

## 4

### Os óxidos CaO, CdO e SrO

Ainda que o programa YAeHMOP já tenha parâmetros incluídos (*parâmetros standard*), muitos desses parâmetros não são bons o suficiente para descrever as propriedades eletrônicas do sistema. Em alguns casos como, Sr e Cd, por exemplo, o programa não fornece parâmetros para orbitais d. Se torna então necessária a busca ou definição de novos parâmetros que possam fornecer uma melhor descrição do sistema estudado.

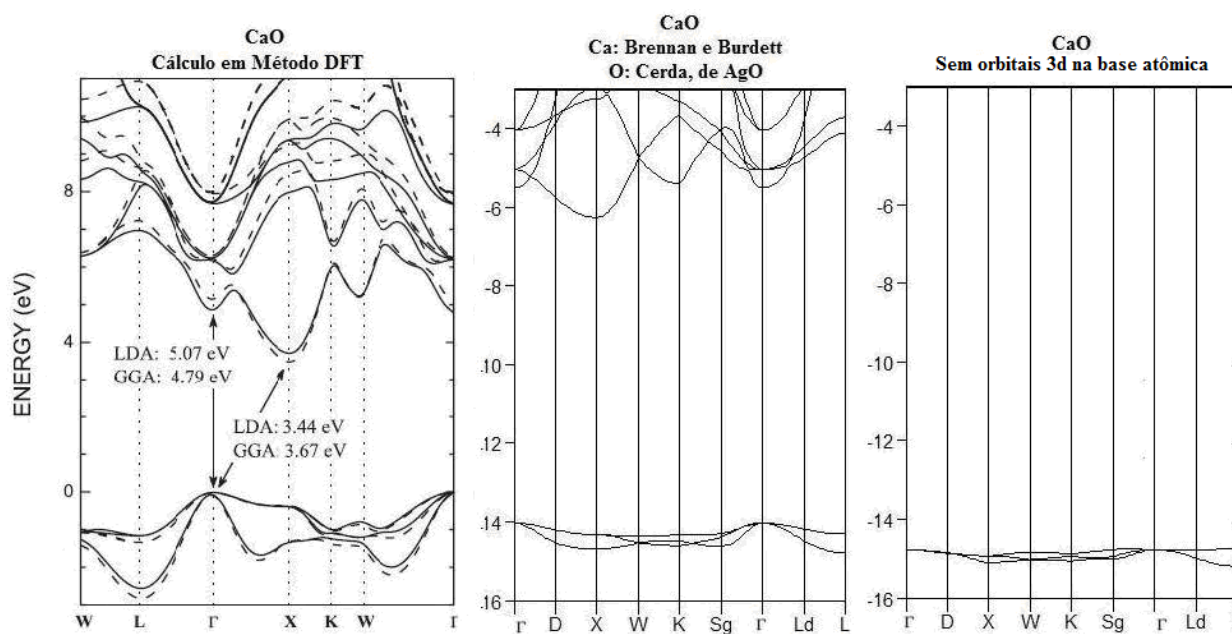
Os óxidos CaO, CdO, SrO cúbicos são utilizados neste trabalho para escolha ou ajuste dos parâmetros empíricos de Ca, Cd, Sr e O, por comparação com dados experimentais ou cálculos *ab initio*. A escolha dos óxidos foi feita com base no extenso número de trabalhos já realizados com esses compostos, permitindo parametrização confiável, baseada em dados teóricos e experimentais, amplamente estudados nesses materiais. Também se levou em conta a semelhança entre a vizinhança do cátion nesses materiais e na HA pura e com substituição.

Para O foram utilizados parâmetros encontrados na literatura para estudo de Ag<sub>2</sub>O[32]. Para o Ca foram usados os parâmetros obtidos para Ca metálico[33]. Para Cd foi feito um estudo mais elaborado a partir de parâmetros propostos por Cerda e col. para Cd-fcc[34]. Neste trabalho

foram modificados os parâmetros para as energias dos orbitais Cd-5s e Cd-4d, de modo que se adequassem melhor no sistema estudado. Para Sr, foram ajustados parâmetros empíricos a partir de um conjunto inicial proposto por Mueller[35]. Todos os parâmetros utilizados neste trabalho se encontram na **Tabela 4.1**.

## CaO

Foi analisada a estrutura de bandas do óxido de cálcio e feita uma comparação com os resultados obtidos experimentalmente e com cálculos DFT [33] (**Fig 4.1**).

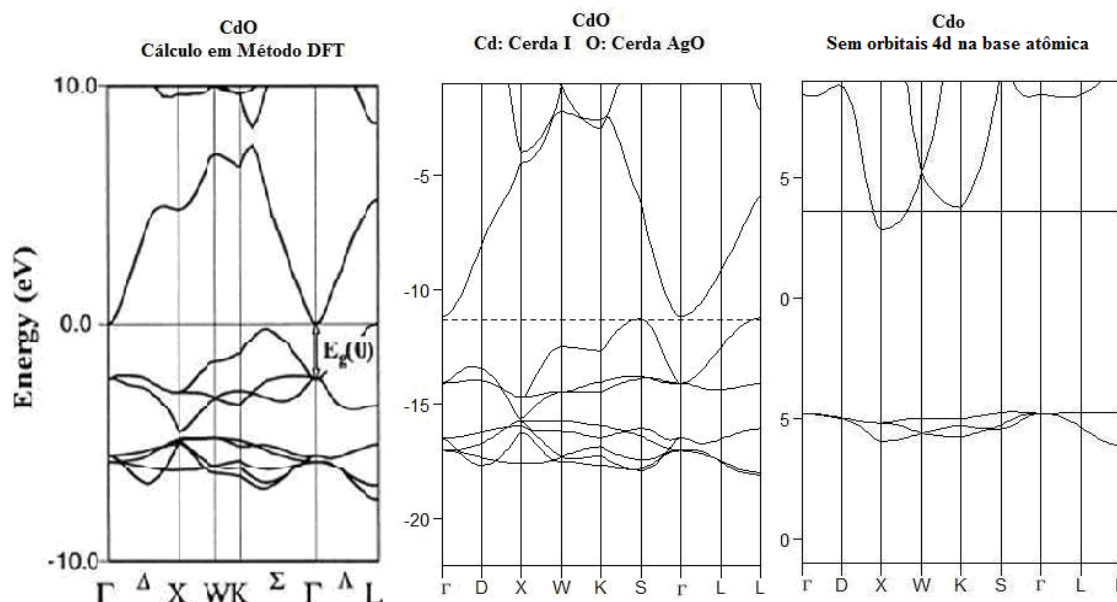


**Figura 4.1** Estrutura de bandas do CaO calculadas, neste trabalho, com orbitais 3d (segundo painel) e sem orbitais 3d (terceiro painel), comparadas a um cálculo DFT-PAW-GGA[36] (primeiro painel).

No terceiro painel da **Fig.4.1** é possível perceber que sem considerar os orbitais 3d do Ca não é possível descrever perfeitamente a estrutura de banda DFT do CaO, representada no primeiro painel. Isso acontece porque os orbitais 3d do cálcio não são adicionados no cálculo. Já no segundo painel temos o cálculo feito com os parâmetros de Brennan e Burdett [33] para Ca e para o oxigênio os parâmetros de Cerda[32] usado para o Ag<sub>2</sub>O. É possível perceber a semelhança na dispersão das bandas de valência e da banda de condução com o cálculo DFT devido a inserção dos orbitais 3d do cálcio. O valor eHT para o gap óptico, inclusive, de 8,52 eV, está mais próximo do valor experimental, de 7,1 eV, se comparado ao valor previsto por DFT (entre 4 eV e 5 eV).

### CdO

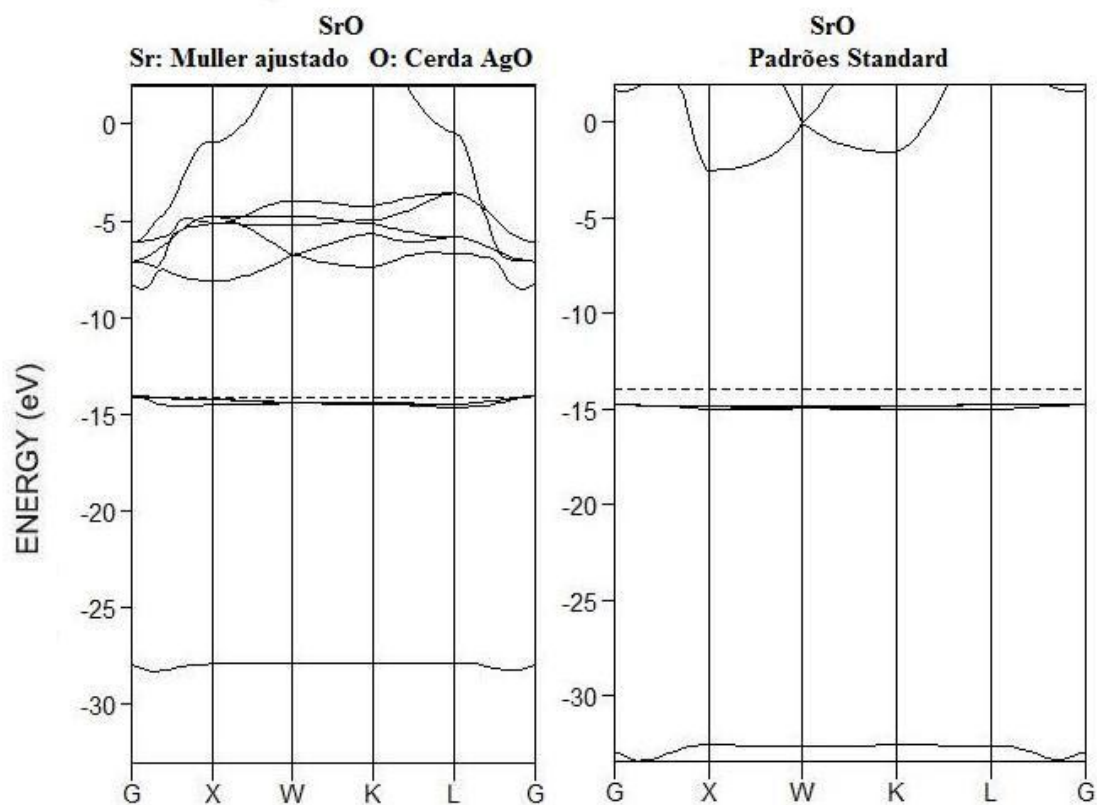
No primeiro painel da **Fig. 4.2**, temos o cálculo feito para CdO com um método DFT<sup>34</sup>. No segundo, vê-se o cálculo com método eHT utilizando os parâmetros de Cerda[32] modificados. No último painel, temos o cálculo feito com o método eHT utilizando os parâmetros *standard*, que não incluem orbitais d para Cd. Assim como no CaO, a falta dos orbitais d faz com que não seja possível descrever adequadamente as bandas de condução e de valência. Por outro lado, com o uso dos parâmetros modificados obtém-se excelente acordo com o cálculo DFT.



**Figura 4.2** - Estruturas de bandas do CdO calculadas neste trabalho com parâmetros *standard* (terceiro painel) com os novos parâmetros (segundo painel) comparadas com cálculos DFT-PAW-GGA [37](primeiro painel).

### SrO

Para estrôncio foram modificados os parâmetros propostos por Muller <sup>35</sup> para reproduzir os valores do gap  $\Gamma$ - $\Gamma$  (5,75 eV) e X-X (6,12 eV) obtidos experimentalmente[38]. Na **figura 4.3** podemos visualizar a comparação entre os cálculos utilizando-se parâmetros convencionais (*parâmetros standard*) e modificados.



**Figura 4.3** - Estruturas de bandas do SrO calculadas neste trabalho com parâmetros standard (segundo painel), e com os parâmetros de Muller, incluindo o orbital 4d [38].

Os parâmetros aqui utilizados foram obtidos da referência<sup>[39]</sup>.

| Átomo     | Orbital | $H_{ii}$ (eV) | $\zeta_1$ | $c_1$   | $\zeta_2$ | $c_2$   |
|-----------|---------|---------------|-----------|---------|-----------|---------|
| <b>Ca</b> | 4s      | -6,1110       | 1,20      |         |           |         |
|           | 4p      | -4,2190       | 1,20      |         |           |         |
|           | 3d      | -5,0          | 4,00      | 0,4     | 1,3       | 0,7     |
| <b>P</b>  | 3s      | -18,60        | 1,750     |         |           |         |
|           | 3p      | -14,00        | 1,300     |         |           |         |
| <b>O</b>  | 2s      | -27,6806      | 3,0831    |         |           |         |
|           | 2p      | -14,1529      | 2,0305    |         |           |         |
| <b>H</b>  | 1s      | -13,6000      | 1,3000    |         |           |         |
| <b>Cd</b> | 5s      | -10,2344      | 2,1044    |         |           |         |
|           | 5p      | -7,8581       | 1,6656    |         |           |         |
|           | 4d      | -16,5661      | 2,7333    | 0,93688 | 2,3168    | 0,32073 |
| <b>Sr</b> | 5s      | -7,3200       | 1,2140    |         |           |         |
|           | 5p      | -3,9200       | 1,2140    |         |           |         |
|           | 4d      | -6,6700       | 1,6940    | 0,700   | 2,3168    | 0,500   |

**Tabela 4.1** Parâmetros empíricos eHT, definidos na seção 3.8 e utilizados neste trabalho para os átomos de cálcio (Ca), fósforo (P), oxigênio (O), hidrogênio (H), cádmio (Cd) e estrôncio (Sr).

