



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FRANCISCO WAGNER DE QUEIROZ ALMEIDA NETO

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS, ÓTICAS E VIBRACIONAIS
DAS LIGAS $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ E $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ VIA DFT**

FORTALEZA

2018

FRANCISCO WAGNER DE QUEIROZ ALMEIDA NETO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS, ÓTICAS E VIBRACIONAIS DAS
LIGAS $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ VIA DFT

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A446p Almeida Neto, Francisco Wagner de Queiroz.
Propriedades Estruturais, Eletrônicas, Óticas e Vibracionais das ligas $Ca_{1-x}Mg_xO$ e $Ba_{1-y}Sr_yO$ via DFT /
Francisco Wagner de Queiroz Almeida Neto. – 2018.
134 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação
em Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

1. Ligas Ternárias. 2. Óxidos alcalinos terrosos. 3. Compostos iônicos. I. Título.

CDD 540

FRANCISCO WAGNER DE QUEIROZ ALMEIDA NETO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS, ÓTICAS E VIBRACIONAIS DAS
LIGAS $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ VIA DFT

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Aprovada em: ___ / ___ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ricardo Pires dos Santos
Universidade Federal do Ceará (UFC Campus Sobral)

Em memória da minha querida e amada mãe
Maria de Fátima Alencar Queiroz.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus em virtude do dom da vida, por toda força que Ele me deu em todos os momentos, por todas as pessoas que Ele colocou na minha vida e por tudo que Ele me proporciona.

A minha mãe, Maria de Fátima Alencar Queiroz, que nos deixou precocemente, sendo a pessoa que mais me apoiou e incentivou a seguir o caminho pelo qual eu queria. Ela foi o maior exemplo de dedicação, amor, determinação, força, alegria e humildade.

Ao meu pai, Francisco Wagner de Queiroz Almeida Junior, que sempre esteve ao meu lado e me ajudou no momento que mais precisava, esteve mais presente que nunca e não mediu forças para está sempre disponível.

A minha avó, Maria Orquídea do Nascimento Almeida, que foi uma das pessoas que mais me acompanhou no momento da doença da minha mãe, deixando seus compromissos para estar aqui com a gente e tive a felicidade, mesmo nesses momentos mais sombrios, de me aproximar cada vez mais dela.

A minha tia, Ângela Maria Jucá Alencar, que também sofreu uma grande provação e mostrou força inigualável. Não sei como agradecer por tudo que ela sempre fez e ainda faz por mim, por tudo que ela fez, mesmo doente, para ajudar minha mãe.

A minha namorada, Ana Carolina Pontes Morales, por toda sua dedicação, companheirismo, amor, carinho e por tudo que ela adicionou em minha vida sendo uma pessoa que posso confiar e contar em todas as horas. Ela foi (e continua sendo) fundamental em minha vida e só tenho a agradecer por tudo.

A Angeluce de Freitas Pontes Morales e Pedro Paulo Galindo Morales, que estiveram sempre dispostos a ajudar e ajudaram de uma forma que eles nem sabem o quanto foi importante. Eu não sei como expressar o quanto gosto deles e como são importantes na minha vida.

Aos meus primos, Antônio Edilton Alencar Rolim e Aline Alencar Rolim, que além da força familiar, estiveram presentes como podiam na área médica tentando o possível e o impossível para tratar da minha mãe.

A todos da minha família: Rita Alencar, Edilton Rolim, Roberto Jucá, Auristela Peixoto, Ronaldo Peixoto, Roberto Filho, Renata Peixoto que também estiveram presentes como puderam e passaram força nesses momentos.

Ao meu orientador Pedro de Lima Neto que, de todos os professores brilhantes que tive o prazer de conhecer, é o que eu mais admiro. Só tenho a agradecer pelo apoio, paciência, por todas as conversas, por todos os conselhos, por compreender e me ajudar como pôde no momento mais complicado da minha vida.

A Adriana Nunes Correia que foi uma das pessoas que mais me apoiou tanto pessoalmente quando nos encontrávamos na UFC como via mensagem, sempre perguntando notícias, rezando e foi uma das doadoras quando minha mãe precisou de sangue.

A Paulo Naftali da Silva Casciano que também demonstrou muito apoio quando soube da minha mãe, além de ter participado da minha banca de qualificação dando boas contribuições para o trabalho.

Ao coordenador da pós-graduação em Química, Luiz Gonzaga de França Lopes, que demonstrou um imenso apoio, além de entender toda a situação e me ajudar como podia para que eu conseguisse dar continuidade ao meu mestrado.

A Valder Nogueira Freire que foi fundamental para que este trabalho existisse, pois ele aceitou que trabalhássemos juntos mesmo com tudo o que eu vinha passando e com isso foi possível que eu terminasse meu mestrado na área que eu sempre me interessei.

A Giselle Castro por toda a paciência em me ensinar quando cheguei no grupo, pela sua imensa e fundamental ajuda na execução dos cálculos, na elaboração da qualificação, nas edições das imagens, em tudo mesmo que tive que aprender nesse tempo.

A Geancarlo Zanatta, que tive o prazer de conhecer e, mesmo com pouco tempo de convivência, pôde me passar muita força e confiança naquilo que vinha trabalhando, além de contribuições importantes.

A Jeanlex Soares de Sousa pela sua enorme ajuda na elaboração de um dos artigos referentes a este trabalho, bem como em sempre tirar minhas dúvidas quando precisei e por todo apoio quando soube de tudo que aconteceu.

Aos meus amigos mais próximos, Thiago Teixeira da Silva, Marcos Vinícius Aquino Queirós, Cláudio Takeuti, Fernando de Brito, Arthur Xenofonte, Jonatas Fontele, Mykahil Rachyd, Igor Andrade e Davi Abreu que juntamente com minha família formam a base sólida que Deus proporcionou em minha vida.

A Ana Aline Alcanfor e Luis Paulo Mourão que além de grandes amigos, me ensinaram bastante na época que eu fazia parte do GELCORR, além da força e apoio que eles sempre me deram.

A todos que fiz amizades no GELCORR e no grupo no Departamento de Física, em especial Camila Pinheiro que sempre perguntava notícias de como minha mãe estava, sempre me dando força, apoio e se disponibilizando para ajudar.

Por fim, gostaria de agradecer à Universidade Federal do Ceará, ao Programa de Pós-Graduação em Química e a CAPES pela oportunidade de realizar essa pesquisa e por todo conhecimento e aprendizado que tive a oportunidade de adquirir nesses dois anos.

“Happiness can be found, even in the darkest of times, if one only remembers to turn on the light.”

Alvo Dumbledore

RESUMO

Esta dissertação tem por objetivo o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas, óticas e vibracionais das ligas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ dentro da Teoria do Funcional de Densidade usando o método da supercélula $2 \times 2 \times 2$ (e além), o qual permite um conjunto expandido de frações molares. A otimização das estruturas dos óxidos puros e das ligas foram feitas usando o código CASTEP combinado com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerof (PBE) com a correção por dispersão, além de pseudopotencial de norma conservada e uma base de ondas planas com energia de corte de 800 eV. A partir da otimização foi possível calcular todas as propriedades de interesse: padrão de difração de raio-X, estrutura de bandas, massa efetiva, absorção ótica, função dielétrica e os espectros vibracionais no infravermelho e Raman. Os resultados mostram que ao se realizar a troca de um cálcio (bário) por um magnésio (estrôncio), para um mesmo valor da fração molar x (y), é possível obter diferentes simetrias de rede. As entalpias de formação, em geral, aumentam em módulo conforme varia a quantidade de Mg (Sr) e, não existe diferença apreciável entre os valores para diferentes simetrias de rede e mesma fração molar, assim diferentes espécies polimorfas podem coexistir. O padrão calculado da difração de raio-X mostra que, com o aumento de x (y), os picos se deslocam para valores maiores do ângulo de difração. O *band gap* depende fortemente da simetria de rede, portanto não mostra uma variação linear com a composição. Nas ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ foi investigado que a transição do *band gap* do indireto para direto ocorre no intervalo de $0,072 \leq x \leq 0,1094$. O cálculo das massas efetivas dos elétrons e dos buracos mostram que, nessas ligas, o transporte de carga se dá preferencialmente por meio dos elétrons. Quanto à absorção ótica, ambas as ligas apresentam seu espectro de absorção na região do ultravioleta, com uma banda intensa em torno de 50 nm e uma ampla faixa de absorção com intensidades dependentes da simetria de rede. Observamos também que a resposta dielétrica das ligas muda drasticamente conforme aumenta a fração molar. Os espectros no infravermelho e Raman das ligas apresentam singulares, as quais podem ser usadas para diferenciar as estruturas.

Palavras-chave: Ligas ternárias. Óxidos alcalinos terrosos. Compostos iônicos.

ABSTRACT

This dissertation aims to study the structural, electronic, optical and vibrational properties of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ alloys within the Density Functional Theory using a $2 \times 2 \times 2$ (and beyond) supercell approach, which allows an expanded set of molar fractions. The optimization of the pure oxides and alloys structures were done using the CASTEP code combined with the Generalized Gradient Approximation (GGA) parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) with the dispersion correction method. Norm-conserving pseudopotentials and a plane-wave basis set with energy cut-off 800 eV were used. From the optimization of all structures it was possible to calculate all properties of our interest: X-ray diffraction pattern, band structure, effective mass, optical absorption, dielectric function and infrared and Raman vibrational spectra. The results show that when we changed calcium (barium) by magnesium (strontium), for the same molar fraction x (y), different lattice symmetries were found. The enthalpy of formation, in general, increases in modulus as the Mg (Sr) content increases, and there is no appreciable difference in enthalpy values among alloys of different lattice symmetries with identical molar fraction, so different polymorphic species may co-exist. The calculated X-ray diffraction pattern show that with increase of x or y the peaks move to larger values of diffraction angles. The band gap energy depends strongly on the lattice structures, thus band gap does not show a linear variation with composition. The $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys exhibits the indirect-to-direct band gap transition occurring in the range $0,072 \leq x \leq 0,1094$. The effective masses for electron and hole were calculated and the charge transport occurs preferentially through electrons. For optical properties, all alloys exhibit their absorption spectrum in the ultraviolet region with an intense band around 50 nm and a broad absorption range with intensities as function of lattice structure. We also observed that the dielectric response of all alloys changes drastically as the Mg (Sr) content increases. Infrared and Raman spectra of the alloys shows singularities which it is possible to use to differentiate one from another symmetry.

Keywords: Ternary alloys. Alkaline-earth oxides. Ionic compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação das quatorze estruturas da Rede de Bravais em três dimensões demonstrado pelas respectivas células unitárias (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS e JORIO, 2008)	26
Figura 2 –	Em (a) tem-se a estrutura cristalina dos óxidos da família dos metais alcalinos terrosos (célula convencional); (b) a primitiva (célula de menor volume, correspondente a $\frac{1}{4}$ do volume da célula convencional); (c) a supercélula 2x2x2 da primitiva	34
Figura 3 –	Estruturas resultantes das substituições de cátions de cálcio por magnésio e, analogamente, de cátions de bário por estrôncio	36
Figura 4 –	Zonas de Brillouin das ligas $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{(1-y)}\text{Sr}_y\text{O}$ conforme sua estrutura cristalina	37
Figura 5 –	Padrão de difração de raios-x para CaO e MgO puros e para todas as estruturas das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ conforme varia a quantidade de Mg com os respectivos Índices de Miller	44
Figura 6 –	Padrão de difração de raios-x para BaO e SrO puros e para todas as estruturas das ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ conforme varia a quantidade de Sr com os respectivos Índices de Miller	45
Figura 7a –	Estrutura de bandas dos óxidos puros e das as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com ênfase na região em torno do nível de Fermi (-4 a 12 eV)	48
Figura 7b –	Estrutura de bandas dos óxidos puros e das as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com ênfase na região em torno do nível de Fermi (-4 a 12 eV)	49
Figura 8 –	Densidade de estados parcial referentes aos orbitais p e d de todas as espécies presentes nas estruturas das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	52

Figura 9a –	Estrutura de bandas dos óxidos puros e das as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ com ênfase na região em torno do nível de Fermi (-2 a 6 eV)	53
Figura 9b –	Estrutura de bandas dos óxidos puros e das as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ com ênfase na região em torno do nível de Fermi (-2 a 6 eV)	54
Figura 10 –	Densidade de estados parcial referentes aos orbitais p e d de todas as espécies presentes nas estruturas das ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$	55
Figura 11 –	Absorção ótica calculada para todas as estruturas da liga $Ca_{1-x}Mg_xO$. (a) e (b) Valores em função do comprimento de onda (c) e (d) Valores em função da energia, mostrando o <i>band gap</i> para cada valor da fração molar e simetria de rede através das linhas retas	61
Figura 12 –	Absorção ótica calculada para todas as estruturas da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$. (a) e (b) Valores em função do comprimento de onda (c) e (d) Valores em função da energia, mostrando o <i>band gap</i> para cada valor da fração molar e simetria de rede através das linhas retas	62
Figura 13 –	Componentes real (linha sólida preta) e a imaginária (linha sólida vermelha) das funções dielétricas calculadas para as ligas $Ca_{1-x}Mg_xO$	64
Figura 14 –	Componentes Real (linha sólida preta) e a imaginária (linha sólida vermelha) das funções dielétricas calculadas para as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$	65
Figura 15a –	Espectro vibracional infravermelho calculado para as ligas $Ca_{1-x}Mg_xO$ com diferentes valores da concentração de Mg	80
Figura 15b –	Espectro vibracional infravermelho calculado para as ligas $Ca_{1-x}Mg_xO$ com diferentes valores da concentração de Mg	81
Figura 16a –	Espectro vibracional Raman calculado para as ligas $Ca_{1-x}Mg_xO$ com diferentes valores da concentração de Mg	82

Figura 16b –	Espectro vibracional Raman calculado para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com diferentes valores da concentração de Mg	83
Figura 17a –	Espectro vibracional infravermelho calculado para as ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ com diferentes valores da concentração de Sr	94
Figura 17b –	Espectro vibracional infravermelho calculado para as ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ com diferentes valores da concentração de Sr	95
Figura 18a –	Espectro vibracional Raman calculado para as ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ com diferentes valores da concentração de Sr	96
Figura 18b –	Espectro vibracional Raman calculado para as ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ com diferentes valores da concentração de Sr	97
Figura 19a –	Estruturas de bandas completas calculadas para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	118
Figura 19b –	Estruturas de bandas completas calculadas para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	119
Figura 20a –	Estruturas de bandas completas calculadas para as ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$	120
Figura 20b –	Estruturas de bandas completas calculadas para as ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$	121
Figura 21 –	Densidade parcial de estados referente aos orbitais s dos elementos cálcio, magnésio e oxigênio para contribuição na formação nas bandas de energia das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	122
Figura 22 –	Densidade parcial de estados referente aos orbitais s dos elementos bário, estrôncio e oxigênio para contribuição na formação nas bandas de energia das ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$	123

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 –	Entalpia de formação por número de CaO para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	43
Gráfico 2 –	Entalpia de formação por número de BaO para as ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$	43
Gráfico 3 –	Energia dos <i>band gaps</i> de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ como função das concentrações de Mg	50
Gráfico 4 –	Energia dos <i>band gaps</i> de $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ como função das concentrações de Sr	56
Gráfico 5 –	Valores das energias do <i>band gaps</i> das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ para baixas concentrações de magnésio	58
Gráfico 6 –	<i>Gaps</i> de energia das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com diferentes concentrações de Mg como função da constante dielétrica estática	66
Gráfico 7 –	<i>Gaps</i> de energia das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com diferentes concentrações de Mg como função da constante dielétrica estática	67
Gráfico 8 –	<i>Gaps</i> de energia das ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ com diferentes concentrações de Sr como função da constante dielétrica estática	68
Gráfico 9 –	<i>Gaps</i> de energia das ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ com diferentes concentrações de Sr como função da constante dielétrica dinâmica	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Valores experimentais para os raios iônicos das espécies M^{2+} , sendo $M = \text{Mg}$, Ca , Sr e Ba (LING <i>et al.</i> , 2013)	15
Tabela 2 –	Parâmetros de Rede das células primitivas otimizadas para diferentes valores da energia de corte (em eV)	32
Tabela 3 –	Parâmetros de rede experimentais dos óxidos, simetria FM-3M (BAUMEIER <i>et al.</i> , 2007)	33
Tabela 4 –	Parâmetros de rede experimentais dos óxidos, simetria FM-3M (BAUMEIER <i>et al.</i> , 2007)	34
Tabela 5 –	Percentual unitário de cátions de cálcio e de substituição por cátions de magnésio	38
Tabela 6 –	Parâmetros de rede calculados para as primitivas da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com os respectivos <i>k-points</i> utilizados no processo de otimização	39
Tabela 7 –	Parâmetros de rede calculados para as primitivas da liga $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ com os respectivos <i>k-points</i> utilizados no processo de otimização	40
Tabela 8 –	Posições atômicas para todas as concentrações molares da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	41
Tabela 9 –	Posições atômicas para todas as concentrações molares da liga $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$	42
Tabela 10 –	Comparativo entre os padrões de difração teórico deste trabalho com o experimental obtido por Roy e Bhattacharya, 2010 para o CaO , por Carabineiro <i>et al.</i> , 2011 MgO , e presente na <i>American Mineralogist Crystal Structure Database</i> para o BaO e SrO	46
Tabela 11 –	Comparativo entre os valores deste trabalho com alguns outros da literatura e com valores experimentais	57
Tabela 12 –	Valores massas efetivas do buraco (m_h) e do elétron (m_e) em unidades da massa do elétron livre para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ conforme varia a quantidade de Mg	59
Tabela 13 –	Valores massas efetivas do buraco (m_h) e do elétron (m_e) em unidades da massa do elétron livre para as ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ conforme varia a quantidade de Sr	60

Tabela 14 –	Assinalamentos para os modos vibracionais dos óxidos de CaO e MgO	71
Tabela 15 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,125$	71
Tabela 16 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,500$ e simetria $\text{FD}\bar{3}\text{M}$	72
Tabela 17 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,875$	72
Tabela 18 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,250$ e $0,750$ com simetria $\text{PM}\bar{3}\text{M}$	73
Tabela 19 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,250$ e $0,750$ com simetria CMMM	74
Tabela 20 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,375$ e $0,625$ com simetria $\text{R}\bar{3}\text{M}$	75
Tabela 21 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,375$ e $0,625$ com simetria $\text{I4}/\text{MMM}$	76
Tabela 22 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,500$ e simetria $\text{R}\bar{3}\text{M}$	77
Tabela 23 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,500$ e simetria $\text{P4}/\text{MMM}$	77
Tabela 24 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,500$ e simetria IMMA	78
Tabela 25 –	Assinalamentos para os modos vibracionais dos óxidos de BaO e SrO	84
Tabela 26 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ quando $y = 0,125$	85
Tabela 27 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ quando $y = 0,500$	86
Tabela 28 –	Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ quando $y = 0,875$	86

Tabela 29 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$ quando $y = 0,250$ e $0,750$ com simetria $PM\bar{3}M$	87
Tabela 30 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$ quando $y = 0,250$ e $0,750$ com simetria $CMMM$	88
Tabela 31 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$ quando $y = 0,375$ e $0,625$ com simetria $R\bar{3}M$	89
Tabela 32 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$ quando $y = 0,375$ e $0,625$ com simetria $I4/MMM$	90
Tabela 33 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$ quando $y = 0,500$ e simetria $R\bar{3}M$	91
Tabela 34 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$ quando $y = 0,500$ e simetria $P4/MMM$	92
Tabela 35 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$ quando $y = 0,500$ e simetria $IMMA$	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	<i>Density Functional Theory</i>
KS	Kohn-Sham
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Δ	Varição
ρ	Densidade eletrônica
Å	Angström
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo
Σ	Somatório
ψ	Função de onda
$\tilde{\nu}$	Número de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	Teoria do Funcional de Densidade	17
3.1.1	<i>Equação de Schrödinger e Aproximação de Borh-Oppenheimer</i>	17
3.1.2	<i>Teoremas de Hohenberg-Kohn</i>	18
3.1.3	<i>Formalismo moderno: Kohn-Sham (KS) DFT</i>	20
3.2	Aproximação para o funcional de correlação e troca	22
3.2.1	<i>Aproximação da Densidade Local</i>	22
3.2.2	<i>Aproximação do Gradiente Generalizado</i>	23
3.3	Rede de Bravais	25
3.3.1	<i>Células primitivas</i>	26
3.3.2	<i>Células unitárias convencionais</i>	27
3.3.3	<i>Células primitivas de Wigner-Seitz</i>	27
3.4	Espaço recíproco	27
3.5	Conjunto de ondas planas	29
3.6	Aproximação do pseudopotencial	30
3.7	Óxidos dos metais do Grupo 2 e ligas ternárias	30
4	PROCEDIMENTO TEÓRICO	32
4.1	Otimização da Geometria	32
4.2	Formação e otimização das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Propriedades Estruturais	39
5.1.1	<i>Parâmetros de Rede</i>	39
5.1.2	<i>Entalpia de Formação</i>	42
5.1.3	<i>Padrão de difração de raio-X</i>	44
5.2	Propriedades Eletrônicas	47
5.2.1	<i>Estrutura de bandas</i>	47
5.2.2	<i>Transição do band gap na liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$</i>	57

5.2.3	<i>Massa efetiva</i>	58
5.3	Propriedades Óticas	61
5.3.1	<i>Absorção ótica</i>	61
5.3.2	<i>Função Dielétrica</i>	63
5.4	Propriedades Vibracionais	69
5.4.1	<i>Espectro Infravermelho e Raman das ligas $Ca_{1-x}Mg_xO$</i>	70
5.4.1.1	<i>Simetrias $FM\bar{3}M$ e $FD\bar{3}M$ para $x = 0,0; 0,125; 0,500; 0,875$ e $1,0$</i>	70
5.4.1.2	<i>Simetria $PM\bar{3}M$ para $x = 0,250$ e $0,750$</i>	73
5.4.1.3	<i>Simetria $CMMM$ para $x = 0,250$ e $0,750$</i>	73
5.4.1.4	<i>Simetria $R\bar{3}M$ para $x = 0,375$ e $0,625$</i>	74
5.4.1.5	<i>Simetria $I4/MMM$ para $x = 0,375$ e $0,625$</i>	75
5.4.1.6	<i>Simetrias $R\bar{3}M$, $P4MMM$ e $IMMA$ para $x = 0,500$</i>	76
5.4.2	<i>Espectro Infravermelho e Raman das ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$</i>	84
5.4.2.1	<i>Simetrias $FM\bar{3}M$ e $FD\bar{3}M$ para $y = 0,0; 0,125; 0,500; 0,875$ e $1,0$</i>	84
5.4.2.2	<i>Simetria $PM\bar{3}M$ para $y = 0,250$ e $0,750$</i>	87
5.4.2.3	<i>Simetria $CMMM$ para $y = 0,250$ e $0,750$</i>	88
5.4.2.4	<i>Simetria $R\bar{3}M$ para $y = 0,375$ e $0,625$</i>	89
5.4.2.5	<i>Simetria $I4/MMM$ para $y = 0,375$ e $0,625$</i>	90
5.4.2.6	<i>Simetrias $R\bar{3}M$, $P4MMM$ e $IMMA$ para $x = 0,500$</i>	91
6	CONCLUSÃO	98
	REFERÊNCIAS	100
	APÊNDICE I	105
	APÊNDICE II	118
	ANEXO	124

1 INTRODUÇÃO

A físico-química dos óxidos está entre um dos principais assuntos da Química da Matéria Condensada bem como da Ciência dos Materiais. Os óxidos são os compostos mais abundantes presentes no planeta Terra com uma larga implicação econômica (MATAR *et al*, 2011).

Os óxidos de metais alcalinos terrosos MO (= Be, Mg, Ca, Sr, Ba), têm ganhado atenção devido às suas aplicações. Esses compostos são tecnologicamente importantes nas áreas de microeletrônica, catálise, medicina, eletrônica, spintrônica e optoeletrônica. São sólidos iônicos simples em oposição aos óxidos de metais de transição, possuindo assim uma superfície bem ordenada (CORTONA e MONTELEONE, 1996; CINTHIA *et al*, 2015; BAJDICH *et al*, 2015).

Todos esses óxidos cristalizam-se na estrutura cúbica de face centrada em condições ambiente, com exceção do óxido de berílio que, em condições normais, cristaliza-se na estrutura da *wurtzita*. De modo que o foco deste trabalho é sobre os que possuem a estrutura cristalina cúbica de face centrada. A maior parte desses óxidos são amplamente encontrados no manto inferior da crosta terrestre. Estes materiais possuem relativamente um pequeno número de elétrons de valência na célula unitária, de modo que os torna atrativos para estudos computacionais, entretanto a principal razão de uso desses compostos é devido às suas amplas aplicações (MIKAJLO *et al*, 2004; DADSETANI e BEIRANVAND; 2009; CINTHIA *et al*, 2015).

O MgO tem sido usado como isolante em aparelhos eletrônicos e substrato para deposição de filmes; CaO e MgO são amplamente aplicados na catálise e em materiais ópticos e microeletrônicos e o SrO, juntamente com o BaO, apresentam relevância como camada tamponante no crescimento epitaxial de óxidos de *perovskita* multifuncionais diretamente sobre o silício (YAMAMOTO e MIZOGUCHI, 2013; YANG *et al*, 2016). Além disso, esses óxidos apresentam características de isolantes, elevados valores do *band gap* e de semicondutores, elevada largura da banda de condução (LABIDI *et al*, 2010; CINTHIA *et al*, 2015).

Por amplas aplicações de alta relevância, esses compostos tem sido o foco de muitas pesquisas, tanto no contexto experimental como teórico e em diferentes níveis de sofisticação. Na teoria, ao qual este trabalho está focado, o objetivo central é investigar as propriedades resultantes na formação de ligas compostas por tais óxidos, especificamente das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$, a fim de descrevê-las.

Uma liga é a combinação de dois ou mais compostos de propriedades físicas distintas com a finalidade de obter um novo material cujas propriedades sejam intermediárias. As ligas

de semicondutores são notáveis na optoeletrônica, já que é possível a obtenção de um novo material cuja direção do *band gap* é diferente de um dos precursores ou a alteração do valor mantendo a direção. É conhecido que materiais de *band gap* direto tem elevado poder de absorção sendo assim opticamente ativos e, portanto, de elevado interesse tecnológico (CHING *et al*, 1995).

No caso dos metais alcalinos terrosos têm-se que as medidas dos raios atômicos são próximas (Tabela 1), considerando a associação binária cálcio com magnésio e bário com estrôncio. Com isso, é esperado constante de redes das estruturas cristalinas com valores similares, sendo possível a formação de heterojunções. A formação de uma liga $A_zB_{1-z}C$ a partir de sólidos ordenados AC e BC está inevitavelmente associada com a perda da ordenação de longo alcance. Para dada concentração z , é possível construir uma liga perfeitamente aleatória ou perfeitamente ordenada, ou algum estado intermediário (POPESCU e ZUNGER, 2012).

Tabela 1 – Valores experimentais para os raios iônicos das espécies M^{2+} , sendo $M = Mg, Ca, Sr$ e Ba (LING *et al*, 2013).

Elemento	Raio iônico (pm)
Mg	86
Ca	114
Sr	132
Ba	149

Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste trabalho, foi realizado o estudo das propriedades estruturais, optoeletrônicas e vibracionais de ligas a partir da combinação binária entre MgO e CaO tal como entre SrO e BaO partindo da supercélula $2 \times 2 \times 2$ da primitiva desses óxidos, resultando assim em ligas ternárias de forma geral $Ca_{1-x}Mg_xO$ e $Ba_{1-y}Sr_yO$ para $\Delta x = \Delta y = 0,125$, considerando todas as possíveis estruturas cristalinas para cada liga.

Uma observação importante é que a simulação realista de ligas deve ser feita pela média das propriedades de supercélulas muito extensas que contém todas as configurações atômicas possíveis, como feito no trabalho de Maspero, Sweeney e Florescu no estudo das ligas de GaAsBi. Dentro da estrutura da DFT tais simulações se tornam inviáveis. Assim, os resultados deste trabalho devem ser entendidos como comportamento limitante das propriedades das ligas $Ca_{1-x}Mg_xO$ e $Ba_{1-y}Sr_yO$.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Construir ligas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ a partir da supercélula $2 \times 2 \times 2$ da estrutura primitiva dos óxidos de cálcio e bário, respectivamente, e utilizá-las para estudo de suas propriedades estruturais, eletrônicas, óticas e vibracionais usando a abordagem da Teoria do Funcional de Densidade.

2.2 Objetivos específicos

- Descrever as propriedades estruturais das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ para os valores das frações molares para $x, y \in [0, 1]$ variando em intervalos de 0,125;
- Mostrar a variação das energias dos *band gaps* e o efeito na formação das bandas de valência e condução das ligas conforme x e y variam;
- Estimar o intervalo em que ocorre a transição da direção do *band gap* da liga de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ conservando a simetria do óxido de cálcio puro;
- Analisar as propriedades vibracionais (Infravermelho e Raman) com os respectivos assinalamentos para os modos vibracionais de cada estrutura das ligas;
- Explorar as propriedades optoeletrônicas (absorção ótica, função dielétrica e massa efetiva) das estruturas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma breve discussão acerca dos referenciais da literatura usados como base para este trabalho.

3.1 Teoria do Funciona de Densidade

Nas duas últimas décadas tem sido constatado um progresso formidável no desenvolvimento de métodos para cálculos *ab initio*. Simulações computacionais baseadas na descrição da mecânica quântica tem sido largamente desenvolvida com uma importância de crescente impacto na Química e Física do estado sólido e na Ciência dos Materiais (HAFNER, 2008).

O formalismo da Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density-Functional Theory*) foi desenvolvido por Hohenberg e Kohn (1964) e Kohn e Sham (1965) o qual molda a complexa interação elétron-elétron de um sistema multieletrônico em um potencial efetivo de um elétron, sendo esse funciona apenas da densidade eletrônica, podendo assim obter a energia do estado fundamental e as demais propriedades de um sistema eletrônico em um potencial externo (PAYNE *et al.*, 1992; HAFNER, 2008; JONES, 2015).

3.1.1 Equação de Schrödinger e Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger independe do tempo e não relativística, Eq. (1), sendo \hat{H} o operador Hamiltoniano e ψ é a função de onda, isto é, um conjunto de soluções (autoestados) do Hamiltoniano. Cada uma das soluções possui um autovalor (E) associado, sendo E um número real.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

Uma observação importante para a aplicação da mecânica quântica para átomos é que o núcleo é muito mais pesado que os elétrons individuais no qual cada próton ou nêutron tem mais de, aproximadamente, 1800 vezes a massa do elétron. Esse fato significa que os elétrons respondem muito mais rapidamente a mudanças nas suas vizinhanças que o núcleo. Assim, é possível resolver a equação de Schrödinger considerando os núcleos fixos

(Aproximação de Bohr-Oppenheimer). Um sistema constituído de N elétrons e o núcleo atômico forma uma molécula se o Hamiltoniano Coulombiano cujo movimento do centro de massa foi removido possui uma energia discreta do estado fundamental E_0 . Matematicamente, se o Hamiltoniano total for dado pela Eq. (2).

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_{nn} + \hat{U}_{nn} \quad (2)$$

Sendo \hat{H}_e o Hamiltoniano total eletrônico, \hat{T}_{nn} o Hamiltoniano para a energia cinética nuclear e \hat{U}_{nn} o Hamiltoniano para a interação coulombiana núcleo-núcleo. Aplicando a aproximação na Eq. (2), temos que o operador Hamiltoniano eletrônico é dado

$$\hat{H}_{ev}^N = \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{en} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + \sum_{1=i < j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^N \hat{v}(r_i) \quad (3)$$

\hat{T}_e é o Hamiltoniano energia cinética para os elétrons, \hat{U}_{ee} o Hamiltoniano para a interação elétron-elétron e \hat{V}_{en} o operador potencial externo. As funções de onda dos elétrons obtidas pela resolução da equação de Schrödinger são funções de cada coordenada dos N elétrons do sistema, tem-se uma função com $3N$ coordenadas chamada de solução completa dada pelo produto das funções de onda individuais dos elétrons (SHOLL, 2009; KRYACHKO e LUDENA, 2014).

3.1.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional de Densidade é inteiramente baseada em dois teoremas propostas por Hohenberg-Kohn em 1964 e um conjunto de equações propostas por Kohn-Sham posteriormente. O primeiro teorema afirma que a energia do estado fundamental a partir da Equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica, definida como a probabilidade de um elétron descrito pela função de onda $\psi_i(r)$ estar localizado a uma distância r . A densidade eletrônica $\rho(r)$ determina completamente e exatamente todas as propriedades do estado fundamental de um sistema de N elétrons (SHOLL, 2009; BECKE, 2014).

Deste modo, temos que $\rho(r)$ pode ser usada como uma variável fundamental. A complexa função de onda de N elétrons torna-se desnecessária e o problema que anteriormente se tinha uma função com $3N$ variáveis converte-se em um problema de uma função de apenas três variáveis. Para um sistema de N elétrons interagindo em um potencial externo v_{ext} , e

descrito pelo Hamiltoniano da Eq. (3), existe uma única função de onda do estado fundamental ψ_0 e associada a densidade $\rho(r)$. Se a relação entre o potencial externo e a densidade for de um para um ou reversível (BECKE, 2014; JONES, 2015).

$$\rho \rightarrow v_{ext} \rightarrow \psi_0 \rightarrow \text{Todas as propriedades}$$

A densidade determina de maneira exclusiva o potencial externo, o qual tem uma função de onda do estado fundamental única e, em princípio, é conhecido todas as propriedades para o estado fundamental.

Apesar do primeiro teorema garantir a existência de um funcional de ρ que pode ser usado para resolver a Eq. (1), não se conhece esse funcional. Para que a teoria seja independente, se faz necessário um princípio variacional que contenha o primeiro e segundo termo do Hamiltoniano da Eq. (3). Esse funcional não envolve o potencial externo. Assim, sendo tanto a energia cinética quanto a energia de interação coulombiana são funcionais da densidade. Matematicamente temos

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (4)$$

Sendo que $F(\rho)$ um funcional “universal” de maneira que é válido para qualquer potencial externo v_{ext} , entretanto diferente de sistema para sistema. Assim sendo, é possível escrever o funcional da energia total $E(\rho)$, mostrando a dependência com a densidade eletrônica.

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) + V_{ne}(\rho) \quad (5)$$

Substituindo a Eq. (4) em (5) e sendo o valor de $V_{ne}(\rho)$ dado pela Eq. (6), temos então a expressão para a energia total dada pela Eq. (7).

$$V_{ne}(\rho) = \int \rho(r)v_{ext}(r) dr \quad (6)$$

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)v_{ext}(r) dr \quad (7)$$

É possível escrevemos que o funcional da energia potencial pode ser dividido em dois termos: o primeiro correspondendo às repulsões clássicas $V(\rho)$ e um segundo termo que surge devido a efeitos quântomecânicos $E_{CX}(\rho)$, denominado energia de correlação-troca.

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)v_{ext}(r) dr + E_{CX}(\rho) \quad (8)$$

Consequentemente, o segundo teorema afirma que a densidade eletrônica que minimiza a energia do funciona total é a verdadeira densidade eletrônica correspondente à solução completa da Equação de Schrödinger. Pode ser provado que usando a Eq. (7)

$$F(\rho') + \int v_{ext}\rho' \geq F(\rho') + \int v_{ext}\rho' = E_0 \quad (9)$$

Nesse caso, ρ' não é a densidade ρ correspondente ao potencial externo v_{ext} , mas relacionada a outro potencial e E_0 é a energia exata do estado fundamental (PARR e YANG, 1989; SHOLL, 2009; BECKE, 2014; KRYACHKO e LUDENA, 2014; JONES, 2015).

3.1.3 Formalismo moderno: Kohn-Sham (KS) DFT

A versão moderna em uso foi desenvolvida por Kohn e Sham com o objetivo de determinar o termo da energia de correlação-troca que não era definido pelos teoremas de Hohenberg-Kohn. A KS DFT define equações auto consistentes que tem de ser resolvidas por um conjunto de orbitais nos quais a densidade $\rho(r)$ é definida para ser exatamente a de sistemas reais. De modo geral, e para sistemas pequenos, o funcional de correlação-troca pode ser encontrado exatamente, contudo é bem mais complicado comparado a solução direta da equação de Schrödinger. Nos cálculos, a contribuição desse funcional é aproximada, e os resultados são tão bons quanto a aproximação utilizada (BURKE, 2012; JONES, 2015).

O funcional da energia total de Kohn-Sham é dado pela Eq. (8), que quando tem seu valor mínimo com relação aos orbitais ψ_i fornece a equação orbital de KS. Esses orbitais são funções de onda de um único elétron que dependem apenas das três coordenadas espaciais.

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i + v_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (10)$$

$$v_{KS} = v_{ext} + v_{el} + \frac{\delta E_{CX}}{\delta\rho} \quad (11)$$

O potencial v_{el} descreve a repulsão coulombiana entre o elétron que está sendo considerado em uma equação de KS e a densidade eletrônica total definida por todos os elétrons no sistema. Esse potencial tem uma contribuição chamada auto interação porque o elétron descrito na equação de KS é também parte da densidade eletrônica total, então uma parcela do valor de v_{el} envolve uma interação coulombiana entre o elétron e ele mesmo (SHOLL, 2009).

O termo $\frac{\delta E_{CX}}{\delta \rho}$ é a derivada de um funcional da energia de correlação-troca em relação à densidade sendo conhecida como potencial de correlação-troca $V_{CX}(r)$. Com essa relação, os elétrons em átomos, moléculas e sólidos podem ser vistos como partículas independentes se movimentando em um potencial efetivo v_{KS} (SHOLL, 2009; BECKE, 2014).

Para resolver as equações de KS, é necessário definir o valor de v_{el} e para isso, é preciso saber as funções de onda de único elétron e para saber essas funções tem que resolver as equações de KS. O método de solução das equações de KS é chamado de auto consistente. De maneira resumida, esse processo pode ser descrito pelo seguinte algoritmo (SHOLL, 2009):

1. Inicialmente, por meio de tentativa, determinar a densidade eletrônica $\rho(r)$
2. Resolver as equações de KS com a densidade eletrônica tentativa, a fim de obter as funções de onda de único elétron ψ_i
3. Calcular a densidade eletrônica encontrada no item 2 utilizando a seguinte equação

$$n_{KS}(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (12)$$

4. Comparar a densidade obtida no item 3 com a densidade tentativa do item 1. Se as duas são iguais, então esta é a densidade eletrônica do estado fundamental e pode ser usada para determinar a energia total. Se os dois valores de densidades diferem, então a densidade tentativa tem de ser alterada de alguma maneira. Feito a alteração, recomeçar novamente a partir do item 2.

As vantagens numéricas de solução das equações de KS são notáveis: o eficiente método auto consistente e a não existência de restrições para sistemas pequenos. Determinada a aproximação para a energia de correlação-troca, as equações podem ser resolvidas. As interações entre os elétrons do caroço com os de valência e entre os elétrons de valência podem ser diretamente calculadas, todavia o termo E_{CX} é a diferença entre a energia exata e termos que são possíveis determinar precisamente, desse modo aproximações são inevitáveis. As equações de KS representam uma relação de um sistema multieletrônico interagentes para um sistema de

elétrons não interagentes que se movem em um potencial efetivo devido a todos os demais elétrons (PAYNE *et al.*, 1992; JONES, 2015).

Os cálculos modernos de DFT aplicados para sistemas na fase sólida são determinados por algumas escolhas técnicas (HAFNER, 2008).

1. A escolha do conjunto de base para expandir as autofunções de KS. Essencialmente, é necessário escolher entre ondas planas e funções de base localizadas.
2. A interação entre os elétrons do caroço e elétrons de valência podem ser descritas tanto pela abordagem de potencial completo ou através de um pseudopotencial, de modo que retira a descrição das características nodais dos orbitais de valência.
3. O método adotado para a determinação dos autoestados do Hamiltoniano KS.
4. A descrição das interações elétron-elétron pela escolha do funcional de energia de correlação-troca adequado para tal sistema.

3.2 Aproximações para o funcional de correlação-troca

A Teoria do Funcional de Densidade foi desenvolvida com a finalidade de encontrar a energia do estado fundamental a partir da solução da equação de Schrödinger Eq. (1) de um sistema de N elétrons. Os resultados obtidos por Hohenberg, Kohn e Sham mostram que o estado fundamental pode ser encontrado minimizando o funcional da energia total Eq. (8) por meio de uma solução auto consistente. Entretanto, para resolver as equações de KS Eq. (10), é preciso determinar o funcional de correlação-troca, que apesar de ter existência provada pelos teoremas de Hohenberg-Kohn, não é conhecida sua forma analítica, diferente dos demais termos da equação que são conhecidos. A seguir, mostra-se uma breve descrição da primeira aproximação para o funcional de correlação-troca obtida por Kohn-Sham e, posteriormente, do funcional de interesse para este trabalho.

3.2.1 Aproximação da Densidade Local

O método mais simples de descrição do funcional E_{CX} de um sistema eletrônico é por meio da Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês *Local-density approximation*) desenvolvida por Kohn-Sham em 1965. Essa aproximação é construída assumindo que a

energia de correlação-troca por elétron no ponto r em um gás de elétrons, $\epsilon_{cX}(r)$, é igual a energia de correção-troca por elétron no gás homogêneo de elétrons, que possui a mesma densidade que o gás de elétrons no ponto r , ou equivalentemente, a densidade é uma função que varia lentamente. Por gás homogêneo de elétrons entende-se que é um sistema de elétrons interagentes que experimentam repulsão coulombiana, contudo apresenta densidade constante em todos seus pontos do espaço (PAYNE *et al.*, 1992; JENSEN, 2007; PEDROZA, 2016). Assim, é possível determinar E_{cX} através da Eq. (13)

$$E_{cX}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{cX}(r) d^3r \quad (13)$$

Derivando E_{cX}^{LDA} em função da densidade $\rho(r)$, obtém-se o potencial de correlação-troca segundo a Eq. (14)

$$V_{cX} = \frac{\delta E_{cX}^{LDA}}{\delta \rho} = \frac{\partial [\rho(r) \epsilon_{cX}(r)]}{\partial \rho} = \epsilon_{cX}(r) + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{cX}(r)}{\partial \rho} \quad (14)$$

O termo $\epsilon_{cX}(r)$ pode ser dividido na soma de dois: a energia por elétron de troca ϵ_X e a energia por elétron de correlação ϵ_C . Para o primeiro termo, é possível obter sua forma analítica Eq. (15), porém para o segundo não, sendo necessário aproximações (HEDIN e LUNDQVIST, 1971; VOSKO *et al.*, 1980; PERDEW e ZUNGER, 1981) para a obtenção de ϵ_C para qualquer valor de uma variável r_S definida pela Eq. (16) (PEDROZA, 2016).

$$\epsilon_X(r) = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\left(\frac{3\rho}{\pi}\right)} \quad (15)$$

$$r_S = \sqrt[3]{\left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)} \quad (16)$$

3.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

A classe de funcionais que surgiram após o LDA usa as informações tanto da densidade eletrônica local como também o gradiente da densidade eletrônica. Esta abordagem

define a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*). O conceito físico do funcional GGA consiste no fato de que a densidade eletrônica real não é uniforme, por isso incluindo a informação da variação espacial da densidade, é possível criar um funcional com maior flexibilidade para descrever sistemas reais (SHOLL 2009). O potencial de correção-troca é dado pela Eq. (17), definindo assim o funcional da energia de correlação-troca pela Eq. (18)

$$V_{CX}^{GGA} = V_{CX}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \quad (17)$$

$$E_{CX}^{GGA}[\rho] = \int \epsilon_{CX}[\rho, |\nabla\rho|] \rho d^3r \quad (18)$$

Sendo que a densidade de energia $\epsilon_{CX}[\rho, |\nabla\rho|]$ não é definida unicamente com várias alternativas na literatura (PEDROZA, 2016). Existem diferentes maneiras de incluir a informação obtida a partir do gradiente de densidade eletrônica, assim existem um extenso número distintos de funcionais GGA, sendo que um dos mais amplamente utilizados em cálculos envolvendo sólidos, pois descreve melhor os parâmetros de rede, é o funcional Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE), sendo um exemplo de funcional *ab initio*, isto é, são usadas condições exatas baseadas no formalismo da Teoria Quântica (SHOLL, 2009; PEDROZA, 2016).

No funcional PBE, o funcional para a energia de correlação-troca $E_{CX}(\rho)$ é dado pela soma dos termos $E_X^{PBE}(\rho)$ chamado de termo de troca e $E_C^{PBE}(\rho)$ chamado termo de correlação (PATTERSON e BAILEY, 2010; PEDROZA, 2016). O termo de Troca é definido pela Eq. (19) (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996; PEDROZA, 2016).

$$E_X^{PBE}(\rho) = \int \epsilon_X(\rho) F_X^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) d^3r \quad (19)$$

Sendo que $\epsilon_X(\rho)$ é dado pela Eq. (15).

$$F_X^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (20)$$

Sendo $\kappa = 0,804$, $\mu = 0,219503$ e $s = \frac{|\nabla\rho|}{2\rho(3\pi^2\rho)^{1/3}}$

O termo de Correlação é dado pela Eq. (21)

$$E_C^{PBE}(\rho) = \int \varepsilon_C^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) \rho(r) d^3r \quad (21)$$

$$\varepsilon_C^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) = \varepsilon_c(\rho) + H(\rho, |\nabla\rho|) \quad (22)$$

O termo $\varepsilon_c(\rho)$ é chamado de densidade de energia de correlação para um gás homogêneo de elétrons interagentes. O termo $H(\rho, |\nabla\rho|)$ é definido pela Eq. (23)

$$H(\rho, \tau) = 0,031091 \ln\left\{1 + 2,146119456 \tau^2 \left[\frac{1 + A\tau^2}{1 + A\tau^2 + A^2\tau^4} \right]\right\} \quad (23)$$

$$\tau = \frac{|\nabla\rho|}{2\kappa_S\rho} ; \kappa_S = \left[\frac{4}{\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} \right] ; A = 2,146119456 \left[e^{-\frac{\varepsilon_C^{LDA}(\rho)}{0,031091}} - 1 \right]$$

3.3 Rede de Bravais

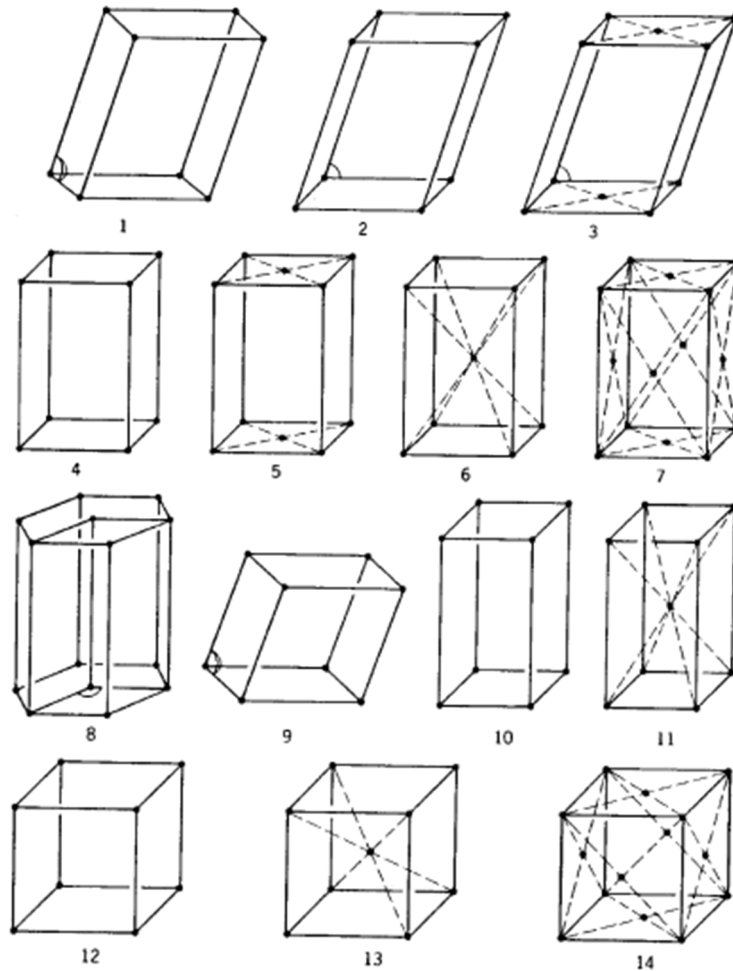
Um conceito fundamental na descrição de qualquer sólido cristalino é o da Rede de Bravais, definida como um arranjo infinito de pontos discretos cuja disposição e orientação parece exatamente a mesma a partir de qualquer ponto no qual o arranjo é visto. Assim, se tem uma especificação do arranjo periódico na qual as repetidas unidades do cristal estão dispostas, chamadas de bases, sendo essas unidades átomos, grupos de átomos, moléculas ou íons (ASHCROFT e COLE, 1976; KITTEL, 1996; DI BARTOLO, 2014).

A rede de Bravais tridimensional consiste em todos os pontos com o vetor posição dado pela Eq. (24).

$$R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (24)$$

Sendo a_1 , a_2 e a_3 são quaisquer três vetores, nem todos no mesmo plano, e n_1 , n_2 e n_3 são valores inteiros. Os vetores a_i presentes na Eq. (24) são chamados de vetores primitivos. A rede é uma abstração matemática, de modo que a estrutura do cristal real é formada quando as espécies que constituem a base estão ligadas igualmente a cada ponto da rede. Existem um total de quatorze Rede de Bravais em três dimensões (Figura 1).

Figura 1 – Representação das quatorze estruturas da Rede de Bravais em três dimensões demonstrado pelas respectivas células unitárias (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS e JORIO, 2008).



Fonte: Figura adaptada pelo autor.

3.3.1 Células primitivas

Quando um volume do espaço, que se translada através de todos os vetores na Rede de Bravais Eq. (24) preenche precisamente todo o espaço sem nem se sobrepor e tão pouco deixar vazios, é chamado de célula primitiva ou célula unitária primitiva. Matematicamente, a célula primitiva relacionada com um conjunto particular de vetores primitivos é o conjunto de todos os pontos r dados pela Eq. (25).

$$r = x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_3 a_3 \quad (25)$$

Sendo que a Eq. (25) vale para todo $x_i \in [0,1]$. Sendo assim, existem diferentes maneiras de definir uma célula primitiva, entretanto é preciso que sempre exista um ponto de rede por célula primitiva.

3.3.2 Células unitárias convencionais

Uma célula unitária convencional, ou simplesmente célula unitária, é a região que preenche exatamente o espaço sem qualquer sobreposição quando transladada através de algum subconjunto dos vetores da Rede de Bravais Eq. (24). Normalmente, a célula unitária convencional é escolhida para ser maior que a célula primitiva e para ter a simetria requerida, além ser possível possuir mais de um ponto de rede.

3.3.3 Células primitivas de Wigner-Seitz

É possível escolher uma célula primitiva que contenha a simetria total das Redes de Bravais, sendo a escolha mais comum as células de Wigner-Seitz. Tal célula pode ser definida, referindo a certo ponto de rede, como a região do espaço que é o mais próximo desse ponto do que qualquer outro ponto de rede (ASHCROFT e Cole, 1976). A célula de Wigner-Seitz contém precisamente um ponto de rede, isto é, quando transladada através todos os vetores de rede, irá preencher o espaço inteiramente sem se sobrepor, já que é uma célula primitiva.

Desde que não existe nenhuma definição deste tipo de célula que se refere a qualquer conjunto particular de vetores primitivos, então a célula de Wigner-Seitz será tão simétrica quanto a Rede de Bravais.

3.4 Espaço recíproco

Considere um conjunto e pontos R constituindo a Rede de Bravais Eq. (24) e uma onda plana $e^{ik \cdot r}$. Para qualquer valor de k , uma onda plana não terá a mesma periodicidade que a Rede de Bravais, entretanto para certas escolhas do vetor de onda, a periodicidade será a mesma. Com isso, é possível definir rede recíproca, ou espaço k , como o conjunto de todos os vetores de onda K que produz ondas planas com a periodicidade de uma dada Rede de Bravais (ASHCROFT e COLE, 1976). Como K pertence a rede recíproca de uma rede de Bravais de pontos R , assim, matematicamente, fornece a relação mostrada pela Eq. (26)

$$e^{iK \cdot (r+R)} = e^{iK \cdot r} \quad (26)$$

Válida para qualquer r e para todo R na Rede de Bravais. É possível caracterizar a rede recíproca como o conjunto de vetores de onda K que satisfazem a relação na Eq. (27) para todo R na Rede de Bravais.

$$e^{iK \cdot R} = 1 \quad (27)$$

Sejam a_1 , a_2 e a_3 um conjunto de vetores primitivos que satisfazem a Eq. (24). Então, a rede recíproca pode ser gerada por três vetores primitivos dados pela Eq. (28).

$$\begin{aligned} b_1 &= 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \\ b_2 &= 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \\ b_3 &= 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \end{aligned} \quad (28)$$

Maiores valores para os vetores de rede no espaço real implicam valores menores para os vetores de rede no espaço recíproco.

Portanto, qualquer vetor K pode ser escrito como uma combinação linear de b_i

$$K = k_1 b_1 + k_2 b_2 + k_3 b_3 \quad (29)$$

Sendo a Eq. (29) válida para todo k_i inteiro. Dado o vetor de rede R e o vetor K do espaço recíproco, a relação entre ambos é dada pela Eq. (30) para quaisquer valores inteiros de k e n .

$$R \cdot K = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3) \quad (30)$$

As células unitárias no espaço recíproco são chamadas de Zonas de Brillouin, sendo construídas desenhando os vetores K definindo assim a rede recíproca e, em seguida, dividindo em dois cada um dos vetores com planos perpendiculares a K . A forma fechada de menor volume definida pelos planos é a chamada primeira Zona de Brillouin, podendo também ser definida como a célula primitiva de Wigner-Seitz (POWELL 2010; KITELL, 1996).

3.5 Conjunto de ondas planas

O teorema de Bloch afirma que para um sólido periódico, as soluções da equação de Schrödinger tem a forma

$$\psi_i(r) = u_k(r)e^{ik \cdot r} \quad (31)$$

As funções $u_k(r)$ são periódicas no espaço e possuem a mesma periodicidade que a rede considerada. É razoável expandir a Eq. (31) em termos de um conjunto especial de ondas planas

$$u_k(r) = \sum_G c_G e^{iG \cdot r} \quad (32)$$

Considerando que o somatório é sobre todos os vetores G definidos pela rede recíproca descritos pelas equações (26) a (30). Então, a função de onda é dada por

$$\psi_i(r) = \sum_G c_{k+G} e^{i(k+G) \cdot r} \quad (33)$$

A Eq. (33) mostra que para determinar a solução de um único ponto no espaço k envolve a soma de infinitas possibilidades para os valores do vetor G . Entretanto, os coeficientes c_{k+G} para ondas planas com baixa energia cinética são, geralmente, mais importantes que aqueles com elevada energia cinética (PAYNE *et al.*, 1992). Assim, o conjunto de ondas planas pode ser reduzido para incluir apenas as ondas que possuem energia cinética menor do que algum valor particular, definindo assim a energia de corte. Essa redução do conjunto de ondas planas leva a certo erro quando calculada a energia total, embora que é possível reduzir a magnitude desse erro elevando o valor da energia de corte (PAYNE *et al.*, 1992; SHOLL, 2009).

3.6 Aproximação do Pseudopotencial

Pseudopotenciais tem sido introduzido com a finalidade de evitar a necessidade por um tratamento explícito dos elétrons do caroço que são fortemente ligados e quimicamente inertes (HAFNER, 2008). Esse tipo de aproximação é necessário para o cálculo que usa um conjunto de ondas planas, pois, sem considerar a aproximação, é preciso um elevado número de ondas, isto é, altos valores para a energia de corte.

Do ponto de vista físico, os elétrons do caroço não são especialmente importantes na determinação das ligações químicas e as características físicas dos materiais, sendo essas propriedades governadas pelos elétrons de valência que são mais fracamente ligados.

A aproximação consiste na remoção dos elétrons do caroço e pela troca do forte potencial iônico por um pseudopotencial mais fraco que age sobre um conjunto de pseudo funções de onda em vez das verdadeiras funções de onda dos elétrons de valência (HAFNER, 2008; SHOLL, 2009).

O método de geração de pseudopotencial neste trabalho foi o de norma conservada que é um critério aplicado para as pseudo funções de onda com menos nodos e assegura que não somente a derivada logarítmica da real e da pseudo função de onda, mas também suas derivadas em relação a energia concordem na energia de referência e no raio de corte. Além disso, para se obter um valor preciso da energia de correlação-troca, é necessário que, tanto a real e a pseudo função de onda, sejam iguais em magnitude, gerando assim densidades eletrônicas iguais.

3.7 Óxidos de metais do Grupo 2 e ligas ternárias

Os metais alcalinos terrosos, por serem elementos bastante reativos, principalmente com o oxigênio, não são encontrados na forma elementar na natureza, mas sim na forma de óxido. Dentre os óxidos dos metais alcalinos terrosos, as estruturas sob pressão dos óxidos de CaO e MgO têm sido extensamente investigadas, presentes nos trabalhos de Chang e Graham, 1977; Chang e Cohen, 1984; Bukowinski, 1985; Taurian, Springborg e Christensen, 1985; Mehl, Cohen e Krakauer, 1989; Stepanyuk *et al.*, 1992; Cortona e Monteleone, 1996; Königstein e Catlow, 1998; Mankefors, 2000.

As propriedades dos óxidos MO (M = Mg, Ca, Sr e Ba) têm sido estudadas dentro da Teoria do Funcional de Densidade em inúmeros trabalhos presentes na literatura, sendo alguns propondo aplicações, por exemplo, para catálise como reportado no trabalho de Broqvist,

2004 e outros determinando propriedades desses óxidos, por exemplo, nos trabalhos de Yamasaki e Fujiwara, 2002; Baltache *et al.*, 2004; Rinke *et al.*, 2012; Yamamoto e Mizoguchi, 2013; dentre diversos outros.

Quando se diz respeito às ligas formadas a partir de óxidos, tem-se o trabalho de Cosceev *et al.*, 2010, onde foi mostrado o estudo experimental da liga de $Ba_{1-x}Sr_xO$ com $x = 0,3$ para aplicação em dispositivos MOS (do inglês, *metal-oxide-semiconductor*) e Labidi *et al.*, 2010 estudaram, teoricamente, as propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas das ligas $Mg_{1-x}Sr_xO$ mostrando estabilidade dessas ligas em elevadas temperaturas, além da não-linearidade dos parâmetros de rede e *band gap* com a concentração.

Outra liga de importância tecnológica é a $Ni_{1-x}Mg_xO$ reportada no trabalho de Zanetii *et al.*, 2015, a qual teve o *band gap bowing* mensurado como função da concentração de magnésio por Niedermeier *et al.*, 2016. Esses estudos experimentais são evidências de que é possível obter ligas de óxidos de metais alcalinos terrosos.

No caso das ligas de $Ca_{1-x}Mg_xO$ foi mais árduo encontrar trabalhos reportados na literatura e os estudos a respeito desse material são puramente teóricos. Fan *et al.* estudaram as propriedades mecânicas e eletrônicas das ligas $Ca_{1-x}Mg_xO$ com estruturas cúbicas através de cálculos usando a Teoria do Funcional de Densidade. Eles partiram de uma célula unitária cúbica, contendo quatro átomos de cálcio e quatro de oxigênio, e foi trocado cada cálcio por magnésio resultando em quatro possíveis concentrações de magnésio, no caso para $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$ mantendo a simetria cúbica para todos os valores da concentração molar x . Assim, foi obtido que todas ligas são materiais de *band gap* direto $\Gamma-\Gamma$.

O método mais apropriado para lidar com ligas é a abordagem usando supercélulas. Quando maior a supercélula criada, maior será o número de concentrações x acessíveis, com isso é possível investigar diferentes configurações das espécies constituintes da liga para dado x (POPESCU e ZUNGER, 2012; MASPERO, SWEENEY e FLORESCU, 2017). A desvantagem desse método é o aumento da complexidade dos cálculos conforme aumenta o tamanho da supercélula e da dobra da zona de Brillouin, isto é, quanto maior a supercélula vai resultar em uma zona de Brillouin menor do que a zona de Brillouin da menor célula unitária, fazendo com que a informação da estrutura de bandas apareça dobrada em um denso bloco de bandas.

4 PROCEDIMENTO TEÓRICO

Neste capítulo, será apresentado os procedimentos teóricos para estudos das propriedades estruturais, eletrônicas, óticas e vibracionais das ligas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ para x e $y \in [0,1]$ variando de 0,125.

4.1 Otimização da Geometria

Foi realizado um estudo preliminar com o óxido de cálcio utilizando quatro funcionais (LDA CAPZ, GGA PBE, GGA RPBE e GGA PBESOL) com a finalidade de determinar o funcional que melhor convergia a célula convencional para ser usado nos demais óxidos puros e nas ligas. Na Tabela 2 está mostrado o resultado obtido dos parâmetros de rede bem como a variação em comparação com o parâmetro experimental. É visto que para o funcional GGA PBE foi obtido a menor variação e, portanto, escolhido para convergir as demais células. Para esse estudo preliminar, a energia de corte foi escolhida 1000 eV.

Tabela 2 – Parâmetros de rede para a célula convencional cúbica do CaO usando diferentes funcionais e com energia de corte 1000 eV.

Funcional	a (Å)	Δa (Å)
LDA CAPZ	4,715	-0,097
GGA PBE	4,838	0,024
GGA RPBE	4,889	0,077
GGA PBESOL	4,780	-0,032
Experimental	4,812	-

Fonte: Elaborado pelo autor

Para a otimização da geometria das estruturas primitivas (Figura 2b) dos óxidos de metais alcalinos terrosos puros construídas a partir das estruturas convencionais (Figura 2a) e investigação das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$, utilizou-se do formalismo da Teoria do Funcional de Densidade (HONENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965), utilizando a aproximação do gradiente generalizado com a correção de dispersão TS (GGA – PBE + TS, Perdew-Burke-Ernzerkof) (PERDEW e ZUNGER, 1981; PERDEW *et al*, 1996a; PERDEW *et al*, 1996b) com pseudopotencial de norma-conservada (LIN *et al*, 1993) aliado ao algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) com o módulo CASTEP (SEGALL *et al*, 2002).

Inicialmente, processou-se utilizando uma base de ondas planas com diferentes energias de corte (Tabela 3). Para o valor de 800 eV, se tem a menor variação, considerando as quatro estruturas simultaneamente, do parâmetro de rede, então para a formação das ligas, todas as estruturas foram otimizadas com essa energia de corte. Processou-se também a amostragem de Monkhorst-Pack (MONKHORST e PACK, 1976) da zona de Brillouin com *k-points* específicos, utilizados para determinar as integrais no espaço recíproco, sendo satisfatório para uma boa convergência das estruturas.

Segue na Tabela 4 os parâmetros de rede experimentais das células convencionais e primitivas dos óxidos puros utilizados nos cálculos e estudo das ligas. Os parâmetros para convergência auto consistente utilizados foram: energia total de $5,0 \cdot 10^{-6}$ eV/atom; força máxima sobre o átomo de 0.01 eV/Å; distância máxima dos íons de $5,0 \cdot 10^{-4}$ Å; pressão máxima de 0.02 GPa no sistema, sendo, desse modo, possível, estudar as propriedades do estado fundamental desses óxidos de interesse.

Tabela 3 – Parâmetros de Rede das células primitivas otimizadas para diferentes valores da energia de corte (em eV).

Energia (eV)	a(Å) MgO	a(Å) CaO	Energia (eV)	a(Å) MgO	a(Å) CaO
400	3,26	3,45	800	2,98	3,33
500	3,12	3,36	900	2,98	3,33
600	3,07	3,35	—	—	—
700	3,01	3,34	Exp.	2,98	3,40

Energia (eV)	a(Å) SrO	a(Å) BaO	Energia (eV)	a(Å) SrO	a(Å) BaO
400	3,59	3,89	800	3,55	3,83
500	3,57	3,85	900	3,55	3,83
600	3,56	3,84	—	—	—
700	3,56	3,83	Exp.	3,64	3,90

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4. – Parâmetros de rede experimentais dos óxidos, simetria FM-3M (BAUMEIER *et al.*, 2007).

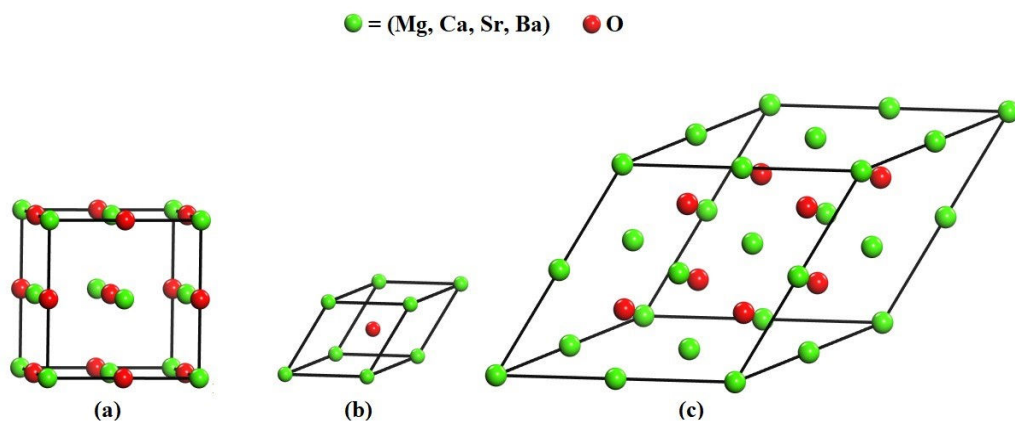
Óxido	Parâmetro de rede convencional (Å)	Parâmetro de rede primitiva (Å)
MgO	4.21	2.98
CaO	4.81	3.40
SrO	5.11	3.65
BaO	5.52	3.91

Fonte: Elaborado pelo autor

4.2 Formação e otimização das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$

Inicialmente foi feita a construção da supercélula $2 \times 2 \times 2$ (Figura 2c) do óxido de cálcio partindo da primitiva, que contém um cátion Ca^{2+} e um ânion O^{2-} e pertence ao grupo espacial de face centrada ($FM\bar{3}M$), sendo a célula tem o menor volume (Figura 2b). Criada a supercélula, constituída por oito ânions de oxigênio e oito cátions de cálcio, cada um dos cátions de cálcio foram substituídos gradualmente por cátions de magnésio, varrendo todas as possibilidades, o que dá as ligas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, resultando em nove possíveis concentrações: $x = 0; 0,125; 0,250; 0,375; 0,500; 0,625; 0,750; 0,875$ e $1,0$. Então, quando $x = 1$, tem-se a representação do óxido de magnésio puro. A construção das ligas de $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ se deu de maneira análoga, partindo do óxido de bário e realizando substituições graduais com cátions de estrôncio obtendo as mesmas nove possibilidades para os valores de y .

Figura 2 – Em (a) tem-se a estrutura cristalina dos óxidos da família dos metais alcalinos terrosos (célula convencional); (b) a primitiva (célula de menor volume, correspondente a $\frac{1}{4}$ do volume da célula convencional); (c) a supercélula $2 \times 2 \times 2$ da primitiva.



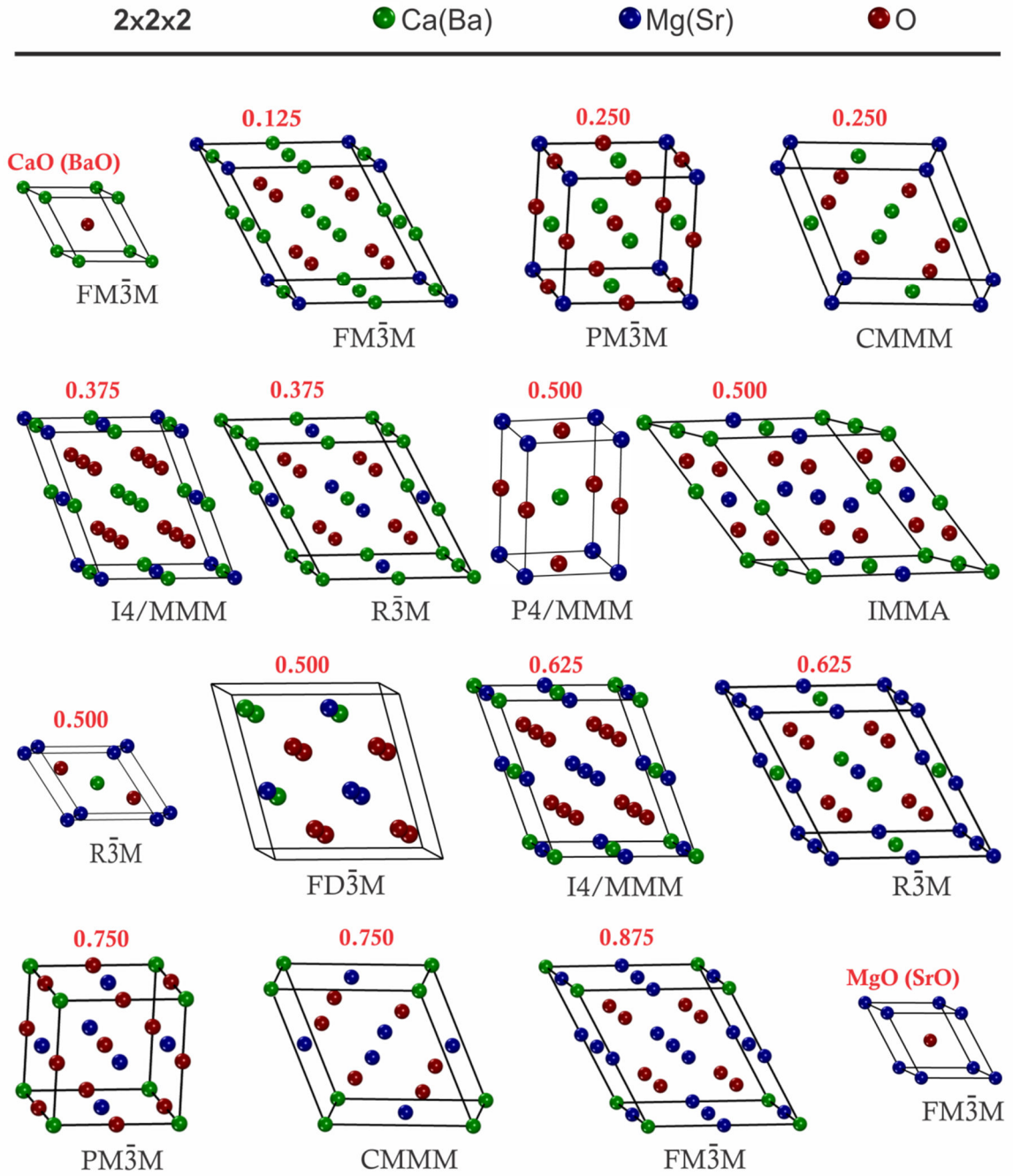
Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme realizava-se as trocas dos cátions, foi constatado que, para a mesma quantidade de elementos trocados, a estrutura poderia se apresentar em simetrias diferentes. A Figura 3 ilustra todas as possíveis simetrias em que tais ligas podem ser estruturadas, conforme a proporção de cada elemento que compõe a liga e a posição relativa dos cátions, já que todas as propriedades físicas e químicas são inalteradas pela operação de translação. Por exemplo, para a concentração $x = 0,250$, foi encontrado dois possíveis grupos espaciais: $PM\bar{3}M$ e $CMMM$, enquanto que para $x = 0,500$, foi obtido quatro redes com diferentes simetrias. Todas as estruturas foram classificadas conforme os grupos espaciais as quais pertencem. Resultados análogos para as ligas de $Ba_{1-y}Sr_yO$.

Encontradas as primitivas resultantes da formação das ligas, as mesmas foram otimizadas a fim de se obter os parâmetros estruturais em equilíbrio estável e a energia mínima de formação.

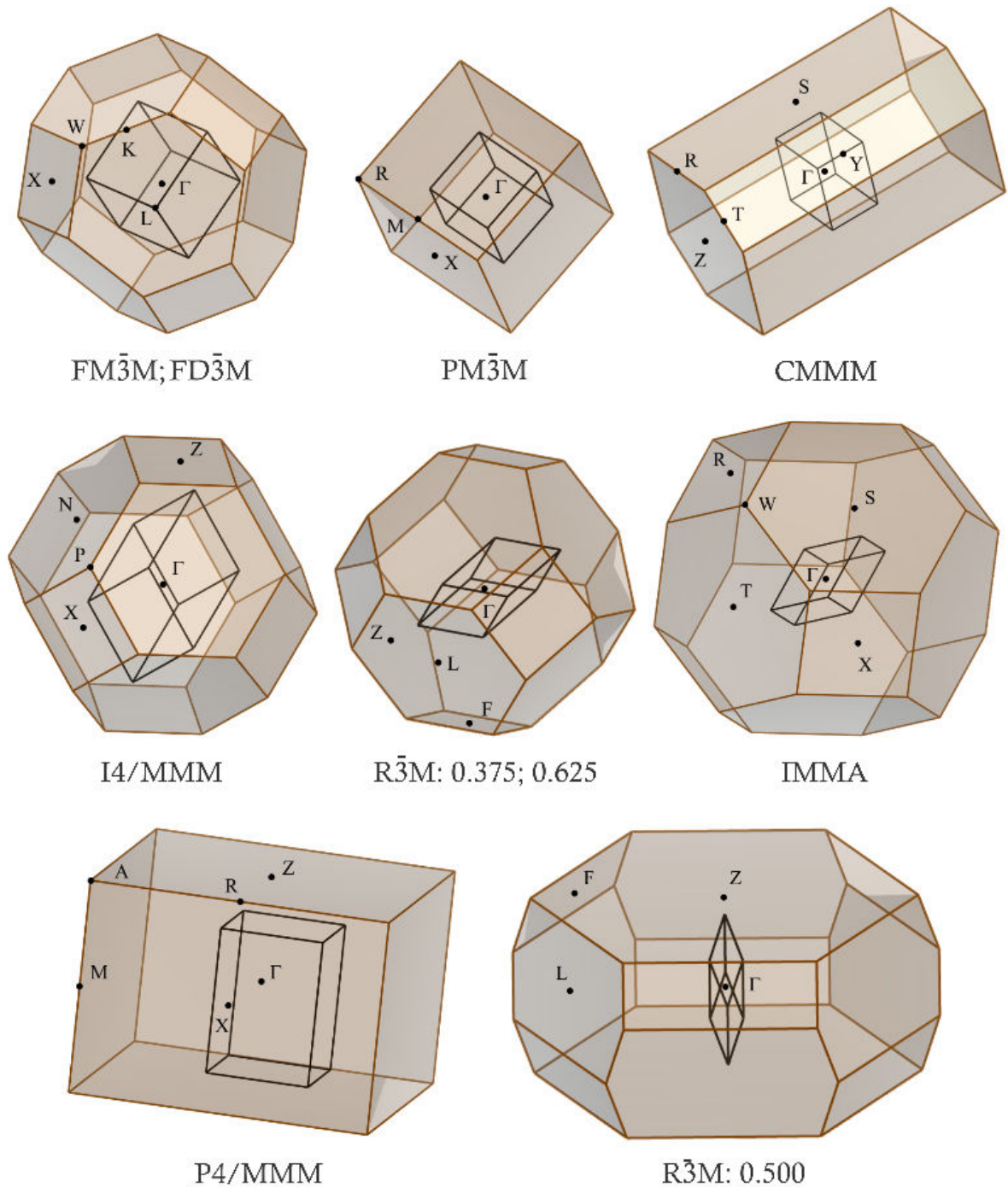
Após a otimização, com a estrutura estabilizada, aplicou-se todo o aparato matemático necessário para o estudo das propriedades de interesse: estrutura de bandas, densidade de estados, massa efetiva, absorção ótica, função dielétrica e espectro vibracional (Infravermelho e Raman). Na Figura 4, tem-se a amostragem das zonas de Brillouin e os pontos de alta simetria para cada possível estrutura resultante, considerando-se a primeira zona do espaço recíproco da primitiva de cada uma das estruturas cristalinas. Tal região é o correspondente matemático de toda a estrutura real, utilizada para a investigação das propriedades eletrônicas e massa efetiva.

Figura 3 – Estruturas resultantes das substituições de cátions de cálcio por magnésio e, analogamente, de cátions de bário por estrôncio.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4 – Zonas de Brillouin das ligas $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{(1-y)}\text{Sr}_y\text{O}$ conforme sua estrutura cristalina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a descrição do intervalo em que ocorre a transição da direção do *band gap* do indireto (Γ -X, CaO) para o direto (Γ - Γ , $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$) com a simetria do sistema invariável, partiu-se da primitiva do óxido puro de cálcio para a construção de supercélulas $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$, $4 \times 4 \times 4$ e $5 \times 5 \times 5$ a fim de formar ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com Δx cada vez menores, para se obter um

intervalo mais preciso de x da transição. Foi efetuada cuidadosamente a substituição de cátions de cálcio por cátions de magnésio a fim de conservar a simetria inicial. Na tabela 5 há os valores de x para o qual foi efetuado o cálculo das estruturas de bandas para verificar a mudança do valor e direção do *band gap* conforme a supercélula utilizada.

Tabela 5 – Percentual unitário de cátions de cálcio e de substituição por cátions de magnésio.

Supercélula	% por cátion	% da substituição
1x1x1	100.00	0.00
2x2x2	12.50	12.50
3x3x3	3.70	3.70
4x4x4	1.56	10.94
5x5x5	0.80	5.60 e 7.20

Fonte: Elaborado pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo segue a apresentação e o detalhamento dos resultados obtidos dos estudos das propriedades estruturais, eletrônicas, óticas e propriedades vibracionais das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$.

5.1 Propriedades Estruturais

Conforme foram feitas as trocas dos cátions, diversas simetrias para as novas estruturas foram encontradas, posteriormente foram otimizadas para se obter a estrutura convergida e sua respectiva energia de formação. Em seguida, para cada estrutura foram calculados os padrões de difração de raios-X e as massas efetivas do elétron e do buraco.

5.1.1 Parâmetros de Rede

Os parâmetros de rede das células primitivas otimizadas estão descritos nas Tabelas 6 e 7, respectivamente, para as ligas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$.

Tabela 6 – Parâmetros de rede calculados para as primitivas da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com os respectivos *k-points* utilizados no processo de otimização.

x	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	<i>k-points</i>	Tipo de rede
0.0	FM-3M	3,333	3,333	3,333	60°	60°	60°	5x5x5	Cúbica
0.125	FM-3M	6,596	6,596	6,596	60°	60°	60°	3x3x3	Cúbica
0.250	PM-3M	4,629	4,629	4,629	90°	90°	90°	4x4x4	Cúbica
0.250	CMMM	5,643	5,643	3,260	90°	90°	70.56°	3x3x4	Ortorrômico
0.375	I4/MMM	6,461	6,461	6,461	120°	120°	120°	3x3x3	Tetragonal
0.375	R-3M	6,431	6,431	6,431	60°	60°	60°	5x5x5	Hexagonal
0.500	P4/MMMM	3,201	3,201	4,522	90°	90°	90°	4x4x3	Tetragonal
0.500	IMMA	6,365	6,365	6,365	90°	120°	120°	3x3x3	Ortorrômico
0.500	R-3M	5,488	5,488	5,488	33.51°	33.51°	33.51°	3x3x3	Hexagonal
0.500	FD-3M	6,331	6,331	6,331	60°	60°	60°	3x3x3	Cúbico
0.625	I4/MMM	6,292	6,292	6,292	120°	120°	90°	3x3x3	Tetragonal
0.625	R-3M	6,258	6,258	6,258	60°	60°	60°	3x3x3	Hexagonal
0.750	PM-3M	4,392	4,392	4,392	90°	90°	90°	4x4x4	Cúbica
0.750	CMMM	5,343	5,343	3,082	90°	90°	70.61°	3x3x5	Ortorrômico
0.875	FM-3M	6,075	6,075	6,075	60°	60°	60°	3x3x3	Cúbica
1.0	FM-3M	2,984	2,984	2,984	60°	60°	60°	6x6x6	Cúbica
Exp	CaO	3,40	Δa	-0,067	MgO	2,98	Δa	0,004	Cúbica

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 – Parâmetros de rede calculados para as primitivas da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$ com os respectivos k -points utilizados no processo de otimização.

y	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	k -points	Tipo de rede
0.0	FM-3M	3,831	3,831	3,831	60°	60°	60°	5x5x5	Cúbica
0.125	FM-3M	7,598	7,598	7,598	60°	60°	60°	2x2x2	Cúbica
0.250	PM-3M	5,334	5,334	5,334	90°	90°	90°	4x4x4	Cúbica
0.250	CMMM	6,522	6,522	3,760	90°	90°	70,62°	2x2x4	Ortorrômico
0.375	I4/MMM	7,477	7,477	7,477	119,97°	119,97°	119,97°	2x2x3	Tetragonal
0.375	R-3M	7,466	7,466	7,466	59,83°	59,83°	59,83°	2x2x2	Hexagonal
0.500	P4/MMMM	3,710	3,710	5,245	90°	90°	90°	4x4x3	Tetragonal
0.500	IMMA	7,402	7,402	7,402	120,11°	89,98°	119,9°	2x3x2	Ortorrômico
0.500	R-3M	6,420	6,420	6,420	33,27°	33,27°	33,27°	2x2x2	Hexagonal
0.500	FD-3M	7,380	7,380	7,380	60°	60°	60°	2x2x2	Cúbica
0.625	I4/MMM	7,342	7,342	7,342	119,98°	119,98°	119,98°	2x2x3	Tetragonal
0.625	R-3M	7,330	7,330	7,330	59,81°	59,81°	59,81°	2x2x2	Hexagonal
0.750	PM-3M	5,143	5,143	5,143	90°	90°	90°	4x4x4	Cúbica
0.750	CMMM	6,286	6,286	3,619	90°	90°	109,35°	2x2x4	Ortorrômico
0.875	FM-3M	7,185	7,185	7,185	60°	60°	60°	2x2x2	Cúbica
1.0	FM-3M	3,554	3,554	3,554	60°	60°	60°	5x5x5	Cúbica
Exp	BaO	3,91	Δa	-0,079	SrO	3,65	Δa	-0,096	Cúbica

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores calculados para os parâmetros de rede para os óxidos puros estão em concordância com os valores experimentais. Na última linha de cada tabela é mostrado a diferença entre o parâmetro calculado e o parâmetro experimental. Nenhum resultado experimental foi encontrado para as ligas. O trabalho teórico de Fan *et al.* possui os valores para parâmetros de ligas $Ca_{1-x}Mg_xO$ para $x = 0,25$; $0,50$ e $0,75$. Contudo, todas as estruturas reportadas são cúbicas, já as estruturas deste trabalho, para as mesmas concentrações que Fan *et al.* utilizaram, nem todas as estruturas são cúbicas, por exemplo, para $x = 0,25$ e $0,75$, apenas a estrutura com simetria $PM\bar{3}M$ tem estrutura cúbica e para $x = 0,50$ apenas a estrutura com simetria $FD\bar{3}M$. A diferença de valores se dá porque as estruturas deste trabalho são primitivas de supercélulas $2x2x2$ além da diferente simetria.

As posições atômicas para as ligas $Ca_{1-x}Mg_xO$ e $Ba_{1-y}Sr_yO$ são mostradas nas tabelas 8 e 9 respectivamente.

Tabela 8 – Posições atômicas para todas as concentrações molares da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
CaO FM-3M				0.125 FM-3M				0.250 CMMM				0.250 PM-3M			
Ca	0.00	0.00	0.00	Ca	0.00	-0.25	0.25	Ca	0.00	0.00	0.00	Ca	0.50	0.00	0.50
O	0.50	-0.50	-0.50	Ca	-0.50	-0.50	0.50	Ca	-0.25	-0.25	0.50	Mg	0.00	0.00	1.00
—	—	—	—	Mg	0.00	-0.50	0.50	Mg	0.00	-0.50	1.00	O	0.00	-0.50	1.00
—	—	—	—	O	-0.25	-0.75	0.75	O	-0.24	-0.50	1.50	O	-0.50	-0.50	1.50
—	—	—	—	O	-0.24	-0.50	0.50	O	0.00	-0.26	1.00	—	—	—	—
0.375 R-3M				0.375 I4MMM				0.500 R-3M				0.500 FD-3M			
Ca	0.17	0.33	-0.17	Ca	-0.25	0.25	-0.25	Ca	-0.33	-0.67	-0.17	Ca	-0.38	-0.38	0.13
Ca	0.67	0.33	-0.17	Ca	-1.00	0.00	-0.50	Mg	0.00	0.00	0.00	Mg	-0.63	-0.63	0.63
Ca	0.33	-0.33	-0.33	Mg	0.00	0.00	0.00	O	0.00	0.00	-0.26	O	-0.63	-0.63	0.87
Mg	0.33	0.17	-0.33	Mg	-0.50	0.00	0.00	—	—	—	—	—	—	—	—
O	1.00	0.00	-0.26	O	-1.00	0.00	-0.24	—	—	—	—	—	—	—	—
O	0.51	0.01	-0.26	O	-0.50	0.00	-0.25	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	O	-0.74	0.26	-0.50	—	—	—	—	—	—	—	—
0.500 IMMA				0.500 P4/MMM				0.625 R-3M				0.625 I4MMM			
Ca	0.25	0.75	0.25	Ca	0.50	-0.50	-0.50	Ca	-1.17	-0.83	0.17	Ca	0.00	0.00	0.00
Ca	0.50	0.50	0.50	Mg	0.00	0.00	0.00	Mg	-1.50	-1.00	0.00	Ca	-0.50	0.00	0.00
Mg	0.25	0.25	0.25	O	1.00	0.00	-0.50	Mg	-0.67	-0.33	0.17	Mg	-0.25	0.25	-0.25
Mg	0.50	0.50	0.00	O	1.50	-0.50	-1.00	Mg	-1.00	-1.00	0.00	Mg	-1.00	0.00	-0.50
O	0.74	1.00	0.00	—	—	—	—	O	-0.83	-0.66	0.08	O	-1.00	0.00	-0.26
O	0.50	0.75	0.23	—	—	—	—	O	-0.33	-0.67	0.08	O	-0.50	0.00	-0.25
O	0.50	1.25	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—	O	-0.76	0.24	-0.50
0.750 CMMM				0.750 PM-3M				0.875 FM-3M				MgO FM-3M			
Ca	-0.50	-0.50	-0.50	Ca	0.00	0.00	1.00	Ca	0.00	-0.50	0.50	Mg	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	-0.50	-0.50	Mg	0.50	0.00	0.50	Mg	0.00	-0.25	0.25	O	-0.50	-0.50	0.50
Mg	-0.25	-0.25	0.00	O	0.00	-0.50	1.00	Mg	-0.50	-0.50	0.50	—	—	—	—
O	0.00	-0.76	-1.50	O	-0.50	-0.50	1.50	O	-0.26	-0.50	0.50	—	—	—	—
O	-0.27	-0.50	-1.00	—	—	—	—	O	-0.25	-0.75	0.75	—	—	—	—

Fonte: Elaborado pelo autor.

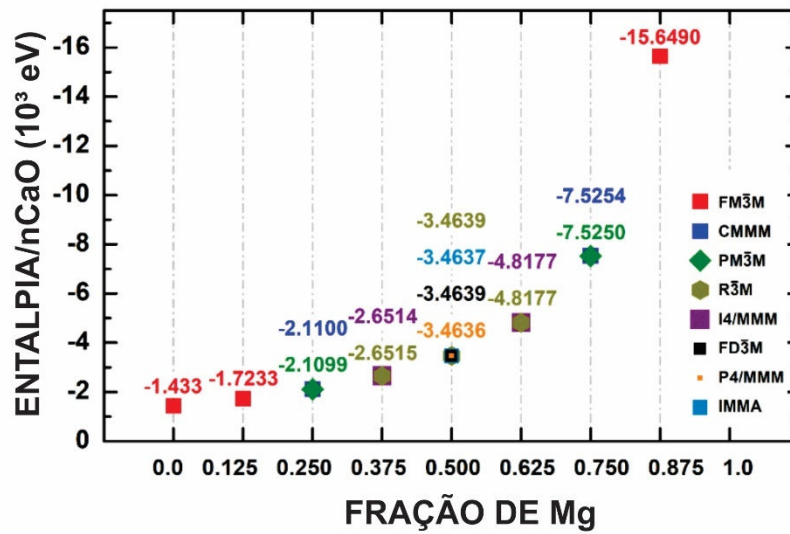
Tabela 9 – Posições atômicas para todas as concentrações molares da liga Ba_{1-y}Sr_yO.

Átomo	x	Y	z	Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
BaO FM-3M				0.125 FM-3M				0.250 CMMM				0.250 PM-3M			
Ba	0.00	0.00	0.00	Ba	0.00	0.25	0.25	Ba	0.00	-0.50	0.00	Ba	-0.50	0.00	-0.50
O	-0.50	-0.50	0.50	Ba	-0.50	0.50	0.50	Ba	-0.25	-0.25	0.50	Sr	0.00	0.00	0.00
–	–	–	–	Sr	0.00	0.00	0.00	Sr	0.00	0.00	0.00	O	-1.00	0.50	-1.00
–	–	–	–	O	-0.25	0.25	0.25	O	0.00	-0.24	1.00	O	-0.50	0.50	-0.50
–	–	–	–	O	-0.24	0.50	0.50	O	-0.26	-0.50	1.50	–	–	–	–
0.375 R-3M				0.375 I4MMM				0.500 R-3M				0.500 FD-3M			
Ba	-0.17	-0.33	-0.33	Ba	-0.75	-0.25	0.25	Ba	0.33	0.67	0.17	Ba	-0.13	-0.63	-0.38
Ba	-0.67	-0.33	-0.33	Ba	-1.00	0.00	0.50	Sr	0.00	0.00	0.00	Sr	-0.38	-0.13	-0.37
Ba	-0.33	-0.67	-0.17	Sr	-0.50	0.00	0.00	O	0.67	1.33	0.0.8	O	-0.13	-0.13	-0.38
Sr	0.17	-0.17	-0.17	Sr	-1.00	0.00	0.00	–	–	–	–	–	–	–	–
O	-0.50	-0.50	-0.25	O	-1.00	0.00	0.24	–	–	–	–	–	–	–	–
O	-1.33	-0.67	-0.42	O	-1.50	0.00	0.25	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	O	-1.26	-0.26	0.50	–	–	–	–	–	–	–	–
0.500 IMMA				0.500 P4/MMM				0.625 R-3M				0.625 I4MMM			
Ba	-0.50	0.50	1.00	Ba	0.50	-0.50	0.50	Ba	0.33	0.17	0.17	Ba	0.00	0.50	0.00
Ba	-0.25	0.25	1.25	Sr	0.00	0.00	0.00	Sr	0.00	0.00	0.00	Ba	0.00	1.00	0.50
Sr	-0.25	0.25	0.75	O	0.00	-1.00	0.50	Sr	0.17	0.33	0.33	Sr	-0.25	0.75	0.25
Sr	-0.50	0.00	0.50	O	0.50	-1.50	1.00	Sr	0.00	0.00	0.50	Sr	0.00	1.00	0.00
O	-0.50	0.00	0.50	–	–	–	–	O	0.00	0.00	0.26	O	0.00	1.00	0.24
O	-0.25	0.51	1.25	–	–	–	–	O	0.33	0.16	0.41	O	0.26	1.26	0.50
O	-0.50	0.75	1.49	–	–	–	–	–	–	–	–	O	0.00	1.50	0.75
0.750 CMMM				0.750 PM-3M				0.875 FM-3M				SrO FM-3M			
Ba	0.00	0.00	0.00	Ba	0.00	0.00	0.00	Ba	0.00	0.00	0.00	Sr	0.00	0.00	0.00
Sr	-0.50	0.00	1.0	Sr	-0.50	0.00	0.50	Sr	0.00	0.25	0.25	O	0.50	0.50	0.50
Sr	-0.25	-0.25	0.50	O	-0.50	0.50	0.50	Sr	0.50	0.50	0.50	–	–	–	–
O	0.26	0.00	1.00	O	-1.00	0.50	1.00	O	0.25	0.25	0.25	–	–	–	–
O	-0.50	0.00	1.00	–	–	–	–	O	0.26	0.50	0.50	–	–	–	–

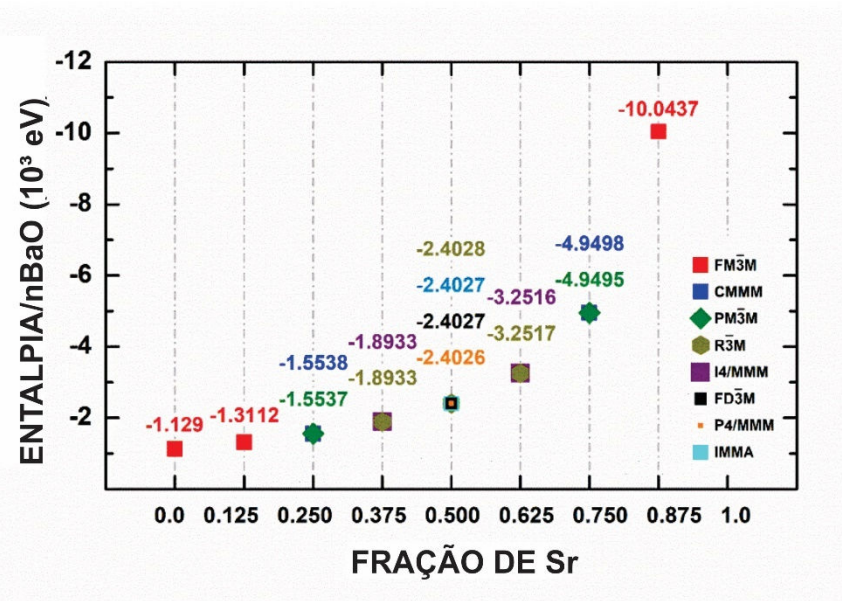
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 Entalpia de Formação

A entalpia de formação das ligas em função da variação da concentração molar de magnésio e estrôncio, respectivamente são mostradas nos Gráficos 1 e 2. Entalpias negativas mostram que todos os compostos têm sua formação favoráveis, e o valor aumenta, em módulo, conforme aumenta a quantidade de magnésio e estrôncio. Além disso, não existe diferença apreciável nos valores das entalpias de formação entre as ligas de diferentes simetrias de rede para o mesmo valor da concentração.

Gráfico 1 – Entalpia de formação por número de CaO para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 2 – Entalpia de formação por número de BaO para as ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$.

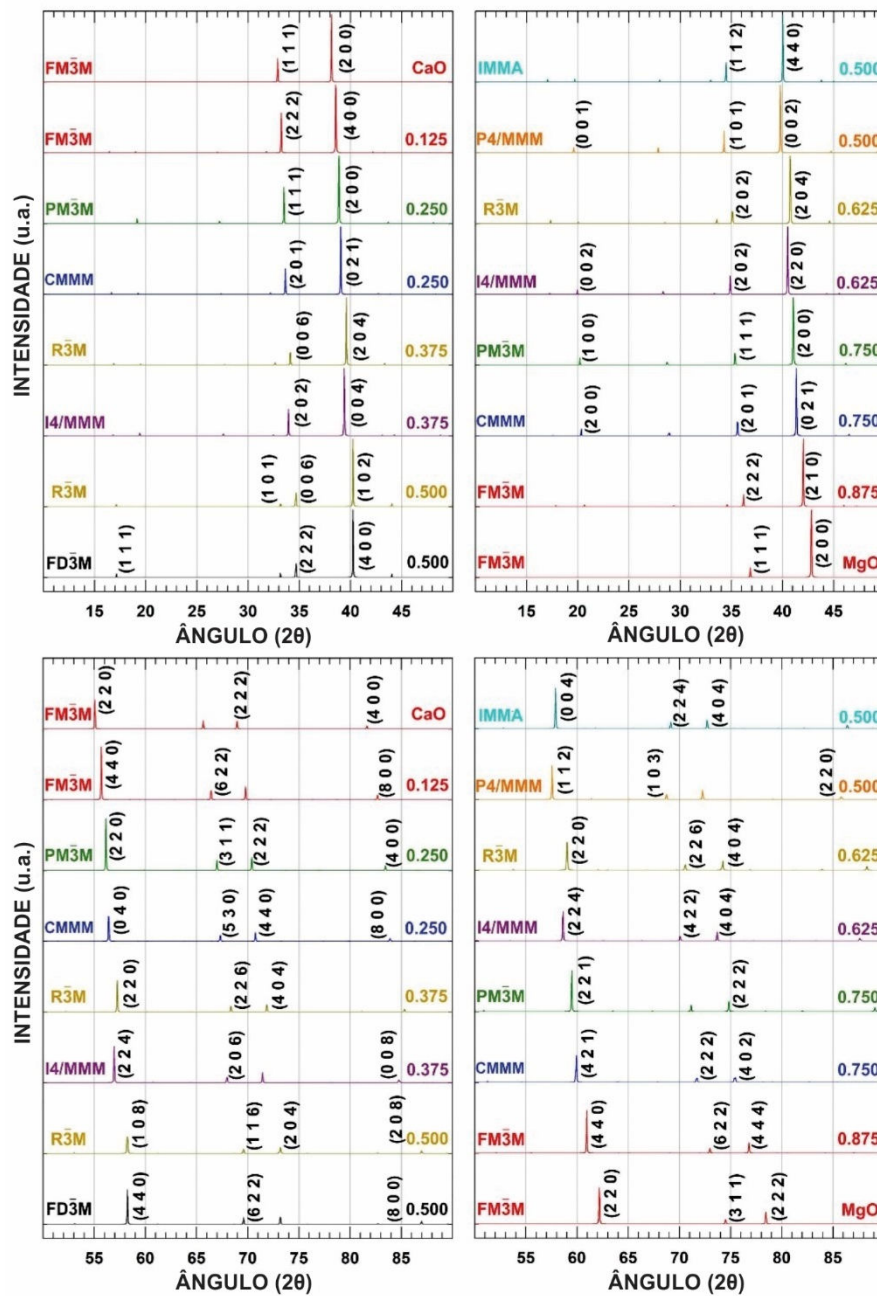
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os cálculos realizados neste trabalho têm mostrado que as entalpias de formação das ligas para uma dada concentração e diferentes simetrias de rede são idênticas. Isto sugere que durante a formação da liga, nenhuma dessas simetrias de rede são favorecidas. O sólido resultante pode ser um cristal perfeito com uma dada simetria de rede, ou pode exibir domínios policristalinos, ou até mesmo pode ser um sólido amorfo.

5.1.3 Padrão de difração de raio-X

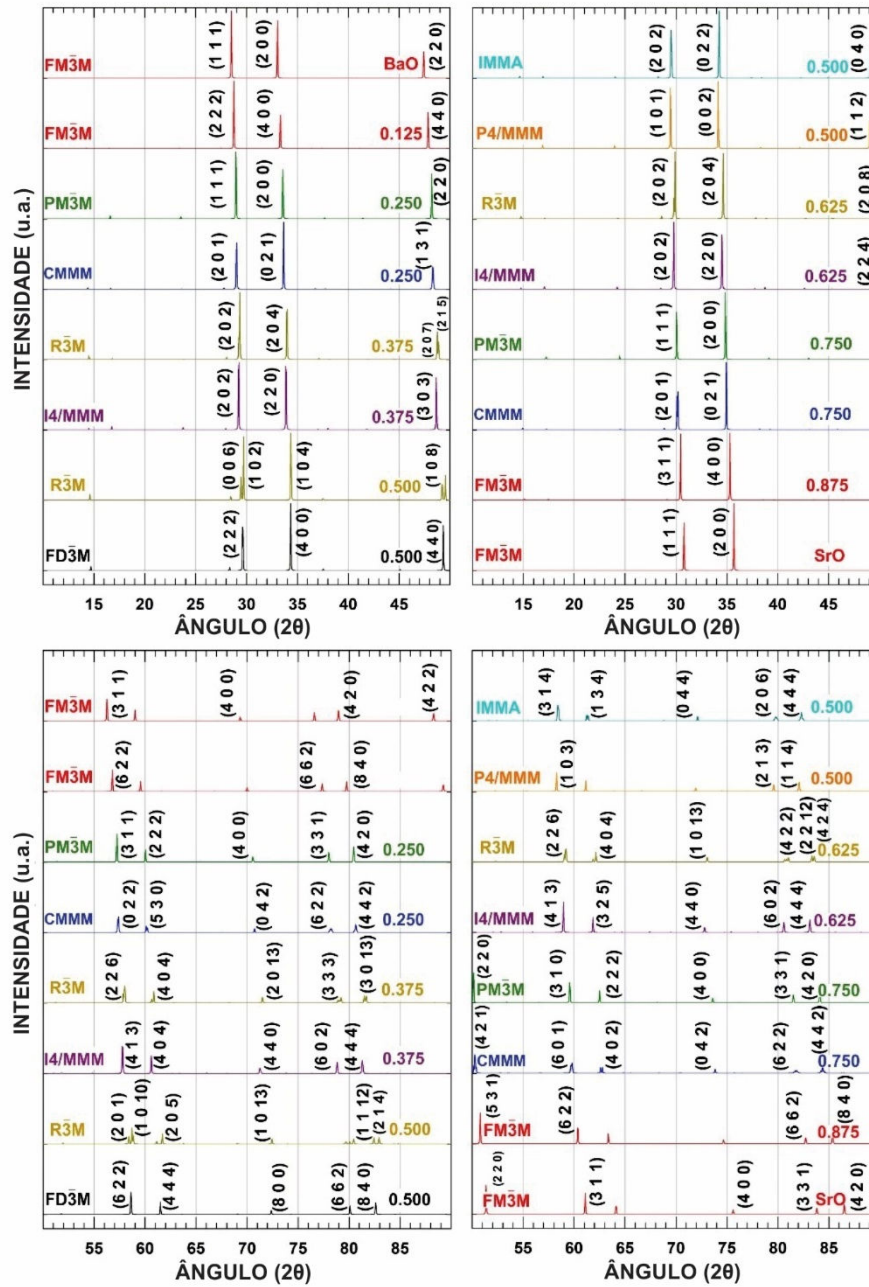
Foi calculado o padrão de difração de raios-X tanto dos óxidos puros quanto para cada possível estrutura das ligas conforme x (Figura 5) e y (Figura 6) variam.

Figura 5 – Padrão de difração de raios-x para CaO e MgO puros e para todas as estruturas das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ conforme varia a quantidade de Mg com os respectivos Índices de Miller.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 6 – Padrão de difração de raios-x para BaO e SrO puros e para todas as estruturas das ligas Ba_{1-y}Sr_yO conforme varia a quantidade de Sr com os respectivos Índices de Miller.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A caracterização dos índices de Miller para cada pico foi feita utilizando o *software Full Prof Suite*. Foi realizada uma busca na literatura afim de encontrar os padrões de difração experimentais para os óxidos puros, pois há nenhum trabalho experimental sobre as ligas Ca_{1-x}Mg_xO. A comparação entre o padrão calculado teoricamente para, respectivamente, CaO e MgO com o experimental obtido por Roy e Bhattacharya, 2010 e Carabineiro *et al.*, 2011 é

mostrado na Tabela 10, bem como é mostrado a comparação para BaO e SrO cujo padrão experimental foi obtido na *American Mineralogist Crystal Structure Database*.

Tabela 10 – Comparativo entre os padrões de difração teórico deste trabalho com o experimental obtido por Roy e Bhattacharya, 2010 para o CaO, por Carabineiro *et al.*, 2011 MgO, e presente na *American Mineralogist Crystal Structure Database* para o BaO e SrO.

CaO			MgO		
Índices de Miller	Este trabalho 2θ (°)	Experimental 2θ (°)	Índices de Miller	Este trabalho 2θ (°)	Experimental 2θ (°)
(1 1 1)	33	35 – 40	(1 1 1)	37	35 – 40
(2 0 0)	38	40 – 45	(2 0 0)	43	40 – 45
(2 2 0)	55	60 – 65	(2 2 0)	62	60 – 65
(2 2 2)	69	≈ 80	(3 1 1)	74,5	75 – 80
(4 0 0)	82	–	(2 2 2)	78,5	75 – 80
BaO			SrO		
Índices de Miller	Este trabalho 2θ (°)	Experimental 2θ (°)	Índices de Miller	Este trabalho 2θ (°)	Experimental 2θ (°)
(1 1 1)	28,5	28,12	(1 1 1)	31	30,33
(2 0 0)	33	32,58	(2 0 0)	36	35,17
(2 2 0)	47,5	46,75	(2 2 0)	51	50,58
(3 1 1)	56,5	55,45	(3 1 1)	61	60,13
(4 0 0)	69	68,26	(4 0 0)	75,5	74,34
(4 2 0)	79	77,70	(3 3 1)	84	82,35
(4 2 2)	88,5	86,81	(4 2 0)	86,5	84,98

Fonte: Elaborado pelo autor.

É notória a correspondência para ambos todos os óxidos puros e os valores experimentais, apenas para o plano (2 2 2) no CaO que apresentou um desvio maior do valor do ângulo de difração. No caso das ligas, conforme a quantidade de Mg/Sr aumenta, os picos descolam na direção de ângulos maiores. Para o mesmo valor de x e y , é observado que a simetria é responsável por pequenos deslocamentos, seja na direção de ângulos maiores ou menores, além de casos onde a diferente simetria não causa qualquer modificação no padrão de difração de raios-X.

5.2 Propriedades Eletrônicas

A seguir apresenta-se os estudos das propriedades eletrônicas de todas estruturas das ligas para cada valor da fração molar.

5.2.1 Estrutura de bandas

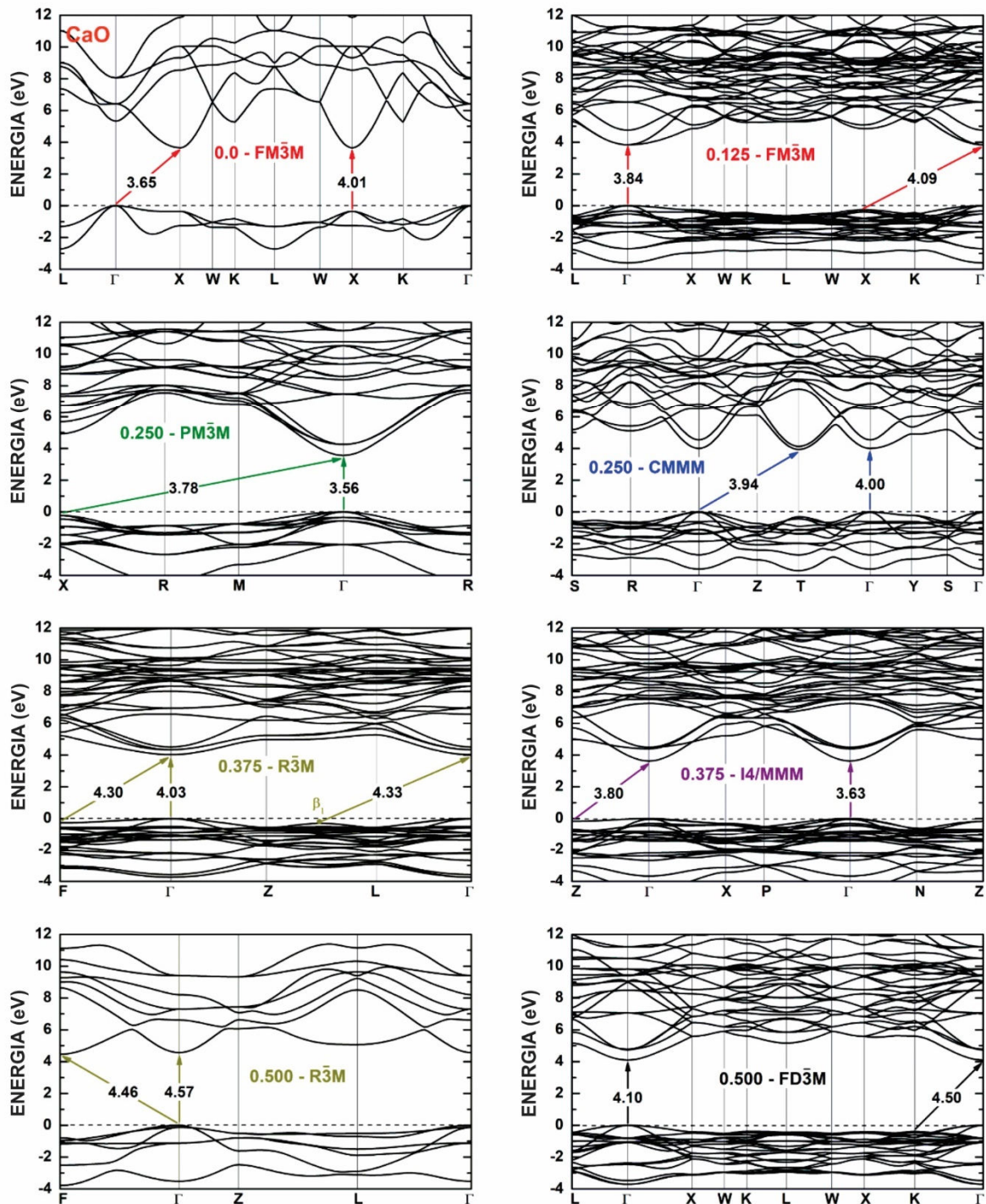
As estruturas de bandas, ao longo dos pontos de alta simetria da Zona de Brillouin, da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com diferentes concentrações de magnésio e simetrias de rede são mostradas na Figura 7 para um intervalo de -4 a 12 eV. Para a estrutura do CaO puro, existem dois *band gaps* praticamente degenerados: um indireto de valor 3,65 eV entre os pontos Γ e X, e um direto de valor 4,01 eV no ponto X. O MgO puro também apresenta dois *band gaps* similares: um direto de 4,44 eV no ponto Γ , e um indireto de 5,11 eV entre os pontos L e Γ . O cálculo das estruturas de bandas para os óxidos puros foi feito usando células primitivas $1 \times 1 \times 1$, enquanto para as ligas, foi feito com supercélulas $2 \times 2 \times 2$ (Figura 3). A estrutura de bandas completa para cada liga e óxidos puros é mostrada no Apêndice II.

A partir da análise da densidade parcial de estados, é possível identificar quais orbitais mais contribuem para a formação das bandas. Os gráficos obtidos a partir dos cálculos para a densidade parcial de estados (*PDOS*, do inglês *Partial Density of States*) são mostrados na Figura 8. Neste conjunto de gráficos, foi mostrado apenas para orbitais p e d dos elementos que constituem a liga, pois os orbitais s mais internos contribuem para bandas de energias mais baixas e o interesse são nas bandas em torno do nível de Fermi. Assim, analisando para o CaO puro, tem-se que o orbital O-p contribui quase que exclusivamente para a formação da banda de valência, além de certa, porém pouca, contribuição dos orbitais Ca-d e contribuição mínima dos orbitais Ca-s. No caso da banda de condução, tem-se a contribuição majoritária dos orbitais Ca-d. Considerando o MgO puro, a banda de valência é formada pela contribuição dos orbitais O-p e mínima para os orbitais Ms-s e a banda de condução pelos orbitais Mg-p.

Com respeito aos óxidos puros, CaO exhibe *gap* indireto e MgO direto, mas suas ligas exibem *gaps* fundamentais que podem ser direto indireto dependendo da simetria da rede e do valor de x . Ao analisar a Figura 7, tem-se que a presença do magnésio na liga ($x \geq 0,125$) indica a formação do *gap* direto fundamental no ponto Γ . As únicas exceções são $x = 0,25$ (simetria CMMM) e $x = 0,50$ (simetria $R\bar{3}M$) que exibem um *gap* indireto fundamental, o qual

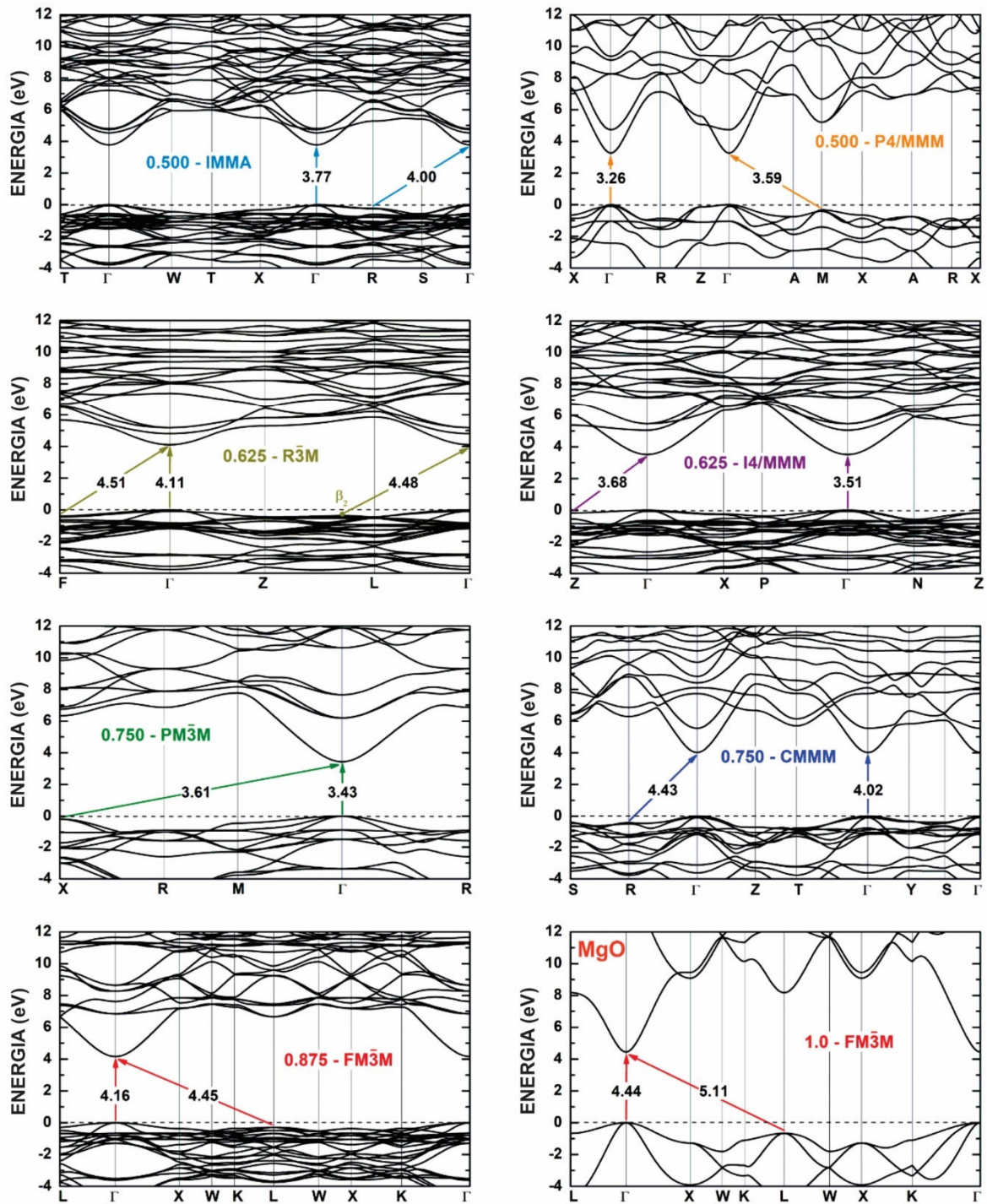
é poucos meV que o *gap* direto no ponto Γ . Interessantemente, todas as estruturas de bandas calculadas revelam uma segunda banda com energia muito similar do *band gap* fundamental.

Figura 7a – Estrutura de bandas dos óxidos puros e das as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com ênfase na região em torno do nível de Fermi (-4 a 12 eV).



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 7b – Estrutura de bandas dos óxidos puros e das as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com ênfase na região em torno do nível de Fermi (-4 a 12 eV).

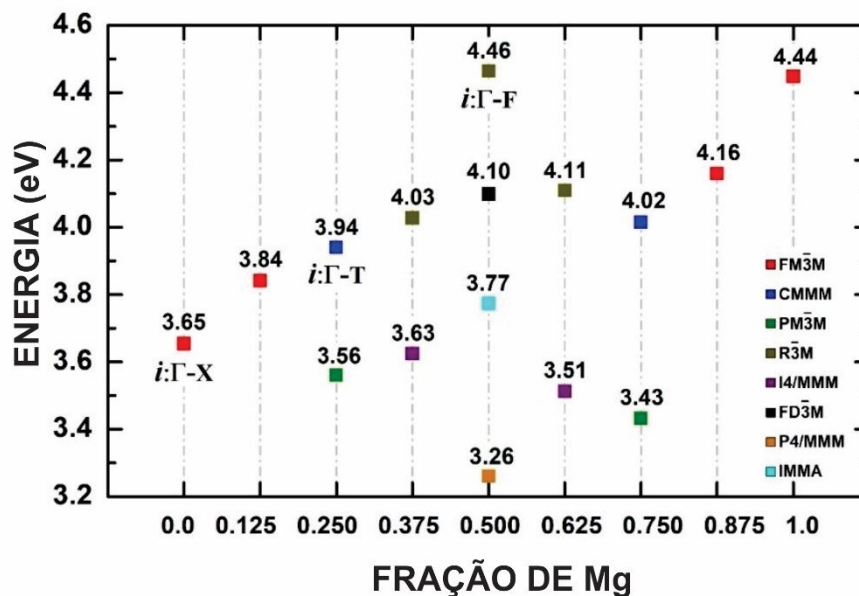


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os *gaps* fundamentais, seja direto ou indireto, para cada fração molar x e simetria de rede é mostrado no Gráfico 3. É possível visualizar que a transição entre os *gaps* diretos e indiretos ocorrem no intervalo de $x \in [0; 0,125]$.

Analisando as densidades parciais de estado para as ligas (Figura 8), em todas as estruturas, a banda de valência é formada pelos orbitais O-p (elevada contribuição), Mg-p e Ca-d. Para os valores de $x = 0,125$ até $x = 0,500$ (simetrias $FD\bar{3}M$ e $R\bar{3}M$), tem-se uma pequena contribuição dos orbitais Ca-d e com contribuição quase negligente dos orbitais Mg-p. Contudo, a partir de $x = 0,500$ (simetrias IMMA e P4/MMM) até $x = 0,750$, tem-se uma contribuição que aumenta com x dos orbitais Mg-p e Ca-d diminui, embora ainda muito menores que a do O-p. Para $x = 0,875$ já se tem um domínio dos orbitais Mg-p em comparação com os Ca-d. Quando analisando estruturas de simetria de rede semelhantes, a contribuição de O-p diminui com o aumento de x . A formação da banda de condução, entre $x = 0,125$ até $x = 0,500$ (simetrias $FD\bar{3}M$ e $R\bar{3}M$), há um domínio dos orbitais Ca-d, já entre $x = 0,500$ (simetrias IMMA e P4/MMM) até $x = 0,750$, há um aumento na contribuição de Mg-p com o aumento de x e para $x = 0,875$, já se tem os orbitais Mg-p dominando a contribuição. As densidades parciais de estado para os orbitais s são mostradas no Apêndice II.

Gráfico 3 – Energia dos *band gaps* de $Ca_{1-x}Mg_xO$ como função das concentrações de Mg.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No trabalho de Fan *et al.* foi calculada a densidade parcial de estados para as ligas propostas. A banda de valência é formada pelos orbitais O-p que contribuem quase que exclusivamente, com pequena contribuição de Ca-s, Mg-p e O-s. Já a banda de condução é devido a Mg-p, Ca-d e Mg-s. Os resultados desta dissertação mostram contraste com os obtidos por Baumeier *et al.*, pois este não considerou a contribuição dos orbitais d para a formação das bandas nos óxidos puros.

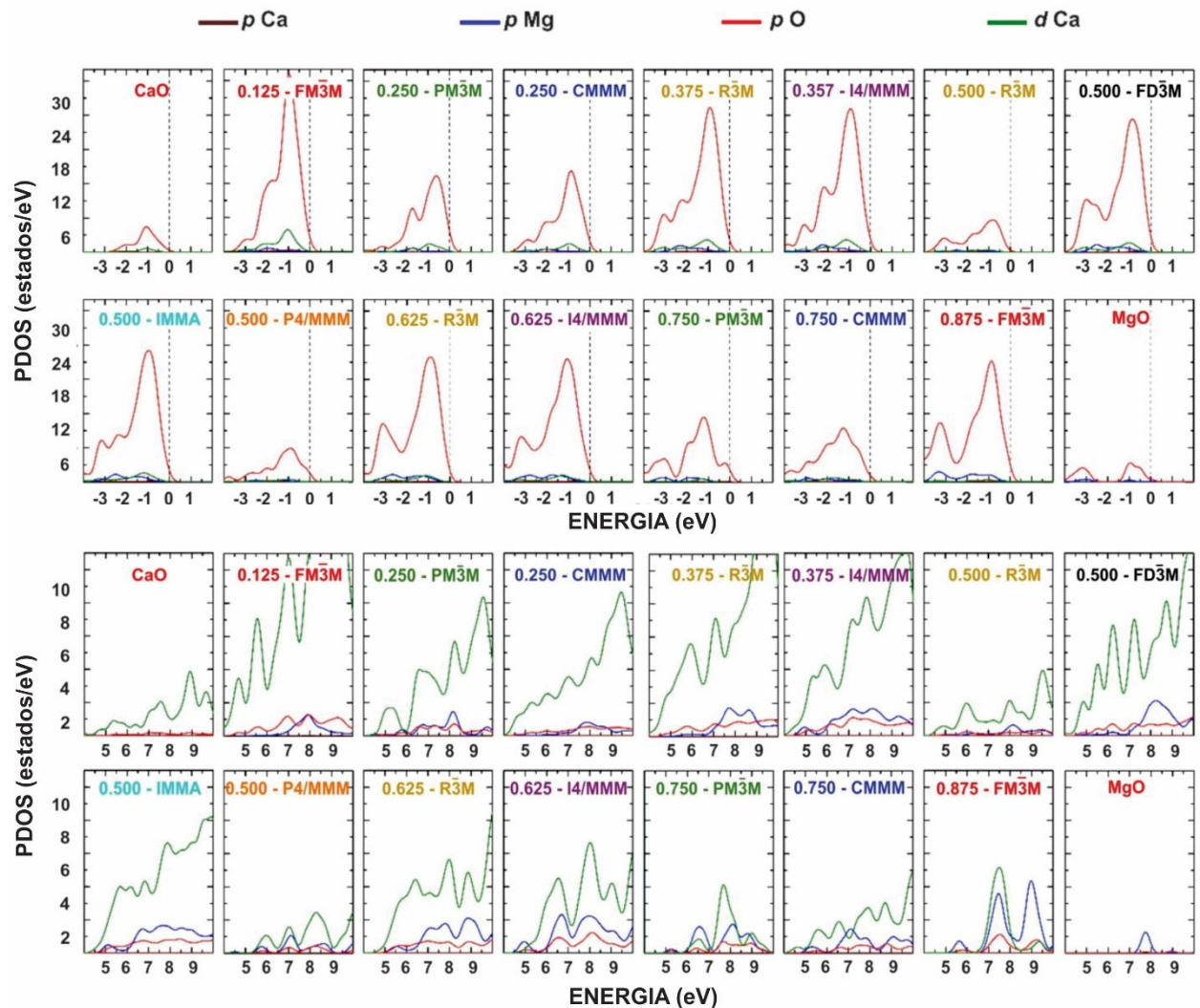
Em geral, as propriedades das ligas são discutidas em termos da Lei de Vegard. Essa lei empírica descreve quantitativamente o comportamento de uma dada propriedade, por exemplo, o parâmetro de rede ou energia do *band gap*, em função de x . A energia do *band gap* de vários semicondutores para ligas do tipo $A_{1-x}B_xC$ são ajustados por uma função do tipo $E_g(x) = xE_g^{AC} + (1-x)E_g^{BC} - bx(1-x)$, sendo b o parâmetro de encurvamento (NEIDERMEIER *et al.*, 2016). Entretanto, devido a existência de múltiplas simetrias de rede permitidas para dado x , o uso de uma expressão simples para descrever a energia dos *band gaps* como função de x só é possível se uma estrutura especifica a simetria da rede. Assumindo cristais com simetrias de rede semelhantes, por exemplo as simetrias $FM\bar{3}M$ e $FD\bar{3}M$, para os cálculos usando as frações molares, a possível a curva de $E_g(x)$ exibe um patamar no intervalo de $x \in [0,20; 0,875]$. Coincidentemente, esse é intervalo de frações molares no qual foi observado a coexistência de diferentes simetrias de rede para dado x .

No caso da liga de $Ba_{1-y}Sr_yO$, as estruturas de bandas, ao longo dos pontos de alta simetria da Zona de Brillouin, com diferentes concentrações de estrôncio e simetrias de rede são mostradas na Figura 9 para um intervalo de -2 a 6 eV. No BaO puro, existem dois *band gaps* praticamente degenerados: um direto de valor 1,82 eV no ponto X, e um indireto de valor 1,99 eV entre os pontos K-X. O SrO puro também apresenta dois *band gaps* similares: um indireto de 3,25 eV entre os pontos Γ -X, e um direto de 3,29 eV no ponto X. O cálculo das estruturas de bandas para os óxidos puros, similarmente, foi feito usando células primitivas $1 \times 1 \times 1$, enquanto para as ligas, foi feito com supercélulas $2 \times 2 \times 2$ (Figura 3). A estrutura de bandas completa pode ser vista no Apêndice II.

Os gráficos obtidos a partir dos cálculos para a densidade parcial de estados são mostrados na Figura 10. Assim, analisando para o BaO puro, tem-se que o orbital O-p contribui quase que exclusivamente para a formação da banda de valência, além de certa, porém pouca, contribuição dos orbitais Ba-d. No caso da banda de condução, tem-se a contribuição majoritária dos orbitais Ba-d. Considerando o SrO puro, a banda de valência é formada pela contribuição dos orbitais O-p e a banda de condução pelos orbitais Sr-d.

As ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ exibem *gaps* fundamentais quase todos diretos, sendo apenas para $y = 0,500$ (simetria P4/MMM) o *gap* indireto. Ao analisar a Figura 9, tem-se que a presença do estrôncio na liga ($y \geq 0,125$) indica a formação do *gap* direto fundamental no ponto Γ na maioria das estruturas, as únicas exceções são $y = 0,25$ (simetria CMMM) com *gap* direto no ponto T e $y = 0,50$ (simetria $R\bar{3}M$) com *gap* direto no ponto F. Similarmente, todas as estruturas de bandas calculadas revelam uma segunda banda com energia muito similar do *band gap* fundamental.

Figura 8 – Densidade de estados parcial referentes aos orbitais p e d de todas as espécies presentes nas estruturas das ligas $Ca_{1-x}Mg_xO$.

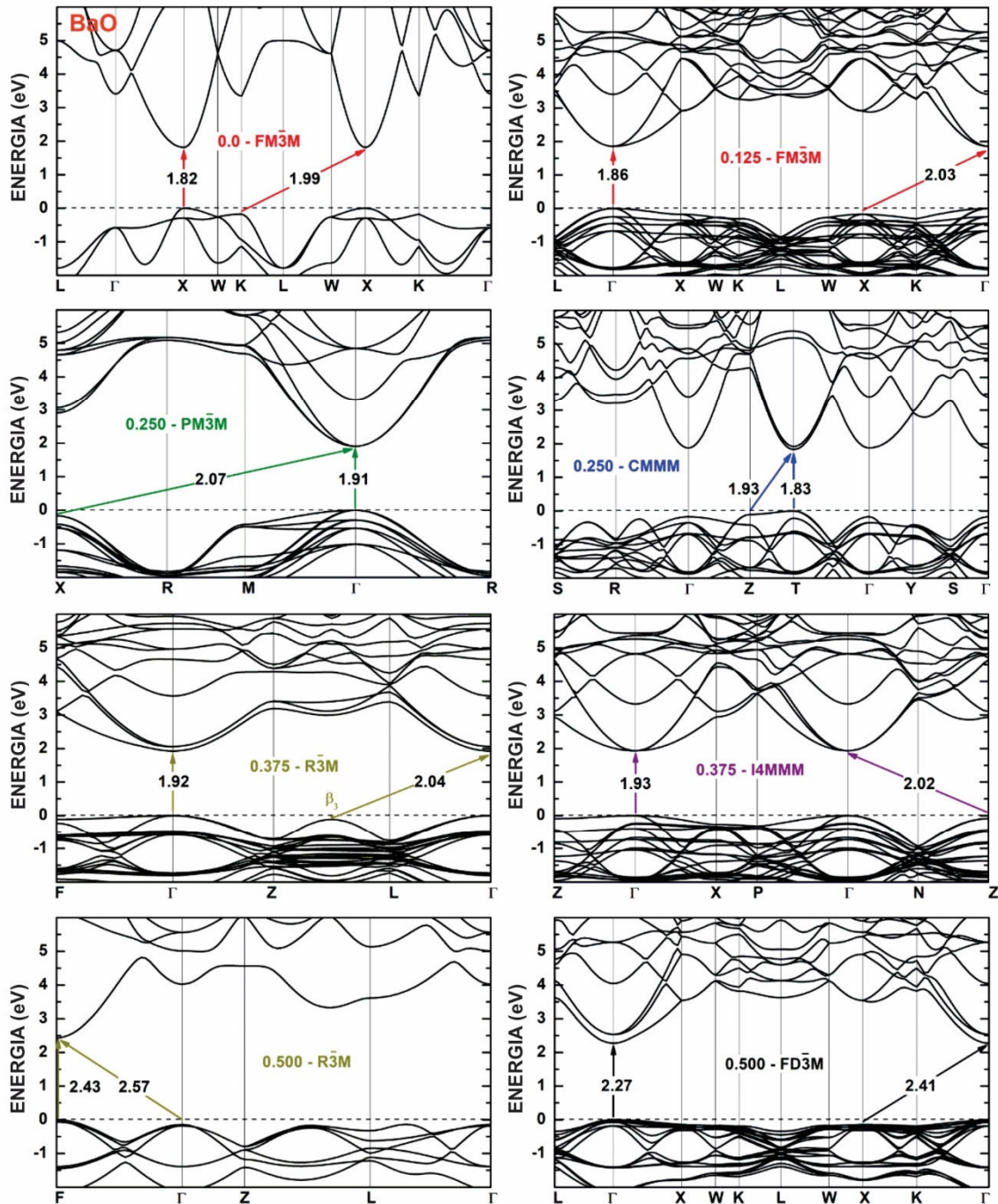


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os *gaps* fundamentais para cada fração molar y e simetria de rede é mostrado no Gráfico 4. É possível visualizar que a transição entre os *gaps* diretos é mais complicada que na

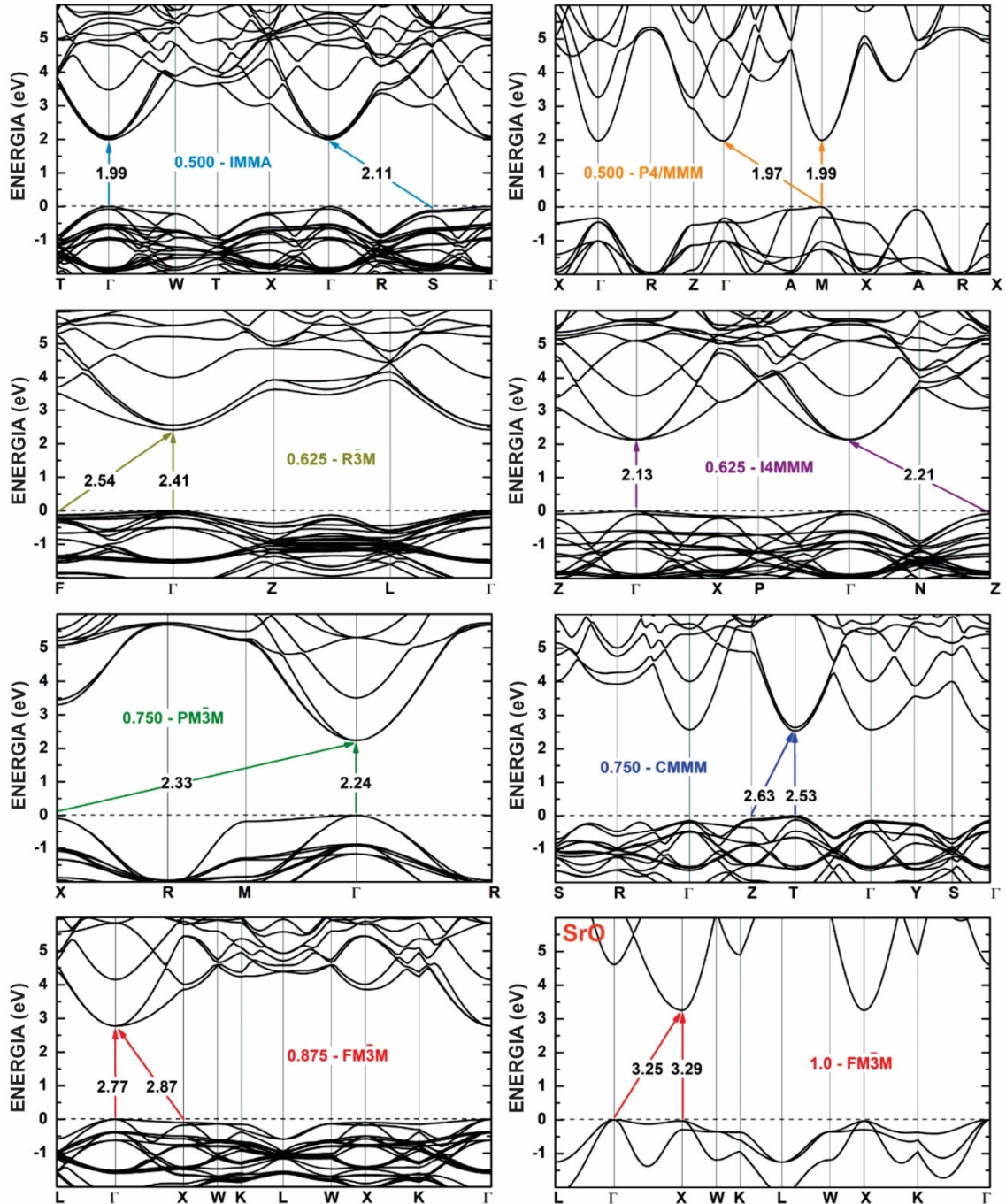
liga de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, já que há a mudança de X-X (BaO puro), para T-T ($y = 0,250$ simetria CMMM) e F-F ($y = 0,500$ simetria $R\bar{3}M$). Além disso, o *gap* indireto para $y = 0,500$ simetria P4/MMM ocorre entre os pontos M e Γ e o SrO puro apresenta *gap* indireto Γ -X.

Figura 9a – Estrutura de bandas dos óxidos puros e das as ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ com ênfase na região em torno do nível de Fermi (-2 a 6 eV).



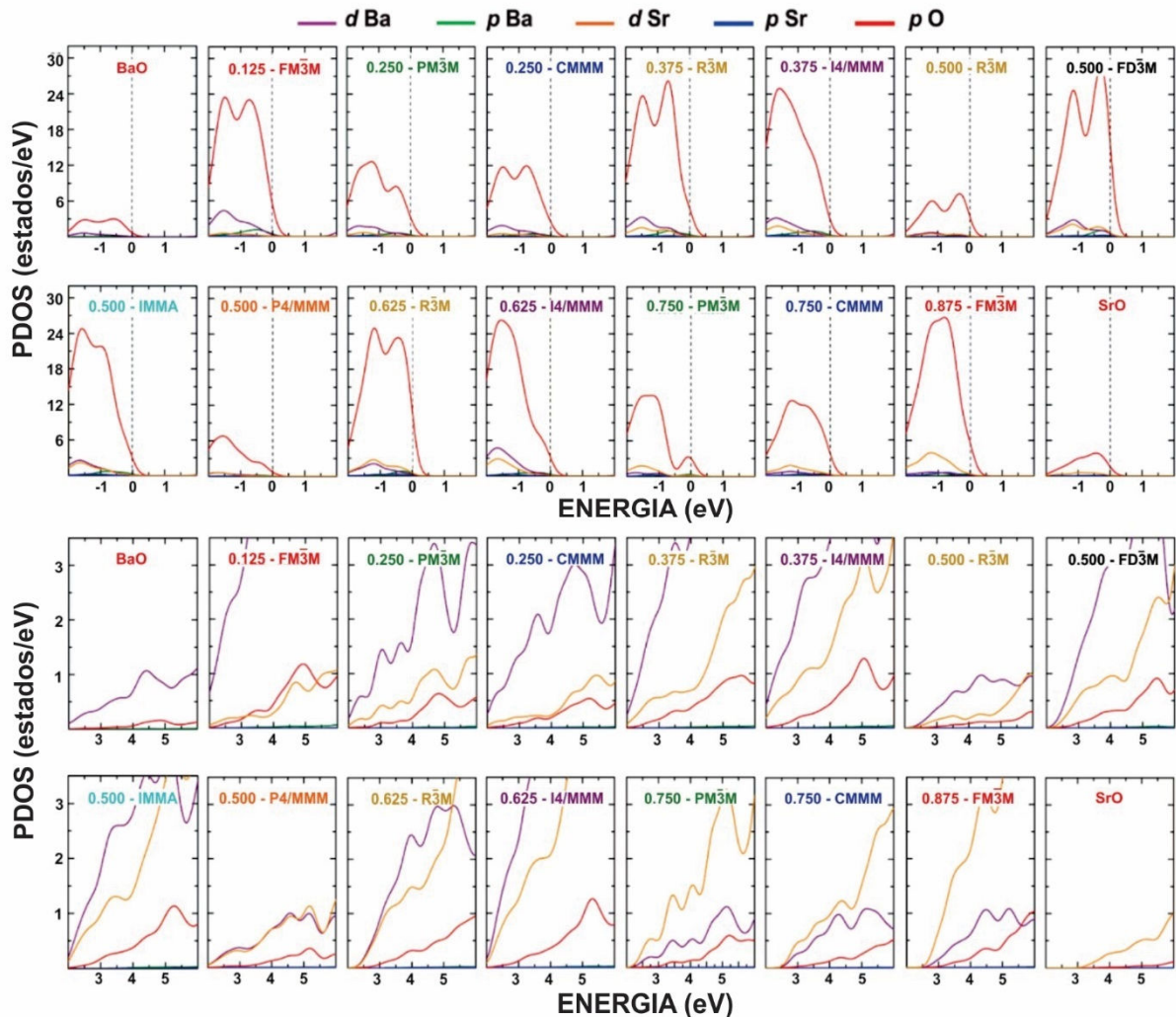
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 9b – Estrutura de bandas dos óxidos puros e das as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ com ênfase na região em torno do nível de Fermi (-2 a 6 eV).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 10 – Densidade de estados parcial referentes aos orbitais p e d de todas as espécies presentes nas estruturas das ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$.

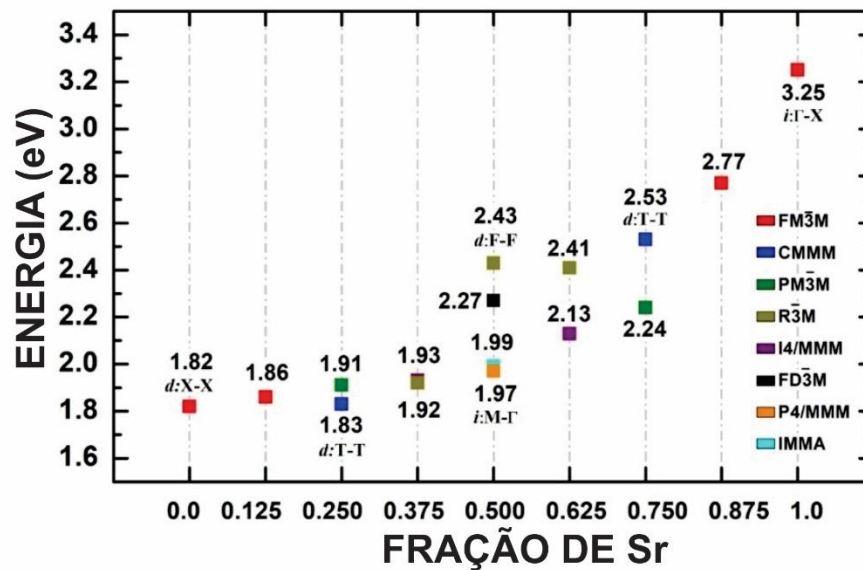


Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando as densidades parciais de estado para as ligas (Figura 10), em todas as estruturas, a banda de valência é formada, sobretudo, pelos orbitais O-p. Para os valores de $y = 0,125$ até $y = 0,500$ (simetrias $FD\bar{3}M$ e $R\bar{3}M$), tem-se uma pequena contribuição dos orbitais Ba-d e com contribuição quase negligente dos orbitais Sr-d e Ba-p. Contudo, a partir de $y = 0,500$ (simetrias IMMA e P4/MMM) até $y = 0,625$, tem-se uma contribuição que aumenta com x dos orbitais Sr-d e Ba-d diminui, embora ainda muito menores que a do O-p. Para $y = 0,750$ até $y = 0,875$ já se tem um domínio dos orbitais Sr-d em comparação com os Ba-d. Quando analisando estruturas de simetria de rede semelhantes, a contribuição de O-p praticamente não se altera com o aumento de x . A formação da banda de condução, entre $y = 0,125$ até $y = 0,500$ (simetrias $FD\bar{3}M$ e $R\bar{3}M$), há um domínio dos orbitais Ba-d, já entre $y = 0,500$ (simetrias

IMMA e P4/MMM) até $y = 0,625$, há um aumento na contribuição de Sr-d com o aumento de y e para $y = 0,750$ a $y = 0,875$, já se tem os orbitais Sr-d dominando a contribuição. Os orbitais O-p tem contribuição quase constantes conforme y varia. Com isso, o custo computacional seria muito alto devido ao número de cálculos com supercélulas $5 \times 5 \times 5$.

Gráfico 4 – Energia dos *band gaps* de $Ba_{1-y}Sr_yO$ como função das concentrações de Sr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A liga $Ba_{1-y}Sr_yO$ se comporta semelhantemente quando vista pela lei de Vegard. Devido à existência de diferentes simetrias de rede para dado y , a equação da lei de Vegard não pode ajustar os valores das energias dos *band gaps* fundamentais, exceto se uma especifica a simetria da rede.

Comparando os resultados dos cálculos para o *band gap* dos óxidos puros com valores presentes em alguns trabalhos na literatura e obtidos experimentalmente. Yang *et al.*¹, Dadsetani e Beiranvand², Cinthia *et al.*³ e McLeod *et al.*⁴ reportaram trabalhos usando o funcional GGA PBE e Baumeier, Kruger e Pollmann⁵, trabalhos com os valores experimentais do *band gap* dos óxidos. Os resultados comparativos estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11 – Comparativo entre os valores deste trabalho com alguns outros da literatura e com valores experimentais.

Óxido	Este trabalho (eV)	Outros trabalhos (eV)	Experimental (eV)
MgO	4,44	4,35 ¹ ; 4,43 ² ; 4,43 ³ ; 4,8 ⁴	7,8 ⁵
CaO	3,65	3,65 ¹ ; 3,64 ² ; 4,16 ³ ; 3,7 ⁴	7,1 ⁵
SrO	3,25	3,33 ¹ ; 3,31 ² ; 4,01 ³ ; 3,4 ⁴	5,9 ⁵
BaO	1,82	2,08 ¹ ; 2,06 ² ; 2,27 ³ ; 2,0 ⁴	4,3 ⁵

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando comparados os valores teóricos deste trabalho com os experimentais, é possível notar que os valores dos *band gaps* teóricos de todos os trabalhos estão muito abaixo. Entretanto, o problema do *gap* subestimado é uma característica bem conhecida da Teoria do Funcional de Densidade quando combinados com métodos tradicionais, por exemplo, o funcional GGA. Deng *et al.* realizaram cálculos para o MgO com os funcionais GGA+U e HSE06, obtendo os *band gaps* com valores, respectivamente, 4,8 eV e 7,8 eV. Desde que o funcional HSE06 é híbrido, é possível apenas comparar com o GGA+U. Os resultados dos cálculos estão todos em boa concordância tanto com os presentes na Tabela 11, quanto o presente no trabalho de Deng *et al.*

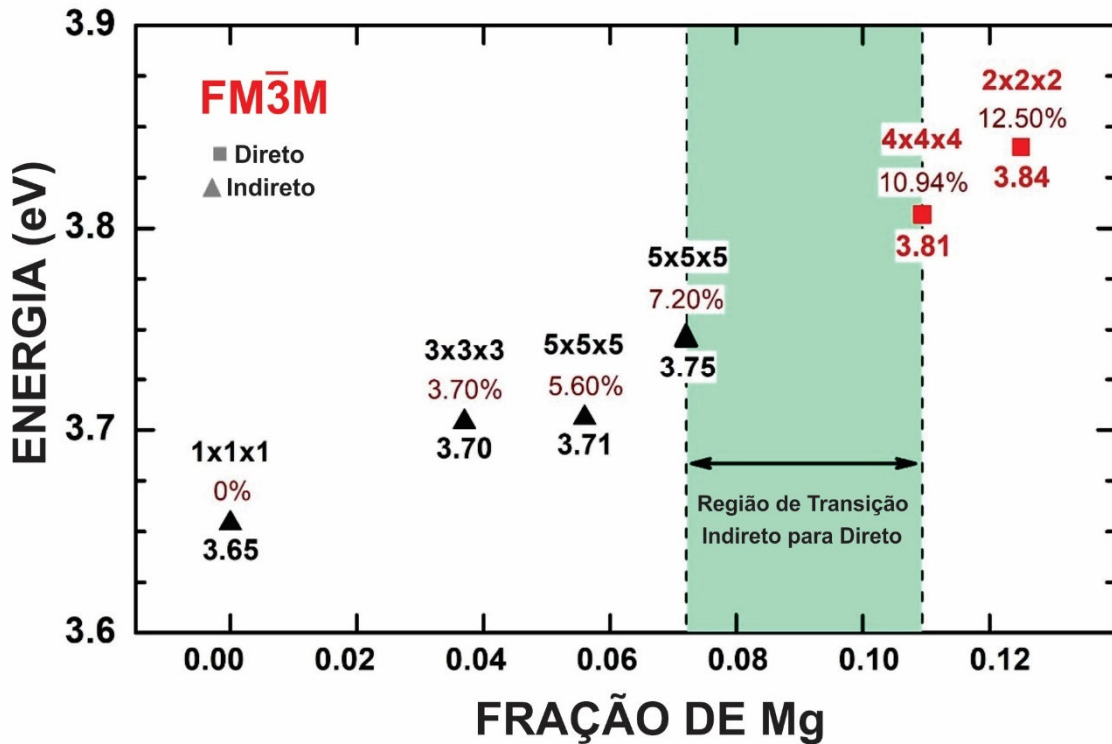
Dessa forma, tendo resultados concordantes para $x = y = 0,0$ e $x = y = 1,0$ (óxidos puros) com outros trabalhos via DFT, é uma evidência convincente que valores do *gap* calculados para frações molares intermediárias (ligas) estão em boa concordância, sendo tão preciso quanto possível dentro das limitações da DFT. Apesar dos *gaps* subestimados, os resultados aqui mostrados, com um apropriado deslocamento dos *band gaps*, podem ser usados como guia para futuras medidas experimentais a respeito das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$.

5.2.2 Transição do *band gap* na liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

Um cálculo mais detalhado da transição indireto-direto no intervalo de $x \in [0;0,125]$ também foi realizado. Foi usado supercélulas maiores (até $5 \times 5 \times 5$), de modo que a simetria da rede permanecesse inalterada ($FM\bar{3}M$). Os resultados estão mostrados no Gráfico 5. Para ligas diluídas ($x \leq 0,125$), o *band gap* cresce monotonicamente do valor de 3,65 eV para 3,84 eV, e

a transição indireto-direto ocorre entre $z \in [0,072; 0,109]$ como visto no Gráfico 5 representado pelo retângulo hachurado em verde.

Gráfico 5 – Valores das energias do *band gaps* das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ para baixas concentrações de magnésio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Massa efetiva

O estudo da mobilidade dos carregadores de carga nas ligas pode ser estimado através das suas massas efetivas, as quais foram obtidas pelo ajuste parabólico da curvatura da banda de interesse ao longo da mesma direção no espaço recíproco. Foi realizado o cálculo das massas efetivas para todas as estruturas das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ ao longo das direções dos *gaps* fundamentais presentes no gráfico da energia (Figura 7 e 9 respectivamente) como também ao longo da direto do menor *gap* indireto (direto) para as estruturas que apresentam *gap* fundamental direto (indireto).

É mostrando na Tabela 12 as massas efetivas do buraco e do elétron (em unidades da massa do elétron livre m_0) para a liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

Tabela 12 – Valores massas efetivas do buraco (m_h) e do elétron (m_e) em unidades da massa do elétron livre para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ conforme varia a quantidade de Mg.

CaO – FM$\bar{3}$M			0.125 – FM$\bar{3}$M			0.250 – PM$\bar{3}$M			0.250 – CMMM		
Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e
X – K	1.30	0.46	Γ – L	1.35	0.60	Γ – M	3.05	0.48	Γ – T	1.43	0.64
X – W	1.18	0.43	Γ – X	3.02	1.43	Γ – R	1.33	0.38	Γ – Y	3.47	1.52
Γ – X	2.99	0.47	X – Γ	0.88	0.26	X – Γ	0.09	0.04	Γ – T	2.02	0.24
0.375 – R$\bar{3}$M			0.375 – I4/MMM			0.500 – R$\bar{3}$M			0.500 – FD$\bar{3}$M		
Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e
Γ – F	4.11	0.65	Γ – N	1.40	0.38	Γ – F	2.28	0.40	Γ – L	2.46	0.68
Γ – Z	3.95	0.65	Γ – P	2.12	0.30	Γ – Z	3.67	0.41	Γ – X	2.58	0.70
F – Γ	4.11	0.65	Z – Γ	3.99	0.38	Γ – F	2.61	0.40	K – Γ	2.48	0.68
0.500 – IMMA			0.500 – P4/MMM			0.625 – R$\bar{3}$M			0.625 – I4/MMM		
Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e
Γ – R	3.18	0.38	Γ – R	1.40	0.35	Γ – F	2.36	0.38	Γ – N	1.49	0.36
Γ – X	4.44	0.38	Γ – X	4.68	0.53	Γ – Z	4.41	0.39	Γ – P	2.43	0.29
R – Γ	0.70	0.13	M – Γ	0.98	0.13	F – Γ	2.36	0.39	Z – Γ	4.33	0.36
0.750 – PM$\bar{3}$M			0.750 – CMMM			0.875 – FM$\bar{3}$M			MgO – FM$\bar{3}$M		
Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e
Γ – M	4.08	0.44	Γ – T	3.22	0.86	Γ – L	3.51	0.36	Γ – L	3.95	0.50
Γ – R	1.42	0.35	Γ – Y	3.01	0.37	Γ – X	2.56	0.36	Γ – X	2.45	0.41
X – Γ	0.09	0.02	R – Γ	4.01	0.36	L – Γ	0.51	0.05	L – Γ	0.48	0.04

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os óxidos de metais alcalinos terrosos são exemplos de compostos que possuem característica de isolante, devido aos altos valores do *band gap* (Tabela 11), mas também possuem propriedades de semicondutores devido a considerável largura da banda de valência. Para os óxidos puros CaO e MgO, é visto na Tabela 12 uma grande anisotropia para a massa dos buracos, sendo que o grau de anisotropia para o MgO é mais pronunciado que para o CaO. Já no caso da massa do elétron, os valores diferem pouco no CaO mostrando certo caráter isotrópico, sendo esse caráter menor no MgO. Considerando o *gap* fundamental desses dois óxidos, Γ – X indireto para o CaO e, Γ – Γ direto para o MgO, estima-se que o transporte de carga tenha predominância dos elétrons em comparação aos buracos, já que a maior massa efetiva implica menor mobilidade.

As massas efetivas dos elétrons são todas menores que as massas efetivas dos buracos e apenas em duas estruturas ($x = 0,125$ e $x = 0,250$ simetria CMMM), m_e supera a unidade e, mesmo nesses casos, a massa efetiva do buraco é maior, atingindo seu maior valor para em $x = 0,500$ simetria P4/MMM na direção Γ – X. Então, estima-se que o transporte de carga ocorra através dos elétrons.

Os valores das massas efetivas dos elétrons e dos buracos para a liga de Ba_{1-y}Sr_yO são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores massas efetivas do buraco (m_h) e do elétron (m_e) em unidades da massa do elétron livre para as ligas Ba_{1-y}Sr_yO conforme varia a quantidade de Sr.

BaO – FM$\bar{3}$M			0.125 – FM$\bar{3}$M			0.250 – PM$\bar{3}$M			0.250 – CMMM		
Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e
X – Γ	16,98	0,43	Γ – L	1,00	0,53	Γ – M	4,01	0,62	T – Γ	0,99	0,54
X – W	3,96	0,42	Γ – W	4,70	1,20	Γ – R	0,97	0,54	T – Z	7,12	0,43
K – X	0,12	0,08	X – Γ	1,18	0,18	X – Γ	0,05	0,04	Z – T	7,12	0,44
0.375 – R$\bar{3}$M			0.375 – I4/MMM			0.500 – R$\bar{3}$M			0.500 – FD$\bar{3}$M		
Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e
Γ – Z	1,06	0,59	Γ – Z	8,15	1,22	F – Γ	1,50	0,58	Γ – L	1,50	0,58
Γ – F	6,46	1,62	Γ – X	3,60	1,24	–	–	–	Γ – X	8,22	1,74
–	–	–	Z – Γ	0,32	0,18	Γ – F	1,50	0,58	X – Γ	3,21	0,19
0.500 – IMMA			0.500 – P4/MMM			0.625 – R$\bar{3}$M			0.625 – I4/MMM		
Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e
Γ – T	1,00	0,55	M – A	9,96	0,44	Γ – Z	1,18	0,63	Γ – Z	9,08	1,24
Γ – W	1,30	0,97	M – X	0,63	0,63	Γ – F	7,29	1,63	Γ – X	6,32	1,35
S – Γ	0,33	0,19	M – Γ	0,51	0,19	F – Γ	7,29	1,56	Z – Γ	0,33	0,18
0.750 – PM$\bar{3}$M			0.750 – CMMM			0.875 – FM$\bar{3}$M			SrO – FM$\bar{3}$M		
Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e	Direção	m_h	m_e
Γ – M	7,48	0,69	T – Z	5,96	0,46	Γ – X	8,09	1,22	X – Γ	6,31	0,60
Γ – R	1,09	0,61	T – Γ	1,35	0,56	Γ – L	1,39	0,56	X – W	2,34	0,52
X – Γ	0,05	0,04	Z – T	5,96	0,46	X – Γ	8,09	1,23	Γ – X	6,30	0,60

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os óxidos puros BaO e SrO apresentam um notório grau de anisotropia quando comparando as massas dos buracos, variando até o valor de 16,98 na direção X – Γ no BaO. Ambos possuem certa isotropia quando comparada as massas efetivas dos elétrons e seus valores mostram que é possível estimar que os transportadores de carga nesses compostos seja predominantemente os elétrons e que o transporte se de mais facilmente no BaO. O grau de isotropia das massas dos elétrons diminui e de forma não regular conforme o valor de y aumenta, mostrando que, para as ligas, por exemplo, para y = 0,625 simetria I4/MMM, a massa do elétron aumentou em relação ao BaO puro, sendo assim os elétrons se movem com maior dificuldade quando comparados ao BaO. O mesmo ocorre semelhantemente nas demais estruturas.

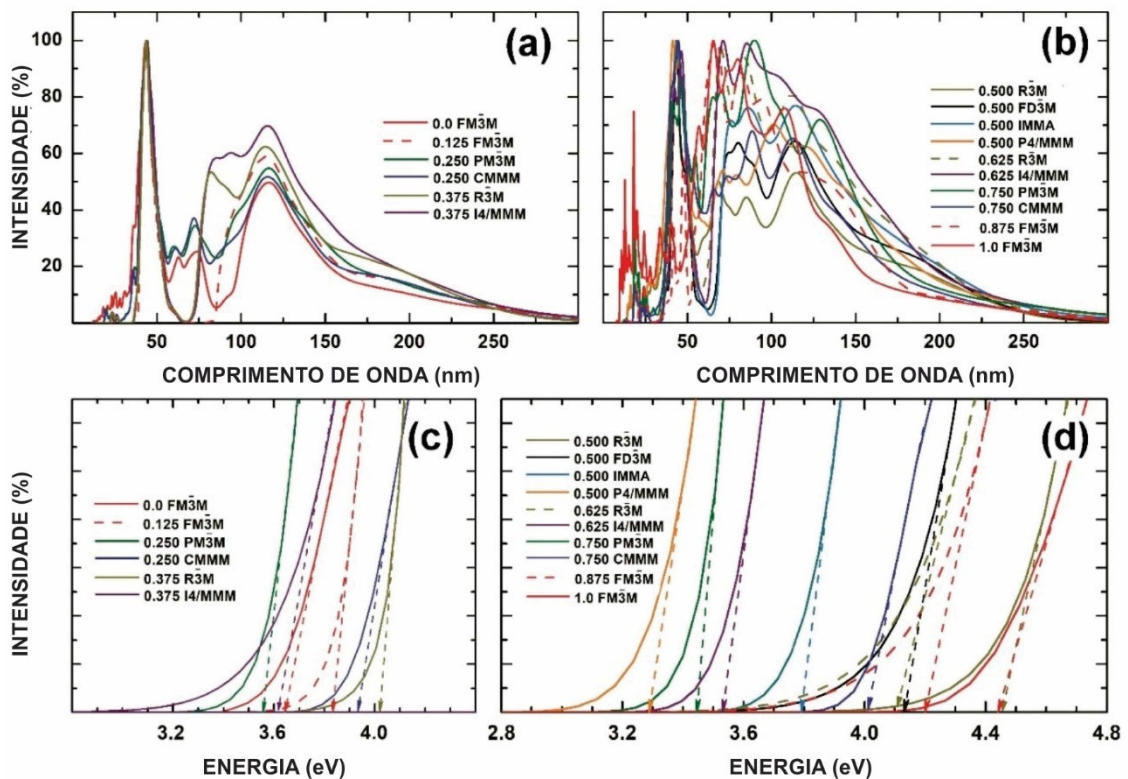
5.3 Propriedades Óticas

A seguir apresenta-se os estudos das propriedades óticas de todas estruturas das ligas para cada valor da fração molar e simetria de rede.

5.3.1 Absorção ótica

A absorção ótica, obtida para uma amostra policristalina, para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com diferentes valores da fração molar e a simetria de rede é mostrada na Figura 11 (a) e (b) em função do comprimento de onda. O espectro de absorção encontra-se inteiramente dentro da região do ultravioleta ($\lambda < 400 \text{ nm}$) para todo valor de x . O espectro de absorção é, de certa forma, semelhante para todas as estruturas das ligas, possuindo um forte pico de absorção um pouco antes de $\lambda = 50 \text{ nm}$ e, um amplo intervalo de absorção entre $\lambda = 50 - 200 \text{ nm}$, cuja intensidade varia de acordo com x e com a simetria da rede.

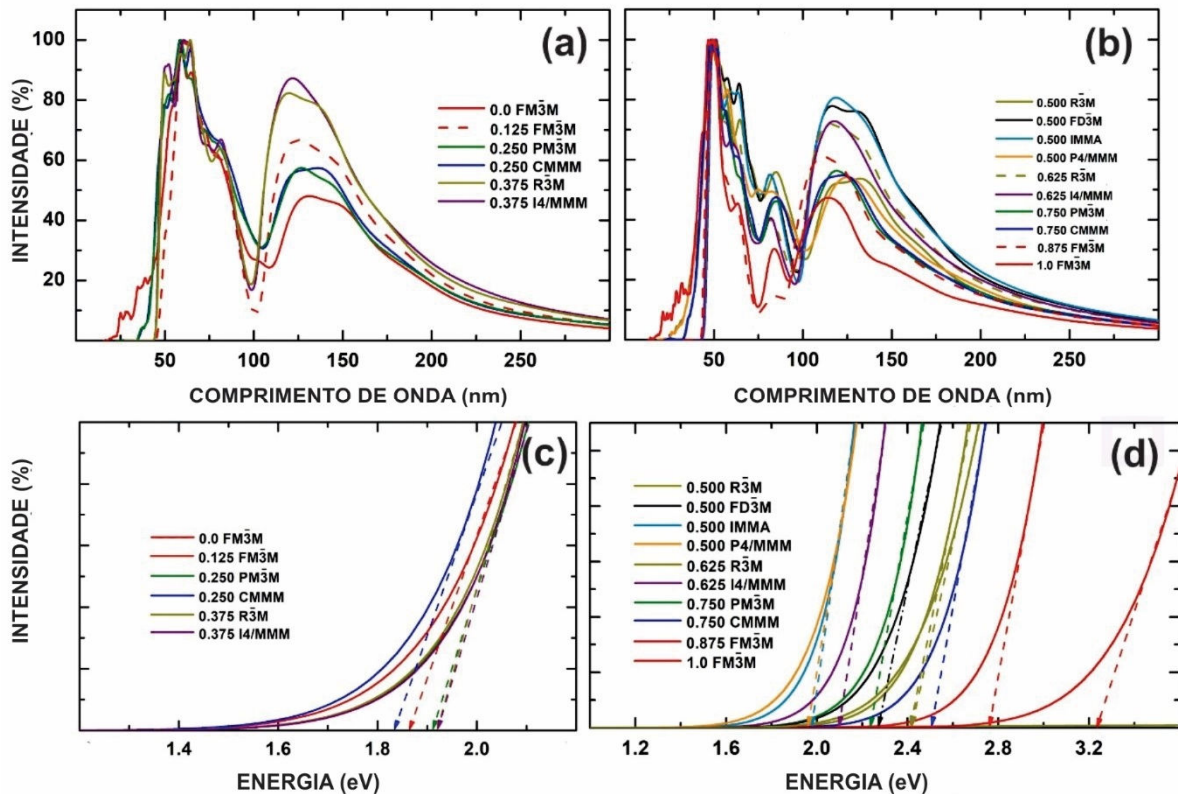
Figura 11 – Absorção ótica calculada para todas as estruturas da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. (a) e (b) Valores em função do comprimento de onda (c) e (d) Valores em função da energia, mostrando o *band gap* para cada valor da fração molar e simetria de rede através das linhas retas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 11 (c) e (d) mostram a absorção em função da energia. Linhas retas foram usadas para estimar o *band gap* para cada estrutura e conforme visualizado juntamente com a Figura 7, é possível observar a concordância dos valores dos *band gaps* calculados via absorção ótica com aqueles determinados através das estruturas de bandas. Assim, temos a confirmação da relação linear entre a energia do fóton $h\nu$ e $(\alpha h\nu)^2$, sendo α o coeficiente de absorção, a qual é válida para transições diretas e, a relação linear entre $h\nu$ e $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$, para transições indiretas, nesse caso para o CaO puro, $x = 0,25$ (simetria CMMM) e $x = 0,500$ (simetria $R\bar{3}M$).

Figura 12 – Absorção ótica calculada para todas as estruturas da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$. (a) e (b) Valores em função do comprimento de onda (c) e (d) Valores em função da energia, mostrando o *band gap* para cada valor da fração molar e simetria de rede através das linhas retas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A absorção ótica em função do comprimento de onda para a amostra policristalina das ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ é mostrada na Figura 12 (a) e (b). Similarmente, o espectro de absorção encontra-se inteiramente na região do ultravioleta, pois como no das ligas de $Ca_{1-x}Mg_xO$, tem-se que a absorção tende a zero para $\lambda > 300$ nm. Todos os espectros de absorção são similares, apresentando um forte pico de absorção um pouco após $\lambda = 50$ nm. Para todos os valores de y e diferentes simetrias de rede, tem-se um intervalo amplo de absorção entre $\lambda = 100 - 200$ nm,

variando apenas as intensidades conforme se altera y e a simetria. Para os valores de $y = 0,500$ até $1,0$, tem-se um pequeno pico de absorção em torno de $\lambda = 75 - 85$ nm. Na Figura 12 (c) e (d) é mostrado a absorção em função da energia, utilizando linhas retas para estimar o *band gap* e, novamente, mostrando concordância com os valores presentes nas estruturas de bandas para as ligas (Figura 9). Validando as relações lineares vistas previamente, entretanto as indiretas utilizadas para $y = 0,500$ (simetria P4/MMM) e para o SrO puro.

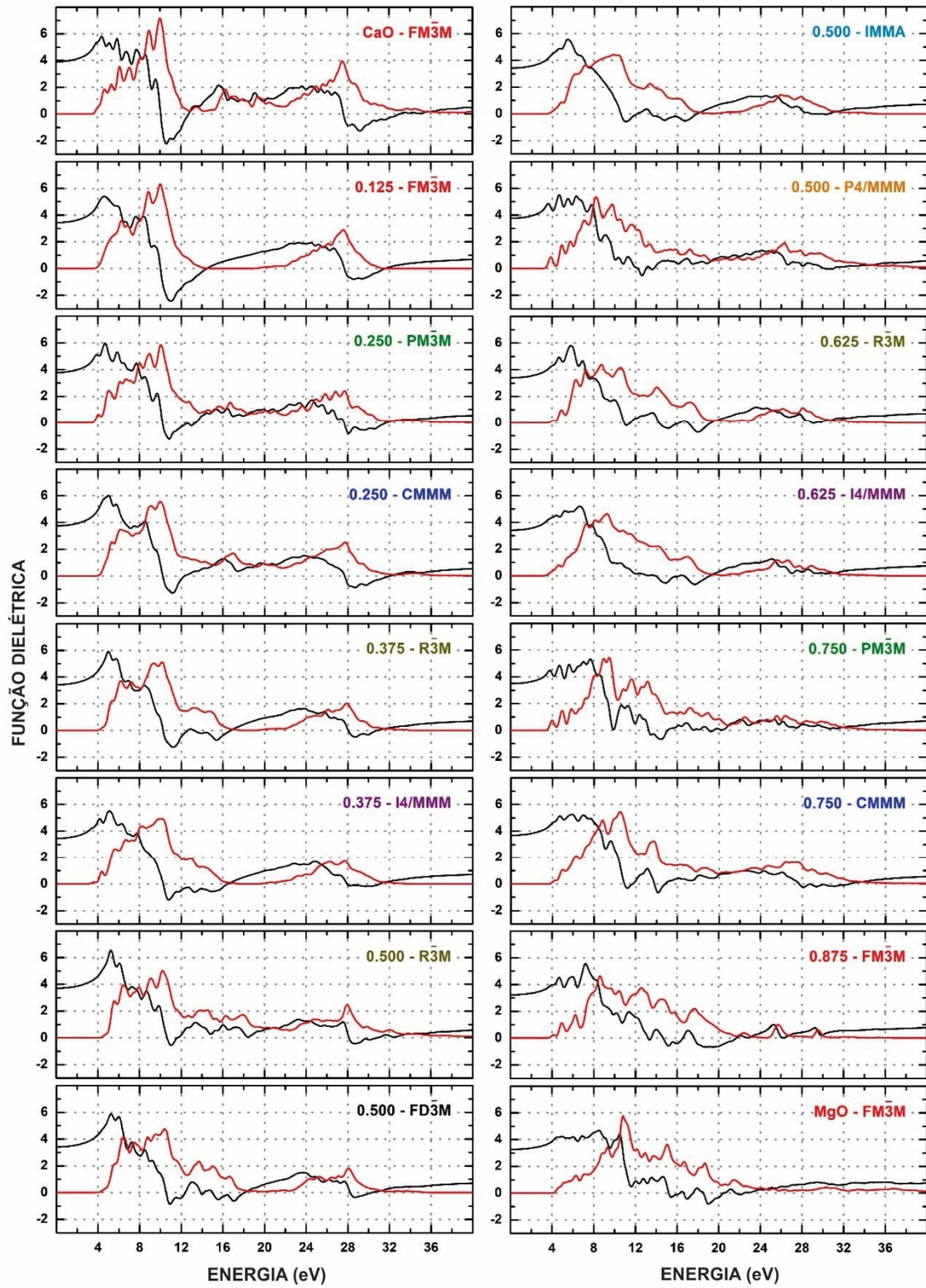
5.3.2 Função Dielétrica

As funções dielétricas complexas $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ das ligas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ são mostradas, respectivamente, nas Figuras 13 e 14. A parte imaginária da função dielétrica é proporcional a absorção já discutida para ambas as ligas, então será discutido a parte real.

De modo geral, nas ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, tem-se uma mudança da resposta dielétrica conforme varia a fração molar x , enquanto que as diferentes simetrias de rede exibem pouca influência. O CaO apresenta máximo em torno de $\omega = 4,4$ eV, já o MgO em torno de $\omega = 8,5$ eV, assim conforme o valor da fração molar aumenta, esse máximo começa levemente a deslocar. Entre $10,0 - 12,7$ eV, o CaO apresenta a parte real negativa com mínimo em $\omega = 10,6$ eV e, para esse mesmo intervalo de energia, o MgO apresenta valores positivos, sendo que seu mínimo ocorre para $\omega = 19$ eV, com intensidade bem menor que o mínimo do CaO. Conforme a fração molar aumenta, nesse intervalo de $10,0 - 12,7$ eV, os valores deslocam de negativos até positivos, com exceção para $x = 0,750$ (simetria CMMM) que possui um mínimo de baixa intensidade com $\varepsilon < 0$ em $\omega = 11,2$ eV.

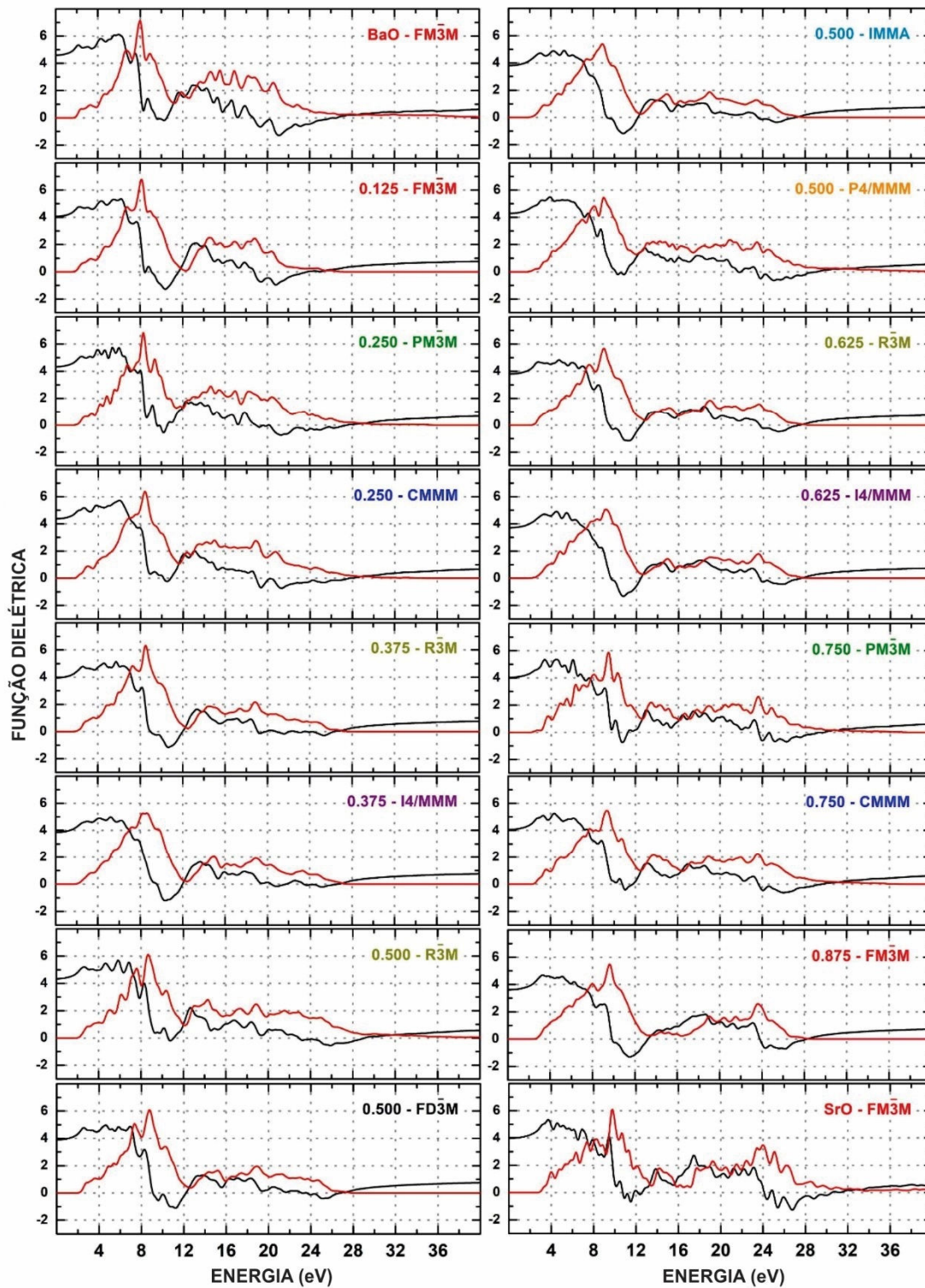
No caso das ligas de $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ também se tem uma mudança da resposta dielétrica conforme se varia a fração molar y e, as diferentes simetrias de rede exibem pouca influência. O BaO apresenta máximo em torno de $\omega = 6,0$ eV, enquanto que o SrO apresenta em $\omega = 3,7$ eV. Conforme a quantidade de Sr aumenta, o máximo de cada liga se desloca para mais próximo do valor do SrO. É possível observar também que o mínimo, com valores negativos, em $\omega = 21,0$ eV (BaO) e $\omega = 26,8$ eV (SrO) se altera nas ligas permanecendo no intervalo entre $10-12$ eV com diferentes intensidades ao se variar y e a simetria de rede. Entretanto, para os valores de $y = 0,250; 0,500$ (simetria $R\bar{3}M$ e P4/MMM) e $0,750$ apresentam valores mínimos para o intervalo de $24-26$ eV.

Figura 13 – Componentes real (linha sólida preta) e a imaginária (linha sólida vermelha) das funções dielétricas calculadas para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

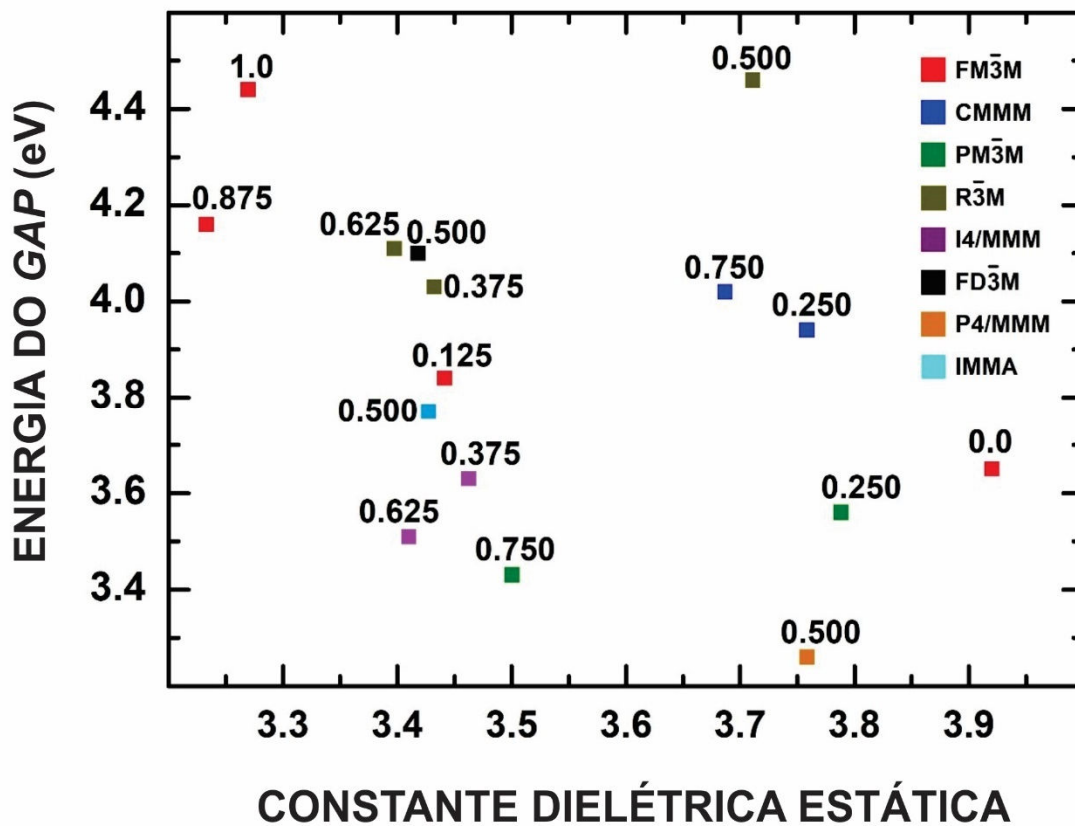
Figura 14 – Componentes Real (linha sólida preta) e a imaginária (linha sólida vermelha) das funções dielétricas calculadas para as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos gráficos 6 e 7 são mostradas, respectivamente, as energias do *band gap* em função das funções dielétricas estáticas e dinâmicas para as ligas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. A função dielétrica estática é definida quando $\omega = 0$, daí é observado uma discreta redução conforme x aumenta. Considerando rede com simetrias similares ($FM\bar{3}M$ e $FD\bar{3}M$), é possível visualizar essa redução suave, já que para $x = 0,125$ e $x = 0,500$ se tem valores 3,44 eV e 3,42 eV, enquanto que para $x = 0,875$ e $x = 1,0$, tem-se um leve aumento, de 3,23 eV para 3,26 eV, entretanto são valores próximos e, no geral, houve uma variação de 3,92 eV (CaO) até 3,26 eV (MgO). É possível também visualizar que, para mesmo x e simetrias diferentes, os valores são bem próximos, exceto em $x = 0,750$ que possuem diferença de 0,18 eV (os demais apresentam variação em torno de 0,03-0,04 eV). Contudo, para $x = 0,500$, para os pares das simetrias $R\bar{3}M$ / $P4/MMM$ e $FD\bar{3}M$ / $IMMA$, os valores entre o par se altera pouco, 0,04 eV e 0,03 eV respectivamente, mas para outras combinações, por exemplo, $IMMA$ / $P4/MMM$, tem-se uma diferença de 0,32 eV.

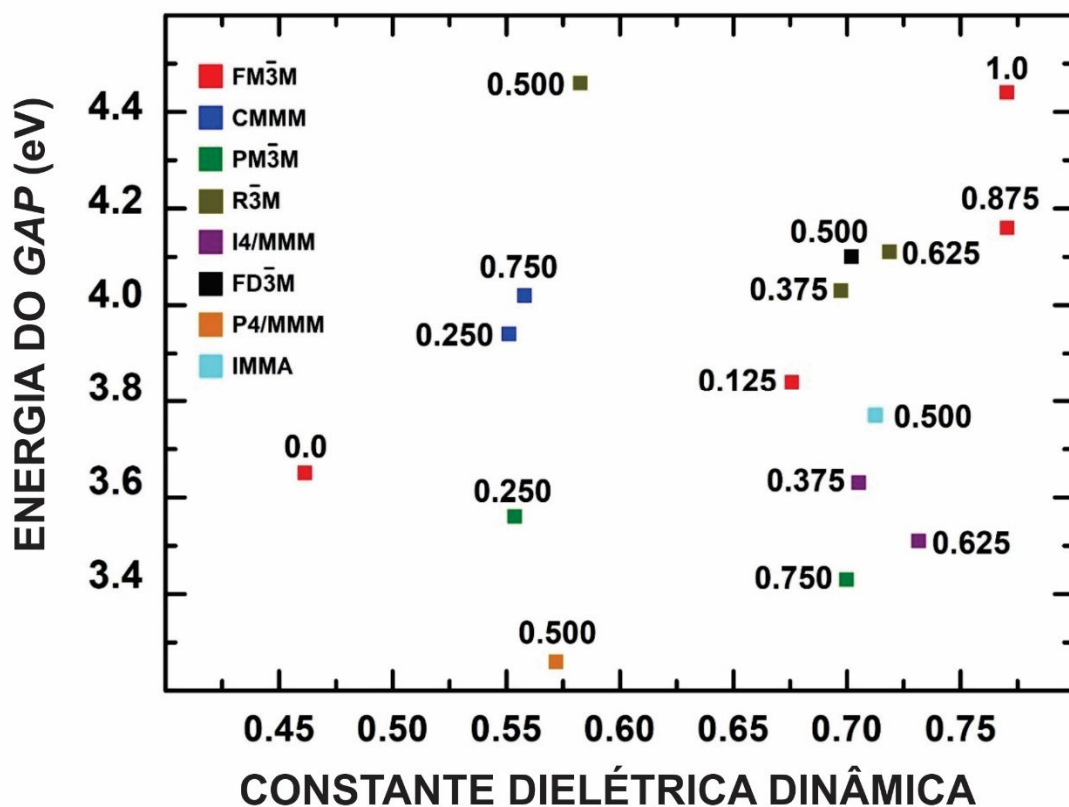
Gráfico 6 – Gaps de energia das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com diferentes concentrações de Mg como função da constante dielétrica estática.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A função dielétrica dinâmica é definida quando $\omega \rightarrow \infty$, nesse caso, para $\omega = 40$ eV, pois acima desses valores não ocorre praticamente variação no valor da parte real da função dielétrica. Ao analisar o Gráfico 7, é observado um discreto aumento conforme x cresce. O comportamento é muito semelhante com o da função estática: para rede com simetrias similares, tem-se um aumento de 0,46 eV (CaO) para 0,77 eV (MgO). Entre $x = 0,125$ e 0,500 foi observado um aumento de 0,03 eV e valores muito próximos entre $x = 0,875$ e SrO. Para o mesmo valor de x e diferentes simetrias foi visto variações em torno de 0,03 eV, com exceção de $x = 0,750$, apresentando 0,14 eV e para os pares discutidos anteriormente, por exemplo, para IMMA e P4/MMM foi obtido diferença de 0,13 eV.

Gráfico 7 – Gaps de energia das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com diferentes concentrações de Mg como função da constante dielétrica estática.

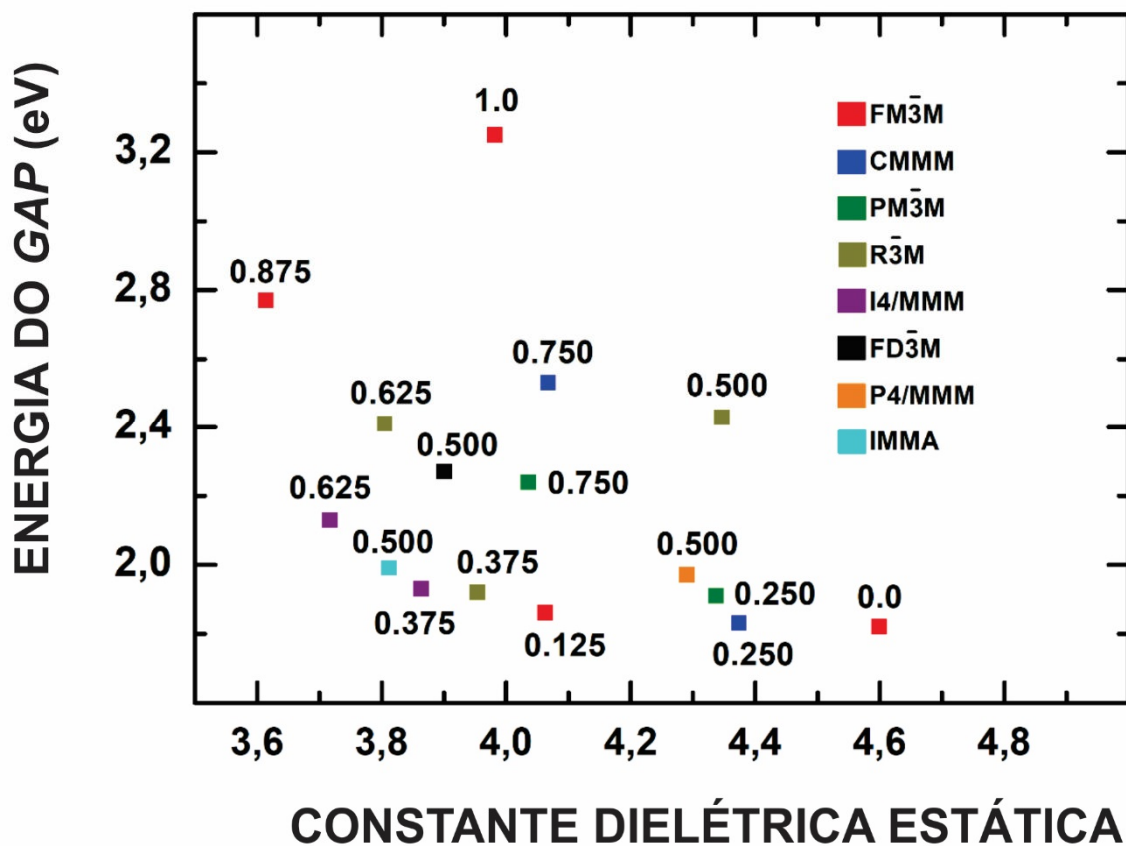


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os Gráficos 8 e 9 mostram, respectivamente, as energias dos *band gaps* em função das funções dielétricas estática e dinâmica para as ligas de $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$. Analisando o Gráfico 8, é possível visualizar uma redução partindo do BaO (4,6 eV) até o SrO (3,98 eV). Observando as simetrias $\text{FM}\bar{3}\text{M}$ e $\text{FD}\bar{3}\text{M}$, tem-se uma redução conforme y aumenta: $y = 0,125$ (4,06 eV), y

= 0,500 (3,90 eV) e $y = 0,875$ (3,61 eV), mas para o próximo valor ($y = 1,0$ correspondendo o SrO puro), tem-se um aumento para 3,98 eV, mas como mostrado, o efeito global do estrôncio é a diminuição. Para valores iguais da concentração de Sr e simetria diferentes, os valores variam muito pouco, em torno de 0,03 eV, mas para $y = 0,375$ é encontrado a maior variação, em torno de 0,09 eV. Para $y = 0,500$, para as simetrias $FD\bar{3}M$ e IMMA a variação foi de 0,09 eV e entre $R\bar{3}M$ e P4/MMM de 0,06 eV, contudo entre, por exemplo, $R\bar{3}M$ e IMMA foi obtida variação 0,54 eV e $FD\bar{3}M$ e P4/MMM de 0,39 eV.

Gráfico 8 – Gaps de energia das ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ com diferentes concentrações de Sr como função da constante dielétrica estática.

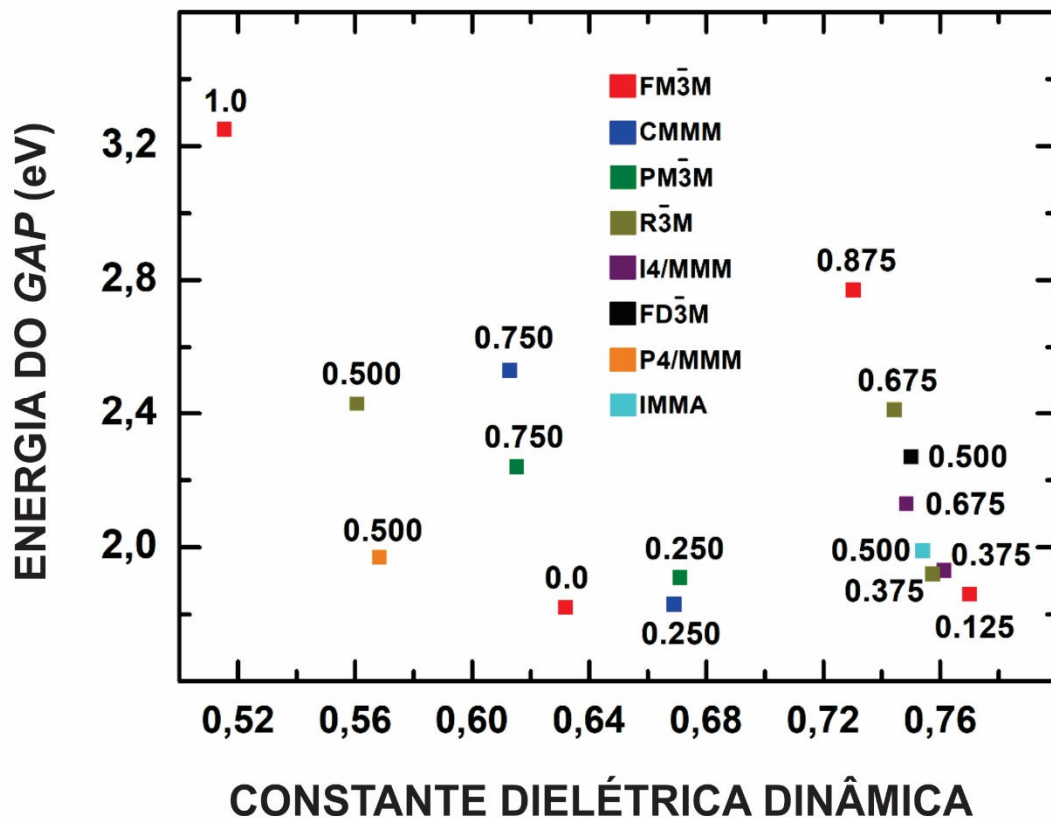


Fonte: Elaborado pelo autor.

No Gráfico 9, foi constatado uma diminuição global indo do BaO (0,63 eV) até o SrO (0,52 eV), porém essa variação irregular: com a primeira substituição ($y = 0,125$) foi observado um aumento até 0,77 eV, em seguinte um decréscimo para $y = 0,250$, com 0,66 eV para a simetria CMMM e 0,67 eV para a simetria $PM\bar{3}M$. Voltou a crescer quando $y = 0,375$ e valores bem distintos dois a dois para $y = 0,500$, como é possível visualizar, para $FD\bar{3}M$ e IMMA cujos valores são bem próximos e para $R\bar{3}M$ e P4/MMM com variação de 0,01 eV. Entre

$y = 0,625$ e $y = 0,750$ foi observado uma queda e posterior crescimento para $y = 0,875$, diminuindo assim seu valor para $0,52$ eV quando $y = 1,0$ (SrO puro). Exceto para as combinações dois a dois em $y = 0,500$, todas as simetrias diferentes com mesmo y mostraram valores praticamente iguais.

Gráfico 9 – Gaps de energia das ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ com diferentes concentrações de Sr como função da constante dielétrica dinâmica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4 Propriedades Vibracionais

A seguir será mostrado os resultados referentes aos cálculos dos espectros vibracionais (Infravermelho e Raman) das ligas de $Ca_{1-x}Mg_xO$ e $Ba_{1-y}Sr_yO$, como também os assinalamentos dos modos de vibração e suas respectivas simetrias.

5.4.1 Espectro Infravermelho e Raman das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

Os cristais dos compostos de interesse neste trabalho são formados por apenas por íons simples, de modo que os modos vibracionais são exclusivamente devido ao movimento da rede, chamados modos externos ou de rede, que são subdivididos em translacional e rotacional e aparecem em baixas frequências. Além desses modos opticamente ativos, todas as estruturas apresentam três modos acústicos, assim para um cristal com N espécies por célula unitária, existem 3 modos acústicos e $(3N-3)$ modos óticos (CARTER, 1971; PORTO *et al.*, 1971).

Os espectros vibracionais no infravermelho e Raman para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ são mostrados, respectivamente, nas Figuras 15 e 16. Para descrever os modos de rede foi usada a seguinte legenda: MRT – modo de rede translacional e MRR – modo de rede rotacional. As cores usadas nas tabelas de assinalamentos, na qual a cor vermelha representa as bandas ativas no infravermelho e a cor azul representa as bandas ativas no Raman. Algumas frequências presentes nas tabelas de assinalamentos não são possíveis serem visualizadas nas Figuras 15 e 16 devido às suas baixas intensidades. Para uma compreensão total, as tabelas de caracteres dos grupos pontuais estudados estão presentes no Anexo.

5.4.1.1 Simetrias $FM\bar{3}M$ e $FD\bar{3}M$ para $x = 0,0; 0,125; 0,500; 0,875$ e $1,0$

Considerando inicialmente os óxidos puros (CaO e MgO), é notório que esses compostos possuem apenas uma única banda no infravermelho e não possui atividade no Raman. Ambos são do grupo pontual O_h , sendo assim a representação total para os modos é dada por $\Gamma_{\text{Total}} = 2 T_{1u}$. Todo cristal possui três modos acústicos e, para CaO e MgO, os três modos acústicos são degenerados e possuem simetria T_{1u} , assim os modos óticos são dados pelo caractere remanescente T_{1u} , sendo esses modos triplamente degenerados, portanto apresentando apenas uma única banda no infravermelho, já que ao observar a tabela de caracteres para o grupo pontual O_h , T_{1u} é ativo apenas no infravermelho e, como nenhum dos caracteres é ativo no Raman, não se espera atividade. As estruturas das células primitivas desses óxidos estão mostradas na Figura 3, assim esses modos ativos no infravermelho representam o modo translacional de rede devido oxigênio que ocupa o centro da célula. O assinalamento é visto na Tabela 14. Para todas as ligas desse tópico, o grupo pontual ao qual pertencem é O_h .

Tabela 14 – Assinalamentos para os modos vibracionais dos óxidos de CaO e MgO.

CaO – FM$\bar{3}$M (O_h)			MgO – FM$\bar{3}$M (O_h)		
$\check{\nu}$ (cm ⁻¹)	Simetria	Assinalamento	$\check{\nu}$ (cm ⁻¹)	Simetria	Assinalamento
318,2	T _{1u}	MRT	401,2	T _{1u}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

A liga no qual $x = 0,125$, a representação total dos seus modos é dada por $\Gamma_{\text{Total}} = 8 T_{1u} + 3 T_{2u} + 1 E_u + 1 E_g + 2 T_{2g} + 1 T_{1g} + 1 A_{2u} + 1 A_{1g}$, com simetria dos modos acústicos dada por T_{1u}. Os assinalamentos são mostrados na Tabela 15. As no espectro Raman são devido ao movimento de translação dos oxigênios em diferentes direções para cada valor do número de onda. No espectro infravermelho, tem-se que para $\check{\nu} = 250,8$ e $358,2$ (banda de maior intensidade) cm⁻¹ o translado das espécies Ca e O e, o restante das bandas são devido ao movimento de translação de todas as espécies presentes (Ca, Mg e O). De fato, nessa supercélula $2 \times 2 \times 2$ foi substituído apenas um cátion cálcio por magnésio.

Tabela 15 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga Ca_{1-x}Mg_xO quando $x = 0,125$.

0.125 – FM$\bar{3}$M (O_h)		
$\check{\nu}$ (cm ⁻¹)	Simetria	Assinalamento
177,3	T _{1u}	MRT
211,5	T _{1u}	MRT
232,2	E _g	MRT
250,8	T _{1u}	MRT
338,0	T _{1u}	MRT
358,2	T _{1u}	MRT
369,4	T _{2g}	MRT
404,3	T _{1u}	MRT
444,6	T _{1u}	MRT
450,5	A _{1g}	MRT
529,5	T _{2g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em $x = 0,500$, a representação total dos modos é $\Gamma_{\text{Total}} = 6 T_{1u} + 3 T_{2u} + 3 E_u + 1 T_{1g} + 1 E_g + 3 A_{2u} + 2 T_{2g} + 1 A_{1g}$, com simetria dos modos acústicos dada por T_{1u} (Assinalamentos presentes na Tabela 16). As translações dos oxigênios geram todas as bandas dos espectros Raman para essa liga. A razão entre o número de cálcio e de magnésio é um, então a banda de maior intensidade ($\check{\nu} = 348,8$ cm⁻¹) é por conta da translação dos Mg e Ca na mesma direção e

O na direção oposta. É exibido em $\tilde{\nu} = 229,7 \text{ cm}^{-1}$ um movimento junto dos cátions Mg e Ca. Todas as outras frequências são translações, mudando apenas as direções, das três espécies.

Tabela 16 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,500$ e simetria $\text{FD}\bar{3}\text{M}$.

0.500 – $\text{FD}\bar{3}\text{M}$ (O_h)		
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento
229,7	T_{1u}	MRT
235,3	T_{1u}	MRT
348,8	T_{1u}	MRT
353,7	E_g	MRT
359,9	T_{2g}	MRT
388,4	T_{1u}	MRT
471,4	T_{1u}	MRT
534,1	T_{2g}	MRT
542,3	A_{1g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando $x = 0,875$, tem-se que $\Gamma_{\text{Total}} = 8 \text{ T}_{1u} + 3 \text{ T}_{2u} + 1 \text{ E}_u + 1 \text{ T}_{1g} + 1 \text{ E}_g + 1 \text{ A}_{2u} + 2 \text{ T}_{2g} + 1 \text{ A}_{1g}$, com os modos acústicos triplamente degenerados (simetria T_{1u}). Novamente, o espectro Raman mostra apenas movimentos de rede translacionais dos oxigênios, sem nenhuma alteração conforme x cresce. Todas as bandas desse espectro são devido ao movimento dos Mg, Ca e O juntos, exceto a com maior intensidade em $\tilde{\nu} = 353,9 \text{ cm}^{-1}$ que é gerada pela translação em fase dos Mg e O (modo triplamente degenerado, ver Tabela 17).

Tabela 17 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,875$.

0.875 – $\text{FM}\bar{3}\text{M}$ (O_h)		
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento
244,7	T_{1u}	MRT
298,0	T_{1u}	MRT
322,7	T_{2g}	MRT
353,9	T_{1u}	MRT
392,5	T_{1u}	MRT
465,1	T_{1u}	MRT
466,8	E_g	MRT
518,3	T_{1u}	MRT
533,1	T_{2g}	MRT
558,7	T_{1u}	MRT
625,7	A_{1g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.1.2 Simetria $PM\bar{3}M$ para $x = 0,250$ e $0,750$

Essa liga também pertence ao grupo pontual O_h , assim $\Gamma_{Total} = 6 T_{1u} + 2 T_{2u}$ (simetria dos modos acústicos T_{1u}). Ambas as ligas não possuem atividade Raman, e esse fato entendido ao ver que as representações dos modos de rede são ativas no infravermelho (T_{1u}) ou não ativas em nenhum espectro (T_{2u}), portanto não demonstra atividade Raman. Essas ligas devem apresentar cinco bandas no infravermelho, em $x = 0,250$ a primeira banda não pode ser visualizada no espectro devido à sua intensidade (Mg e O se movimentando em direções opostas), porém é mostrada no assinalamento (Tabela 18). A banda de maior intensidade é, respectivamente, em $\tilde{\nu} = 379,5 \text{ cm}^{-1}$ (Ca e O vibram juntos) e $\tilde{\nu} = 285,3 \text{ cm}^{-1}$ (Mg e O vibram juntos). As demais bandas de ambos são devido ao movimento translacional de todos, alterando a direção e a intensidade do movimento.

Tabela 18 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $Ca_{1-x}Mg_xO$ quando $x = 0,250$ e $0,750$ com simetria $PM\bar{3}M$.

0.250 – $PM\bar{3}M$ (O_h)			0.750 – $PM\bar{3}M$ (O_h)		
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento
62,3	T_{1u}	MRT	221,3	T_{1u}	MRT
228,9	T_{1u}	MRT	285,3	T_{1u}	MRT
347,3	T_{1u}	MRT	342,5	T_{1u}	MRT
379,5	T_{1u}	MRT	444,9	T_{1u}	MRT
459,9	T_{1u}	MRT	596,3	T_{1u}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.1.3 Simetria $CMMM$ para $x = 0,250$ e $0,750$

As ligas cuja simetria de rede é $CMMM$ pertencem ao grupo pontual D_{2h} e, temos que $\Gamma_{Total} = 5B_{1u} + 6 B_{2u} + 6 B_{3u} + 1 A_u + 2 A_g + 1 B_{1g} + 1 B_{2g} + 1 B_{3g}$ (modos acústicos com simetria $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$). Como nas demais ligas que possuem atividade Raman, todas as bandas mostram translações e rotações ($x = 0,250$ em $\tilde{\nu} = 409,7 \text{ cm}^{-1}$ e $x = 0,750$ em $\tilde{\nu} = 129,9 \text{ cm}^{-1}$) dos oxigênios. A liga $x = 0,250$ apresenta translação dos Ca e O em $\tilde{\nu} = 195,4$ e $402,1 \text{ cm}^{-1}$ e todas as demais bandas mostram translação dos Ca, Mg e O (correspondendo a banda de maior intensidade em $\tilde{\nu} = 272,1 \text{ cm}^{-1}$). Já para a concentração $x = 0,750$, tem-se translação dos Mg e O ($\tilde{\nu} = 170,7; 176,0$ e $178,8 \text{ cm}^{-1}$ sendo a maior intensidade), translação com os Mg e Ca ($\tilde{\nu} = 214,4; 226,2; 446,1$ e $448,2 \text{ cm}^{-1}$), translações com Ca e O ($\tilde{\nu} = 456,5; 456,7$ e $530,1 \text{ cm}^{-1}$)

e todas as demais bandas representando movimento das três espécies juntas. A Tabela 19 mostra a simetria de todos os modos.

Tabela 19 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,250$ e $0,750$ com simetria CMMM.

0.250 – CMMM (D_{2h})			0.750 – CMMM (D_{2h})		
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento
183,2	B_{1u}	MRT	129,9	B_{1g}	MRR
195,4	B_{3u}	MRT	162,8	B_{3g}	MRT
208,8	B_{2u}	MRT	170,7	B_{1u}	MRT
220,8	B_{1u}	MRT	176,0	B_{2u}	MRT
244,6	B_{3u}	MRT	178,8	B_{3u}	MRT
266,6	A_g	MRT	214,4	B_{3u}	MRT
272,1	B_{2u}	MRT	226,2	B_{2u}	MRT
275,3	B_{3u}	MRT	228,4	B_{1u}	MRT
278,1	B_{2g}	MRT	231,2	B_{3u}	MRT
281,0	B_{1u}	MRT	252,3	B_{1u}	MRT
352,0	B_{2u}	MRT	367,0	B_{2u}	MRT
390,6	B_{3u}	MRT	433,5	B_{1g}	MRT
402,1	B_{3g}	MRT	446,1	B_{2u}	MRT
402,1	B_{1u}	MRT	448,2	B_{3u}	MRT
409,7	B_{1g}	MRR	452,4	B_{2g}	MRT
416,8	B_{2u}	MRT	456,5	B_{3u}	MRT
433,9	B_{3u}	MRT	456,7	B_{1u}	MRT
477,9	A_g	MRT	468,0	A_g	MRT
482,4	B_{2u}	MRT	530,1	B_{2u}	MRT
554,8	B_{1g}	MRT	599,2	A_g	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.1.4 Simetria $R\bar{3}M$ para $x = 0,375$ e $0,625$

Essas ligas são do grupo pontual D_{3d} , daí temos que $\Gamma_{\text{Total}} = 9 A_{2u} + 12 E_u + 3 A_{1u} + 1 A_{2g} + 4 E_g + 3 A_{1g}$, com modos acústicos de simetria $A_{2u} + E_u$. No espectro Raman, a maior banda é atribuída ao movimento de rotação dos oxigênios para $x = 0,375$, já para outra liga, a maior banda é gerada pela translação na mesma direção (simetria A_{1g}) dos oxigênios (Tabela 20). A liga com concentração $x = 0,325$ apresenta todas as bandas com movimentos das três espécies. Para a liga $x = 0,625$, além do movimento dos Ca, Mg e O (nesse caso a intensidade do movimento dos Mg é maior que dos Ca), tem-se também o movimento apenas dos Mg com O em $\tilde{\nu} = 400,0$ (maior banda) e $425,9 \text{ cm}^{-1}$ e o movimento apenas dos Mg em $\tilde{\nu} = 207,2 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 20 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,375$ e $0,625$ com simetria $R\bar{3}M$.

0.375 – R3M (D3d)			0.625 – R3M (D3d)		
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Simetria	Assinalamento	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Simetria	Assinalamento
184,7	E _u	MRT	202,3	E _u	MRT
201,4	A _{2u}	MRT	207,2	A _{2u}	MRT
209,4	E _u	MRT	231,5	E _g	MRT
221,5	E _u	MRT	231,9	E _u	MRT
228,4	E _u	MRT	241,8	E _u	MRT
246,4	A _{2u}	MRT	251,8	E _u	MRT
258,9	E _u	MRT	261,5	A _{2u}	MRT
304,2	E _g	MRR	281,6	E _u	MRT
305,6	E _u	MRT	285,6	A _{2u}	MRT
307,9	A _{2u}	MRT	298,9	E _u	MRT
312,3	E _g	MRT	376,8	E _g	MRT
315,5	A _{1g}	MRT	381,2	A _{2u}	MRT
324,9	E _u	MRT	382,1	A _{1g}	MRT
331,1	A _{2u}	MRT	383,0	E _u	MRT
337,2	E _u	MRT	390,4	E _g	MRT
385,4	A _{2u}	MRT	399,2	E _u	MRT
411,6	E _u	MRT	400,0	E _u	MRT
432,9	A _{2u}	MRT	425,9	E _u	MRT
442,9	E _u	MRT	444,4	A _{2u}	MRT
443,4	E _g	MRT	476,5	E _u	MRT
456,3	A _{2u}	MRT	479,0	A _{1g}	MRT
492,1	E _u	MRT	486,4	A _{2u}	MRT
498,7	E _g	MRT	510,2	E _u	MRT
503,9	A _{1g}	MRT	536,7	A _{2u}	MRT
505,6	A _{2u}	MRT	555,8	E _g	MRT
587,7	A _{1g}	MRT	563,0	A _{1g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.1.5 Simetria I4/MMM para $x = 0,375$ e $0,625$

Essas ligas possuem simetria D4h e a representação total dada por $\Gamma_{\text{Total}} = 8 A_{2u} + 11 E_u + 2 B_{2g} + 1 A_{2g} + 2 B_{1u} + 3 B_{2u} + 1 A_{1u} + 2 A_{1g} + 1 B_{1g} + 3 E_g$, com modos acústicos de simetria $A_{2u} + E_u$. Apresentam espectro Raman semelhante ao das demais ligas: translações dos oxigênios em diferentes direções. Em $x = 0,375$, tem-se: translações Mg e O ($\tilde{\nu} = 122,2; 142,2$ e $502,1 \text{ cm}^{-1}$) e translações dos Ca, Mg e O correspondendo as demais frequências. Em $x = 0,625$: translações Mg e O ($\tilde{\nu} = 448,7 \text{ cm}^{-1}$), Ca e O ($\tilde{\nu} = 548,2$ e $558,7 \text{ cm}^{-1}$) e as demais translações Ca, Mg e O (incluindo a banda de maior intensidade). As simetrias e os assinalamentos dos modos são vistos na Tabela 21.

Tabela 21 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,375$ e $0,625$ com simetria $I4/\text{MMM}$.

0.375 – $I4/\text{MMM}$ (D_{4h})			0.625 – $I4/\text{MMM}$ (D_{4h})		
$\check{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento	$\check{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento
87,5	B_{2g}	MRT	188,0	E_g	MRT
122,2	A_{2u}	MRT	199,4	A_{2u}	MRT
142,2	E_u	MRT	209,3	E_u	MRT
181,9	E_u	MRT	218,1	E_u	MRT
209,4	E_u	MRT	226,9	E_g	MRT
213,7	A_{2u}	MRT	231,2	A_{2u}	MRT
224,5	E_u	MRT	239,5	E_u	MRT
239,3	E_u	MRT	250,6	E_u	MRT
254,9	A_{2u}	MRT	256,6	A_{2u}	MRT
281,4	A_{1g}	MRT	273,4	E_u	MRT
295,6	A_{2u}	MRT	298,1	E_u	MRT
304,4	B_{1g}	MRT	352,6	B_{1g}	MRT
316,6	E_u	MRT	374,1	A_{2u}	MRT
358,8	A_{2u}	MRT	375,8	A_{1g}	MRT
383,3	E_u	MRT	380,0	E_u	MRT
418,7	B_{2g}	MRT	428,5	E_u	MRT
418,8	E_u	MRT	448,7	A_{2u}	MRT
422,4	E_g	MRT	463,1	E_g	MRT
434,9	A_{2u}	MRT	472,8	E_u	MRT
437,1	E_g	MRT	484,4	A_{2u}	MRT
440,2	E_u	MRT	512,7	B_{2g}	MRT
480,3	E_u	MRT	541,6	A_{1g}	MRT
487,9	A_{1g}	MRT	548,2	E_u	MRT
502,1	A_{2u}	MRT	558,7	A_{2u}	MRT
575,8	E_g	MRT	641,0	B_{2g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.1.6 Simetrias $R\bar{3}M$, $P4/\text{MMM}$ e IMMA para $x = 0,500$

Como visto anteriormente, a simetria $R\bar{3}M$ corresponde ao grupo pontual D_{3d} . Essa liga possui um menor número de espécies na célula unitária que para a mesma simetria e $x = 0,375$ e $0,625$ (ver Figura 3). Assim, a representação total é dada por $\Gamma_{\text{Total}} = 3 A_{2u} + 3 E_u + 1 E_g + 1 A_{1g}$ (modos acústicos de simetria $A_{2u} + E_u$). Essa liga apresenta: translações em fase dos Mg e Ca ($\check{\nu} = 237,3 \text{ cm}^{-1}$), Mg e Ca na mesma direção e opostos ao O ($\check{\nu} = 346,1$ e $348,2 \text{ cm}^{-1}$ sendo a banda mais intensa) e, no espectro Raman, translações dos oxigênios, com a banda mais intensa em $\check{\nu} = 538,7 \text{ cm}^{-1}$ com o movimento totalmente simétrico dos oxigênios, observando a Tabela 22, temos simetria A_{1g} para esse modo.

Tabela 22 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,500$ e simetria $R\bar{3}M$.

0.500 – R3M (D_{3d})		
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Simetria	Assinalamento
237,3	E _u	MRT
346,1	E _u	MRT
348,2	A _{2u}	MRT
351,7	E _g	MRT
471,3	A _{2u}	MRT
538,7	A _{1g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

A liga com simetria de rede P4/MMM não possui atividade Raman (Grupo pontual D_{4h}), pois a representação total é dada por $\Gamma_{\text{Total}} = 4 A_{2u} + 4 E_u$ (modos acústicos com simetria E_u + A_{2u}). Pela tabela de caracteres do grupo D_{4h} (Anexo), os caracteres que representam os modos dessa liga são ativos apenas no infravermelho. Essa liga apresenta (Tabela 23): translações Mg e O ($\tilde{\nu} = 173,8$ e $174,1$ cm⁻¹ sendo a banda mais intensa), translações dos Mg, Ca e O ($\tilde{\nu} = 229,2$ e $367,2$ cm⁻¹ para Mg e O na mesma direção e Ca oposto a ambos), translação dos Ca e O na mesma direção ($\tilde{\nu} = 460,1$ cm⁻¹) e dos oxigênios ($\tilde{\nu} = 530,4$ cm⁻¹).

Tabela 23 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,500$ e simetria P4/MMM.

0.500 – P4/MMM (D_{4h})		
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Simetria	Assinalamento
173,8	A _{2u}	MRT
174,1	E _u	MRT
229,2	E _u	MRT
367,2	A _{2u}	MRT
460,1	E _u	MRT
530,4	A _{2u}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

A liga com simetria IMMA (grupo pontual D_{2h}) é a com espectro no infravermelho que contém o maior número de bandas. Para essa liga, tem-se 16 átomos por célula unitária (Figura 3), assim espera-se 45 modos vibracionais. Não é possível visualizar 45 bandas no espectro, já que muitas tem baixa intensidade e alguns dos modos vibracionais não são ativos no infravermelho. A representação total é dada por $\Gamma_{\text{Total}} = 12 B_{1u} + 9 B_{3u} + 10 B_{2u} + 2 B_{1g} + 4$

$B_{2g} + 3 B_{3g} + 5 A_u + 3 A_g$ (acústicos de simetria $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$). Todos os caracteres irreduzíveis possuem degenerescência um, por isso o grande número de modos. A Tabela 24 mostra todas as simetrias de cada modo no infravermelho e Raman. Como as demais, o espectro Raman é devido as translações dos oxigênios, com a banda mais intensa para $\tilde{\nu} = 521,8 \text{ cm}^{-1}$ correspondendo a translação totalmente simétrica (A_g). Essa liga apresenta: translações dos Ca e O ($\tilde{\nu} = 241,6; 431,8 \text{ e } 519,9 \text{ cm}^{-1}$), translação dos Ca e Mg em $\tilde{\nu} = 189,2 \text{ cm}^{-1}$, translações dos Ca, Mg e O nas demais frequências.

Tabela 24 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ quando $x = 0,500$ e simetria IMMA.

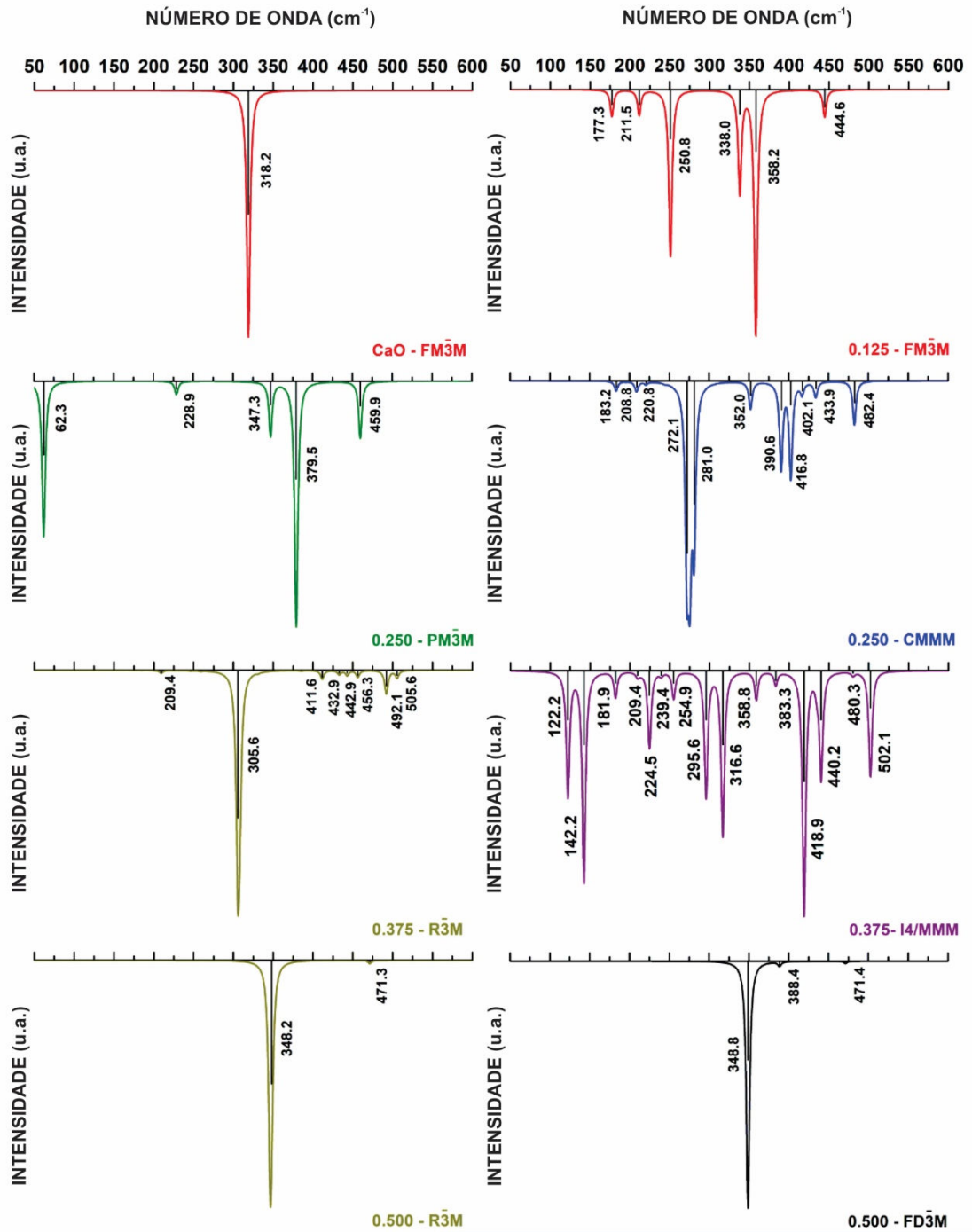
0.500 – IMMA (D_{2h})		
$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Simetria	Assinalamento
160,5	B_{1g}	MRT
174,9	B_{1u}	MRT
185,9	B_{2g}	MRT
189,3	B_{3u}	MRT
194,2	B_{2u}	MRT
197,6	B_{2u}	MRT
213,6	B_{1u}	MRT
217,1	B_{1u}	MRT
217,6	B_{3u}	MRT
220,5	B_{2u}	MRT
241,5	B_{1u}	MRT
241,6	B_{3u}	MRT
244,3	B_{2u}	MRT
251,9	B_{3u}	MRT
270,7	B_{1u}	MRT
270,9	B_{2u}	MRT
318,9	B_{3g}	MRT
326,1	A_g	MRT
340,5	B_{2u}	MRT
341,6	B_{3g}	MRT
342,1	B_{1u}	MRT
346,7	A_g	MRT
348,8	B_{3u}	MRT
355,5	B_{1u}	MRT
356,0	B_{2u}	MRT
412,2	B_{1u}	MRT
415,9	B_{3u}	MRT
431,8	B_{2u}	MRT
445,5	B_{2g}	MRT
451,0	B_{3u}	MRT
456,3	B_{1u}	MRT

469,5	B _{2g}	MRT
471.6	B _{1u}	MRT
478,8	B _{1g}	MRT
514,8	B _{3u}	MRT
516,2	B _{3g}	MRT
519.9	B _{2u}	MRT
521.8	A _g	MRT
526,8	B _{1u}	MRT
612.5	B _{2g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

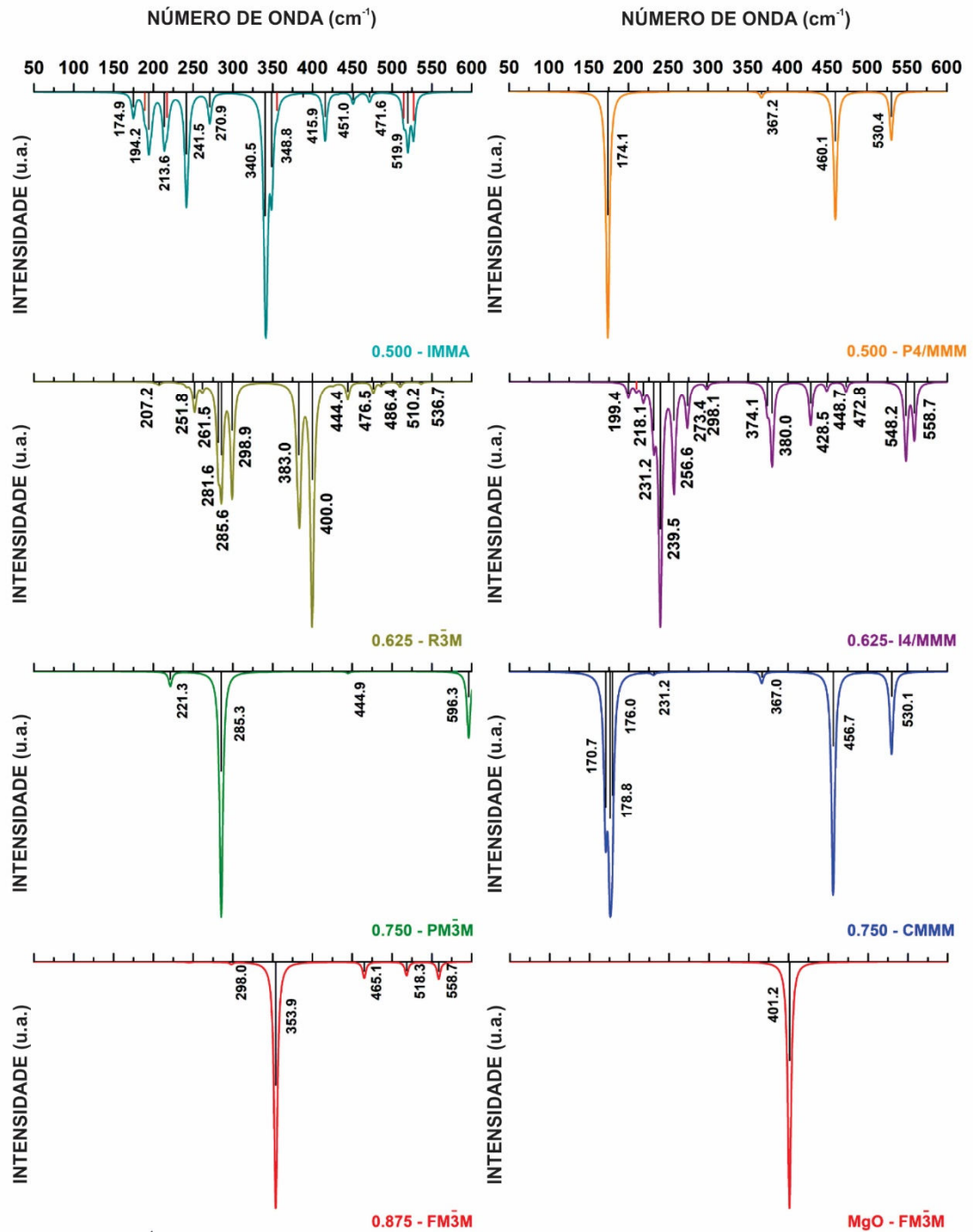
De modo geral, nos espectros vibracionais das ligas Ca_{1-x}Mg_xO: (i) não apresentam nenhuma banda no Raman relacionada a um modo de rede envolvendo os átomos Ca e Mg conforme varia a quantidade x , sendo determinadas pelas translações e rotações dos oxigênios com número de bandas dependendo da simetria e dos números de modos ativos (ii) a maior parte dos modos de rede translacionais no infravermelho são devido as três espécies simultaneamente (iii) conforme o aumento de x , tem-se aumento do número de modos com o Mg e O ou aumento na intensidade do movimento do magnésio, por exemplo, como em $x = 0,625$ I4/MMM quando comparado com $x = 0,375$ I4/MMM.

Figura 15a – Espectro vibracional infravermelho calculado para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com diferentes valores da concentração de Mg.



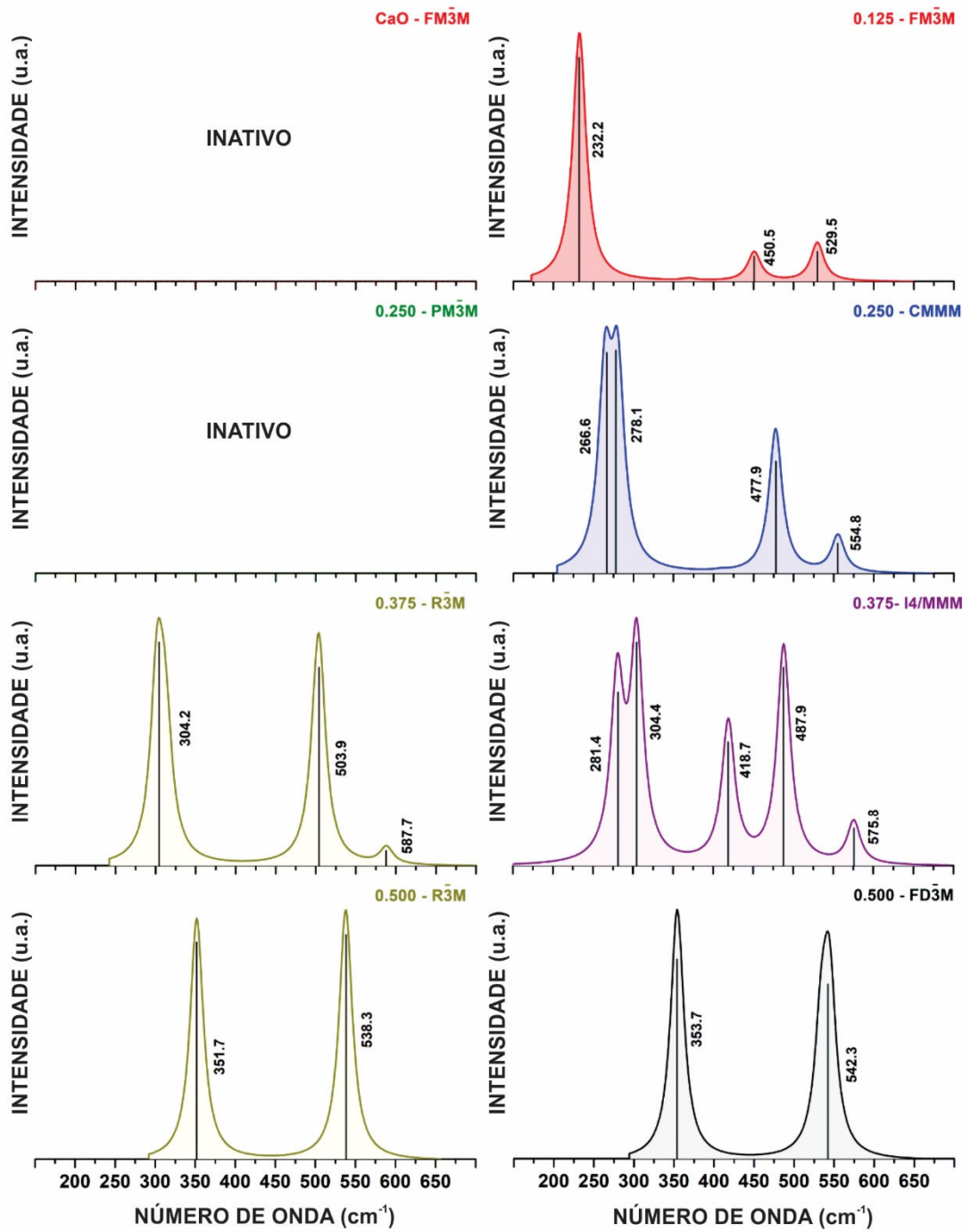
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15b – Espectro vibracional infravermelho calculado para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com diferentes valores da concentração de Mg.



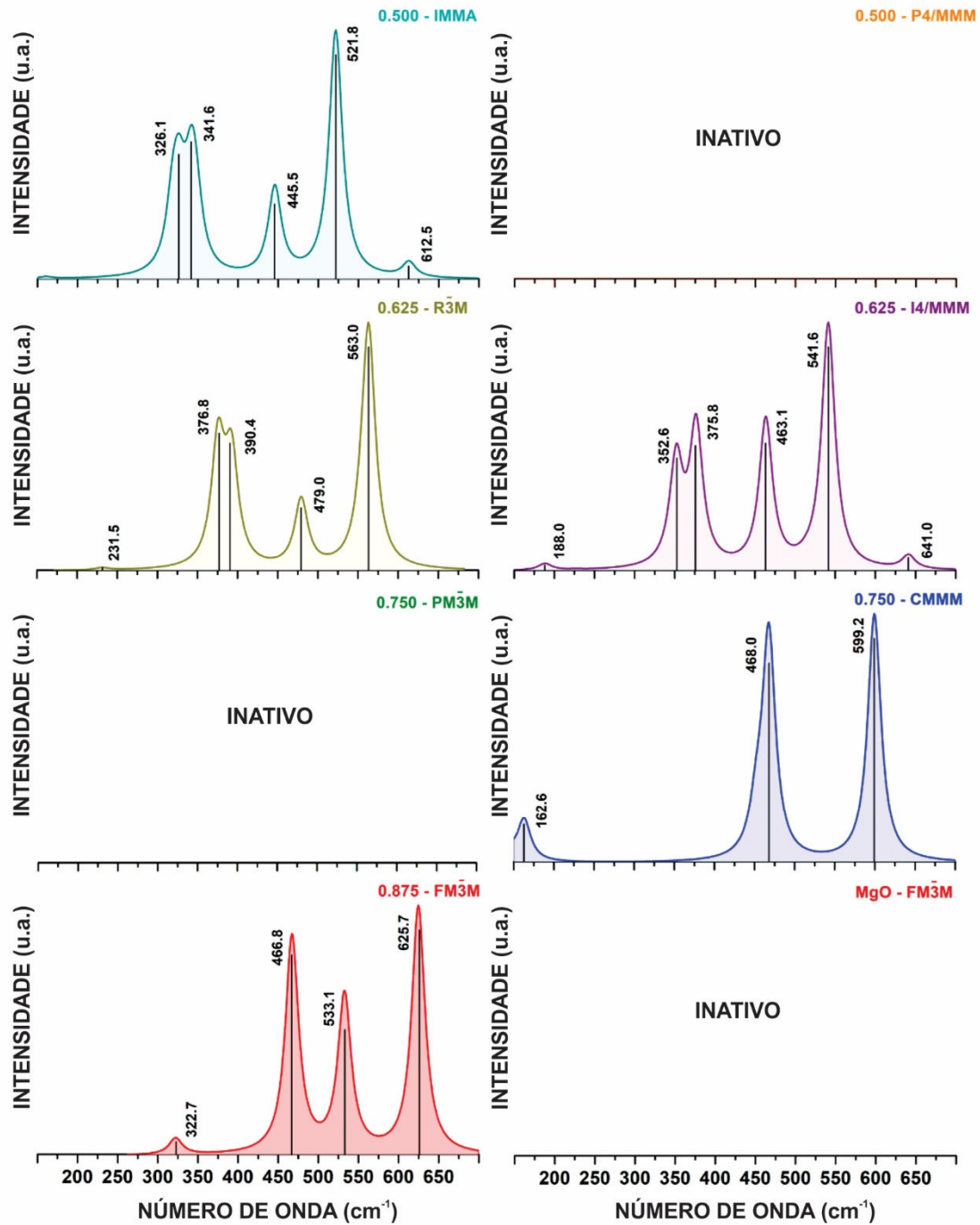
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16a – Espectro vibracional Raman calculado para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com diferentes valores da concentração de Mg.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16b – Espectro vibracional Raman calculado para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ com diferentes valores da concentração de Mg.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.2 Espectro Infravermelho e Raman das ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$

Os espectros vibracionais no infravermelho e Raman para as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ são mostrados, respectivamente, nas Figuras 17 e 18. A discussão se dará de maneira semelhante ao da liga $Ca_{1-x}Mg_xO$.

5.4.2.1 Simetrias $FM\bar{3}M$ e $FD\bar{3}M$ para $y = 0,0; 0,125; 0,500; 0,875$ e $1,0$

Esses compostos possuem estruturas com simetria semelhantes, assim todos pertencem ao mesmo grupo pontual, no caso, O_h .

Observando a Figura 17 e 18, é percebido que os espectros Raman dos óxidos puros são inativos e, em ambos os espectros infravermelhos, possuem apenas uma única banda. Determinou-se que a representação total para os modos é dada por $\Gamma_{Total} = 2 T_{1u}$, sendo que esses modos são triplamente degenerados. Esses óxidos possuem dois átomos por célula unitária (Figura 3), logo são esperados três modos óticos e três acústicos cujas simetrias são T_{1u} . Essa representação irreduzível é ativa somente no infravermelho, sendo inativa no Raman. Portanto, esses óxidos devem apresentar uma única banda triplamente degenerada e nenhuma no Raman, o que é visto nos espectros calculados. Em $\tilde{\nu} = 128 \text{ cm}^{-1}$ (BaO) e $239,4 \text{ cm}^{-1}$ (SrO), o movimento que origina essa banda é do oxigênio que ocupa o centro da estrutura. O assinalamento dos modos é mostrado na Tabela 25.

Tabela 25 – Assinalamentos para os modos vibracionais dos óxidos de BaO e SrO.

BaO – $FM\bar{3}M$ (O_h)			SrO – $FM\bar{3}M$ (O_h)		
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento
128,4	T_{1u}	MRT	239,4	T_{1u}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando $y = 0,125$, existem dezesseis átomos na célula unitária, sendo esperado um total de 48 modos, excluindo os três acústicos, tem-se 45 modos óticos. Determinou-se a representação total $\Gamma_{Total} = 8 T_{1u} + 3 T_{2u} + 1 E_u + 1 A_{2u} + 1 E_g + 2 T_{2g} + 1 T_{1g} + 1 A_{1g}$. Excluindo o modo acústico de simetria T_{1u} , temos os 45 modos óticos $\Gamma_{Óticos} = 7 T_{1u} + 3 T_{2u} + 1 E_u + 1 A_{2u} + 1 E_g + 2 T_{2g} + 1 T_{1g} + 1 A_{1g}$, sendo que apenas os de simetria T_{1u} são ativos no infravermelho, sendo esperado sete bandas triplamente degeneradas e no espectro Raman, tem-se que quatro bandas cujas simetrias são T_{2g} , E_g e A_{1g} . Para $\tilde{\nu} \geq 169,0 \text{ cm}^{-1}$, tem-se movimentos apenas dos

oxigênios em diferentes direções em fase e fora de fase, com exceção do $\tilde{\nu} = 213,3 \text{ cm}^{-1}$ que apresenta, além dos intensos movimentos dos oxigênios, leve deslocamentos dos cátions de estrôncio. Para $\tilde{\nu} = 55,4$ e $83,7 \text{ cm}^{-1}$, tem-se movimentos exclusivos dos átomos de estrôncio e oxigênio, sendo a banda em $83,7 \text{ cm}^{-1}$ uma das de maiores intensidades. Para $\tilde{\nu} = 136$ e $158,4 \text{ cm}^{-1}$, tem-se movimento de todos os átomos presentes e para $\tilde{\nu} = 42,0 \text{ cm}^{-1}$, tem-se movimento apenas dos átomos de bário e oxigênio. Pela visualização dos modos de rede, todos foram classificados como modos translacionais, exceto o de mais baixa intensidade que corresponde a um modo rotacional (Tabela 26).

Tabela 26 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ quando $y = 0,125$.

0.125 – FM$\bar{3}$M (O_h)		
$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Simetria	Assinalamento
42,0	T _{1u}	MRT
55,4	T _{1u}	MRT
83,7	T _{1u}	MRT
136,0	T _{1u}	MRT
158,4	T _{1u}	MRT
169,0	T _{1u}	MRT
194,1	E _g	MRT
213,3	T _{1u}	MRT
272,7	T _{2g}	MRR
372,4	A _{1g}	MRT
419,4	T _{2g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para $y = 0,500$, a representação total para os modos é dada por $\Gamma_{\text{Total}} = 6 \text{ T}_{1u} + 3 \text{ T}_{2u} + 3 \text{ E}_u + 3 \text{ A}_{2u} + 1 \text{ E}_g + 2 \text{ T}_{2g} + 1 \text{ T}_{1g} + 1 \text{ A}_{1g}$, com o modo acústico possuindo simetria T_{1u}. Para $\tilde{\nu} = 221,9$; $277,6$ e $433,7 \text{ cm}^{-1}$, todas essas bandas são originadas devido exclusivamente a movimento dos átomos de oxigênio. Em $\tilde{\nu} = 178,9$ e $193,9 \text{ cm}^{-1}$, tem-se movimento tanto dos estrôncios como dos oxigênios sendo responsáveis pelas bandas de maiores intensidades. Em $\tilde{\nu} = 67,2$ e $82,9 \text{ cm}^{-1}$ há movimento de todas as espécies presentes no cristal, sendo que em $67,2 \text{ cm}^{-1}$, os bários se movem mais intensamente que os estrôncios e, em $82,9 \text{ cm}^{-1}$, o observado é o oposto. Existem duas bandas que possuem intensidade muito baixas, não sendo possível a visualização no espectro, nesse caso para $\tilde{\nu} = 276,6$ e $430,4 \text{ cm}^{-1}$ devido ao movimento de translação dos oxigênios (Tabela 27).

Tabela 27 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga Ba_{1-y}Sr_yO quando y = 0,500.

0.500 – FD$\bar{3}$M (O_h)		
$\check{\nu}$ (cm⁻¹)	Simetria	Assinalamento
67,2	T _{1u}	MRT
82,9	T _{1u}	MRT
178,9	T _{1u}	MRT
193,9	T _{1u}	MRT
221,9	T _{1u}	MRT
276,6	T _{2g}	MRT
277,6	E _g	MRT
430,4	T _{2g}	MRT
433,7	A _{1g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando para y = 0,875, tem-se que $\Gamma_{\text{Total}} = 8 T_{1u} + 3 T_{2u} + 1 E_u + 1 A_{2u} + 1 E_g + 2 T_{2g} + 1 T_{1g} + 1 A_{1g}$, com o modo acústico dado pela simetria T_{1u}. Similarmente, em $\check{\nu} \geq 274,8$ cm⁻¹, tem-se o movimento dos oxigênios presentes no cristal. Em $\check{\nu} = 110,8$ (não mostrado no espectro devido à baixa intensidade) e 202,8 cm⁻¹ (banda de maior intensidade), tem-se movimentos dos estrôncios e dos oxigênios. Em $\check{\nu} = 82,1$; 185,2 e 225,8 cm⁻¹, tem-se movimento translacional de todas as espécies presentes no cristal. O assinalamento das bandas é mostrado na Tabela 28.

Tabela 28 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga Ba_{1-y}Sr_yO quando y = 0,875.

0.875 – FM$\bar{3}$M (O_h)		
$\check{\nu}$ (cm⁻¹)	Simetria	Assinalamento
82,1	T _{1u}	MRT
110,8	T _{1u}	MRT
185,2	T _{1u}	MRT
202,8	T _{1u}	MRT
225,8	T _{1u}	MRT
274,8	T _{1u}	MRT
281,6	T _{2g}	MRT
319,1	T _{1u}	MRT
347,9	E _g	MRT
437,9	T _{2g}	MRT
488,8	A _{1g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

Desse modo, foi notado que todos os espectros Raman dessas estruturas são devidos a movimentos translacionais em fase ou fora de fase dos oxigênios presentes em cada estrutura e com a contribuição de um movimento rotacional (y = 0,125). Desde a primeira substituição

até para $y = 0,875$, a presença do estrôncio faz com que a banda devido ao movimento desse cátion com os oxigênios seja a banda de maior intensidade (ou uma das maiores intensidades). Em todas as estruturas, exceto no SrO, tem modos translacionais onde todas as espécies se movem juntas.

5.4.2.2 Simetria $PM\bar{3}M$ para $y = 0,250$ e $0,750$

Para essas estruturas, o grupo pontual ao qual elas pertencem também é O_h . A partir da observação dos espectros Raman mostrados na Figura 18 para essas duas ligas, é possível estimar que, pela inatividade Raman, a representação total dos modos não irá conter os caracteres de simetria T_{2g} , E_g e A_{1g} já que são ativas no Raman. A representação total é dada por $\Gamma_{Total} = 6 T_{1u} + 2 T_{2u}$, excluindo o modo acústico T_{1u} , espera-se cinco bandas no espectro no infravermelho. Para $y = 0,250$, o espectro na Figura 17 mostra apenas quatro bandas, já que uma banda em $\tilde{\nu} < 50 \text{ cm}^{-1}$, cuja intensidade é praticamente zero, portanto não considerada para o assinalamento (Tabela 29). As duas últimas bandas são devido aos movimentos dos oxigênios, enquanto que as bandas para $\tilde{\nu} = 49,2$ e $142,2 \text{ cm}^{-1}$ são por conta de movimentos de todas as espécies presentes. Já para $y = 0,750$, tem-se duas bandas de baixa intensidade em $\tilde{\nu} = 170,8$ e $270,4 \text{ cm}^{-1}$. Para as duas frequências mais altas, tem-se o movimento translacional do oxigênio, seguindo a mesma tendência das ligas anteriores. Em $\tilde{\nu} = 168,9 \text{ cm}^{-1}$ tem o movimento devido ao estrôncio e oxigênio sendo o de maior intensidade. Enquanto que para $\tilde{\nu} = 58,9$ e $170,4 \text{ cm}^{-1}$ há um movimento translacional de todas as espécies.

Tabela 29 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$ quando $y = 0,250$ e $0,750$ com simetria $PM\bar{3}M$.

0.250 – $PM\bar{3}M$ (O_h)			0.750 – $PM\bar{3}M$ (O_h)		
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento
–	–	–	58,9	T_{1u}	MRT
49,2	T_{1u}	MRT	168,9	T_{1u}	MRT
142,2	T_{1u}	MRT	170,8	T_{1u}	MRT
171,2	T_{1u}	MRT	270,4	T_{1u}	MRT
241,5	T_{1u}	MRT	333,9	T_{1u}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para bandas com número de onda acima de 200 cm^{-1} , temos o espectro devido somente ao movimento de translação dos oxigênios, tendência similar ao caso anterior. Em $y =$

0,750 a banda de maior intensidade é devido ao movimento do estrôncio e oxigênio, já esse movimento não está presente em $y = 0,25$, já que o bário translada junto, sendo a banda de maior intensidade determina pelos oxigênios.

5.4.2.3 Simetria CMMM para $y = 0,250$ e $0,750$

As duas estruturas pertencentes ao grupo espacial CMMM possuem simetria D_{2h} . A representação total dos modos será $\Gamma_{\text{Total}} = 5 B_{1u} + 6 B_{2u} + 6 B_{3u} + 1 A_u + 2 A_g + 1 B_{2g} + 1 B_{3g} + 2 B_{1g}$. Para essas ligas, o modo acústico é dado por $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$. Diversas frequências não aparecem no espectro por serem de baixa intensidade, mas elas estão incluídas no assinalamento na Tabela 30. Para ambas as estruturas, quando $\check{\nu} > 200 \text{ cm}^{-1}$, tem-se apenas movimentos dos oxigênios, com exceção para $\check{\nu} = 217 \text{ cm}^{-1}$ na liga para $y = 0,750$ que há o movimento de translação conjunto de todas as espécies. O número de modo cujo movimento é devido apenas aos estrôncios e oxigênios aumenta em $y = 0,750$ ($\check{\nu} = 104,5; 106,7; 169,0; 185,3$ e $219,0 \text{ cm}^{-1}$) quando comparado a $y = 0,250$ ($\check{\nu} = 96,7; 131,4$ e $133,4 \text{ cm}^{-1}$), efeito esperado já que a estrutura contém mais cátions Sr^{2+} . As demais frequências representam movimentos de todas as espécies.

Tabela 30 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ quando $y = 0,250$ e $0,750$ com simetria CMMM.

0.250 – CMMM (D_{2h})			0.750 – CMMM (D_{2h})		
$\check{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Simetria	Assinalamento	$\check{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Simetria	Assinalamento
49,3	B_{1u}	MRT	78,2	B_{1u}	MRT
52,3	B_{2u}	MRT	78,3	B_{2u}	MRT
57,4	B_{2u}	MRT	87,3	B_{3u}	MRT
66,4	B_{3u}	MRT	104,7	B_{2u}	MRT
71,4	B_{1u}	MRT	106,7	B_{1u}	MRT
96,7	B_{2u}	MRT	169,0	B_{3u}	MRT
131,4	B_{1u}	MRT	182,0	B_{3u}	MRT
133,4	B_{3u}	MRT	185,3	B_{2u}	MRT
144,1	B_{2u}	MRT	192,3	B_{1u}	MRT
170,6	B_{2u}	MRT	217,0	B_{2u}	MRT
171,0	B_{3u}	MRT	219,0	B_{3u}	MRT
202,0	B_{3u}	MRT	243,8	B_{1g}	MRR
203,0	B_{1u}	MRT	251,0	B_{2u}	MRT
220,0	A_g	MRT	255,7	B_{1u}	MRT
231,3	B_{2g}	MRT	258,5	B_{2g}	MRT
257,0	B_{2u}	MRT	317,5	B_{3u}	MRT
294,2	B_{3g}	MRT	322,5	B_{3g}	MRT

299,4	B _{1g}	MRR	330,1	A _g	MRT
394,2	A _g	MRT	422,4	B _{1g}	MRT
440,1	B _{1g}	MRT	469,5	A _g	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.2.4 Simetria $R\bar{3}M$ para $y = 0,375$ e $0,625$

Essas duas ligas pertencem ao grupo pontual D_{3d} , a representação total é dada por $\Gamma_{\text{Total}} = 12 E_u + 9 A_{2u} + 3 A_{1u} + 4 E_g + 1 A_{2g} + 3 A_{1g}$ (modo acústico possui simetria $2 E_u + 1 A_{2u}$). Todas as frequências calculadas estão com os respectivos assinalamentos e simetrias na Tabela 31. Praticamente todas as frequências com $\tilde{\nu} > 200 \text{ cm}^{-1}$ são devido a modos translacionais ou rotacionais dos oxigênios (com banda de maior intensidade no Raman para o modo simétrico em $\tilde{\nu} = 451,1 \text{ cm}^{-1}$ em $y = 0,625$ e em $\tilde{\nu} = 410,8 \text{ cm}^{-1}$ para $y = 0,375$), exceto em $\tilde{\nu} = 202,0$ e $209,0 \text{ cm}^{-1}$ no qual todas as espécies (Ba, Sr e O) transladam. O número de modos onde o bário não se movimenta aumenta para a concentração maior ($\tilde{\nu} = 75,6; 103,6$ e $193,2 \text{ cm}^{-1}$ para $y = 0,625$ e $\tilde{\nu} = 159,0 \text{ cm}^{-1}$ para $y = 0,375$), como já seria esperado. Na liga para $y = 0,375$ existe o movimento devido ao bário e ao oxigênio que ocorre em $\tilde{\nu} = 49,2 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 31 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ quando $y = 0,375$ e $0,625$ com simetria $R\bar{3}M$.

0.375 – $R\bar{3}M$ (D_{3d})			0.625 – $R\bar{3}M$ (D_{3d})		
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento
49,6	E_u	MRT	65,11	E_u	MRT
58,2	E_u	MRT	71,1	E_u	MRT
58,6	A_{2u}	MRT	75,6	A_{2u}	MRT
66,4	A_{2u}	MRT	79,4	E_u	MRT
66,6	E_u	MRT	86,3	A_{2u}	MRT
70,1	E_u	MRT	94,1	E_u	MRT
82,8	E_u	MRT	103,6	E_u	MRT
136,0	A_{2u}	MRT	151,8	A_{2u}	MRT
149,4	A_{2u}	MRT	156,8	E_u	MRT
150,3	E_u	MRT	166,4	A_{2u}	MRT
154,7	E_u	MRT	178,8	E_u	MRT
159,0	E_u	MRT	193,2	A_{2u}	MRT
164,0	A_{2u}	MRT	202,0	E_u	MRT
185,1	E_u	MRT	209,0	A_{2u}	MRT
185,2	A_{2u}	MRT	217,1	E_u	MRT
218,0	E_u	MRT	221,3	A_{2u}	MRT
232,6	A_{2u}	MRR	223,6	E_g	MRT
244,8	E_g	MRT	248,4	E_u	MRT
249,1	E_g	MRT	282,8	E_u	MRT

252,9	A _{1g}	MRT	292,3	E _g	MRT
256,6	E _u	MRT	297,4	A _{1g}	MRT
268,0	A _{2u}	MRT	297,8	A _{2u}	MRT
320,6	E _g	MRT	300,9	E _g	MRR
408,8	E _g	MRT	401,8	A _{1g}	MRT
410,8	A _{1g}	MRT	447,7	E _g	MRT
460,7	A _{1g}	MRT	451,1	A _{1g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.2.5 Simetria I4/MMM para $y = 0,375$ e $0,625$

Essas estruturas pertencem ao grupo pontual D_{4h}. A representação total é dada por $\Gamma_{\text{Total}} = 8 A_{2u} + 11 E_u + 3 B_{2u} + 2 B_{1u} + 1 A_{1u} + 2 B_{2g} + 1 A_{2g} + 2 A_{1g} + 1 B_{1g} + 3 E_g$ (modo acústico possui simetria E_u + A_{2u}). Para $y = 0,375$ tem-se uma banda de intensidade praticamente zero em $\tilde{\nu} < 50 \text{ cm}^{-1}$ não sendo mostrado. Para frequências mais altas, acima de 200 cm^{-1} , tem-se exclusivamente movimentos dos oxigênios, comum com as demais vistas anteriormente, apresenta movimentos dos estrôncios e oxigênios em $\tilde{\nu} = 71,8; 119,4$ e $197,8 \text{ cm}^{-1}$ para $y = 0,375$ e $\tilde{\nu} = 74,7; 117,0; 140,7$ (banda de maior intensidade no infravermelho) e $199,4 \text{ cm}^{-1}$. As frequências restantes são para movimento de todas as espécies juntas. A banda mais intensa em $\tilde{\nu} = 13,4 \text{ cm}^{-1}$ para $y = 0,375$ ocorre para a translação em fase dos oxigênios. Já no Raman, tem-se a translação em fase dos oxigênios para $\tilde{\nu} = 403,7 \text{ cm}^{-1}$ gerando a banda de maior intensidade (Pela Tabela 31, modo totalmente simétrico A_{1g}). No espectro Raman, tem-se o movimento simétrico dos oxigênios formando a banda em $\tilde{\nu} = 441,0 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 32 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga Ba_{1-y}Sr_yO quando $y = 0,375$ e $0,625$ com simetria I4/MMM.

0.375 – I4/MMM (D _{4h})			0.625 – I4/MMM (D _{4h})		
$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$	Simetria	Assinalamento	$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$	Simetria	Assinalamento
–	–	–	45,0	A _{2u}	MRT
13,4	E _u	MRT	49,0	E _u	MRT
46,8	E _u	MRT	69,8	E _u	MRT
59,6	E _u	MRT	74,7	A _{2u}	MRT
60,1	A _{2u}	MRT	81,1	E _u	MRT
63,9	E _u	MRT	96,8	E _u	MRT
71,8	A _{2u}	MRT	117,0	A _{2u}	MRT
85,4	E _u	MRT	140,7	E _u	MRT
119,8	A _{2u}	MRT	152,4	E _u	MRT
147,4	E _u	MRT	168,1	A _{2u}	MRT
154,2	A _{2u}	MRT	194,4	E _u	MRT

157,2	B _{2g}	MRR	199,4	E _u	MRT
174,5	E _u	MRT	203,5	A _{2u}	MRT
175,1	A _{2u}	MRT	206,3	E _g	MRT
197,8	E _u	MRT	221,8	E _g	MRT
221,4	E _u	MRT	242,7	E _u	MRT
235,6	A _{1g}	MRT	274,4	A _{2u}	MRT
246,2	B _{1g}	MRT	282,3	B _{1g}	MRT
248,4	E _u	MRT	295,0	E _u	MRT
275,1	A _{2u}	MRT	295,8	A _{1g}	MRT
309,9	E _g	MRT	316,7	A _{2u}	MRT
319,4	E _g	MRT	367,5	B _{2g}	MRT
358,4	B _{2g}	MRT	394,0	E _g	MRT
403,7	A _{1g}	MRT	441,0	A _{1g}	MRT
455,2	E _g	MRT	496,5	B _{2g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.2.6 Simetrias $R\bar{3}M$, $P4/MMM$ e $IMMA$ para $y = 0,500$

A liga na qual $y = 0,500$ e a simetria é $R\bar{3}M$ possui grupo pontual D_{3d} . Assim, os caracteres da representação total para os modos são dados por $\Gamma_{\text{Total}} = 3 A_{2u} + 3 E_u + 1 E_g + 1 A_{1g}$, com o modo acústico possuindo simetria $E_u + A_{2u}$. Os modos que aparecem em frequências mais altas, de forma similar, são devidos aos movimentos translacionais dos oxigênios. Essa estrutura apresenta movimentos do bário e oxigênio em $\tilde{\nu} = 175,7 \text{ cm}^{-1}$ e estrôncio e oxigênio em $\tilde{\nu} = 183,7 \text{ cm}^{-1}$, sendo a banda de maior intensidade. No espectro Raman, a banda de maior intensidade é devido ao movimento totalmente simétrico dos oxigênios. O assinalamento das bandas é dado na Tabela 33.

Tabela 33 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga $Ba_{1-y}Sr_yO$ quando $y = 0,500$ e simetria $R\bar{3}M$.

0.500 – $R\bar{3}M$ (D_{3d})		
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Simetria	Assinalamento
72,7	E _u	MRT
175,7	A _{2u}	MRT
183,7	E _u	MRT
205,4	A _{2u}	MRT
275,8	E _g	MRT
437,2	A _{1g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para $y = 0,500$ com simetria P4/MMM (grupo pontual D_{4h}), os modos têm representação total dada por $\Gamma_{\text{Total}} = 4 A_{2u} + 4 E_u$ (simetria dos modos acústicos $E_u + A_{2u}$). Os modos de rede são possuem atividade Raman, somente no infravermelho (ver tabela de caracteres para grupo pontual D_{4h} no Anexo), portanto tem seu espectro Raman inativo. A banda de maior intensidade é gerada pelo translado dos oxigênios em $\tilde{\nu} = 244,5 \text{ cm}^{-1}$, além de gerar a banda em $\tilde{\nu} = 309,0 \text{ cm}^{-1}$. As espécies Sr e O transladam em $\tilde{\nu} = 109,9 \text{ cm}^{-1}$, Ba e O em $\tilde{\nu} = 50,9 \text{ cm}^{-1}$ e todas em $\tilde{\nu} = 158 \text{ cm}^{-1}$ (baixa intensidade). Ver assinalamento na Tabela 34.

Tabela 34 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga Ba_{1-y}Sr_yO quando $y = 0,500$ e simetria P4/MMM.

0.500 – P4/MMM (D_{4h})		
$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Simetria	Assinalamento
50,9	E _u	MRT
109,9	E _u	MRT
156,5	A _{2u}	MRT
244,5	E _u	MRT
309,0	A _{2u}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para $y = 0,500$ simetria IMMA (grupo pontual D_{2h}) tem a representação total dada por $\Gamma_{\text{Total}} = 10 B_{3u} + 9 B_{2u} + 12 B_{1u} + 5 A_u + 2 B_{1g} + 4 B_{3g} + 3 A_g + 3 B_{2g}$ (simetria dos modos acústicos: $B_{3u} + B_{2u} + B_{1u}$). Para $\tilde{\nu} > 200 \text{ cm}^{-1}$, tem-se apenas os oxigênios se movimentando (banda de maior intensidade no Raman em $\tilde{\nu} = 426,1 \text{ cm}^{-1}$). As espécies Sr e O se movimentam juntas em $\tilde{\nu} = 126,7$ (maior intensidade no infravermelho) e $173,4 \text{ cm}^{-1}$. As demais bandas são geradas pelo movimento em conjunto das espécies Ba, Sr e O, sendo que o bário se movimenta com maior intensidade que o estrôncio somente em $\tilde{\nu} = 46,4 \text{ cm}^{-1}$. O assinalamento completo é visto na Tabela 35.

Tabela 35 – Assinalamentos para os modos vibracionais da liga Ba_{1-y}Sr_yO quando $y = 0,500$ e simetria IMMA.

0.500 – IMMA (D_{2h})		
$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Simetria	Assinalamento
46,4	B _{3u}	MRT
46,6	B _{1u}	MRT
55,1	B _{2u}	MRT
60,6	B _{3u}	MRT
66,1	B _{1u}	MRT

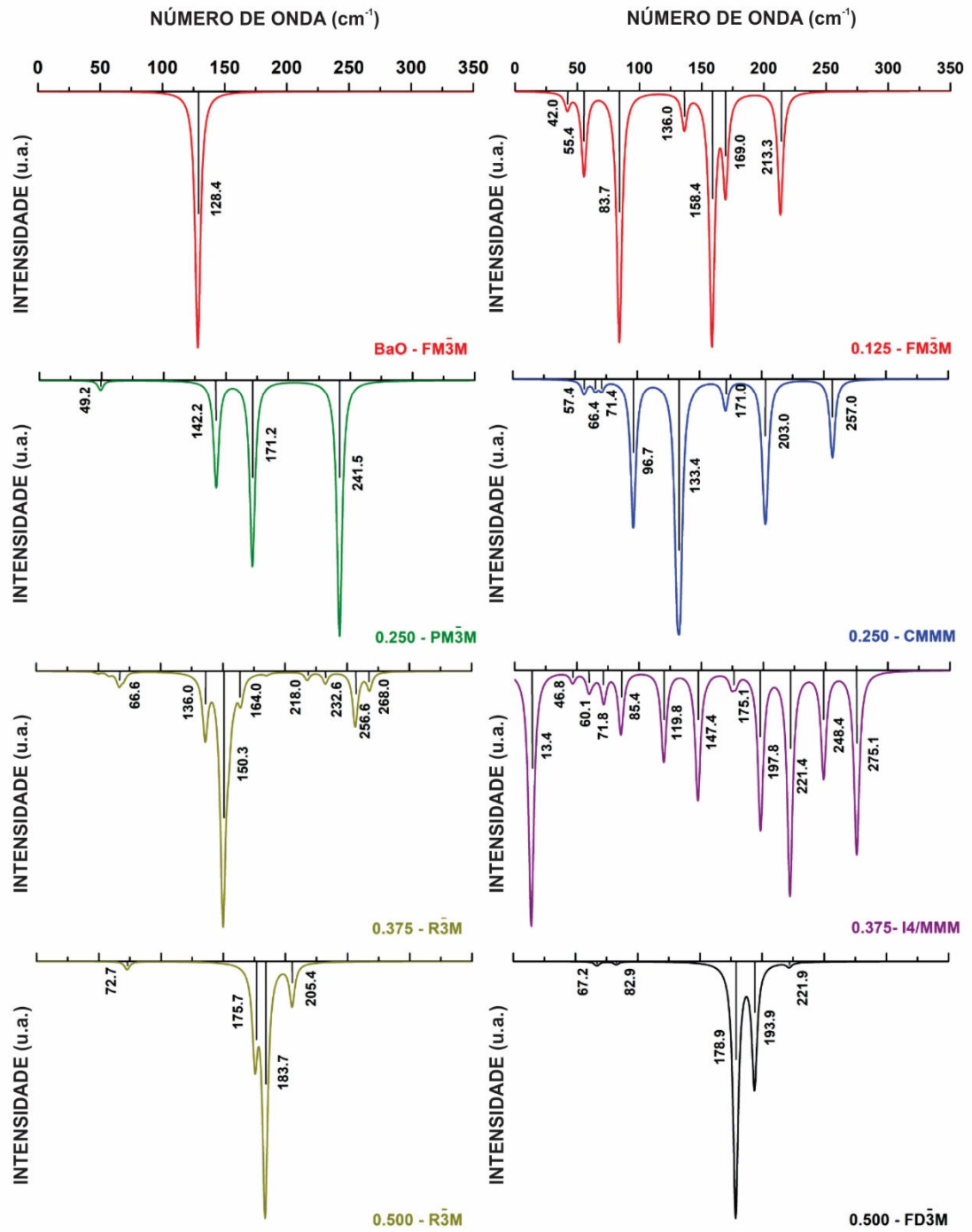
67,5	B _{1u}	MRT
70,2	B _{2u}	MRT
70,3	B _{1u}	MRT
72,6	B _{2u}	MRT
83,1	A _u	MRT
93,8	B _{3u}	MRT
96,7	B _{1u}	MRT
107,4	B _{3u}	MRT
126,7	B _{2u}	MRT
151,4	B _{1u}	MRT
160,5	B _{3u}	MRT
163,7	B _{2u}	MRT
169,1	B _{1u}	MRT
173,4	B _{3u}	MRT
183,4	B _{1g}	MRT
186,0	B _{2u}	MRT
187,1	B _{1u}	MRT
193,6	B _{1u}	MRT
195,9	B _{3g}	MRT
228,1	B _{2u}	MRT
244,5	B _{3u}	MRT
253,7	B _{1u}	MRT
268,7	B _{2u}	MRT
260,8	A _g	MRT
261,7	B _{2g}	MRT
274,8	B _{2g}	MRT
276,4	A _g	MRT
282,4	B _{3u}	MRT
286,7	B _{1u}	MRT
336,9	B _{3g}	MRT
343,0	B _{1g}	MRT
377,6	B _{3g}	MRT
424,6	B _{2g}	MRT
426,1	A _g	MRT
476,9	B _{3g}	MRT

Fonte: Elaborado pelo autor.

Visto todos os modos de rede presente nas ligas de Ba_{1-y}Sr_yO, é possível dizer que:

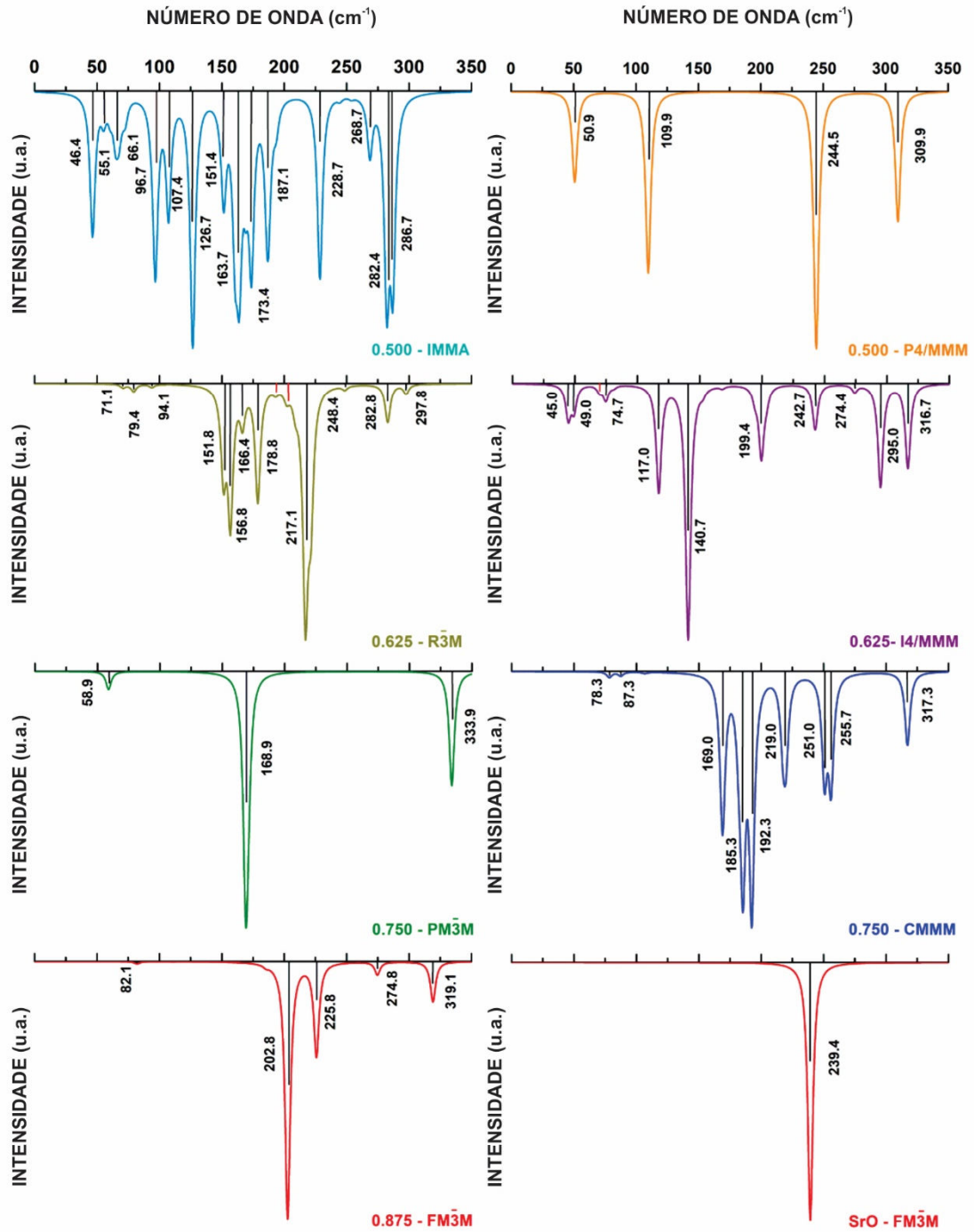
(i) os espectros Raman são gerados pelo movimento dos oxigênios (ii) o bário se movimenta com maior intensidade que o estrôncio apenas em frequências baixas (iii) os três íons se movimentam juntos, em grande parte, para $\check{\nu} < 200$, com alguns poucos exemplos acima desse valor (iv) geralmente, bandas de alta intensidade (podendo ser a mais intensa ou uma das mais intensas) são geradas pelas translação dos íons estrôncio e oxigênio (v) praticamente todos os modos de rede são translacionais, com poucos exemplos de rotação.

Figura 17a – Espectro vibracional infravermelho calculado para as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ com diferentes valores da concentração de Sr.



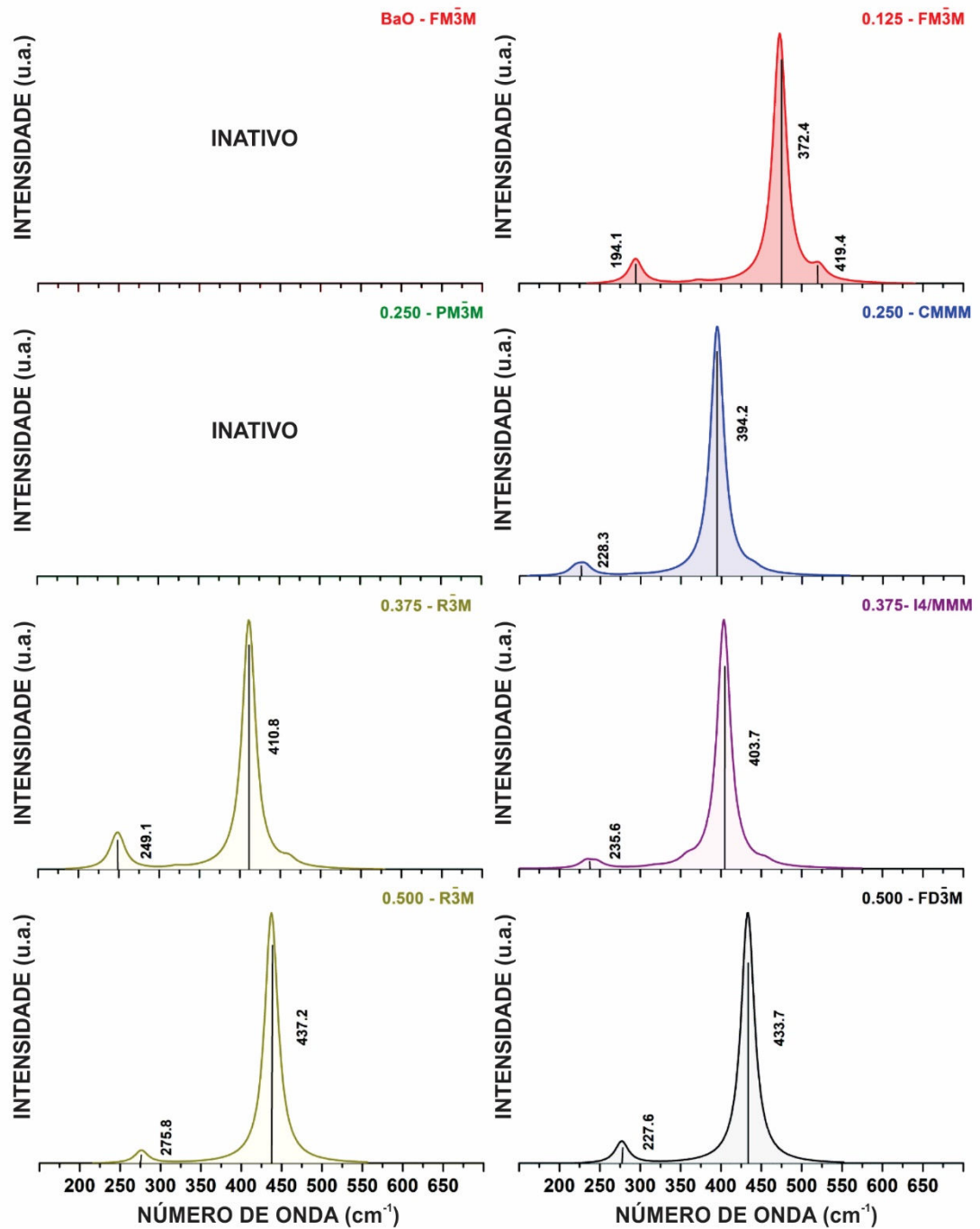
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17b – Espectro vibracional infravermelho calculado para as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ com diferentes valores da concentração de Sr.



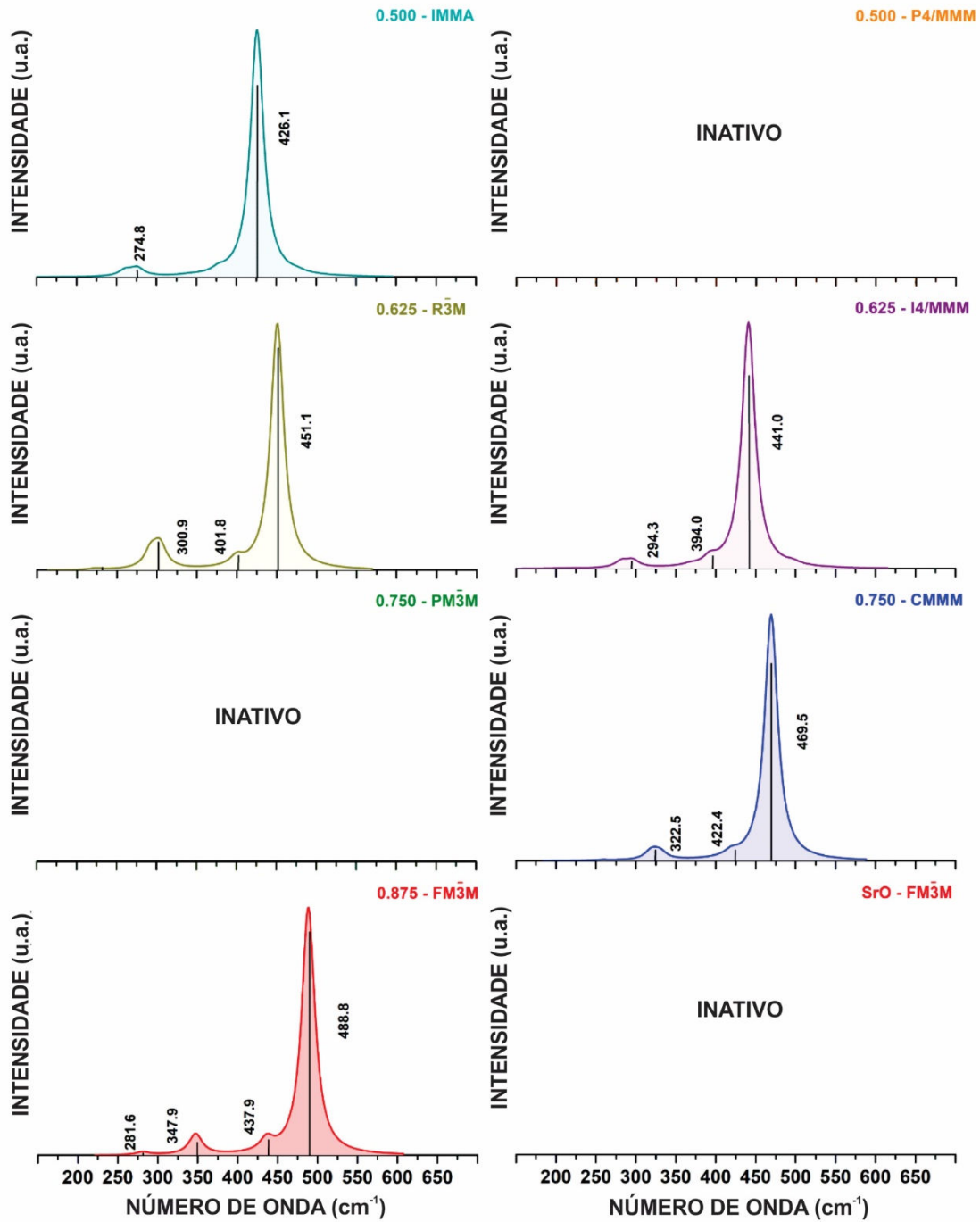
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18a – Espectro vibracional Raman calculado para as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ com diferentes valores da concentração de Sr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18b – Espectro vibracional Raman calculado para as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$ com diferentes valores da concentração de Sr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi apresentado um estudo compreensivo das propriedades estruturais, eletrônicas, óticas e vibracionais das ligas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ dentro da abordagem da Teoria do Funcional de Densidade com o uso de supercélulas tão grandes quanto $5 \times 5 \times 5$. Um dos artigos elaborados referente a este trabalho é mostrado no Apêndice I.

Os parâmetros de rede calculados para os quatro óxidos puros estão em boa concordância com os valores existentes na literatura, mostrando convergência apropriada, assim os parâmetros calculados para as ligas também devem estar. Ambas as ligas apresentam polimorfismo que depende do valor da fração molar x e y , com $x = y = 0,500$ exibiu o maior número de simetrias de redes distintas. Os resultados dos cálculos do padrão de raio-X dos óxidos puros mostraram concordância com os obtidos experimentalmente em trabalhos presentes na literatura, assim espera-se que as ligas apresentem padrões de raio-X como demonstrados nos resultados calculados.

O valor da energia do *band gap* depende fortemente da estrutura da rede: na liga $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ a diferença entre o maior e o menor *band gap* chega a 1,2 eV (maior: simetria $R\bar{3}M$ com $x = 0,500$ e menor: simetria P4/MMM com $x = 0,500$), ou seja, mostram essa diferença no valor do *gap* apesar de suas entalpias de formação sejam semelhantes. Nessas ligas, grande parte apresentou mudança na direção do *gap* para direto, somente para $x = 0,250$ (simetria CMMM) e $x = 0,500$ (simetria $R\bar{3}M$) apresentaram *gap* indireto. Nas ligas $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$, a diferença entre o maior e o menor *gap* é 0,94 eV (maior: $y = 0,875$ simetria $FM\bar{3}M$ e menor: $y = 0,250$ simetria CMMM). Os valores para mesmo y não varia tanto conforme se altera a simetria. A maioria apresentou *gap* direto, exceto para $y = 0,500$ simetria P4/MMM, sendo indireto.

O cálculo das massas efetivas para os buracos e para os elétrons das ligas mostram que, apesar de terem características de isolantes pelos elevados valores do *gap*, mas também possuem características de semicondutores por possuem grande largura das bandas de valência, sendo assim, foi visto que se houver transporte de carga nas ligas, se dará preferencialmente através dos elétrons, pois apresentaram massas efetivas bem menores do que os buracos, sendo possível visualizar uma grande anisotropia.

Os espectros de absorção ótica das ligas encontram-se inteiramente no ultravioleta, sendo que para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, é exibido um forte pico de absorção pouco antes de $\lambda = 50$ nm. Já as ligas de $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$, apresentam um forte pico de absorção pouco após $\lambda = 50$ nm. O aumento na quantidade de Mg (Sr) mudam a resposta dielétrica das ligas.

Os espectros vibracionais das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ mostram que o espectro Raman não depende do valor da concentração x , mas sim da simetria, pois tem-se diferentes representações para os modos ativos. A grande maioria dos modos no infravermelho são devido às translações dos Ca, Mg e O presentes no cristal.

Os espectros vibracionais das ligas de $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ mostram que, as bandas presentes nos espectros Raman são devido aos oxigênios presentes nas estruturas, geralmente, para $\check{\nu} > 200$, são exibidos mais modos no quais o estrôncio vibra com maior intensidade conforme aumenta o valor de y e, o bário contribui para o espectro vibracional no infravermelho em baixas frequências, além de que para $\check{\nu} < 200$, há um movimento em conjunto do bário com o estrôncio e oxigênio.

REFERÊNCIAS

- American Mineralogist Crystal Structural Database*. Disponível em <<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>>. Acessado em 10/01/2018.
- ANNUR, D., SUHARDI, A., AMAL, M.I., ANWAR, M.S., KARTIKA, I., Powder metallurgy preparation of Mg-Ca alloy for biodegradable implant application. **Journal of Physics: Conference Series**, vol. 817, p. 012062 1 – 6, 2017.
- ALTMANN, S. L., **Band Theory of Solids: An Introduction from the point of view of symmetry**, Oxford University Press, 1971.
- ASHCROFT, N.W., MERMIN, N.D., **Solid State Physics**, Harcourt, 1976.
- BAJDICH, M., NØRSKOV, J.K., VOJVODIC, A. Surface energetics of alkaline-earth metal oxides: Trends in stability and adsorption of small molecules. **Physical Review B**, v. 91, 155401, p. 1-10, 2015.
- BARTOLO, B., POWELL, R., **Crystal Symmetry, Lattice Vibrations, and Optical Spectroscopy of Solids: A Group Theoretical Approach**, World Scientific, 2014.
- BAUMEIER, B., KRÜER, P., POLLMAN, J. Bulk and surface electronic structures of alkaline-earth metal oxides: Bound surface and image-potential states from first principles. **Physical Review B**, vol. 76 205404, p.1-9, 2007.
- BECKE, A.D., Perspective: Fifty of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 140, p. 18A301 1 – 18, 2014.
- BROQVIST, P., GRONBECK, H., PANAS, I., Surface properties of alkaline earth metal oxides. **Surface Science**, vol. 554, p. 262-271, 2004.
- BUKOWINSKI, M.S.T., First Principles Equations of State of MgO and CaO. **Geophysical Research Letters**, vol. 12, p. 536 – 539, 1985.
- BURKE, K., Perspective on density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 136, p. 150901 1 – 9, 2012.
- CARABINEIRO, S. AC., BOGDANCHIKOVA, N., PESTRYAKOV, A., TAVARES, P.B., FERNANDES, L. SG., FIGUEIREDO, J. L., Gold nanoparticles supported on magnesium oxide for CO oxidation. **Nanoscale Research Letters**, vol. 6, p. 435-440, 2011.
- CARTER, R.L. Vibrational Selection Rules in Solids. **Journal of Chemical Education**, vol. 48, p. 297-303 1971.
- CHANG, K.J., COHEN, M.L., High-pressure behavior of MgO: Structural and electronic properties. **Physical Review B**, vol. 30, p. 4774 – 4781, 1984.
- CHANG, Z.P., GRAHAM, E.K., Elastic Properties of oxides in the NaCl-structure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 38, p. 1355 – 1362, 1977.

CHING, W.Y., GAN, F., HUANG M.Z. Band theory of linear and nonlinear susceptibilities of some binary ionic insulators. **Physical Review B**, vol. 52, p. 1596-1611, 1995.

CORTONA, P., MONTELEONE, A.V. *Ab initio* calculations of cohesive and structural properties of the alkali-earth oxides. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 8, p. 8983-8994, 1996.

COSCEEV, A., MÜLLER-SAJAK, D., PFNÜR, H., HOFMANN, K.R., Investigation of the electrical properties of the alkaline-earth oxides BaO, SrO and Ba_{0.7}Sr_{0.3}O on Si(001) as alternative gate dielectrics. **Thin Solid Films**, vol. 518, p. S281 – S284, 2010.

CINTHIA, A.J., PRIYANGA, G.S., RAJESARAPALANICHAMY, R., IYAKUTTI, K. Structural, electronic and mechanical properties of alkaline Earth metal oxides MO (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 79, p. 23-42, 2015.

DADSETANI, M., BEIRANVAND, R. Optical properties of alkaline-earth metal oxides from first principles. **Solid State Sciences**, vol. 11, p. 2099-2105, 2009.

DENG, J., MORTAZAVI, M., MEDHEKAR, N.V., LIU, J.Z., Band engineering of Ni_{1-x}Mg_xO alloys for photocathodes sensitized solar cells. **Journal of Applied Physics**, vol. 112, p. 123703-1 – 123703-5, 2012.

DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., **Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter**, Springer, 2008.

FAN, Q., CHAI, C., WEI, Q., YANG, Y., QIAO, L., ZHAO, Y., ZHOU, P., XING, M., ZHANG, J., YAO, R. Mechanical and electronic properties of Ca_{1-x}Mg_xO alloys. **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol. 40, p. 676-684, 2015.

FATELEY, W.G., MCDEVITT, N.T., BENTLEY, F.F., Infrared and Raman Selection Rules for Lattice Vibrations: The Correlation Method. **Applied Spectroscopy**, vol. 25, p. 155-173, 1971.

HAFNER, J., *Ab-Initio* Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 29, p. 2044 – 2078, 2008.

HALFORD, R.S. Motions of Molecules in Condensed Systems: I. Selection Rules, Relative Intensities, and Orientation Effects for Raman and Infrared Spectra. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 14, p. 8-15, 1945.

HONENBERG, P., KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, vol. 136, p. B864- 136 (1964) B864-B871, 1964.

KÖNIGSTEIN, M., CATLOW, C.R.A., *Ab Initio* Quantum Mechanical Study of the Structure and Stability of the Alkaline Earth Metal Oxides and Peroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 140, p. 103 – 115, 1998.

KITTEL, C., **Introduction to Solid State Physics**, John Wiley & Sons, 1996.

KOHN, W., SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation

Effects. **Physical Review**, vol. 140, p. A113-A1138, 1965.

KRISHNAMOORTHY, K., MOON, J.Y., HYUN, H.B., CHO, S.K., KIM, S., Mechanistic investigation on the toxicity of MgO nanoparticles toward cancer cells. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 22, p. 24610 – 24617, 2012.

KRYACHKO, E.S., LUDEŇA, E.V., Density functional theory: Foundations reviewed. **Physics Reports**, vol. 544, p. 123 – 239, 2014.

JONES, R.O., Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. **Review of Modern Physics**, vol. 87, p. 827 – 923, 2015.

LABIDI, M., LABIDI, S., MERADJI, H., EL HAJ HASSAN, F. Structural, electronic, thermodynamic and optical properties of alkalie earth oxides MgO, SrO and their alloys. **Physica Scripta**, vol. 82 045605, p. 1-7, 2010.

LI, Z., GU, X., LOU, S., ZHENG, Y., The development of binary Mg – Ca alloys for use as biodegradable materials within bone. **Biomaterials**, vol. 29, p. 1329 – 1344, 2008.

LIN, J.S. QTEISH, A. PAYNE, M.C., HEINE, V. Optimized and transferable nonlocal separable *ab initio* pseudopotentials. **Physical Review B**, vol. 47, p. 4174-4180, 1993.

LING, C., CHEN, J., MIZUNO, F., First-Principles Study of Alkali and Alkaline Earth Ion Intercalation in Iron Hexacyanoferrate: The important Role of Ionic Radius. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 117, p. 21158 – 21165, 2013.

MANKEFORS, S., Reversed trend in polarity for alkaline earth oxides – an *ab initio* study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 12, 2423 – 2428, 2000.

MATAR, S.F., CAMPET, G., SUBRAMANIAN, M.A. Electronic properties of oxides: Chemical and theoretical approaches. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 39, p. 70-95, 2011.

MASPERO, R., SWEENEY, S.J., FLORESCU, M., Unfolding the band structure of GaAsBi. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 29, p. 075001 1 – 8, 2017.

MCLEOD, J.A., WILKS, R.G., SKORIKOV, N.A., FINKELSTEIN, L.D., ABU-SAMAK, M., KURMAEV, E.Z., MOEWES, A. Band gaps and electronic structure of alkaline-earth and post-transition-metal oxides. **Physical Review B**, vol. 81, p. 245123 1-9, 2010.

MEHL, M.J., COHEN, R.E., Linearized Augmented Plane Wave Electronic Structure Calculations for mgO and CaO. **Journal of Geophysical Research.**, vol. 93, p. 8009 – 8022, 1988.

MIKAJLO, E.A., DORSETT, H. E., FORD, M. J. Trends in the band strucutres of the groupe-I and -II oxides. **The Journa of Chemical Physics**, vol. 120, p. 10799-10806, 2004.

MONKHORST, H.J., PACK, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations **Physical Review B**, vol. 13, p.5188-5192, 1976.

MUELLER, M., **Fundamentals of Quantum Chemistry: Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations**, Kluwer Academic Publishers, 2001.

NIEDERMEIER, C.A., RÅSANDER, M., RHODE, S., KACHKANOV, V., ZOU, B., ALFORD, N., MORAM, M.A., Band gap bowing in $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. **Scientific Reports**, vol. 6, p. 31230 1 – 9, 2016.

OLIVEIRA, G.M., **Simetria de moléculas e cristais: fundamentos da espectroscopia vibracional**, Porto Alegre, Bookman, 2009.

PAYNE, M.C., TETER, M.P., ALLAN, D.C., ARIAS, T.A., JOANNOPOULOS, J.D., Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, vol. 64, p. 1045 – 1097, 1992.

PARR, R., YANG, W., **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**, Oxford University Press, 1989.

PATTERSON, J., BAILEY, B., **Solid-State Physics: Introduction to the Theory**, Springer, 2010.

PEDROZA, A.C., Teoria do Funcional da Densidade: Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica. **Physicae Organum**, vol. 2, p. 1 – 14, 2016.

PERDEW, J.P., ZUNGER, A. Self-Interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, vol. 23, p. 5048-5079, 1981.

PERDEW, J.P., BURKE, K., ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, vol. 77, p. 3865-3868, 1996.

PERDEW, J.P., BURKE, S., WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many electron system. **Physical Review B**, vol. 54, p. 16533-16539, 1996.

POPESCU, V., ZUNGER, A., Extracting *E versus k* effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities. **Physical Review B**, vol. 85, p. 085201 1 – 12, 2012.

POWDELL, R. C., **Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystal**, Springer, 2010.

RINKE, P., SCHLEIFE, A., KIOUPAKIS, E., JANOTTI, A., RODL, C., BESCHSTEDT, F., SCHEFFLER, M., VAN DE WALLE, C.G., First-Principles Optical Spectra for F Centers in MgO. **Physical Review Letters**, vol. 108, p. 126404-1 – 5, 2012.

ROUSSEAU, D.L., BAUMAN, R.P., PORTO, S.P.S. Normal Mode Determination in Crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, vol. 10, p, 253-290, 1971.

ROY, A., BHATTACHARYA, J., Microwave-assisted synthesis and characterization of CaO nanoparticles. **International Journal of Nanoscience**, vol. 10, p. 413 – 418, 2011.

SEGALL, M.D., LINDAN, J.D., PROBERT, M.J., PICKARD, C.J., HASNIP, P.J. CLARK,

S.J., PAYNE, M.C. First-principles simulation: ideas, illustrations and the Castep code. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 14, p. 2717-2744, 2002.

SHOLL, D. S., STECKEL, J. A., **Density Functional Theory: A Practical Introduction**, Wiley, 2009.

STEPANYUK, V.S., SZASZ, A., GRIGORENKO, A. A., KATSNELSON, A. A., FARBEROVICH, O. V., MIKHALIN, V. V., HENDRY, A., Electronic Structure and Optical Characteristics of the Alkaline-Earth Oxides. **Physica Status Solidi B**, vol. 173, p. 633 – 645, 1992.

TAURIAN, O.E., SPRINGBORG, M., CHRISTENSEN, N.E., Self-Consistent Electronic Structures of MgO and SrO. **Solid State Communications**, vol. 55, p. 351 – 355, 1985.

YAMAMOTO, T., MIZOGUCHI, T. First principles study on oxygen vacancy formation in rock salt-type oxides MO (M: Mg, Ca, Sr and Ba). **Ceramics International**, vol. 39, p. S287-S292, 2013.

YAMASAKI, A., FUJIWARA, T., Electronic structure of the MO oxides (M = Mg, Ca, Ti, V) in the GW approximation. **Physical Review B**, vol. 66, p. 245108-1 – 9, 2002.

YAND, X., WANG, Y., YAN, H., CHEN, Y. Effects of epitaxial strains on spontaneous polarizations and band gaps of alkaline-earth-metal oxides MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba). **Computational Materials Science**, vol. 121, p. 61-66, 2016.

ZANNOTTI, M., WOOD, C.J., SUMMERS, G.H., STEVENS, L.A., HALL, M.R., SNAPE, C.E., GIOVANETTI, R., GIBSON, E.A., Ni Mg Mixed Metal Oxides for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, vol. 7, p. 24556 – 24565, 2015.

APÊNDICE I

Structural, electronic and optical properties of inhomogeneous $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys: a $2\times 2\times 2$ (and beyond) supercell-based density functional theory description

F. W. Q. Almeida-Neto¹, G. S. Castro², M. B. da Silva², J. S. de Sousa², E. W. S. Caetano³, P. Lima Neto¹, V. N. Freire²

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, 60440-900 Fortaleza-CE, Brazil

²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, 60440-900 Fortaleza-CE, Brazil and

³Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 60040-531 Fortaleza-CE, Brazil

After proposing the concept of homogeneous (*h*) and inhomogeneous (*i*) $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$ alloys, the structural, electronic and optical properties of $i\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ were investigated in this work through density functional theory (DFT) calculations. A set of crystal polymorphs for each Mg molar fraction x was obtained employing $2\times 2\times 2$ (and going beyond) supercells. These polymorphs are characteristic of distinct solid phases that can co-exist in micro/nano-domains exhibiting similar formation enthalpies for a given concentration x , but different electronic, optical and vibrational properties. Our approach is in striking contrast with the homogeneous $h\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy picture usually adopted, in which one single crystal structure is supposed to provide a good description of the bulk alloy physical properties. The DFT-simulated X-ray diffractograms of the distinct polymorphs are shown to be related with the broadening and shift of the X-ray diffractogram peaks of the respective *i*-alloy. Within this new picture, $i\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ has four possible lattice symmetries using a $2\times 2\times 2$ supercell for its description, with band gaps varying between 3.26 eV (direct) and 4.46 eV (indirect). A detailed assessment of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy band gap, optical absorption and dielectric constants related to the Mg molar fraction of each polymorph structure was performed, being obtained a structured band gap behavior with maxima and minima in the $0.0 < x < 1.0$ range, which is in severe contrast with the Vegard's law rule of mixtures for a solid solution of two constituents and its bowing related departure. A direct-to-indirect band gap transition occurs in the $0.072 \leq x \leq 0.1094$ range for the *FM3M* symmetry of the $i\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy.

I. INTRODUCTION

In bulk $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$ alloys, one can consider the spatial distribution of the atomic constituents to be homogeneous or inhomogeneous. The homogeneous case $h\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$ is recognized when the whole bulk alloy structure is well described by a single crystallographic unit cell that can be easily determined through X-ray diffraction measurements. In contrast, the inhomogeneous alloy $i\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$ exhibits distinct crystallographic domains, giving rise to polymorphic micro/nano-regions (or even completely random distributions of the atomic constituents, the amorphous alloy) with much more complicated X-ray diffraction patterns, which can present broader and shifted diffraction peaks in comparison with the homogeneous alloy. Depending on the thermodynamical conditions during crystal growth and the formation enthalpies of each type of crystal structure present in the different domains, a given crystal symmetry can prevail or co-exist with other symmetries forming a polycrystalline structure.

In the homogeneous alloy case, the empirical heuristic Vegard law for a solid solution of two constituents [1, 2] points to a linear dependence on x of the lattice parameters and energy band gap for $h\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$. However, in the inhomogeneous alloy case the associated polymorphism rules out the Vegard law application, and turns possible a structured behavior for the energy gap dependence on the concentration x , for example, which can present maxima and minima. Within this picture, a bulk homogeneous alloy can be theoretically described within the

density functional theory (DFT) framework employing a single unit cell, while supercells are necessary for the description of inhomogeneous structures created by localized alloy polymorphism. Notwithstanding that, most of the DFT calculations on bulk alloys nowadays estimate their properties by considering its composition within a single unit cell, which may prevent an adequate understanding of how local polymorphic variations affect their physical characteristics.

On the other hand, theoretical solid state studies usually apply constraints such as translational symmetry, Bloch's theorem and small unit cells in order to reduce the complexity of the calculations. However, the formation of $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$ alloys from the ordered solids AC and BC is inevitably associated with a loss of long-range order. Alloyed materials break translational symmetry, complicating the definition of a band structure. From a given concentration x , one can construct a perfectly random or a perfectly ordered alloy $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$, or any intermediate state. Thus, the most appropriate method to deal with alloyed materials is the supercell approach. The larger the supercell (SC), the larger is the number of accessible x concentrations. It is also possible to investigate different crystal structures for a given value of x [3, 4]. The disadvantage of the SC method is the increasing complexity of the calculations and the Brillouin zone folding due to the use of large SCs in real space, which results in Brillouin zones (BZs) smaller than the BZ of the smallest real space unit cell, projecting the electronic band structure onto a very dense set of curves. Thus the extraction of information from supercell BZs (SBZs)

must be handled with some care.

To unveil the impact of the inhomogenous picture on an improved description of the structural, electronic and optical properties of bulk alloys, we focused our attention on the alkaline earth metal $t\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy system in the cubic phase. Its atomic constituents, the alkaline earth metals, are very reactive (their elemental forms cannot be found in nature), reacting easily with oxygen to form alkaline earth metals oxides MO ($\text{M}=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Among them, CaO and MgO are two of the most abundant components of Earth's lower mantle [5], and their bulk structures without and under pressure have been extensively investigated [6–15]. MO oxides are found in nature with cubic, wurtzite and zincblende structures [16], exhibiting unique physical and chemical properties useful for technological applications, such as in catalysis and microelectronics.

In the theoretical domain, after the landmark publication on *ab initio* band-structure calculations for alkaline-earth oxides by Pandey *et al.* [17], several works followed improving the knowledge of their structural (elastic, mechanical) and electronic properties, [13, 16, 18–21] but not the optical ones. Besides, surface properties of MgO , CaO , SrO and BaO have been investigated using density functional theory (DFT) aiming for catalysis applications and CO_2 absorption [22, 23]. Duan *et al.* [23] predicted, using DFT calculations, that MgO is a better CO_2 sorbent than CaO due to its lower operating temperatures. The stability of $(\text{MO})_n$ nanoclusters ($n \leq 6$) was studied by Batra *et al.* [24]. In particular MO nanostructures are well known as destructive adsorbents that are useful to adsorb and destroy several toxic chemicals [25–27]. CaO in cubic phase has been theoretically investigated by some of the present authors as a candidate for gate dielectric material in metal-oxide-semiconductor (MOS) devices [28].

On the experimental side, BaO , SrO and their alloys have also been considered by Cosceev *et al.* [29] as alternative gate dielectrics (due to their high dielectric constant) of MOS devices, who fabricated devices with crystalline oxides of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}$ with $x = 0.3$. Another alloy of technological importance is $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, a p-type transparent conductive oxide that has been recently applied to develop dye-sensitized solar cells by Zanetti *et al.* [30]. Its band gap bowing as a function of the Mg content has been measured by Niedermeier *et al.* [31]. More recently, Lou *et al.* have epitaxially grown $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ on GaN with atomically sharp interfaces. They also fabricated high electron mobility MOS devices (MOS-HEMT) to demonstrate the feasibility of the application of MO oxides in high power electronics [32]. Those studies are experimental proofs that one can produce MO oxide alloys with engineered structural, electronic, and optical properties.

CaO and MgO are important constituents of the Earth's lower mantle, being related to a key number of problems on the dynamics and evolution of the earth. Consequently, the structural phase transitions and elastic

behaviour of the constituents of the $\text{CaO} - \text{MgO}$ based solid solutions under high compression were studied by different approaches [33–36]. Srivastava *et al.* studied the pressured induced structural phase transition between B1 and B2 structures in terms of van der Waals forces and charge transfer [37].

The works of Munjal *et al.* [38, 39] and Fan *et al.* [40] addressed the mechanical and electronic properties of $h\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys using DFT. These authors focused in the cubic structure with a unit cell with four Ca and O atoms. The Ca atoms were incrementally replaced by Mg atoms giving rise to five Mg concentrations $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$. They obtained that these compounds must be brittle, with anisotropic elasticity and a band gap that is direct for $x \geq 0.25$. Since CaO is an indirect gap material, a direct to indirect band gap transition must occur in the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy for $x < 0.25$. Fan *et al.* [40] also obtained a regular band gap bowing for the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy as a function of x , showing that the d -Ca orbital contributes significantly to the conduction band, contradicting the expected s, p -orbitals contribution to the MgO , CaO , SrO and BaO band gaps as obtained by Baumeier *et al.* [18].

Concerning the preparation of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ samples, it is important to remember (see Munjal and Sharma [39]) that a severe immiscibility in the production of its solid solution with the help of bulk techniques was observed by Doman *et al.* [41]. However, some authors obtained success in the growth of MgCaO films by molecular beam epitaxy (MBE) [42, 43], and recently it was demonstrated that atomic layer deposition can form $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ epitaxially on $\text{GaN}(001)$ [32], with high-resolution X-ray and electron diffraction showing that the lattice constants of the alloy with different compositions are close to the predictions of Vegard's law. The technological potential of this unprecedentedly high-quality $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ dielectric film has been evaluated by Lou *et al.* [32] with C-V characterization, revealing that the density of defects is affected by not only the lattice mismatch but also by the composition of the film, $\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$ having provided the interface with the fewest traps. They concluded that epitaxial $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films can provide improved high-frequency and high-power electronics in the future.

In this work, we investigate the structural, electronic and optical properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys within a bulk inhomogeneous picture performing DFT calculations in $2 \times 2 \times 2$ SCs. The adoption of SCs allowed us to investigate an expanded set of Mg concentrations ($x = 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.50, 0.625, 0.750, 0.875, 1.0$), as compared to a previous work in the literature [40]. We demonstrate that $t\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys can have different lattice symmetries for a given Mg content, all of them possessing similar formation enthalpies, and giving rise to different fundamental energy gaps for the same molar fraction x . This paper is organized as follows: section II discusses the adopted theoretical method, section III describes the calculated structural, electronic and optical properties of the alloys, and section IV presents a com-

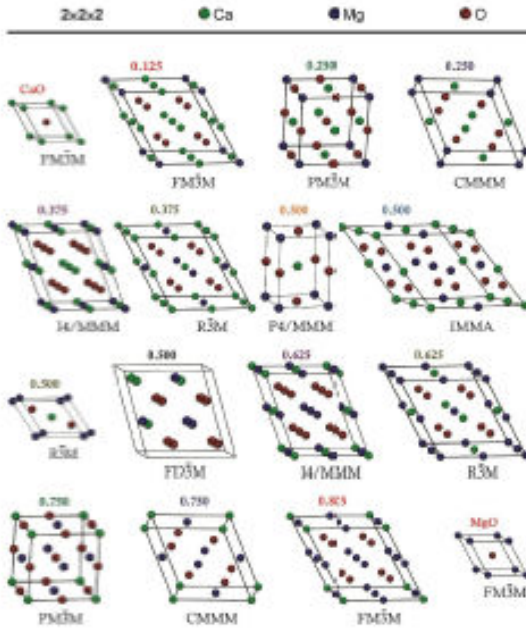


FIG. 1. $2 \times 2 \times 2$ $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ supercells for each x concentration.

parison of our data with other studies in the literature.

II. METHODOLOGY

A. $\text{iCa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy polymorphism

The construction of unit cells (UCs) for the polymorphs of a $\text{iCa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ sample was performed as follows. We started with a fcc primitive CaO UC (one Ca atom and one O atom) of FM3M symmetry. Then, we expanded it to form a $2 \times 2 \times 2$ SC (eight Ca atoms and eight O atoms). Afterwards, the Ca atoms were incrementally replaced one by one with a Mg atom, resulting in nine accessible concentrations $x = 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.50, 0.625, 0.750, 0.875$ and 1.0 . For each x , we have determined all possible reduced UCs of different lattice symmetries, which resulted in sixteen $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ possible polymorphs that may exist in different micro/nano domains of an $\text{iCa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ sample. These structures are shown in Figure 1.

For example, for $x = 0.25$ we have found two possible polymorphs with space groups PM3M and CMMM, while for $x = 0.5$ we have obtained four different lattice symmetries, P4/MMM, IMMA, R3M and P4/MMM. The crystal structures of the $2 \times 2 \times 2$ SCs investigated in this work are shown in Figure 1. Note that while in

the homogeneous case we have a single FM3M symmetry for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.750$ and 1.0 , in the inhomogeneous case within the $2 \times 2 \times 2$ picture, we have sixteen unit cells describing the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ polymorphs of symmetries FM3M, PM3M, CMMM, I4/3MMM, R3M, P4/MMM, IMMA and FD3M. The supplementary material contains the Ca, O and Mg positions in the reduced $2 \times 2 \times 2$ UCs of all polymorphs obtained by Ca replacement by Mg before and after geometry optimization.

B. The DFT calculations

The structural, electronic and optical properties of the $\text{iCa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy, *e.g.* of their polymorphs within the $2 \times 2 \times 2$ SC framework, were calculated within the scope of the DFT [44, 45], as implemented in CASTEP code [46]. The computations were performed considering the local density approximation (LDA) [47, 48] and the generalized gradient approximation (GGA) functional as parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [49]. We have also performed simulations improving the GGA functional with the extra dispersion correction scheme (proposed by Tkatchenko and Scheffler [50] (the TS correction) for dispersive forces. Norm-conserving pseudopotentials were used to describe the interaction between ionic cores and valence electrons [51]. For the structure optimization, we have adopted a maximum force per atom of 0.01 eV/\AA , a self-consistent field tolerance of $5 \times 10^{-7} \text{ eV/atom}$, a total energy variation of $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, and a maximum stress of 0.02 GPa . These settings have been applied by our research group in several previous works for inorganic [52–55] and organic [56] crystals.

The accuracy of the plane-wave based DFT calculations is determined by the choice of exchange-correlation (XC) functional and cut-off energy, followed by comparison of calculated properties with well known experimental results. In the case of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys, the only experimental data available are the energy gap and lattice parameters of the conventional CaO and MgO UCs ($x = 0$ and $x = 1$, respectively) with FM3M symmetry [19]. Due to the well known DFT-calculated energy gap underestimation problem, our accuracy control was performed by comparing the calculated CaO and MgO UCs lattice parameters with available experimental data. We tested several XC functionals (LDA-CAPZ [57], GGA-PBE [49], GGA-RPBE [58], GGA-PBESOL [59]), and selected the one who produced the smallest error for the CaO and MgO lattice parameters for a fixed cut-off energy of 1000 eV . The GGA-PBE functional provided the best results for both the CaO and MgO crystals, which are shown in Table I.

TABLE I. Comparison of the lattice parameter of the CaO and MgO *conventional* UCs obtained with different XC functionals and a cut-off energy of 1000 eV.

Functional	LP CaO (Å)	Error (Å)	LP MgO (Å)	Error (Å)	Reference
LDA - CAPZ	4.715	-0.097	4.182	0.031	[57]
GGA - PBE	4.838	0.024	4.210	0.03	[49]
GGA - RPBE	4.889	0.077	4.311	-0.098	[58]
GGA PBESOL	4.780	-0.032	4.242	-0.029	[59]
Experimental	4.812	—	4.213	—	[19]

TABLE II. Convergence study of the lattice parameter (LP) and energy gap of the *conventional* UC of CaO and MgO with FM-3M symmetry as a function of the cut-off energy. The experimental values of the lattice parameter and energy gap of CaO (MgO) are 4.812 Å(4.21 Å) and 7.1 eV (7.8 eV) [18], respectively.

E_{cut} (eV)	XC functional	LP(Å)	Error (Å)	E_G (eV)	Error (eV)	LP(Å)	Error (Å)	E_G (eV)	Error (eV)
CaO				MgO					
500	LDA	4.784	-0.028	4.001	-3.099	4.402	0.192	3.013	-4.787
	GGA	4.915	0.103	4.109	-2.991	4.494	0.284	2.554	-5.246
	GGA+TS	4.774	-0.038	4.156	-2.944	4.406	0.196	3.049	-4.751
800	LDA	4.719	-0.093	3.478	-3.622	4.192	-0.093	4.550	-3.250
	GGA	4.841	0.029	3.694	-3.406	4.284	0.074	4.032	-3.768
	GGA+TS	4.713	-0.099	3.650	-3.450	4.220	0.010	4.440	-3.360
1100	LDA	4.715	-0.097	3.460	-3.640	4.182	-0.028	4.622	-3.178
	GGA	4.836	0.024	3.666	-3.434	4.272	0.062	4.104	-3.696
	GGA+TS	4.710	-0.102	3.641	-3.459	4.211	0.001	4.516	-3.284

C. Convergence study

A detailed convergence study with cut-off energies up to 1100 eV was performed to determine the best value to minimize the lattice parameters of both CaO and MgO for several XC functionals. These results are shown in Table II. In particular, we determined that $E_{cut} = 800$ eV was the minimal value that provided the closest lattice parameters as compared to experimental values, with errors smaller than 2%. After the cut-off energy and functional choice, we applied the TS correction. The best set of parameters obtained in this convergence study were then used to other molar fractions and lattice symmetries. The converged lattice parameters of the 2x2x2 SCs investigated in this work are listed in Table III. The initial and optimized atomic coordinates of all 2x2x2 SCs are listed in Tables I and II of the Supplementary Material.

Finally, in order to perform a more detailed investigation of the transition from direct (Γ - Γ) to indirect (X - Γ) gap that occurs for $x \in [0, 0.125]$ for the FM3M lattice symmetry, we adopted larger SCs (3x3x3, 4x4x4 and 5x5x5, not shown here). We are aware, however, that more realistic simulations of alloys should be performed by averaging the properties of very large SCs with all possible atomic configurations for a given concentration x , as shown by Maspero [4]. However, this volume of calculations is only possible with approximate methods like

TABLE III. Geometry-optimized lattice parameters of the primitive UCs of all crystal structures shown in Figure 1.

x	Space Group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)
0.000	FM3M	3.333	3.333	3.333	60	60	60
0.000 ^{exp}	FM3M	3.400	3.400	3.400	60	60	60
0.125	FM3M	6.596	6.596	6.596	60	60	60
0.250	PM3M	4.629	4.629	4.629	90	90	90
0.250	CMMM	5.643	5.643	3.260	90	90	71
0.375	I4/MMM	6.461	6.461	6.461	120	120	90
0.375	R3M	6.431	6.431	6.431	60	60	60
0.500	P4/MMM	3.201	3.201	4.522	90	90	90
0.500	IMMA	6.365	6.35	6.365	90	120	120
0.500	R3M	5.488	5.488	5.488	34	34	34
0.500	FD3M	6.331	6.331	6.331	60	60	60
0.625	I4/MMM	6.292	6.292	6.292	120	120	90
0.625	R3M	6.258	6.258	6.258	60	60	90
0.750	PM3M	4.392	4.392	4.392	90	90	90
0.750	CMMM	5.343	5.343	3.082	90	90	71
0.875	FM3M	6.075	6.075	6.075	60	60	60
1.000	FM3M	2.984	2.984	2.984	60	60	60
1.000 ^{exp}	FM3M	2.980	2.980	2.980	60	60	60

semi-empirical pseudo-potential or tight-binding without self-consistency [3, 4]. Within the DFT framework, such methodology is unfeasible due to the high computational cost. Thus, our results must be understood as limit-

ing behaviors of the electronic and optical properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys.

III. RESULTS

A. Structural properties

The enthalpy of formation as a function of the Mg content x is shown in Figure 2. The negative values show that all compositions are thermodynamically favourable. The formation enthalpy increases with Mg content, but there is no appreciable difference of enthalpy among alloys with different lattice symmetries and identical Mg content. Such similarity in the formation energies suggests that all crystal structures are likely to occur during crystal formation, giving rise to all possible options among a single crystal, a poly-crystalline, or even an amorphous solid.

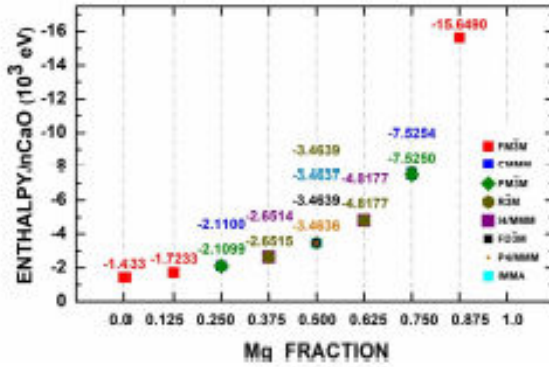


FIG. 2. Enthalpy of formation for the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys.

X-ray diffraction is the main tool to characterize the lattice structure of solids. Figure 3 shows our predicted X-Ray diffraction patterns for the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys. As the Mg content increases, the peaks shift toward higher angles. Comparing the diffraction patterns for the same molar fraction, we observe that in some cases the crystal symmetry is responsible for a small shift (either positive or negative), but there are also cases where the crystal symmetry does not imply in any modification of the diffraction pattern. Those shifts are responsible for the broadening of the diffraction peaks in inhomogeneous alloys. The X-Ray diffraction of CaO ($x = 0$) [60] and MgO ($x = 1$) [61] have been recently reported. The comparison between the positions of calculated and theoretical diffraction peaks is shown in Table IV. The theoretical peaks positions exhibit a good agreement with the experimental data. The peak positions of CaO are a little lower than the experimental ones, and the difference increases with the angle, while the theoretical peaks for MgO perfectly match the experimental data.

The recent work of Lou *et al.*, who epitaxially grown and characterized $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ films on GaN [32], reported very broad (222) X-ray diffractions peaks at $2\theta = 70.4^\circ, 70.9^\circ, 74^\circ$ for $x = 0.25, 0.51, 0.72$, respectively. The films grown by Lou were polycrystalline, with the same rock salt lattice structure of MgO and CaO . In our calculations, the polymorphs who exhibited (222) peaks at higher angles ($2\theta > 50^\circ$), were $x = 0.0$ (FM3M), 0.25 (PM3M), 0.75 (PM3M and CMMM), 1.0 (FM3M). We can directly compare Lou's Xray data with ours for the cases $x = 0.25, 0.75$ with PM3M symmetry. Their (222) peaks are located at $2\theta \approx 70.5^\circ, 74.9^\circ$, respectively. Our predictions also agree with the Lou's data [32]. Lou also reported that the (222) peak shifts to higher 2θ values as x increases. We also observed this trend in Figure 3. Interestingly, this peak is positioned at different angles for PM3M (74.9°) and (71.9 $^\circ$) CMMM symmetries and $x = 0.75$. Finally, the good agreement between our predicted X-ray and experimental results for several molar fractions $x = 0.0, 0.25, 0.75, 1.0$ published by different groups [32, 61] is a convincing evidence that our calculations for the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys are consistent.

TABLE IV. Comparison between theoretical and experimental X-Ray diffraction of CaO [60] and MgO [61].

	Miller index	theory 2θ ($^\circ$)	experimental 2θ ($^\circ$)
CaO	(111)	33	35 - 40
	(200)	38	40 - 45
	(220)	55	60 - 65
	(222)	69	≈ 80
	(400)	82	-
MgO	(111)	37	35 - 40
	(200)	43	40 - 45
	(220)	62	60 - 65
	(311)	74.5	75 - 80
	(222)	78.5	75 - 80

B. Electronic properties

The high symmetry points of each Brillouin zone considered in this work are depicted in Figure 4, and the Kohn-Sham band structures of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys are shown in Figure 5. For the pure CaO structure, there are two nearly degenerated band gaps: an indirect band gap of 3.65 eV between the Γ (valence band) and X (conduction band) points, and a direct gap of 4.01 eV at the X point. The pure MgO structure, on the other hand, has a direct band gap of 4.44 eV at the Γ point and an indirect gap between L (valence band) and Γ (conduction band) points of 5.11 eV. In particular, the band structures for $x = 0.0$ and $x = 1.0$ were calculated using a single unit cell, while all other cases were calculated using a $2 \times 2 \times 2$ SC.

Figure 5 reveals an interesting feature: the presence of Mg in the alloy (for $x \geq 0.125$) leads, in general, to the

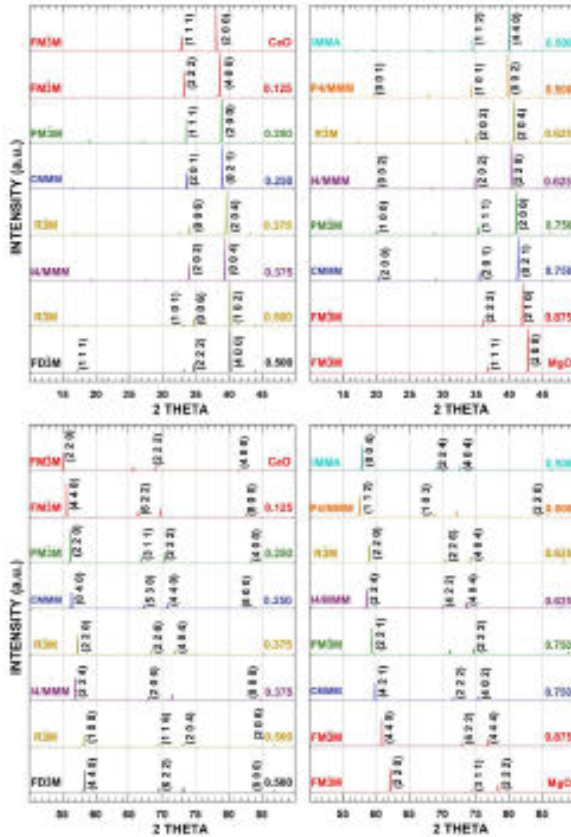


FIG. 3. X-Ray diffraction of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys. Top (bottom) panels represents low (high) angles.

formation of a fundamental direct gap at the Γ point. The only exceptions are $x = 0.25$ (CMMM symmetry) and $x = 0.50$ (R3M symmetry) with a fundamental indirect gap just a few meV lower than the direct Γ point gap. The smallest $\Gamma \rightarrow \Gamma$ direct gap is observed for $x = 0.5$, in the case of the P4/MMM symmetry, while the largest direct gap occurs for the same molar fraction but for the R3M space group. The indirect band gap, on the other hand, varies from 3.59 eV ($M \rightarrow \Gamma$, $x = 0.5$, P4/MMM) to 4.51 eV ($F \rightarrow \Gamma$, $x = 0.625$, R3M). Overall, the difference in energy between the direct and indirect gaps is small, ranging between few meV and few tens of meV, depending on x .

The band gaps (either direct or indirect) for each molar fraction x and lattice symmetries are detailed in Figure 6(a).

This figure suggests that the transition between indirect and direct gaps induced by the presence of Mg seems to occur in the interval $0 \leq x \leq 0.125$. Besides, the lowest possible fundamental gap is always direct, while the

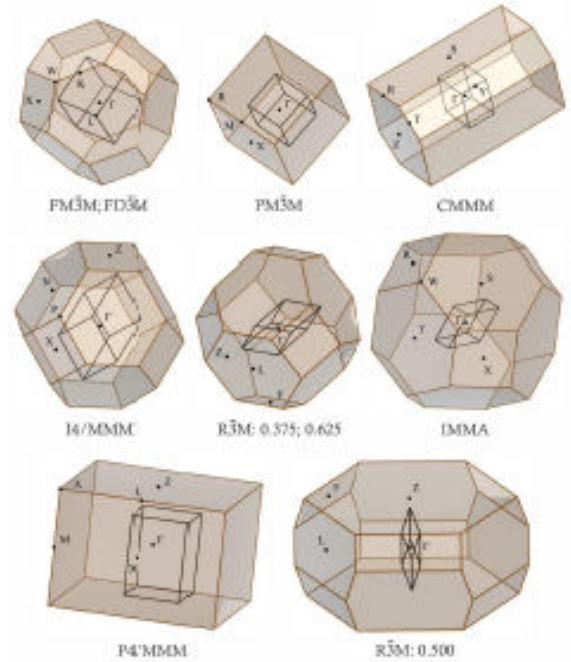


FIG. 4. Brillouin zones of all lattice symmetries investigated in this work.

highest possible fundamental gap is always indirect. Remarkably, the band gaps exhibit a structured behavior with maxima and minima in the $0.0 < x < 1.0$ range. For $x = 0.25$ and $x = 0.375$, two band gap values are obtained, one for each crystal symmetry, with approximately the same values (about 3.6 and 4.0 eV) implying in an energy spread of 0.4 eV. For $x = 0.50$, four lattice symmetries may co-exist with fundamental gaps varying between 3.26 eV (direct) and 4.46 eV (indirect). In the case of $x = 0.625$ and $x = 0.75$, the gap values range between 3.4 and 4.1 eV, with an energy spread of about 0.6 eV.

A more detailed calculation of the indirect-to-direct gap transition was accomplished using a larger SC keeping the FM3M lattice symmetry unchanged. These results are shown in Figure 6(b). The energy band gap is indirect and increases from 3.65 eV to 3.75 eV as x varies from 0 up to 0.072. However, for $x = 0.109$, it becomes direct with the value of 3.81 eV. So the indirect to direct transition occurs somewhere within the interval $0.072 \leq x \leq 0.109$.

A comparison with experimental gap values reported in the literature reveals a well known limitation of the DFT approach, which systematically underestimates gap energies. The experimental band gap of MgO measured by Boutwell [62] *et al.* was 7.8 eV, which is much above our calculated band gap of 4.44 eV. On the other hand,

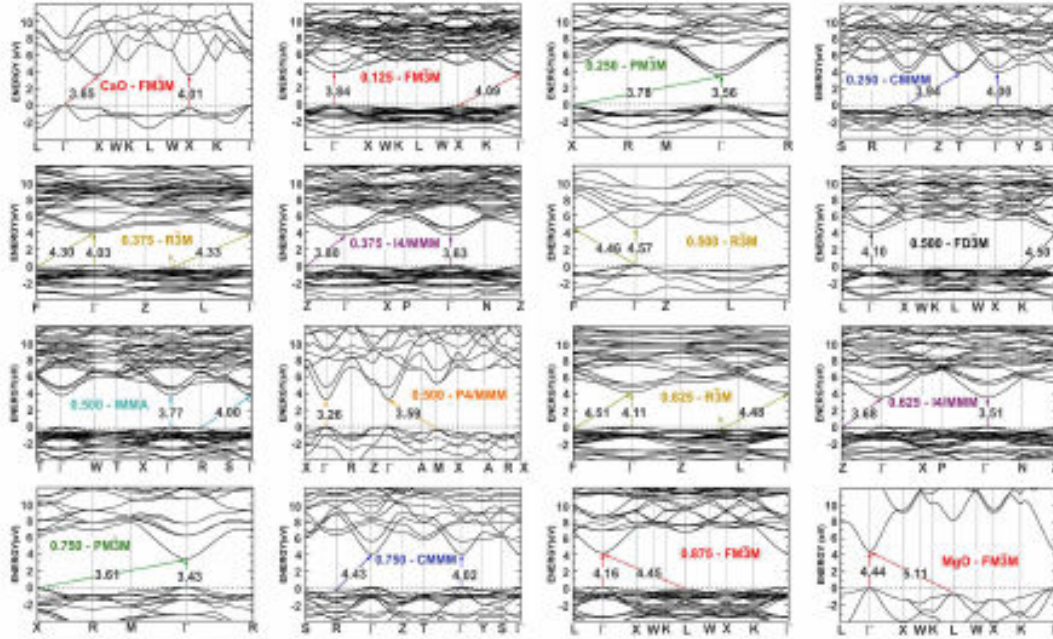


FIG. 5. $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ energy band structure for each lattice symmetry. The energy gaps are indicated in each panel.

TABLE V. Effective masses of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys investigated in this work.

CaO - FM3M			0.125 - FM3M			0.250 - PM3M			0.250 - CMMM		
Path	m_h	m_e	Path	m_h	m_e	Path	m_h	m_e	Path	m_h	m_e
X - K	1.3	0.46	Γ - L	1.35	0.6	Γ - M	3.05	0.48	Γ - T	1.43	0.64
X - W	1.18	0.43	Γ - X	3.02	1.43	Γ - R	1.33	0.38	Γ - Y	3.47	1.52
G - X	2.99	0.47	X - Γ	0.88	0.26	X - Γ	0.09	0.04	Γ - T	2.02	0.24
0.375 - R3M			0.375 - 14/MMM			0.500 - R3M			0.500 - FD3M		
G - F	4.11	0.65	Γ - N	1.4	0.38	Γ - F	2.28	0.4	Γ - L	2.48	0.68
G - Z	3.95	0.65	Γ - P	2.12	0.3	Γ - Z	3.67	0.41	Γ - X	2.58	0.7
F - Γ	4.11	0.65	Z - Γ	3.99	0.38	Γ - F	2.61	0.4	K - Γ	2.48	0.68
0.500 - IMMA			0.500 - P4/MMM			0.625 - R3M			0.625 - 14/MMM		
G - R	3.18	0.38	Γ - R	1.4	0.35	Γ - F	2.36	0.38	Γ - N	1.49	0.36
G - X	4.44	0.38	Γ - X	4.68	0.53	Γ - Z	4.41	0.39	Γ - P	2.43	0.29
R - Γ	0.7	0.13	M - Γ	0.98	0.13	F - Γ	2.36	0.39	Z - Γ	4.33	0.36
0.750 - PM3M			0.750 - CMMM			0.875 - FM3M			MgO - FM3M		
G - M	4.08	0.44	Γ - T	3.22	0.86	Γ - L	3.51	0.36	Γ - L	3.95	0.5
G - R	1.42	0.35	Γ - Y	3.01	0.37	Γ - X	2.56	0.36	Γ - X	2.45	0.41
X - Γ	0.09	0.02	R - Γ	4.01	0.36	L - Γ	0.51	0.05	L - Γ	0.48	0.04

Dang *et al.* calculated the band gap of MgO (described with a two atoms UC) using two different functional approximations [63], that resulted in band gaps of 4.56 eV and 7.8 eV, with the functionals GGA+U and HSE06, respectively. Since HSE06 is a hybrid functional, we compare the predictions of our calculations with the GGA+U data, observing a very good agreement. McLeod *et al.* provided a comprehensive study of the alkaline-earth metal oxides, and determined the experimental and theoretical (DFT) gaps of both CaO and MgO [64]. The

experimental (theoretical) gap of CaO is 5.7 eV (3.72 eV), while MgO data resulted in 6.46 eV (4.81 eV). Our DFT values for CaO and MgO are also in agreement with the work of McLeod *et al.* The agreement is particularly good for the case of CaO. The good agreement between our calculations (for $x = 0.0, 1.0$) with other DFT studies in the literature reinforces that our results for intermediate molar fractions are correct and as accurate as possible within the limitations of the DFT framework. Despite of the underestimated gaps, with an appropriate rigid shift

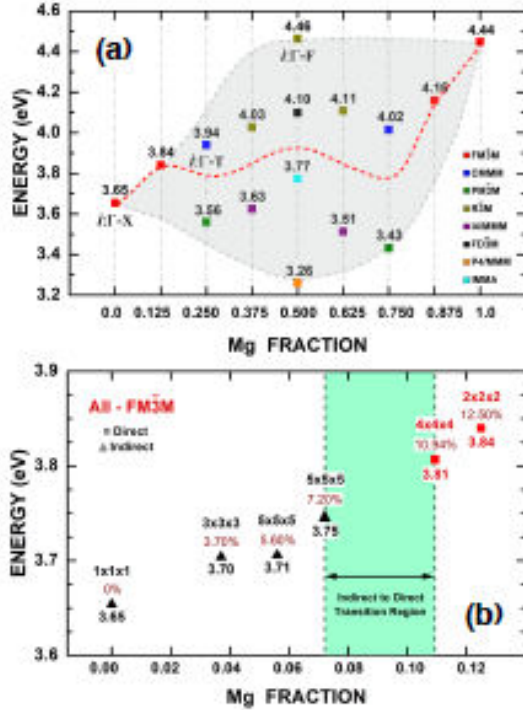


FIG. 6. (a) Energy gaps of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ as a function of the Mg concentration. The shaded region represents the area between minimum and maximum energy gaps. The dashed red line is a guide for the eye representing the average energy gap of the inhomogeneous $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys as a function of x . (b) Energy gaps of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ for low Mg concentration.

of the bands, our results can be used to guide future experimental measurements of the electronic properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ systems. The shifted band gaps are shown in the Supplementary Material.

The effective masses in the conduction and valence bands for all structures investigated in this work were also calculated and are shown in Table V. For pure CaO, electron masses are nearly isotropic, varying between 0.43 and 0.47 (the free electron mass being used as unit), while hole masses exhibit an anisotropy along $\Gamma \rightarrow X$ (about 3 times larger than for the other directions). In the case of MgO, large anisotropies are observed for both the electron and hole masses. As the value of x increases, it is hard to discern a clear pattern of behaviour, but some interesting features are noted. For example, the R3M symmetry ($x = 0.375, 0.5, 0.625$) leads to very isotropic electron effective masses, while for the FD3M ($x = 0.5$), both electrons and holes are isotropic. The smallest electron effective mass is observed for $x = 0.750$, PM3M space group (0.02 free electron mass along $X \rightarrow \Gamma$), while the largest value occurs for $x = 0.250$, CMMM symmetry (1.52 free electron mass along $\Gamma \rightarrow Y$). In the case of holes, the smallest effective mass is 0.09 and occurs for

$x = 0.250$ and $x = 0.750$ ($X \rightarrow \Gamma$, PM3M symmetry), while the largest hole mass value is 4.68 free electron masses ($\Gamma \rightarrow X$, $x = 0.500$, P4/MMM).

The projected density of states (PDOS), presented in Figure 7, indicates that states near the top of the valence band of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys exhibit a dominant contribution of the p orbital of the oxygen atom. For a given lattice symmetry, the contribution of this orbital reduces as x increases. The orbitals s , p and d of Ca and Mg atoms have very small contributions to the valence band overall. As for states near the bottom of the conduction band, the dominant contribution belongs to the d orbital of the Ca atom, being reduced as x increases. For $x \geq 0.125$, the contribution from p orbitals of Mg and O atoms to the bottom of the conduction band are non-negligible and increases as x increases.

C. Optical properties

The dependence of the dielectric function with the energy of the incident photon is a complex quantity $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, where the imaginary part is calculated using the Fermi golden rule as:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{\vec{k}, v, c} |(\psi_{\vec{k}}^c | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e} | \psi_{\vec{k}}^v)|^2 \delta(E_{\vec{k}}^c - E_{\vec{k}}^v - \hbar\omega), \quad (1)$$

where \vec{k} , v , c and \mathbf{d} represent the electron wave vector, valence band, conduction band and the polarization vector, respectively. $E_{\vec{k}}^b$ is the energy of the electron with wave vector \vec{k} at band b , Ω is the unit cell volume, and ω is the angular frequency of the photon. The real component of the dielectric function ϵ_1 is obtained through the Kramers-Kronig relation:

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (2)$$

where \mathcal{P} is the Cauchy principal value of the integral. The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ is the fraction of energy lost by the incident light when it travels across the material, so that the intensity at a distance x from the surface is $I_x(\omega) = I(0)e^{-2\alpha(\omega)x}$, where $I(0)$ is the intensity of the incident light. $\alpha(\omega) = (2\omega/c) \text{Im}(\tilde{n})$ is calculated with the imaginary part of the complex refractive index $\tilde{n}(\omega)$, which is written in terms of the complex dielectric function $\tilde{n}^2 = \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$.

Figure 8 shows the optical absorption of the alloys for different molar fractions x and crystal symmetries. Because of the high energy gaps, the absorption spectra lies entirely within the ultraviolet range for all x . The absorption spectra for all alloys are somehow similar. They all exhibit a strong absorption peak near $\lambda = 50$ nm, and a very broad absorption range between $\lambda = 50 - 200$ nm, whose intensity depends on x and lattice symmetry.

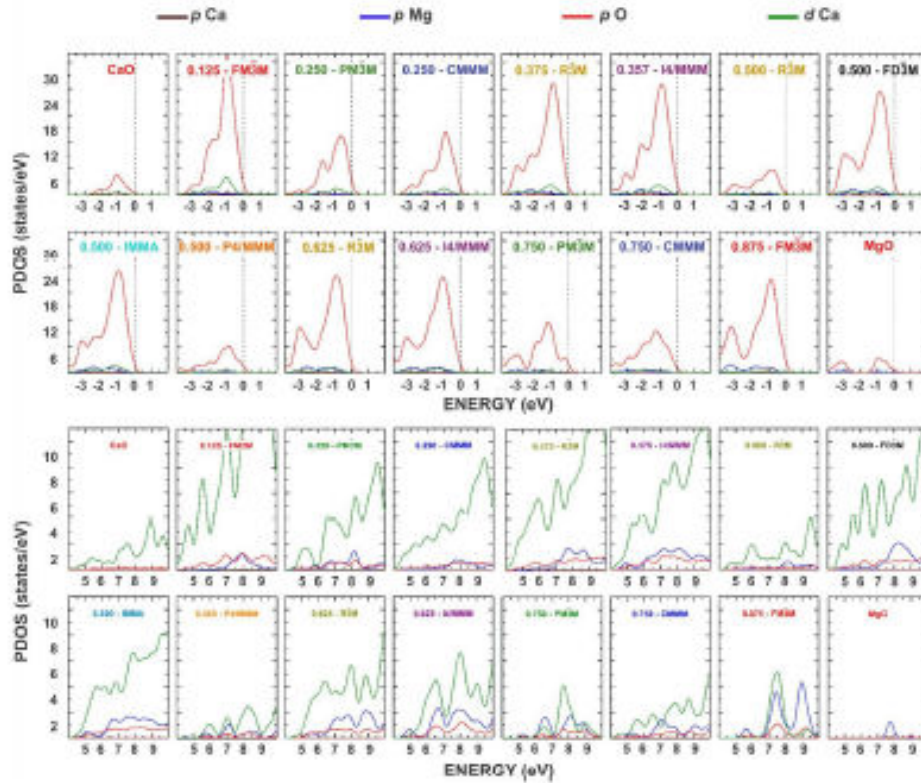


FIG. 7. Projected density of states of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ of p and d orbitals. Top (bottom) panels represent energies below (above) the Fermi energy.

These peaks are associated to transitions from deep valence states to the conduction band. The full band structure of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys showing deep valence band states is shown in the Supplementary Material.

The complex dielectric function of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys for different values of x and lattice symmetries is depicted in Figure 9. The Mg content changes dramatically the dielectric response of the alloys, while different lattice symmetries do not seem to be relevant. For example, the real component of the dielectric function of the CaO exhibits two regions (between 10-12 eV and 28-32 eV) where it becomes negative. These regions become less negative with the increase of x . For $x \geq 0.5$, these negative regions disappear. It is easier to describe the dielectric response of materials in terms of the static and dynamic dielectric constants. The static dielectric constant $\epsilon_s = \epsilon_1(\omega = 0)$ exhibits a discrete reduction as x increases, while the high-frequency dielectric constant $\epsilon_\infty = \epsilon_1(\omega \rightarrow \infty)$ increase slightly with larger values of x . The energy gaps as a function of the static and dynamic dielectric constants of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys are compiled in Figure 10. The dynamic dielectric constants are smaller the static ones for all cases. For the

static case, fixing the lattice symmetry, ϵ_s is inversely proportional to the energy gap. The opposite trend is observed for ϵ_∞ . Fixing the molar fraction and taking as an example the value $x = 0.5$ (four different lattice symmetries), the ϵ_s values range between 3.4 and 3.76, with energy gaps ranging between 3.26 eV and 4.46 eV. There are two lattice symmetries with nearly identical static dielectric constants, but energy gaps differing by nearly 0.5 eV. This poses serious obstacles to the alloy engineering of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Assuming that one is able to accurately control the amount of Mg during the synthesis of $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ oxides, but with very little control on the thermodynamics of crystal growth, a polycrystal with multiple lattice domains may be formed. The overall electric and optical response of the sample will be very difficult to explain due to the distinct dielectric constants and energy gaps of the individual crystal domains in the sample. To produce reliable devices of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ oxides, the formation of polycrystals or grain boundaries must be avoided. For example, Lou *et al* produced $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{GaN}$ MOS capacitors with $x = 0.25, 0.51$ and 0.72 by atomic layer deposition to reduce lattice mismatch effects. They obtained nearly

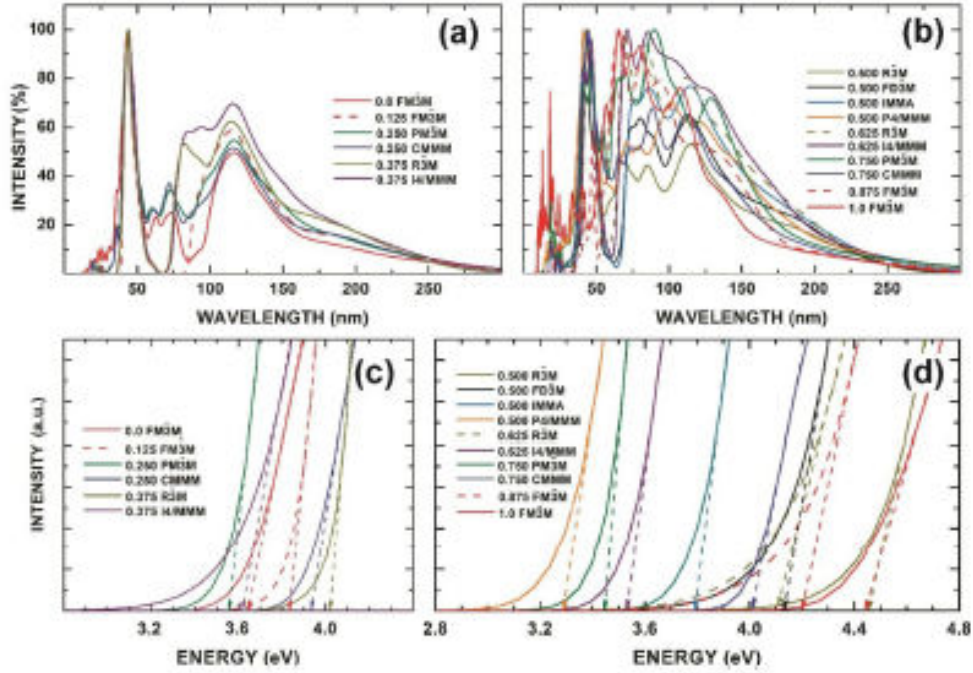


FIG. 8. Optical absorption of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys with different Mg concentration.

perfect epitaxy for $x = 0.25$ and 0.51 , and the formation of grain boundaries for the case in the oxide layer for $x = 0.72$. However, even their best samples ($x = 0.25, 0.51$) were polycrystalline. From CV measurements they determined that the dielectric constant of the films with $x = 0.25$ as $\epsilon_x = 10$. We obtained a much lower values $\epsilon_x \approx 3.75$ (PM3M and CMMM symmetries). Although this value is also affected by the underestimation of band gaps of the DFT, our calculation only includes the contribution of the optical polarizability in the dielectric function.

IV. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Our calculations have shown that the enthalpies of formation of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys with a given molar fraction and different lattice symmetries are identical. This suggests that during alloy formation, none of the allowed lattice symmetries are favoured. Thus, the resulting solid will be likely formed of polycrystalline domains, or even be amorphous. In contrast, the fundamental energy gap of alloys with different lattice symmetries and same molar fraction exhibit differences that depend on x , spanning an energy range as large as 1.2 eV for $x = 0.5$, as shown in Figure 6(a).

In general, the properties of alloys are discussed in terms of the so called Vegard's law, a phenomenological

interpolation that describes quantitatively the behavior of a given physical property (e.g. lattice parameter, energy gap) with x . For example, the band gap energy in most semiconductor alloys $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ is fitted by a curve of the type $E_g = xE_g^{AC} + (1-x)E_g^{BC} - bx(1-x)$, where b is the bowing parameter [31]. However, due to the existence of multiple lattice symmetries for a given x , finding a single expression to describe the energy gap, static and dynamic dielectric constants as functions of x is only possible if one specifies the lattice symmetry at the same time. For example, Lou *et al.* argued that their measured lattice constants of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films deviated very little from Vegard's law prediction. But their growth method only produced films with rock salt structure [32].

Assuming crystals with similar symmetries (e.g. FM3M and R3M), calculations for various molar fractions suggest that the curve of $E_g(x)$ has a plateau in the range $0.2 \leq x \leq 0.875$. Coincidentally, this is the molar fraction interval for which we observed the co-existence of different lattice symmetries for a particular Mg concentration. Without a proper control of the crystal growth dynamics, an inhomogeneous solid with multiple crystalline domains is more likely to be formed. The energy gap of the inhomogeneous alloy should fall within the shaded region of Figure 6(a), representing the lower and upper bounds of the energy gaps for a given molar fraction. In the context of inhomogeneous alloys, the only possible way do describe the properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

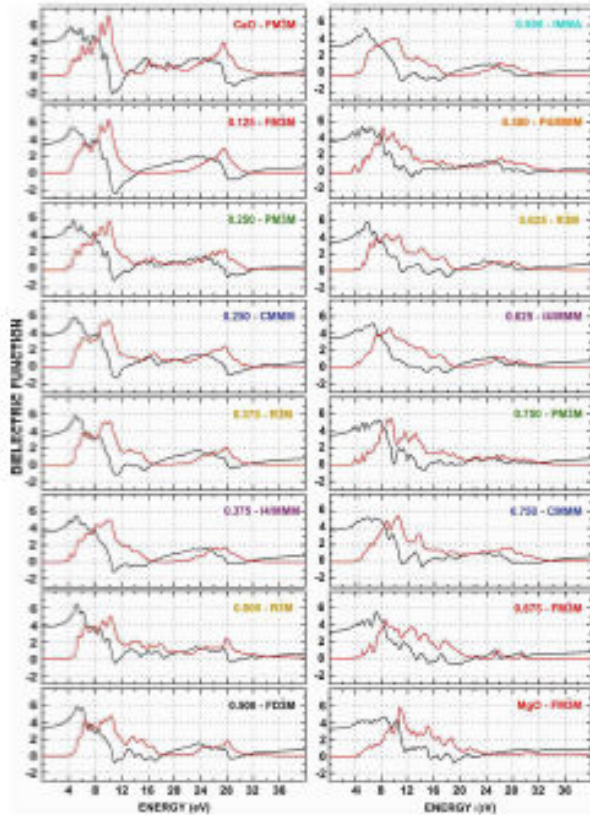


FIG. 9. Complex dielectric function of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ for different Mg concentration. Black and red curves represent real and imaginary components of the dielectric function, respectively.

with a Vegard-like expression is to consider the average between lower and upper limits of a given property. In this sense, the average behavior of the energy gap of inhomogeneous $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ is represented by the red dashed line of Figure 6(a).

Concerning the directness of the band gap, pure CaO (MgO) exhibits an indirect (direct) electronic transition between its valence and conduction bands, while the $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys may exhibit direct or indirect gaps depending on the Mg content and crystal structure. Interestingly, the band structure of all crystal symmetries calculated in this work revealed a second band gap with energy very similar to the fundamental band gap. In some specific cases ($x = 0.25$, CMMM symmetry), the direct and indirect band gaps are nearly degenerate with only 60 meV of difference between them.

For diluted alloys ($x \leq 0.125$) exhibiting *FM3M* symmetry, we observed a monotonic increase of the Kohn-Sham band gap from 3.65 eV to 3.84 eV. For this molar fraction range, our supercell calculations (up to $5 \times 5 \times 5$) have shown a indirect-to-direct transition occurring in the

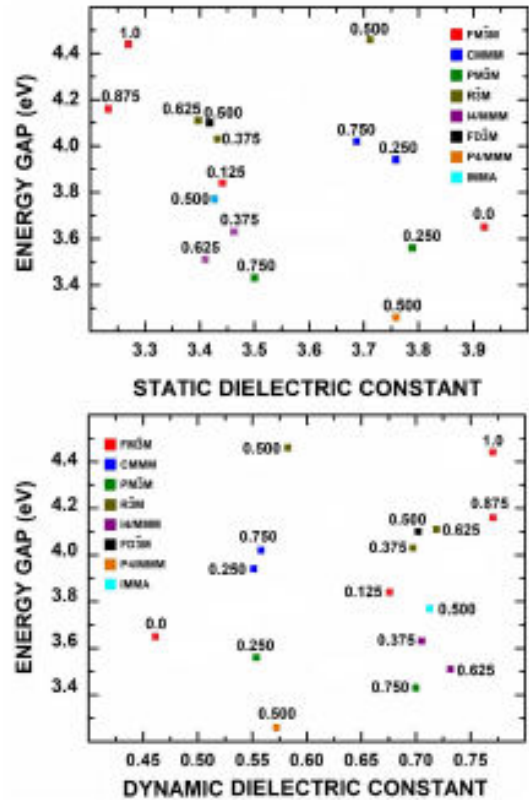


FIG. 10. Energy gaps of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys with different Mg concentration as function of the static and dynamic dielectric constant.

range $0.072 \leq x \leq 0.1094$. However, one must note that the SBZ volume is smaller than volume of the BZ of the primitive of the unit cell, and that any SBZ \vec{k} vector unfolds into multiple PBZ vectors \vec{k}_i ($i = 1, \dots, N$), where $N = V_{SC}/V_{PC}$ is given by the ratio between SC and PC volumes [3, 4]. Thus, the supercell band structure calculated in the SBZ must be projected onto the PBZ in order to determine the spectral weight of PC states $|\vec{k}_i, n\rangle$ in the SC state $|\vec{K}m\rangle$ (m, n are band indexes), and consequently the nature of the band gap for diluted alloys.

In conclusion, we have presented a comprehensive atomistic study of the electronic structure and electrical properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys within the DFT framework using supercells as large as $5 \times 5 \times 5$. We show that these alloys exhibit polymorphism that depends on the molar fraction, with $x = 0.5$ exhibiting the largest number of distinct lattice symmetries. The formation enthalpies are also strongly dependent on x . However, the enthalpies of different crystal structures are similar for the same x . The band gap, on the other hand, strongly depends on the lattice structure. The difference between

the smallest and largest band gaps can be as large as 1.2 eV for the same x .

The practical consequence of results in this present manuscript is that the engineering of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys requires an accurate control of the thermodynamics of crystal growth to prevent the formation of heterogeneous samples with crystalline domains possessing distinct electrical and optical properties. As pointed out by Lou *et al.*, there are factors other than the lattice mismatch that produced grain boundaries in their $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films with $x = 0.72$, as compared to the nearly perfect epitaxy obtained with $x = 0.25$ and 0.51 . DFT methods can be

readily employed to shed some light on the crystal growth dynamics of MO oxides. A study similar to the one of Batra *et al.* may provide hints about the energetic landscape of the initial stages of the crystal nucleation and growth, such that one can favor a desired single crystal symmetry instead of forming a polycrystal [24].

Acknowledgements. The authors acknowledge CNPq and CAPES for financial support. E. W. S. C. received financial support from CNPq project 304781/2016-9. The authors also acknowledge the financial from FUNCAP project PRONEX PR2-0101-00006.01.00/15.

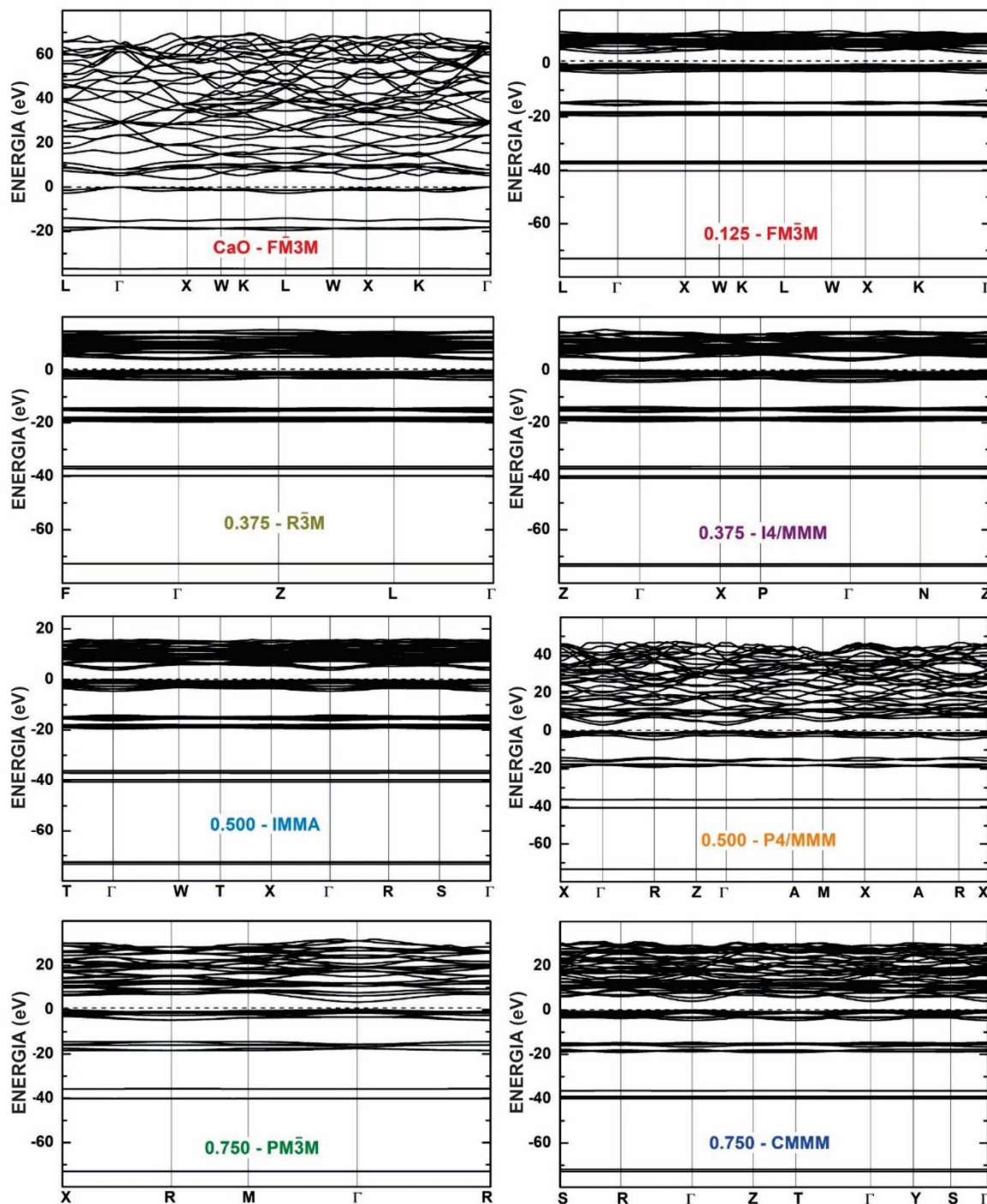
-
- [1] L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
 - [2] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **43**, 3161 (1991).
 - [3] V. Popescu, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **85**, 085201 (2012).
 - [4] R. Maspero, S. J. Sweeney, M. Florescu, *J. Phys: Condens. Matter* **29**, 075001 (2017).
 - [5] D. L. Anderson, *Theory of the Earth*. Blackwell Scientific Publications, Boston, MA, 1989.
 - [6] Z. P. Chang, E. K. Graham, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 1355 (1977).
 - [7] K. J. Chang, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **30**, 4774 (1984).
 - [8] O. E. Taurian, M. Springborg, N. E. Christensen, *Sol. Stat. Comm.* **55**, 351 (1985).
 - [9] M. S. T. Bukowinski, *Geophys. Res. Lett.* **12**, 536 (1985).
 - [10] M. J. Mehl, R. E. Cohen, H. Krakauer, *J. Geophys. Res.* **93**, 8009 (1988).
 - [11] M. J. Mehl, R. E. Cohen, H. Krakauer, *J. Geophys. Res.* **94**, 1977 (1989).
 - [12] V. S. Stepanyuk, A. Szász, A. A. Grigorenko, A. A. Katsnelson, O. V. Farberovich, V. V. Mikhailin, A. Hendry, *Phys. Status Solidi b* **173**, 633 (1992).
 - [13] P. Cortona, A. V. Monteleone, *J. Phys: Condens. Matt.* **8**, 8983 (1996).
 - [14] M. Königstein, C.R.A. Catlow, *J. Sol. Stat. Chem.* **140**, 103 (1998).
 - [15] S. Mankefors, *J. Phys: Condens. Matt.* **12**, 2423 (2000).
 - [16] A. J. Cinthia, G. S. Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, *J. Phys. Chem. Solids* **79**, 23 (2015).
 - [17] R. Pandey, J. E. Jaffe, A. Barry Kunz, *Phys Rev. B* **43**, 9228 (1991).
 - [18] B. Baumeier, P. Krueger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **76**, 205404 (2012).
 - [19] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, B. Bouhafs, *Physica B* **344**, 334 (2004).
 - [20] A. Yamasaki, T. Fukjiwara, *Phys. Rev. B* **66**, 254108 (2002).
 - [21] Y. Duan, L. Qin, G. Tang, L. Shi, *Eur. Phys. J. B*, **66**, 201 (2008).
 - [22] P. Broqvist, H. Grönbeck, I. Panas, *Surface Science* **554**, 262 (2004).
 - [23] Y. Duan, D. C. Sorescu, *J. Chem. Phys.* **133**, 074508 (2010).
 - [24] P. Batra, R. Gaba, U. Issar, R. Kakiar, *J. Theoretical Chemistry* **2013**, 720794 (2013).
 - [25] S. Utamapanya, K. J. Klabunde, J. R. Schlup, *Chemistry of Materials* **3**, 175 (1991).
 - [26] O. Koper, Y. X. Li, K. J. Klabunde, *Chemistry of Materials* **5**, 500 (1993).
 - [27] Y. X. Li, K. J. Klabunde, *Langmuir* **7**, 1388 (1991).
 - [28] S. K. Medeiros, E. L. Albuquerque, F. F. Maia Jr., J. S. de Sousa, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1655 (2007).
 - [29] A. Cosceev, D. Müller-Sajak, H. Pfnür, K. R. Hofmann, *Thin Solid Films* **518**, S281 (2010).
 - [30] M. Zannotti, C. J. Wood, G. H. Summers, L. A. Stevens, M. R. Hall, C. E. Snape, R. Giovanetti, E. A. Gibson, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 24556 (2015).
 - [31] C. A. Niedermeier, M. Rasander, S. Rhode, V. Kachkanov, B. Zou, N. Alford1, M. A. Moram, *Sci. Rep.* **6**, 31230 (2016).
 - [32] X. Lou, H. Zhou, S. B. Kim, S. Alghamdi, X. Gong, J. Feng, X. Wang, P. D. Ye, R. G. Gordon, *Nanoletters* **16**, 7650 (2016).
 - [33] K. N. Jog, S. P. Sanyal, and R. K. Singh, *Phys. Rev. B* **35**, 5235 (1987).
 - [34] M. J. Mehl, R. E. Cohen, H. Krakauer, *J. Geophys. Res.* **93**, 8009 (1988).
 - [35] T. H. Duffy, T. J. Ahrens, *J. Geophys. Res.* **100**, 529 (1995).
 - [36] P. D. Tepesche, A. F. Kohan, G. D. Garbulsky, G. Cedar, C. Coley, H. T. Stokes, L. L. Mehl, B. P. Burton, K. Cho, J. Joannopoulos, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 2033 (1996).
 - [37] A. Srivastava, M. Chauhan, R. K. Singh, R. Padgaonker, *Phys. Status Solidi B* **248**, 1901 (2011).
 - [38] N. Munjal, G. Sharma, *Adv. Appl. Phys. Chem. Sci.* **1**, 142 (2014).
 - [39] N. Munjal, G. Sharma, *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* **6**, 428 (2015).
 - [40] Q. Fan, C. Chai, Q. We, Y. Yang, L. Qiao, Y. Zhao, P. Zhou, M. Xing, J. Zhang, R. Yao, *Materials Science in Semiconductor Processing* **40**, 676 (2007).
 - [41] R. C. Doman, J. B. Barr, R. N. McNally, A. M. Alper, *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 314 (1963).
 - [42] M. Hlad, L. Voss, B. P. Gilla, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, F. Ren, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 8010 (2006).
 - [43] J. Nishii, A. Ohtomo, M. Ikeda, Y. Yamada, K. Ohtani, H. Ohno, M. Kawasaki, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 2507 (2006).
 - [44] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
 - [45] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
 - [46] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* **220**, 567 (2005).

- [47] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [48] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [50] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009).
- [51] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [52] E. Moreira, J. M. Henriques, D. L. Azevedo, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, E. L. Albuquerque, *J. Sol. State Chem.* **187**, 186 (2012).
- [53] R. C. R. Santos, E. Longhinotti, V. N. Freire, R. B. Reimberg, E. W. S. Caetano, *Chem. Phys. Lett.* **637**, 172 (2015).
- [54] A. A. Araújo-Filho, F. L. R. Silva, A. Righi, M. B. Silva, B. P. Silva, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, *J. Sol. State Chem.* **250**, 68 (2017).
- [55] S. N. Costa, V. N. Freire, E. W. S. Caetano, F. F. Maia Jr., C. A. Barboza, U. L. Fulco, E. L. Albuquerque, *J. Phys. Chem. A* **120**, 5752 (2016).
- [56] M. B. da Silva, T. S. Francisco, F. F. Maia, Jr., E. W. S. Caetano, U. L. Fulco, E. L. Albuquerque, V. N. Freire, *Phys. Rev. B* **96**, 085206 (2017).
- [57] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [58] Y. Zhang and W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998).
- [59] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [60] A. Roy, J. Bhattacharya, *Int. J. Nanosci.* **10**, 413 (2011).
- [61] S. A. C. Carabineiro, N. Bogdanchikova, A. Pevnyakov, P. B. Tavares, L. S. G. Fernandes, J. L. Figueiredo, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 435 (2011).
- [62] R. C. Boutwell, M. Wei, A. Scheurer, J. W. Mares, W. V. Schoenfeld, *Thin Solid Films* **520**, 4302 (2012).
- [63] J. Deng, M. Mortazavi, N. V. Medhekar, J. Z. Liu, *J. Appl. Phys.* **112**, 123703 (2012).
- [64] J. A. McLeod, R. G. Wilks, N. A. Skorikov, L. D. Finkelstein, M. Abu-Samak, E. Z. Kurmaev, A. Moewes, *Phys. Rev. B* **81**, 245123 (2010).

APÊNCIDE II

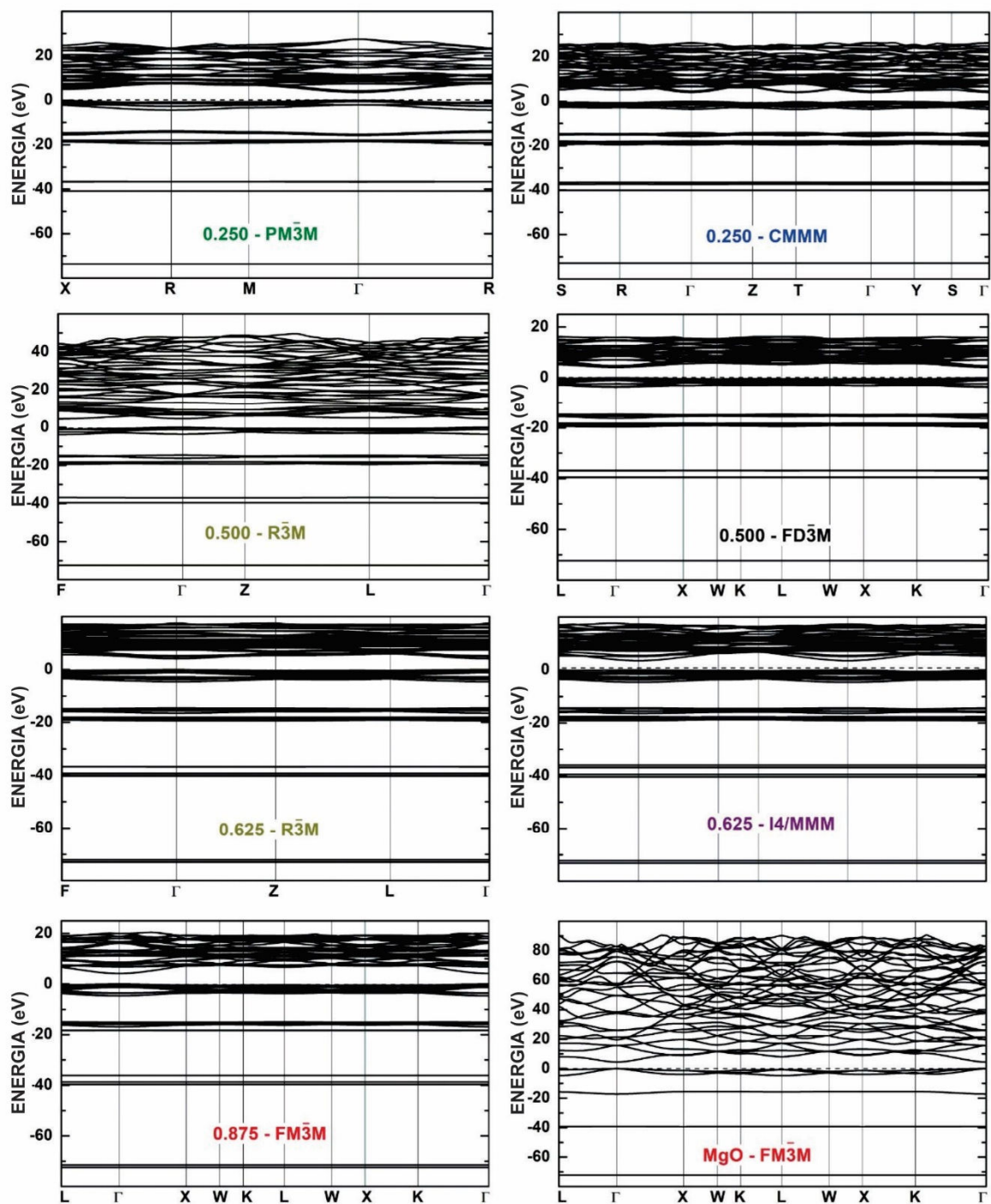
Neste apêndice é mostrado as estruturas de bandas completa calculadas para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (Figura 19) e $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{O}$ (Figura 20), bem como a densidade parcial de estados referente à contribuição dos orbitais s dos elementos constituintes das ligas.

Figura 19a – Estruturas de bandas completas calculadas para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.



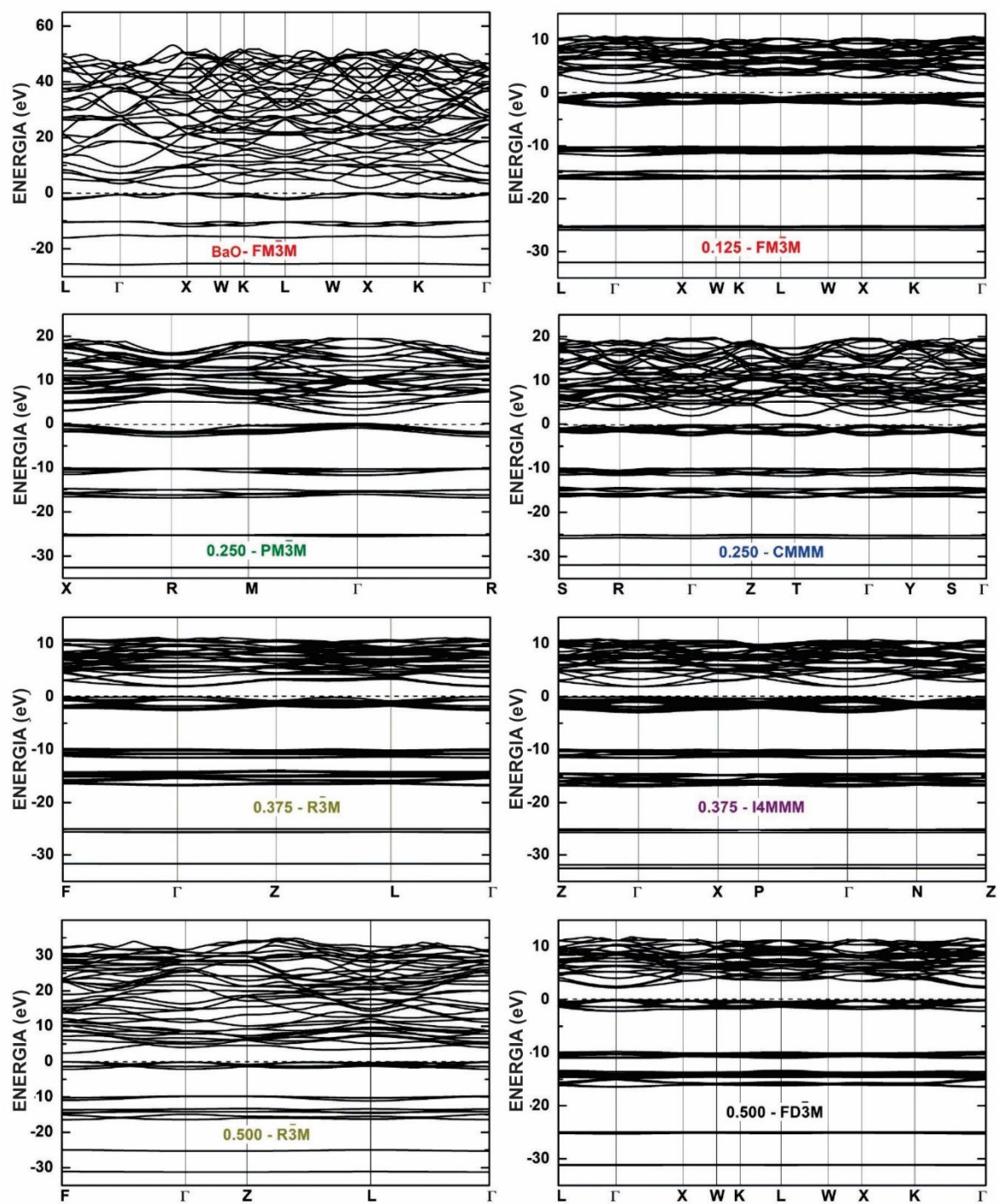
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19b – Estruturas de bandas completas calculadas para as ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.



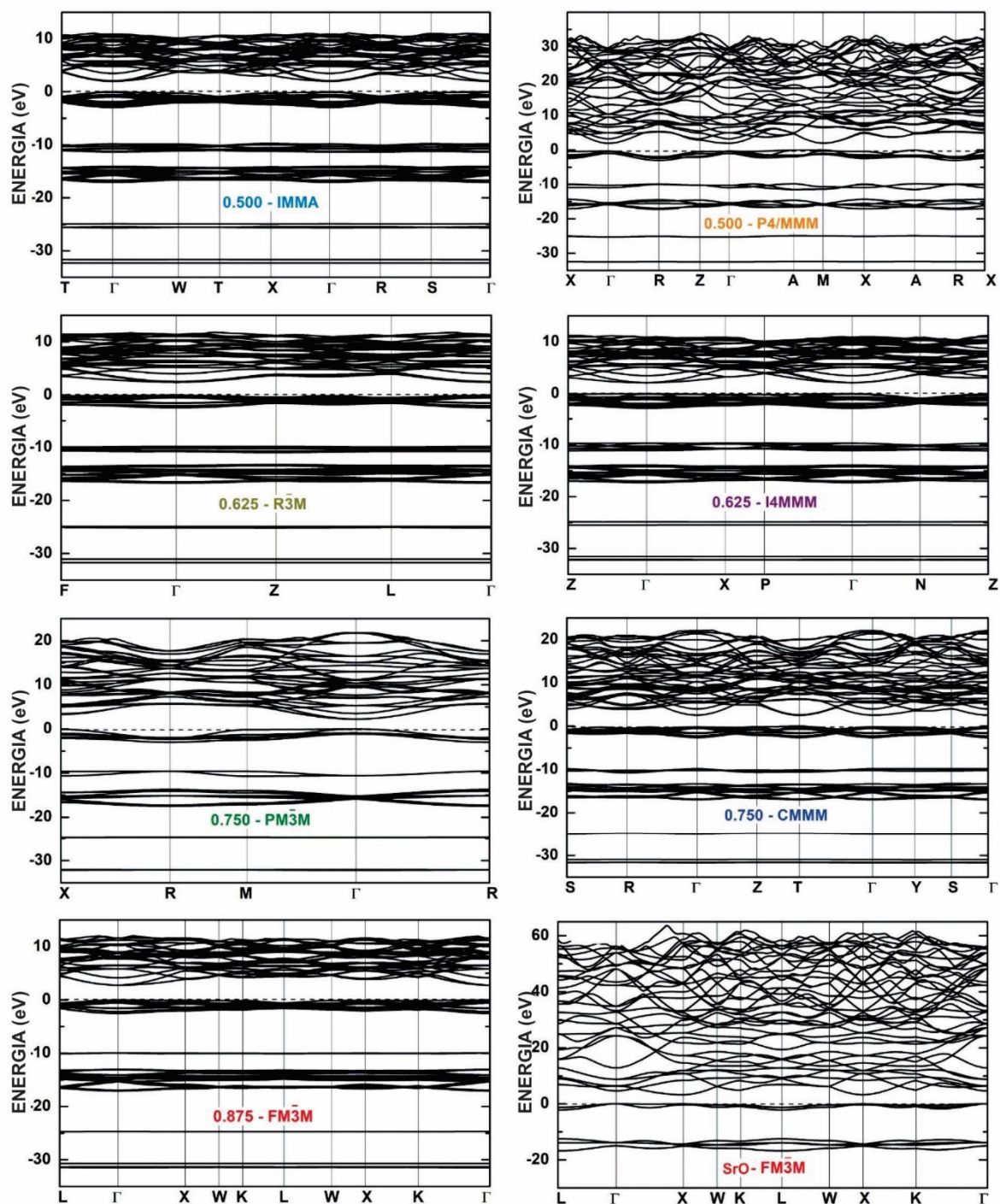
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20a – Estruturas de bandas completas calculadas para as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$.



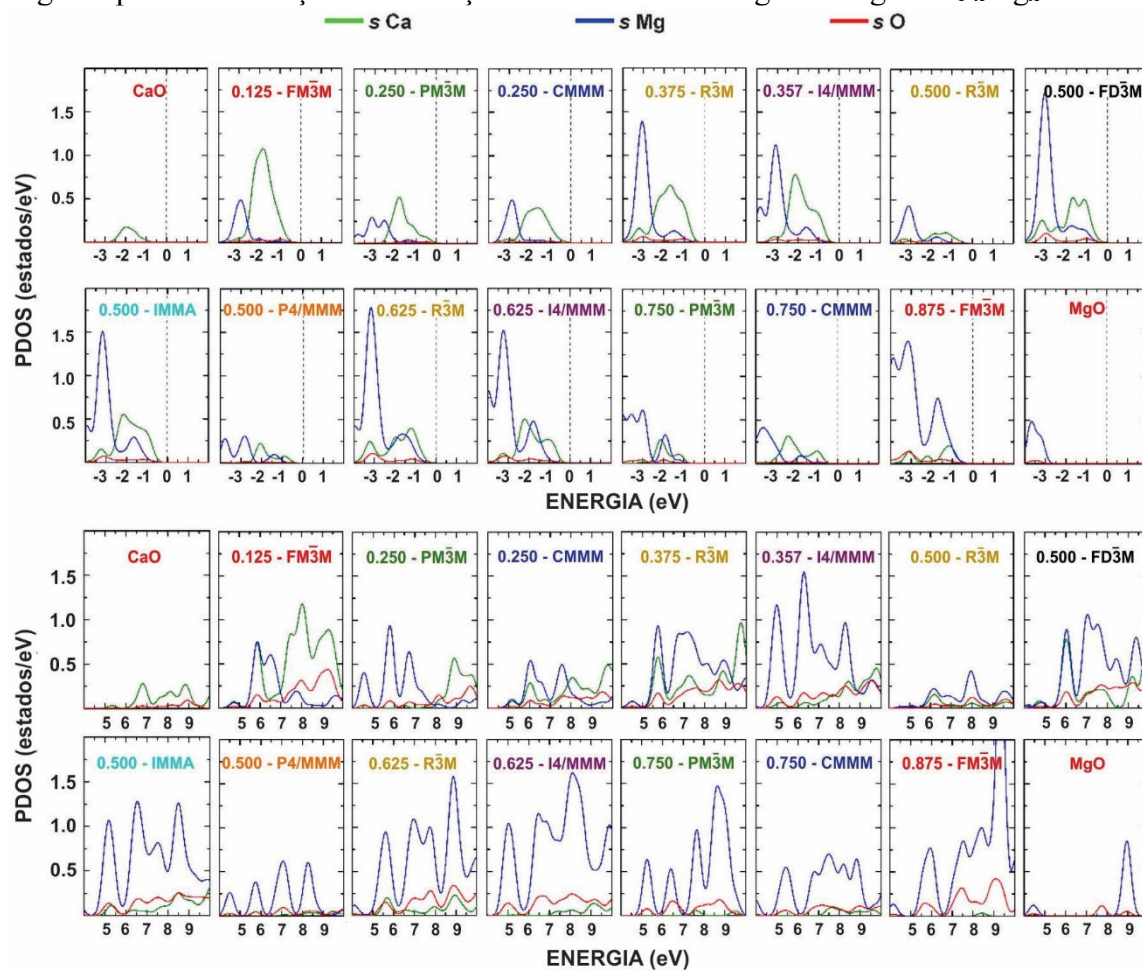
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20b – Estruturas de bandas completas calculadas para as ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$.



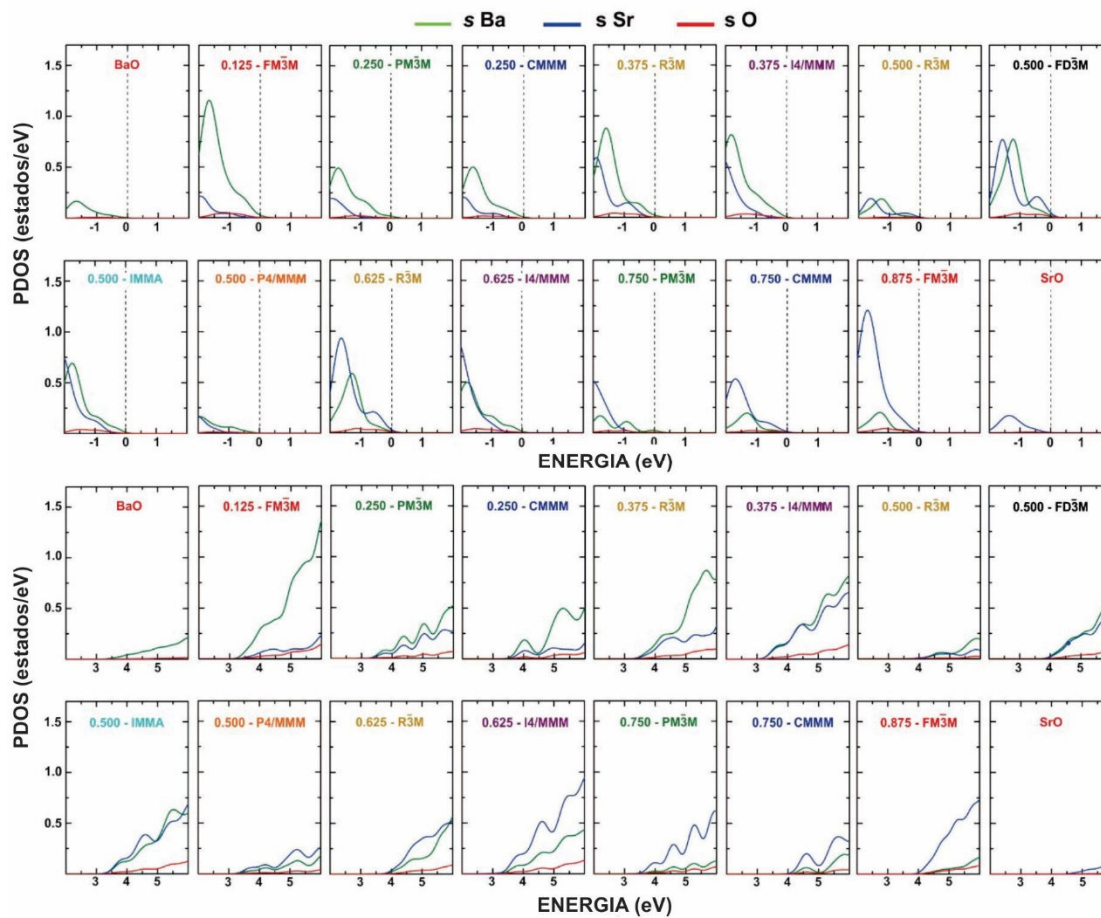
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 – Densidade parcial de estados referente aos orbitais s dos elementos cálcio, magnésio e oxigênio para contribuição na formação nas bandas de energia das ligas $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 – Densidade parcial de estados referente aos orbitais s dos elementos bário, estrôncio e oxigênio para contribuição na formação nas bandas de energia das ligas $Ba_{1-y}Sr_yO$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

ANEXO

Neste anexo encontram-se as tabelas de caracteres utilizadas nas discussões dos espectros vibracionais das ligas (OLIVEIRA, 2009).

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

D_{4h}	E	2C₄	C₂	2C₂'	2C₂''	i	2S₄	σ_h	2σ_v	2σ_d	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y) (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

D_{3d}	E	2C₃	3C₂	i	2S₆	3σ_d	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y) $(x^2 - y^2, xy)$ (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z
E_u	2	-1	0	-2	1	0	x, y