantidade de h^\bullet na estrutura eletrônica em ambos os canais eletrônicos, logo, a dopagem de Ag não altera essa característica do material. O efeito da dopagem de Ag nas densidades de portadores de carga, se comparado com o material SFV, há uma diminuição das densidades de portadores de carga no canal alfa, de antemão, há um aumento das densidades de portadores de carga no canal beta. Isso é evidência que há uma inversão no canal de spin com maior densidade de portadores de carga com a dopagem de Ag no material. Com esta inversão é possível observar uma tendência de inversão de canais de spin que possuam maior densidade de portadores de carga.

No material SFO, o canal eletrônico com maior densidade de portadores é o canal beta, ao gerar a $V_O^{\bullet\bullet}$ no material, o canal com maior densidade de portadores torna-se o canal alfa. Com a dopagem de Ag no material, o canal com maior densidade de portadores de carga, volta a ser o canal beta. A dopagem de Ag no material torna o canal semiconductor com maior quantidade de portadores aproximando-se comportamento de portadores do material SFO, uma vez que essa característica eletrônica é perdida ao gerar a $V_O^{\bullet\bullet}$ no material SFV. Para complementar o comportamento dos portadores de carga foi analisado a estabilidade desses portadores por meio da análise das massas efetivas e fator de recombinação dos portadores em cada canal de spin dos materiais investigados (Tabela 5).

O método das massas efetivas dos portadores de carga determina a estabilidade dos portadores, onde m_0 é a massa fundamental do elétron ($9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$), m_{h^\bullet} e m_{e^-} , as massas do buraco e do elétron respectivamente. A partir desses valores, calcula-se as relações (m_{e^-}/m_0) que representa a massa efetiva dos elétrons e (m_{h^\bullet}/m_0) que representa a massa efetiva dos buracos, valores obtidos a partir das estruturas de bandas do material. Com tais valores, é possível obter o valor de (m_{h^\bullet}/m_{e^-}) , esta relação representa tendência de recombinação dos portadores de carga¹⁷⁰⁻¹⁷³. Consequentemente, valores próximos a 1,0 representam que os portadores são instáveis e tendem a se recombinar na estrutura eletrônica do material. Para os portadores de carga serem considerados estáveis, o valor dessa relação deve ser menor que 0,5 ou maior que 1,5 indicando assim estabilidade dos portadores que está associado a aplicação com a eficiência fotocatalítica do material¹⁷⁴⁻¹⁷⁷.

Tabela 5 – Densidade de portadores de carga (10^{21} cm^{-3}) nas temperaturas de 300 K, 325 K e 350 K obtidas a partir da distribuição de Fermi, e análise de massa efetiva dos portadores de carga para os materiais SrFeO_3 (SFO), $\text{SrFeO}_{2.875}$ (SFV) e $\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.875}$ (ASFV).

		Densidade de portadores de carga (10^{21} cm^{-3})			Massa efetiva			
	Canal de Spin	T = 300 K	T=325 K	T =350 K	$\frac{m_{h^{\bullet}}}{m_0}$	$\frac{m_{e^-}}{m_0}$	$\frac{m_{h^{\bullet}}}{m_{e^-}}$	
SFO	α	h^{\bullet}	3,759	3,762	3,764	0,047	0,016	2,981
		e^-	2,891	2,893	2,895			
	β	h^{\bullet}	4,556	4,558	4,562	3,242	3,453	1,065
		e^-	1,609	1,609	1,611			
SFV	α	h^{\bullet}	2,988	2,989	2,992	0,206	0,180	0,875
		e^-	2,191	2,192	2,194			
	β	h^{\bullet}	2,613	2,614	2,616	0,213	0,195	0,910
		e^-	1,096	1,096	1,097			
ASFV	α	h^{\bullet}	2,663	2,664	2,666	0,081	0,083	1,015
		e^-	1,117	1,118	1,118			
	β	h^+	3,228	3,229	3,232	0,408	0,668	1,639
		e^-	1,792	1,793	1,795			

Fonte: O autor.

O método das massas efetivas dos portadores de carga determina a estabilidade dos portadores, onde m_0 é a massa fundamental do elétron ($9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$), $m_{h^{\bullet}}$ e m_{e^-} , as massas do buraco e do elétron respectivamente. A partir desses valores, calcula-se as relações (m_{e^-}/m_0) que representa a massa efetiva dos elétrons e $(m_{h^{\bullet}}/m_0)$ que representa a massa efetiva dos buracos, valores obtidos a partir das estruturas de bandas do material. Com tais valores, é possível obter o valor de $(m_{h^{\bullet}}/m_{e^-})$, esta relação representa tendência de recombinação dos portadores de carga¹⁷⁰⁻¹⁷³. Consequentemente, valores próximos a 1,0 representam que os portadores são instáveis e tendem a se recombinar na estrutura eletrônica do material. Para os portadores de carga serem considerados estáveis, o valor dessa relação deve ser menor que 0,5 ou maior que 1,5 indicando assim estabilidade dos portadores que está associado a aplicação com a eficiência fotocatalítica do material¹⁷⁴⁻¹⁷⁷.

No canal alfa do material SFO (Tabela 5), pode se observar que os elétrons têm maior mobilidade que os buracos, e que o fator de recombinação dos portadores de carga tem valor de 2,981. No canal beta, os portadores de carga têm fator de recombinação de 1,065. Esses valores mostram que, o material SFO apresenta um bom fator de separação dos portadores de carga no canal alfa com alta estabilidade no processo de condução. Com a $V_O^{\bullet\bullet}$, o material SFV

mostra canais eletrônicos de spin com alta tendência de recombinação dos portadores de carga, em outras palavras, a $V_O^{\bullet\bullet}$ faz com que o material perca eficiência fotocatalítica criando um centro de alta recombinação de portadores de carga.

O modelo com $V_O^{\bullet\bullet}$ combinado à dopagem de Ag no material indica que o material ASFV é favorável à recombinação dos portadores de carga no canal alfa com $(m_{h\cdot}/m_{e^-})$ de 1,015. Para o canal beta é evidente que a separação entre os portadores de cargas é um processo estável, visto que $(m_{h\cdot}/m_{e^-})$ tem o valor de 1,639. Esses dados podem ser interpretados de modo a dizer que, mesmo com $V_O^{\bullet\bullet}$ no material, a dopagem de Ag no sítio do Sr no material, ativa o comportamento fotocatalítico no canal semiconductor do material (β), onde os portadores de carga são estáveis e tem separação favorável. É reportado na literatura que, dopagens de metais nobres em materiais, sendo a Ag um exemplo, apresentam melhora no comportamento fotocatalítico e estabilidade dos portadores de carga. A explicação do fenômeno de estabilização dos portadores, é reportado que a Ag tem o comportamento de sítio de doação de elétrons na rede cristalina, mas também um sítio atrator de portadores de carga sejam $h\cdot$ e e^- , isso dependendo da natureza do processo, tornando a dopagem de Ag versátil quimicamente e extremamente promissora^{178,179}.

No material SFO, a dopagem de Ag torna os portadores de carga mais estáveis no material, seja porque o átomo comporta-se como doador de carga para o material, mas também um sítio atrator de portadores de carga, o que faz com que o material torne o processo de condução facilitado visto que estabiliza os portadores de carga isoladamente. Em recente trabalho desenvolvido por Duan *et al.* foi estudado o efeito eletrônico da dopagem da Ag no material $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, e notou-se que, os átomos de Ag na estrutura têm o efeito de atrator de portadores de cargas, sejam de $h\cdot$ e e^- , tornando o processo de recombinação mais dificultado. Neste sentido, é reportado que a Ag tem estados eletrônicos próximos à região de *bandgap* que comporta a transferência de $h\cdot$ e e^- para processos de condução ou catalíticos abordados no trabalho reportado¹⁸⁰.

Em paralelo com o presente trabalho, o efeito da Ag no material SrFeO_3 apresenta resultados na estrutura eletrônica que se relacionam com os efeitos e características extensamente reportados na literatura ao decorrer do trabalho, mas com uma caracterização microscópica à nível eletrônico desses efeitos já reportados experimentalmente. Com as simulações, foi possível relacionar as estruturas de bandas eletrônicas, o perfil dos portadores de carga, a característica das densidades eletrônicas dos mapas de carga e caracterizar o perfil

eletrônico à níveis de caracterização de orbitais na rede cristalina, do material SFO e também como a dopagem de Ag compensa a $V_O^{\bullet\bullet}$ tornando o material quimicamente ainda mais interessante, sendo um ótimo e promissor material a ser considerado material funcional com diversas aplicações.

5 CONCLUSÕES

A estrutura cristalina do material nas simulações em nível DFT/HSE06, tem parâmetros de rede próximos à estrutura cristalina reportada na literatura, evidenciando proximidade e robustez no nível de cálculo, que permite propor posteriormente, caracterização à nível eletrônico em alto nível de computacional e teórico. Quanto às distorções das posições internas do material, a vacância de O proporciona distorções do tipo Jahn-Teller nos octaedros do material, nas quais há distorções das ligações Fe – O, tornando os octaedros irregulares. Subsequente a isso, a vacância de O proporciona a propagação de distorções volumétricas dos octaedros na rede cristalina.

O estado magnético de menor energia dos materiais simulados é o ordenamento FM, contudo, as energias dos estados magnéticos variam com as modificações na rede cristalina. Com a vacância de O ocorre a aproximação dos níveis energéticos dos ordenamentos magnéticos FM, AFM tipo-G, -A e -C. Com a dopagem de Ag, há uma inversão dos níveis energéticos dos ordenamentos magnéticos, evidenciando a ideia promissora de modificação de estados magnéticos a partir da dopagem na rede cristalina desenvolvendo princípios de engenharia de estados magnéticos.

As modificações têm efeito direto sobre as ligações intermetálicas Fe-O-Fe e relação de super-troca do material. No material SFO, todas as ligações Fe – O são todas equivalentes entre si, logo as relações de super-troca são as mesmas em toda a rede. A vacância de O tem efeito de fazer as relações de super-troca ocorrerem em direções específicas nos sítios $[FeO_6]$ ou $[FeO_5]$, isso porque as ligações Fe-O não são equivalentes entre si, sobretudo, apenas no canal de spin alfa. Com a dopagem de Ag, as interações de super-troca são aprimoradas na estrutura eletrônica do material. A energia onde ocorrem as sobreposições dos estados no material SFV é de -0,5 eV do canal de spin alfa, enquanto no material ASFV, ocorrem em -1,0 eV nos canais de spin alfa e beta. Isso quer dizer que na dopagem de Ag ativa a relação de super-troca no canal beta e estabiliza a energia da super-troca no material.

De modo geral, há de se concluir que, a dopagem de Ag no material é promissora do ponto de vista químico. Isso porque a vacância de O do material torna o material quimicamente inativo por apresentar perda de propriedades eletrônicas observadas no material SFO. É de característica intrínseca ao material $SrFeO_{3-\gamma}$ apresentar vacância de O na rede cristalina, isso por conta do estado de oxidação do Fe. Experimentalmente o material $SrFeO_{3-\gamma}$, é amplamente reportado como um material suscetível à vacância de O na rede cristalina, assim dizendo, é uma característica intrínseca da estrutura cristalina que inferência na estrutura eletrônica do material.

A modificação de Ag no sítio do Sr, tem como função um sítio de captura de portadores de carga. O modelo simulado consiste em substituir o átomo de Sr^{2+} , que não tem comportamento químico relevante na região de fronteira da BV e de BC, por Ag^{1+} , que tem estados e comportamento relevante na estrutura eletrônica do material. Um dos efeitos observados, é a ativação do comportamento fotocatalítico do material ASFV, pela estabilização dos portadores de carga no material.

REFERÊNCIAS

1. BRAVAIS, Auguste. **Études cristallographiques**. Gauthier-Villars, 1866.
2. JOHANSSON, Mats; LEMMENS, Peter. Crystallography and chemistry of perovskites. **arXiv preprint cond-mat/0506606**, 2005.
3. GLAZER, Michael; BURNS, Gerald; GLAZER, Alexander N. **Space groups for solid state scientists**. Elsevier, 2012.
4. TAULELLE, Francis. NMR crystallography: crystallochemical formula and space group selection. **Solid state sciences**, v. 6, n. 10, p. 1053-1057, 2004.
5. SINGLETON, John. **Band theory and electronic properties of solids**. OUP Oxford, 2001.
6. REZENDE, Sergio Machado. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. Editora Livraria da Física, 2004.
7. TERNA, Augustine D. *et al.* The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 272, p. 115363, 2021.
8. TANG, Gang; GHOSEZ, Philippe; HONG, Jiawang. Band-edge orbital engineering of perovskite semiconductors for optoelectronic applications. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 17, p. 4227-4239, 2021.
9. SHI, Jueli *et al.* Wide bandgap oxide semiconductors: from materials physics to optoelectronic devices. **Advanced materials**, v. 33, n. 50, p. 2006230, 2021.
10. YANG, Xingming *et al.* Composition effects on structure and optical properties in double perovskite derivatives semiconductors Cs₂SnI_{6-x}Br_x (x= 0–6). **Apl Materials**, v. 8, n. 2, 2020.
11. DIALLO, A. *et al.* Structural, optical and photocatalytic applications of biosynthesized NiO nanocrystals. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 2, p. 166-175, 2018.
12. HUANG, Michael H. Facet-dependent optical properties of semiconductor nanocrystals. **Small**, v. 15, n. 7, p. 1804726, 2019.
13. HAN, Xiao; JI, Yun; YANG, Ya. Ferroelectric photovoltaic materials and devices. **Advanced Functional Materials**, v. 32, n. 14, p. 2109625, 2022.
14. BEHERA, Ajit; BEHERA, Ajit. Advanced semiconductor/conductor materials. **Advanced Materials: An Introduction to Modern Materials Science**, p. 557-596, 2022.
15. BOTAS, Alexandre MP. New Frontiers in Novel Optical Materials and Devices. **Coatings**, v. 12, n. 6, p. 856, 2022.

16. ROY, Pradip Kumar; LUXA, Jan; SOFER, Zdeněk. Emerging pnictogen-based 2D semiconductors: sensing and electronic devices. **Nanoscale**, v. 12, n. 19, p. 10430-10446, 2020.
17. BENNETT, Brian R. *et al.* Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: A review. **Solid-State Electronics**, v. 49, n. 12, p. 1875-1895, 2005.
18. AHN, Ethan C. 2D materials for spintronic devices. **npj 2D Materials and Applications**, v. 4, n. 1, p. 17, 2020.
19. HIROHATA, Atsufumi; TAKANASHI, Koki. Future perspectives for spintronic devices. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, n. 19, p. 193001, 2014.
20. GUO, Lidan *et al.* Recent advances in molecular spintronics: Multifunctional spintronic devices. **Advanced Materials**, v. 31, n. 45, p. 1805355, 2019.
21. MATTIS, Daniel C. **The theory of magnetism I: Statics and Dynamics**. Springer Science & Business Media, 2012.
22. LEGER, J. M.; LORIER-SUSSE, C.; VODAR, B. Pressure effect on the Curie temperatures of transition metals and alloys. **Physical Review B**, v. 6, n. 11, p. 4250, 1972.
23. ZHANG, Shujun; RANDALL, Clive A.; SHROUT, Thomas R. High Curie temperature piezocrystals in the BiScO₃-PbTiO₃ perovskite system. **Applied physics letters**, v. 83, n. 15, p. 3150-3152, 2003.
24. FABIAN, Karl; SHCHERBAKOV, Valera P.; MCENROE, Suzanne A. Measuring the Curie temperature. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 14, n. 4, p. 947-961, 2013.
25. DE JONGH, L. J.; VAN AMSTEL, W. D.; MIEDEMA, A. R. Magnetic measurements on (C₂H₅NH₃)₂ CuCl₄: Ferromagnetic layers coupled by a very weak antiferromagnetic interaction. **Physica**, v. 58, n. 2, p. 277-304, 1972.
26. PRUSHAN, Michael J. *et al.* A nickel (II) di- μ -phenolato bridged dinuclear complex: weak antiferromagnetic interactions in nickel (II) dimers. **Inorganica chimica acta**, v. 360, n. 7, p. 2245-2254, 2007.
27. LIU, Qingsong *et al.* A new method in mineral magnetism for the separation of weak antiferromagnetic signal from a strong ferrimagnetic background. **Geophysical Research Letters**, v. 29, n. 12, p. 6-1-6-4, 2002.
28. VOLKOVA, L. M.; MARININ, D. V. Frustrated Antiferromagnetic Spin Chains of Edge-Sharing Tetrahedra in Volcanic Minerals K₃Cu₃(Fe_{0.82}Al_{0.18})O₂(SO₄)₄ and K₄Cu₄O₂(SO₄)₄MeCl. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 30, p. 959-971, 2017.
29. ZHENG, X. G. *et al.* Antiferromagnetic transitions in polymorphous minerals of the natural cuprates atacamite and botallackite Cu₂Cl(OH)₃. **Physical Review B**, v. 71, n. 17, p. 174404, 2005.
30. ANDERSON, Philip W. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. **Physical Review**, v. 79, n. 2, p. 350, 1950.

31. GOODENOUGH, John B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})] \text{MnO}_3$. **Physical Review**, v. 100, n. 2, p. 564, 1955.
32. GOODENOUGH, John B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3-\lambda$. **Journal of Physics and chemistry of Solids**, v. 6, n. 2-3, p. 287-297, 1958.
33. KANAMORI, Junjiro. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, n. 2-3, p. 87-98, 1959.
34. KANAMORI, Junjiro. Crystal distortion in magnetic compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 31, n. 5, p. S14-S23, 1960.
35. GOODENOUGH, John B. Magnetism and the chemical bond. **Phys. Chem. Solids**, v.10, p.87, 1963.
36. ZHANG, Fang *et al.* Super-exchange theory for polyvalent anion magnets. **New Journal of Physics**, v. 21, n. 5, p. 053033, 2019.
37. BHATTACHARYA, Anand; MAY, Steven J. Magnetic oxide heterostructures. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 65-90, 2014.
38. ISING, Ernst. **Beitrag zur theorie des ferro-und paramagnetismus**. 1924. Tese de Doutorado. Grefe & Tiedemann.
39. BRUSH, Stephen G. History of the Lenz-Ising model. **Reviews of modern physics**, v. 39, n. 4, p. 883, 1967.
40. MATTIS, Daniel C. **Theory Of magnetism made simple, the: an introduction to physical concepts and to some useful mathematical methods**. World Scientific Publishing Company, 2006.
41. FENG, Xiaobing; HARRISON, N. M. Magnetic coupling constants from a hybrid density functional with 35% Hartree-Fock exchange. **Physical Review B**, v. 70, n. 9, p. 092402, 2004.
42. PARK, Seong-Hun *et al.* Canted antiferromagnetism and spin reorientation transition in layered inorganic-organic perovskite $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 4, p. 1237-1242, 2012.
43. YUAN, S. J. *et al.* Spin switching and magnetization reversal in single-crystal NdFeO_3 . **Physical Review B**, v. 87, n. 18, p. 184405, 2013.
44. KASH, J. A. *et al.* Fermi-Dirac distribution of excitons in coupled quantum wells. **Physical review letters**, v. 66, n. 17, p. 2247, 1991.
45. CREPALDI, A. *et al.* Ultrafast photodoping and effective Fermi-Dirac distribution of the Dirac particles in Bi_2Se_3 . **Physical Review B**, v. 86, n. 20, p. 205133, 2012.

46. ERKABOEV, U. I. *et al.* Calculation of the Fermi–Dirac Function Distribution in Two-Dimensional Semiconductor Materials at High Temperatures and Weak Magnetic Fields. **Nano**, v. 16, n. 09, p. 2150102, 2021.
47. LAMHANI, Mohammed *et al.* Enhanced photocatalytic water splitting of SrTiO₃ perovskite through cobalt doping: experimental and theoretical DFT understanding. **Inorganic Chemistry**, v. 62, n. 33, p. 13405-13418, 2023.
48. LI, Bifang *et al.* All-solid-state direct Z-scheme NiTiO₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S heterostructures for photocatalytic hydrogen evolution with visible light. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 16, p. 10270-10276, 2021.
49. ABDUL NASIR, Jamal *et al.* Photocatalytic Z-Scheme Overall Water Splitting: Recent Advances in Theory and Experiments. **Advanced Materials**, v. 33, n. 52, p. 2105195, 2021.
50. ALCÁCER, Luís. Introdução à Mecânica Quântica (1a). **Editores Livraria da Física**, 2012.
51. KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
52. VERMA, Pragma; TRUHLAR, Donald G. Status and challenges of density functional theory. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 302-318, 2020.
53. KALITA, Bhupalee *et al.* Learning to approximate density functionals. **Accounts of Chemical Research**, v. 54, n. 4, p. 818-826, 2021.
54. KRUKAU, Aliaksandr V. *et al.* Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **The Journal of chemical physics**, v. 125, n. 22, 2006.
55. AKROUD, Karima *et al.* Study on the magnetic origin in p-type ferromagnetic semiconductor (Ga, Fe) Sb: ab initio calculations. **Physica Scripta**, v. 97, n. 9, p. 095813, 2022.
56. BHAT, Bhagyashri Devaru. Tuning the magnetic and electronic properties of monolayer SnS₂ by 3d transition metal doping: A DFT study. **Materials Today Communications**, v. 33, p. 104626, 2022.
57. ATANELOV, Jacqueline; GRUBER, Christoph; MOHN, Peter. The electronic and magnetic structure of p-element (C, N) doped rutile-TiO₂; a hybrid DFT study. **Computational Materials Science**, v. 98, p. 42-50, 2015.
58. HE, Jiangang; FRANCHINI, Cesare. Screened hybrid functional applied to 3d $0 \rightarrow 3d$ transition-metal perovskites LaMO₃ (M= Sc–Cu): Influence of the exchange mixing parameter on the structural, electronic, and magnetic properties. **Physical Review B**, v. 86, n. 23, p. 235117, 2012.
59. ZHUANG, Houlong L. From pentagonal geometries to two-dimensional materials. **Computational Materials Science**, v. 159, p. 448-453, 2019.

60. BIANCHETTI, Enrico; DI VALENTIN, Cristiana. Effect of surface functionalization on the magnetization of Fe₃O₄ nanoparticles by hybrid density functional theory calculations. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 13, n. 40, p. 9348-9354, 2022.
61. DE LAZARO, Sergio Ricardo *et al.* Hybrid exchange–correlation functionals for van der Waals TiSe₂ material: Parametrization versus a posteriori D₃ dispersion corrections. **Computational Materials Science**, v. 214, p. 111672, 2022.
62. YUAN, Zhihong *et al.* Correlation-enhanced electron-phonon coupling and superconductivity in (Ba, K) Sb O₃ superconductors. **Physical Review B**, v. 105, n. 1, p. 014517, 2022.
63. CHAKHMOURADIAN, Anton R.; WOODWARD, Patrick M. Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 41, p. 387-391, 2014.
64. SMITH, D. M.; CHANG, E. K.; LIU, D. H. Travels through perovskite space. **Phase Transitions**, v. 58, n. 1-3, p. 57-73, 1996.
65. WEI, Haoming *et al.* From energy harvesting to topologically insulating behavior: ABO₃-type epitaxial thin films and superlattices. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 44, p. 15575-15596, 2020.
66. SAAD HE, M. Musa. Impact of 3d-transition metal [T= Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co] on praseodymium perovskites PrTO₃: standard spin-polarized GGA and GGA+ U investigations. **Bulletin of Materials Science**, v. 45, n. 2, p. 69, 2022.
67. ZHANG, Hongguo *et al.* Cu-doped CaFeO₃ perovskite oxide as oxygen reduction catalyst in air cathode microbial fuel cells. **Environmental Research**, v. 214, p. 113968, 2022.
68. MEIRZADEH, Elena *et al.* Surface pyroelectricity in cubic SrTiO₃. **Advanced Materials**, v. 31, n. 44, p. 1904733, 2019.
69. ALI, Roushown; YASHIMA, Masatomo. Space group and crystal structure of the perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720 K. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 9, p. 2867-2872, 2005.
70. SASAKI, Satoshi *et al.* Orthorhombic perovskite CaTiO₃ and CdTiO₃: structure and space group. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 43, n. 9, p. 1668-1674, 1987.
71. YAN, Shuang *et al.* Enhanced piezoelectric activity around orthorhombic-tetragonal phase boundary in multielement codoping BaTiO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 923, p. 166398, 2022.
72. HAYWARD, S. A.; SALJE, E. K. H. Cubic-tetragonal phase transition in SrTiO₃ revisited: Landau theory and transition mechanism. **Phase Transitions**, v. 68, n. 3, p. 501-522, 1999.

73. ALBARO, José Luis Amorós; JUAN, Antonio Barba; PORCAR, Vicente Beltrán. **Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas**. Instituto de Tecnología Cerámica, 1994.
74. BANDURA, Andrei V.; EVARESTOV, Robert A. First-principles calculations on thermodynamic properties of BaTiO₃ rhombohedral phase. **Journal of computational chemistry**, v. 33, n. 18, p. 1554-1563, 2012.
75. JACOBSSON, T. Jesper *et al.* Goldschmidt's rules and strontium replacement in lead halogen perovskite solar cells: theory and preliminary experiments on CH₃NH₃SrI₃. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 46, p. 25673-25683, 2015.
76. KACHHAP, Santosh *et al.* Lanthanide-doped inorganic halide perovskites (CsPbX₃): novel properties and emerging applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 10, n. 10, p. 3647-3676, 2022.
77. MOHANTY, Sipun *et al.* Evidence of structural and two magnetic phase transitions in Cu doped La₂FeMnO₆ double perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 918, p. 165694, 2022.
78. MILANEZ, Juliana *et al.* The role of oxygen vacancy in the photoluminescence property at room temperature of the CaTiO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 4, 2009.
79. KAUSAR, Ammarah *et al.* Advent of alkali metal doping: a roadmap for the evolution of perovskite solar cells. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 4, p. 2696-2736, 2021.
80. CALLEJA, Mark; DOVE, Martin T.; SALJE, Ekhard KH. Trapping of oxygen vacancies on twin walls of CaTiO₃: a computer simulation study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, n. 14, p. 2301, 2003.
81. ZHANG, Jiawei *et al.* Enhanced energy storage performances of CaTiO₃-based ceramic through A-site Sm³⁺ doping and A-site vacancy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 1, p. 352-359, 2021.
82. DEKA, Dhruba J. *et al.* Coke formation during high-temperature CO₂ electrolysis over AFeO₃ (A= La/Sr) cathode: effect of A-site metal segregation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 283, p. 119642, 2021.
83. YAJIMA, Takeshi *et al.* Epitaxial thin films of ATiO_{3-x}H_x (A= Ba, Sr, Ca) with metallic conductivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 21, p. 8782-8785, 2012.
84. NAGAI, Toru *et al.* Effect of MgO doping on the phase transformations of BaTiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 1, p. 107-12, 2000.
85. MALJUK, A. *et al.* Growth and characterization of high-quality SrFeO_x single crystals. **Journal of crystal growth**, v. 257, n. 3-4, p. 427-431, 2003.
86. REEHUIS, M. *et al.* Neutron diffraction study of spin and charge ordering in SrFeO_{3-δ}. **Physical review B**, v. 85, n. 18, p. 184109, 2012.

87. SUN, Bai *et al.* ABO₃ multiferroic perovskite materials for memristive memory and neuromorphic computing. **Nanoscale Horizons**, v. 6, n. 12, p. 939-970, 2021.
88. HASAN, N.; HAFEATH, H.; AHMED, A. Synthesis and characterization of the bulk YBCO-target of superconducting material. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, p. 2268-2272, 2021.
89. KUMAR, Amit *et al.* Synthesis, structural and physical properties of ABO₃ based hexagonal polytypes: A review and discussion. **Physica B: Condensed Matter**, v. 642, p. 414125, 2022.
90. YAO, Chuangang *et al.* Characterization of Ta/W co-doped SrFeO_{3-δ} perovskite as cathode for solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 797, p. 205-212, 2019.
91. SRILAKSHMI, Chilukoti; SARAF, Rohit; SHIVAKUMARA, Chikkadasappa. Effective degradation of aqueous nitrobenzene using the SrFeO_{3-δ} photocatalyst under UV illumination and its kinetics and mechanistic studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 32, p. 7800-7810, 2015.
92. YAO, Chuangang *et al.* A niobium and tungsten co-doped SrFeO_{3-δ} perovskite as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 7351-7358, 2019.
93. MEHMOOD, Shahid *et al.* Effects of Ni substitution on the electronic structure and magnetic properties of perovskite SrFeO₃. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 6, p. 3780-3790, 2020.
94. HARIKRISHNAN, M. P.; MARY, A. Juliet Christina; BOSE, A. Chandra. Electrochemical performance of ANiO₃ (A= La, Ce) perovskite oxide material and its device performance for supercapattery application. **Electrochimica Acta**, v. 362, p. 137095, 2020.
95. SOUZA, J. S. *et al.* Electronic and optical properties of multifunctional R_{3c} AFeO₃ (A= Sc or In) compounds: Insights into their potential for photovoltaic applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 160, p. 110346, 2022.
96. CIAMBELLI, Paolo *et al.* AFeO₃ (A= La, Nd, Sm) and LaFe_{1-x}MgxO₃ perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, n. 4, p. 239-250, 2001.
97. DAI, Xiao Ping *et al.* Unsteady-state direct partial oxidation of methane to synthesis gas in a fixed-bed reactor using AFeO₃ (A= La, Nd, Eu) perovskite-type oxides as oxygen storage. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, p. 22525-22531, 2006.
98. CHENG, Zhenxiang *et al.* Improved ferroelectric properties in multiferroic Bi Fe O₃ thin films through La and Nb codoping. **Physical Review B**, v. 77, n. 9, p. 092101, 2008.

99. SEIYAMA, T. Total oxidation of hydrocarbons on perovskite oxides. **Catalysis Reviews**, v. 34, n. 4, p. 281-300, 1992.
100. ZWINKELS, Marcus F. M, *et al.* Catalytic materials for high-temperature combustion. **Catalysis Reviews—Science and Engineering**, v. 35, n. 3, p. 319-358, 1993.
101. AZEVEDO, Sérgio A. *et al.* An accurate computational model to study the Ag-doping effect on SrTiO₃. **Computational Materials Science**, v. 214, p. 111693, 2022.
102. WOODWARD, P. M. *et al.* Structural studies of charge disproportionation and magnetic order in CaFeO₃. **Physical Review B**, v. 62, n. 2, p. 844, 2000.
103. MACCHESNEY, J. B.; SHERWOOD, R. C.; POTTER, J. F. Electric and magnetic properties of the strontium ferrates. **The Journal of Chemical Physics**, v. 43, n. 6, p. 1907-1913, 1965.
104. YANG, Jun *et al.* Molten salt synthesis of SrFeO₃ nanocrystals. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 119, n. 1394, p. 736-739, 2011.
105. WANG, Xijun *et al.* Net electronic charge as an effective electronic descriptor for oxygen release and transport properties of SrFeO₃-based oxygen sorbents. **Chemistry of Materials**, v. 33, n. 7, p. 2446-2456, 2021.
106. RIBEIRO, Renan Augusto Pontes; DE LAZARO, Sergio Ricardo; GATTI, Carlo. The role of exchange–correlation functional on the description of multiferroic properties using density functional theory: the ATiO₃ (A= Mn, Fe, Ni) case study. **RSC advances**, v. 6, n. 103, p. 101216-101225, 2016.
107. NIU, Y. *et al.* A comparative study of oxygen reduction reaction on Bi-and La-doped SrFeO₃-3 perovskite cathodes. 2011.
108. DOS SANTOS-GÓMEZ, L. *et al.* Symmetric electrodes for solid oxide fuel cells based on Zr-doped SrFeO₃– δ . **Journal of Power Sources**, v. 279, p. 419-427, 2015.
109. XIAO, Guoliang *et al.* Synthesis and characterization of Mo-doped SrFeO₃– δ as cathode materials for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 202, p. 63-69, 2012.
110. ZHANG, Zhenbao *et al.* Anion doping: a new strategy for developing high-performance perovskite-type cathode materials of solid oxide fuel cells. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 17, p. 1700242, 2017.
111. SU, Taolong *et al.* Investigation into structure and property of W and Ti co-doped SrFeO₃ perovskite as electrode of symmetrical solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 36, p. 16272-16282, 2022.
112. KOTOMIN, Eugene A. *et al.* Theoretical and experimental studies of charge ordering in CaFeO₃ and SrFeO₃ crystals. **physica status solidi (b)**, v. 259, n. 1, p. 2100238, 2022.

113. WU, Chunping *et al.* YSZ-based mixed potential type sensors utilizing Pd-doped SrFeO₃ perovskite sensing electrode to monitor sulfur dioxide emission. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 169, n. 3, p. 037508, 2022.
114. DOU, Jian *et al.* A-and B-site codoped SrFeO₃ oxygen sorbents for enhanced chemical looping air separation. **ChemSusChem**, v. 13, n. 2, p. 385-393, 2020.
115. SHEIN, I. R.; KOZHEVNIKOV, V. L.; IVANOVSKII, A. L. The influence of oxygen vacancies on the electronic and magnetic properties of perovskite-like SrFeO_{3-x}. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 7, p. 1436-1439, 2006.
116. TARIQ, Saad *et al.* Investigating the influence of pressure on SrFeO₃ and SrMnO₃ ferromagnets for high-pressure spintronic devices: a comparative DFT overview. **Applied Physics A**, v. 127, p. 1-7, 2021.
117. MEHMOOD, Shahid *et al.* Effects of Ni substitution on the electronic structure and magnetic properties of perovskite SrFeO₃. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 6, p. 3780-3790, 2020.
118. ZHANG, Yongjia *et al.* Adsorption of NO on the SrFeO₃ (0 0 1) surface: A DFT study. **Computational Materials Science**, v. 102, p. 135-139, 2015.
119. ALAVI, Mehran; NOKHODCHI, Ali. Synthesis and modification of bio-derived antibacterial Ag and ZnO nanoparticles by plants, fungi, and bacteria. **Drug Discovery Today**, v. 26, n. 8, p. 1953-1962, 2021.
120. HOŞ, Ayşegül; TUNÇ, Kenan; OLGUN, Uğursoy. Antibacterial nano biocomposite poly (ϵ -caprolactone) films with nano Ag-hydroxyapatite filler particles. **Composite Interfaces**, v. 27, n. 5, p. 479-493, 2020.
121. GODOY-GALLARDO, Maria *et al.* Antibacterial approaches in tissue engineering using metal ions and nanoparticles: From mechanisms to applications. **Bioactive Materials**, v. 6, n. 12, p. 4470-4490, 2021.
122. MAKVANDI, Pooyan *et al.* Hyaluronic acid/corn silk extract based injectable nanocomposite: A biomimetic antibacterial scaffold for bone tissue regeneration. **Materials Science and Engineering: C**, v. 107, p. 110195, 2020.
123. SHUAI, Cijun *et al.* A strawberry-like Ag-decorated barium titanate enhances piezoelectric and antibacterial activities of polymer scaffold. **Nano Energy**, v. 74, p. 104825, 2020.
124. SHAO, Minmin *et al.* Recapitulating antioxidant and antibacterial compounds into a package for tissue regeneration: dual function materials with synergistic effect. **Small**, v. 19, n. 19, p. 2207057, 2023.
125. ASSIS, Marcelo de *et al.* Towards an efficient selective oxidation of sulfides to sulfones by NiWO₄ and α -Ag₂WO₄. **Applied Catalysis A: General**, v. 652, p. 119038, 2023.

126. GOUVEIA, A. F. *et al.* Ag₂WO₄ as a multifunctional material: Fundamentals and progress of an extraordinarily versatile semiconductor. **journal of materials research and technology**, v. 21, p. 4023-4051, 2022.
127. NOVA, C. V. *et al.* Synthesis, characterization, photocatalytic, and antimicrobial activity of ZrO₂ nanoparticles and Ag@ ZrO₂ nanocomposite prepared by the advanced oxidative process/hydrothermal route. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 98, p. 113-126, 2021.
128. XIE, Kai *et al.* Long-term prevention of bacterial infection and enhanced osteoinductivity of a hybrid coating with selective silver toxicity. **Advanced healthcare materials**, v. 8, n. 5, p. 1801465, 2019.
129. TAKEDA, Takayoshi; YAMAGUCHI, Yasuo; WATANABE, Hiroshi. Magnetic structure of SrFeO₃. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 33, n. 4, p. 967-969, 1972.
130. KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
131. KRUKAU, Aliaksandr V. *et al.* Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **The Journal of chemical physics**, v. 125, n. 22, 2006.
132. SB, Sruthil Lal *et al.* Modified HSE06 functional applied to anatase TiO₂: influence of exchange fraction on the quasiparticle electronic structure and optical response. **Electronic Structure**, v. 4, n. 4, p. 045001, 2022.
133. MOHEBBI, Elaheh *et al.* PBEsol/HSE functional: a promising candidate for vanadium dioxide (B) characterization. **RSC advances**, v. 12, n. 48, p. 31255-31263, 2022.
134. DEÁK, Peter *et al.* Accurate defect levels obtained from the HSE06 range-separated hybrid functional. **Physical Review B**, v. 81, n. 15, p. 153203, 2010.
135. DOVESI, Roberto *et al.* Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, p. e1360, 2018.
136. HAY, P. Jeffrey; WADT, Willard R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **The Journal of chemical physics**, v. 82, n. 1, p. 299-310, 1985.
137. ZOU, Bin *et al.* Growth of epitaxial oxide thin films on graphene. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 31511, 2016.
138. CATTI, M.; VALERIO, G.; DOVESI, R. Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of α -Fe₂O₃ (hematite). **Physical Review B**, v. 51, n. 12, p. 7441, 1995.

139. VALENZANO, Loredana *et al.* Ab initio study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of CaCO₃ calcite. 2006.
140. CIPRA, Barry A. An introduction to the Ising model. **The American Mathematical Monthly**, v. 94, n. 10, p. 937-959, 1987.
141. LIPOWSKI, Adam. Ising model: Recent developments and exotic applications. **Entropy**, v. 24, n. 12, p. 1834, 2022.
142. DAR, Saqlain A. *et al.* Study of structural, electronic, magnetic, and optical properties of A₂FeMnO₆ (A= Ba, La) double perovskites, experimental and DFT analysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 664, p. 131145, 2023.
143. LI, Bo-chen *et al.* Exploration of magnetic characteristics in perovskite LaCoO₃ by particle swarm optimization combined with Monte Carlo method. **Physics Letters A**, v. 464, p. 128697, 2023.
144. ZHENG, X. H.; ZHENG, J. X. On the use of Monkhorst–Pack scheme to evaluate superconductivity and the issue of umklapp electron–phonon interactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 25, n. 18, p. 13049-13060, 2023.
145. CHOUDHARY, Kamal; TAVAZZA, Francesca. Convergence and machine learning predictions of Monkhorst-Pack k-points and plane-wave cut-off in high-throughput DFT calculations. **Computational materials science**, v. 161, p. 300-308, 2019.
146. MONKHORST, Hendrik J.; PACK, James D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical review B**, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
147. KOKALJ, A. *et al.* Adsorption of ethylene on the Ag (001) surface. **Surface science**, v. 507, p. 62-68, 2002.
148. ERBA, A. *et al.* Piezoelectricity of SrTiO₃: An ab initio description. **Physical Review B**, v. 88, n. 3, p. 035102, 2013.
149. HAY, P. Jeffrey; WADT, Willard R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of chemical physics**, v. 82, n. 1, p. 270-283, 1985.
150. ODA, Hitoshi *et al.* Single Crystal Neutron Diffraction Study of SrFeO_{3-x} (x= 0.1). **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 42, n. 1, p. 101-106, 1977.
151. ADLER, P. *et al.* Magnetoresistance effects in Sr Fe O 3- δ: Dependence on phase composition and relation to magnetic and charge order. **Physical Review B**, v. 73, n. 9, p. 094451, 2006.
152. ISHIWATA, S. *et al.* Versatile helimagnetic phases under magnetic fields in cubic perovskite SrFeO₃. **Physical Review B**, v. 84, n. 5, p. 054427, 2011.

153. GHAFFARI, M. *et al.* Band gap measurement of SrFeO_{3-δ} by ultraviolet photoelectron spectroscopy and photovoltage method. **CrystEngComm**, v. 14, n. 21, p. 7487-7492, 2012.
154. STEINSVIK, SVEIN *et al.* The defect structure of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} (x= 0–0.8) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 58, n. 6, p. 969-976, 1997.
155. BERGER, Robert F.; BROBERG, Daniel P.; NEATON, Jeffrey B. Tuning the electronic structure of SrTiO₃/SrFeO_{3-x} superlattices via composition and vacancy control. **APL Materials**, v. 2, n. 4, 2014.
156. PARK, Chanui *et al.* Suppression of oxidative degradation of tin–lead hybrid organometal halide perovskite solar cells by Ag doping. **ACS Energy Letters**, v. 5, n. 10, p. 3285-3294, 2020.
157. ZEESHAN, Muhammad *et al.* Fast polarization switching capability mediated by oxygen deficiency in Co-substituted SrFeO_{3-δ} perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 181, p. 111557, 2023.
158. OTAGURO, Hikaru *et al.* Hydrogarnet-Derived Porous Polyhedral Particles of SrFeO_{3-δ} Perovskite. **Chemistry of Materials**, v. 35, n. 16, p. 6423-6436, 2023.
159. WU, Menglin; NI, Jiupai; NI, Chengsheng. Achieving High-Efficiency CO₂ Electrolysis for SrFeO_{3-δ}-Based Symmetric Electrodes. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 29, p. 10717-10726, 2023.
160. YANG, Liuqing *et al.* Effect of Nickel and Cobalt Doping on the Redox Performance of SrFeO_{3-δ} toward Chemical Looping Dry Reforming of Methane. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 16, p. 12045-12057, 2023.
161. AHANGARI, Mohammad *et al.* Application of SrFeO₃ perovskite as electrode material for supercapacitor and investigation of Co-doping effect on the B-site. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 46, n. 5, p. 1723-1732, 2022.
162. KUMAR, Sunil; DAS, Amit; OMAR, Shobit. Electrochemical performance of SrFeO_{3-δ} for application as a symmetric electrode in solid oxide fuel cells. **ACS Applied Energy Materials**, v. 6, n. 3, p. 2049-2062, 2023.
163. QING, Geletu *et al.* Ambient-pressure ozone treatment enables tuning of oxygen vacancy concentration in the La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 1) perovskite oxides. **Materials Advances**, v. 3, n. 22, p. 8229-8240, 2022.
164. TIAN, Xin; ZHENG, Chaohe; ZHAO, Haibo. Ce-modified SrFeO_{3-δ} for ethane oxidative dehydrogenation coupled with CO₂ splitting via a chemical looping scheme. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 303, p. 120894, 2022.

165. CHEN, Sha *et al.* Water interaction with B-site (B= Al, Zr, Nb, and W) doped SrFeO_{3-δ}-based perovskite surfaces for thermochemical water splitting applications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 24, n. 47, p. 28975-28983, 2022.
166. PREETHA, Rajaraman *et al.* Quasi-In Situ Synthesis of Oxygen Vacancy-Enriched Strontium Iron Oxide Supported on Boron-Doped Reduced Graphene Oxide to Elevate the Photocatalytic Destruction of Tetracycline. **Langmuir**, v. 39, n. 20, p. 7091-7108, 2023.
167. MISHRA, Rohan *et al.* Oxygen-vacancy-induced polar behavior in (LaFeO₃)₂/(SrFeO₃) superlattices. **Nano letters**, v. 14, n. 5, p. 2694-2701, 2014.
168. GUPTA, Asha *et al.* SrFeO_{3-δ}: a novel Fe^{4+↔} Fe²⁺ redox mediated pseudocapacitive electrode in aqueous electrolyte. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 24, n. 18, p. 11066-11078, 2022.
169. HE, Ziqiang; YAN, Yunfei; ZHANG, Zhien. Thermal management and temperature uniformity enhancement of electronic devices by micro heat sinks: A review. **Energy**, v. 216, p. 119223, 2021.
170. FREYSOLDT, Christoph *et al.* First-principles calculations for point defects in solids. **Reviews of modern physics**, v. 86, n. 1, p. 253, 2014.
171. OBA, Fumiyasu; KUMAGAI, Yu. Design and exploration of semiconductors from first principles: A review of recent advances. **Applied Physics Express**, v. 11, n. 6, p. 060101, 2018.
172. YU, Jiaguo; ZHOU, Peng; LI, Qin. New insight into the enhanced visible-light photocatalytic activities of B-, C-and B/C-doped anatase TiO₂ by first-principles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 29, p. 12040-12047, 2013.
173. ZHOU, Peng; YU, Jiaguo; WANG, Yuanxu. The new understanding on photocatalytic mechanism of visible-light response NS codoped anatase TiO₂ by first-principles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142, p. 45-53, 2013.
174. GU, Yanhong *et al.* Structural transformation and multiferroic properties of Sm and Ti co-doped BiFeO₃ ceramics with Fe vacancies. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 14666-14671, 2017.
175. GAO, Ning *et al.* Experimental and first principles investigation of the multiferroics BiFeO₃ and Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO₃: structure, electronic, optical and magnetic properties. **Physica B: Condensed Matter**, v. 481, p. 45-52, 2016.
176. SOARES, Gabriela Byzynski *et al.* Photoelectrochemical and theoretical investigation of the photocatalytic activity of TiO₂: N. **RSC advances**, v. 6, n. 92, p. 89687-89698, 2016.
177. MA, Xiangchao *et al.* The role of effective mass of carrier in the photocatalytic behavior of silver halide-based Ag@ AgX (X= Cl, Br, I): A theoretical study. **ChemPhysChem**, v. 13, n. 9, p. 2304-2309, 2012.

178. DA SILVEIRA LACERDA, Luis Henrique *et al.* A diagnosis approach for semiconductor properties evaluation from ab initio calculations: Ag-based materials investigation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 305, p. 122670, 2022.
179. GOUVÊA, Carlos AK *et al.* Semiconductor-assisted photodegradation of lignin, dye, and kraft effluent by Ag-doped ZnO. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p. 427-432, 2000.
180. DUAN, Jixiang *et al.* Enhanced photocatalytic degradation performance of layered Ag-Bi₄Ti₃O₁₂ plasmon resonance-coupled piezoelectric effect. **Materials Research Bulletin**, v. 171, p. 112610, 2024.

APENDICE A – PRODUÇÕES CIENTÍFICAS DO PERÍODO DE CURSO DO MESTRADO

PRODUÇÕES RELACIONADAS AO PROJETO DE MESTRADO

Publicações

Influence of the oxygen vacancy and Ag-doping on the magnetic and electronic properties of the SrFeO₃ material.

ROSA, Guilherme Bonifácio; DA SILVEIRA LACERDA, Luis Henrique; DE LAZARO, Sergio Ricardo. Influence of the oxygen vacancy and Ag-doping on the magnetic and electronic properties of the SrFeO₃ material. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, p. 171715, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.171715>

Resumo em Evento:

XXI SBPMat – DFT investigation of magnetism in SrFeO₃ material and effect of Ag_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.86}

PRODUÇÕES GERAIS

Resumos publicados em eventos:

EAIC 2022 – Investigação teórica do material AnO dopado com Ni;

28ª SBQSul – Estudo DFT/B3LYP sobre o estado magnético do material ZnO dopado com Ni;

XX SBPMat – An in-depth DFT investigation of TiSe₂ superconductor surfaces.

XX SBPMat – DFT analysis on the TiSe₂ superconductor applying the PBE0, B3LYP, and HSE06 Functionals and Posteriori D3 Dispersion Corrections

35º CLAQ – Atividade Antioxidante de hidroxichalconas: Um estudo experimental e teórico.

XXI SBPMat – Investigação teórica do material MgB₂ dopado com Zr, análise estrutural, eletrônica e magnética.

XII SIMPOQUIM – Simulações quânticas polarizada DFT/HSE06 do Efeito Kondo e Cone de Dirac no material TiSe₂ dopado com Fe (Fe_{0.08}TiSe₂)

XII SIMPOQUIM - Estudo teórico DFT/HSE06 do material Fe_{0.125}Mg_{0.875}B₂, com análise do efeito de átomos magnéticos em material supercondutor

Artigos e Capítulos de Livro Publicados:

Hybrid exchange–correlation functionals for van der Waals TiSe₂ material: Parametrization versus a posteriori D3 dispersion corrections

DE LAZARO, Sergio Ricardo *et al.* Hybrid exchange–correlation functionals for van der Waals TiSe₂ material: Parametrization versus a posteriori D3 dispersion corrections. **Computational Materials Science**, v. 214, p. 111672, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111672>

Electronic Structure of the Fe-doped TiSe₂ Material: What Quantum Conditions Improve the Efficiency in the Energy Transmission Technology?

ROSA, Guilherme Bonifácio *et al.* Electronic Structure of the Fe-doped TiSe₂ Material: What Quantum Conditions Improve the Efficiency in the Energy Transmission Technology? Trends and Innovations in Energetic Sources, Functional Compounds and Biotechnology: Science,

Simulation, Experiments. Cham: Springer Nature Switzerland, 2023. p. 101-117. https://doi.org/10.1007/978-3-031-46545-1_4

Synthesis, structure and biological evaluation as antibacterial agents of Ru (II)-p-cymene-aryldicyclohexylphosphine complexes

DO ROSARIO, Valéria Giovana Bucco *et al.* Synthesis, structure and biological evaluation as antibacterial agents of Ru (II)-p-cymene-aryldicyclohexylphosphine complexes. *Inorganica Chimica Acta*, v. 558, p. 121749, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121749>

Publicações em andamento (fase de desenvolvimento do trabalho ou escrita):

The Role of the Oxygen Vacancy on the Magnetic States of the CaFeO₃ material – *Em andamento.*

Theoretical evaluation of X_{0.125}Mg_{0.875}B₂ (X = Nb, Ni and Fe) materials: Crystalline, electronic, and magnetic effects characterization – *Para publicação.*

DFT/B3LYP theoretical study of the Ni doping effect in ZnO material: as study on the doping position relationship and magnetism crystalline lattice – *Para publicação.*

A DFT study elucidating the morphology control of the electronic, structural and electrocatalytic properties of TiSe₂ – *Para publicação.*

Theoretical investigation and characterization of chemical behavior of MoS₂ material surfaces – *Em andamento.*

Estudo e caracterização teórica de hidroxí-chalconas – *Em andamento*