

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA
CAMPUS DE RIO PARANAÍBA
MESTRADO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

MÁRIO HENRIQUE NUNES PERES

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS PEROVSKITAS $PR_{1-x}SR_xCrO_{3-\Delta}$:
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO *SOLID OXIDE
FUEL CELLS* (SOFCs)**

**RIO PARANAÍBA – MINAS GERAIS
2020**

MÁRIO HENRIQUE NUNES PERES

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS PEROVSKITAS $PR_{1-x}SR_xCRO_{3-\Delta}$:
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO *SOLID OXIDE
FUEL CELLS* (SOFCs)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Pablo Damasceno Borges

Coorientadores: Frederico Garcia Pinto
Jairo Tronto

**RIO PARANAÍBA – MINAS GERAIS
2020**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Universidade Federal de Viçosa - Campus Rio Paranaíba

T

Peres, Mário Henrique Nunes, 1982-
P437e Estudo de primeiros princípios das perovskitas
2020 Pr_{1-x}Sr_xCrO_{3-d} : aplicação em células a combustível do tipo
Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) / Mário Henrique Nunes Peres.
– Rio Paranaíba, MG, 2020.
83f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Pablo Damasceno Borges.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Perovskitas. 2. Ab initio. 3. Células a combustível.
4. SOFC. I. Universidade Federal de Viçosa. Química. Mestrado
Multicêntrico em Química de Minas Gerais. II. Título.

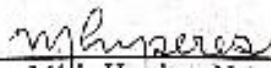
MÁRIO HENRIQUE NUNES PERES


**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS PEROVSKITAS $PR_{1-x}SR_xCrO_{3-\delta}$:
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO *SOLID OXIDE
FUEL CELLS (SOFCs)***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVAIDA: 17 de fevereiro de 2020.

Assentimento:


Mário Henrique Nunes Peres
Autor


Pablo Damasceno Borges
Orientador

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus familiares. Meus pais, Luís e Lília, pelo dom da vida. Meus irmãos, Nathália e Alexandre, por todo amor e amizade. Ao Alexandre Viana, pelo companheirismo e por nunca me deixar desistir. Meu orientador, Pablo Damasceno Borges, pela amizade e pelos ensinamentos. Minha colega, Bárbara Caetano, obrigado por tudo. Meus amigos, pelo apoio. À Universidade Federal de Viçosa, campus Rio Paranaíba, pela oportunidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Nada lhe posso dar que já não exista em você mesmo. Não posso abrir-lhe outro mundo de imagens, além daquele que há em sua própria alma. Nada lhe posso dar a não ser a oportunidade, o impulso, a chave. Eu o ajudarei a tornar visível o seu próprio mundo, e isso é tudo.”

(Hermann Hesse)

RESUMO

PERES, Mário Henrique Nunes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Estudo de primeiros princípios das perovskitas $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$: Aplicação em células a combustível do tipo *Solid Oxide Fuel Cells* (SOFCs).** Orientador: Pablo Damasceno Borges. Coorientadores: Frederico Garcia Pinto e Jairo Tronto.

A busca por novas formas de geração de energia limpa tem impulsionado a pesquisa em novos materiais para a fabricação de células a combustível. O fato de produzirem energia elétrica a partir da reação química de oxirredução entre oxigênio e hidrogênio, sem a necessidade de uso de combustíveis fósseis e a geração de gases nocivos, tornam as células a combustível fortes candidatas para aplicações tecnológicas em energia. Entre elas está a célula a combustível de óxido sólido (SOFCs). As perovskitas estão entre os materiais promissores para a fabricação de catodos para compor as SOFCs. Como é sabido o catodo dessas células faz a interface entre o eletrólito e o comburente, geralmente o gás oxigênio. E um de seus principais papéis é conduzir os elétrons e catalizar a redução do O_2 . A vacância de oxigênio nas perovskitas óxidas tem papel fundamental na otimização desse processo. Este trabalho apresenta o estudo sistemático das propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas, e termodinâmicas das perovskitas cúbicas $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, para $x = 0, 0,25$ e 1 , e $\delta = 0$ e $0,042$. Suas propriedades foram analisadas a partir de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria DFT (Teoria do Funcional da Densidade), implementada no pacote VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*). Foram utilizadas, para o termo de troca-correlação, a aproximação GGA-PBE, incluindo a correção *onsite* de Hubbard (U), além do funcional híbrido HSE06. Utilizando do método de supercélula foi possível promover a introdução de vacância de oxigênio (V_O) nas estruturas. Dentre todos os sistemas com V_O , o sistema 1, $\text{SrCrO}_{2,958}$ foi o que apresentou a menor energia de formação, igual a $0,339$ eV. Para o sistema 2, PrCrO_3 , foi o *bandgap* de energia foi determinado igual a $3,05$ eV, com desvio relativo de $5,9\%$ com relação ao valor experimental presente na literatura, para a fase ortorrômbica. A vacância de oxigênio foi estudada no sistema 3, $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{2,958}$, considerando as configurações C1, C2 e C3. A vacância de oxigênio na configuração C3 foi a mais favorável, ou seja, apresentou a menor energia de formação. Para todos os sistemas foram determinados, a partir da análise do momento magnético, os estados de oxidação dos elementos Pr e Cr. No caso dos sistemas $\text{SrCrO}_{3-\delta}$, $\text{PrCrO}_{3-\delta}$ e $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$, foram obtidos os estados de oxidação, respectivamente, Cr^{4+} , Cr^{3+} e Pr^{3+} e Cr^{3+} e Pr^{3+} .

Palavras-chave: Perovskitas. Ab initio. Células a Combustível. SOFC.

ABSTRACT

PERES, Mário Henrique Nunes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2020. **First principles study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ perovskites: *Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) applications*.** Advisor: Pablo Damasceno Borges. Co-Advisers: Frederico Garcia Pinto and Jairo Tronto.

The search for new materials has been driven by the demand to generate green energy for fuel cells technology application. Fuel cell electrical energy from the chemical oxidation-reduction reaction (redox) between oxygen and hydrogen, without to use fossil fuels and toxic gases liberation, becomes these devices potential candidates for application in green energy. Among them the solid oxide fuel cell (SOFCs) is highlighted. Perovskites has been shown as potential materials to produce SOFCs. As is well known, the cathode is responsible to do an interface between electrolyte and the oxidizer, such as an oxygen gas. Among its main roles is to conduct electrons and catalyze the reduction of O_2 . The presence of the oxygen vacancy (V_O) in the oxide perovskites structure has a fundamental role to optimize that process. Indeed, this work presents the systematic study of the electronic, magnetic and thermodynamics properties of the cubic perovskites $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, for $x = 0, 0.25$ and 1 , and for $\delta = 0$ and 0.042 . All properties were performed from ab initio calculations based on the DFT (Density Functional Theory) implemented in the VASP code (Vienna Ab-initio Simulation Package). GGA-PBE approximation and hybrid functional (HSE06) were considered to exchange-correlation term. Also, the onsite Hubbard (U) was take into account. The supercell method was implemented in order to simulate the oxygen vacancy in the crystal structures. Among all systems with V_O , the $\text{SrCrO}_{2.958}$ presented the lowest formation energy, equals to 0.339 eV. From HSE06 calculations the bandgap energy was obtained for the structure PrCrO_3 , equal to 3.05 eV with a relative deviation of 5.9% considering an experimental value from literature, determined from orthorhombic phase. The $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ structures were studied in configurations C1, C2 and C3, where C3. The oxygen vacancy in the C3 configuration was the most favorable, that is, it presented the lowest formation energy. From magnetic moment analysis the oxidation states of the elements Pr and Cr were obtained. Respectively it was observed for $\text{SrCrO}_{3-\delta}$, $\text{PrCrO}_{3-\delta}$ and $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{3-\delta}$ oxidation states equals to Cr^{4+} , Cr^{3+} and Pr^{3+} and Cr^{3+} and Pr^{3+} .

Keywords: Perovskites. Ab initio. Fuel Cells. SOFC.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Matriz Elétrica Brasileira em termos de potência instalada em operação em MW .	15
Figura 2 - Esquema de uma célula a combustível com fluxo direto (↓) e inverso (↑) composta pelo anodo (-), catodo (+) e eletrólito. O H ₂ e o O ₂ são respectivamente o combustível e o comburente no processo eletroquímico.	21
Figura 3 - Supercélula de 40 átomos para Peroviskita ABO ₃ cúbica (<i>Pm-3m</i>), onde A (Sr/Pr), B (Cr) e O estão representados nas cores verde, azul e vermelho, respectivamente.	30
Figura 4 - Fluxograma do processo autoconsistente	32
Figura 5 - Estrutura Cúbica <i>Pm-3m</i> (#221) da peroviskita ABO ₃ , onde A (Sr/Pr), B (Cr) e O estão representados nas cores verde, azul e vermelho, respectivamente.	33
Figura 6 - Primeira Zona de Brillouin (ZB) da estrutura cúbica <i>Pm-3m</i>	34
Figura 7 - Energia total E <i>versus</i> Conjuntos de pontos <i>k</i> 's	35
Figura 8 - Energia total E <i>versus</i> parâmetro de rede <i>a</i> , determinado a partir do cálculo GGA+U	36
Figura 9 - Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para o sistema SrCrO ₃ , determinado a partir do cálculo GGA+U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.	38
Figura 10 - Supercélula para o sistema SrCrO _{2.958} . O sítio onde foi realizada a vacância de oxigênio está destacado na cor cinza. As cores verde, azul e vermelho, representam os átomos Sr/Pr, Cr e O, respectivamente.	39
Figura 11 - Supercélulas nas configurações (a) FM e (b) AFM.	39
Figura 12 - Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para a supercélula 2x2x2 sistema SrCrO ₃ , na configuração AFM, determinado a partir do cálculo GGA+U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.	41
Figura 13 - Distribuição eletrônica dos orbitais <i>d</i> do cromo em um sítio octaédrico da estrutura cristalina do SrCrO ₃	42
Figura 14 - Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para a supercélula 2x2x2 do sistema SrCrO _{2.958} , na configuração AFM, determinado a partir do cálculo GGA+U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero	43
Figura 15 - Energia total E <i>versus</i> Conjuntos de pontos <i>k</i> 's.	47
Figura 16 - Energia total E <i>versus</i> parâmetro de rede <i>a</i> determinado a partir do cálculo GGA+U	48

Figura 17 - Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para o sistema PrCrO_3 , determinado a partir do funcional híbrido HSE06. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.	49
Figura 18 - Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para o sistema PrCrO_3 , cálculo GGA + U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero	51
Figura 19 - Supercélulas nas configurações (a) FM e (b) AFM.....	53
Figura 20 - Densidade de estados (a) total (TDOS) e (b), (c) e (d) parcial (PDOS) para a supercélula $2 \times 2 \times 2$ sistema PrCrO_3 , na configuração AFM, determinado a partir do cálculo GGA+U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.....	54
Figura 21 - Densidade de estados (a) total (TDOS) e (b), (c) e (d) parcial (PDOS) para a supercélula $2 \times 2 \times 2$ sistema PrCrO_3 , na configuração AFM, determinado a partir do cálculo HSE06. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.....	55
Figura 22 - Densidade de estados (a) total (TDOS) e (b), (c) e (d) parcial (PDOS) para a supercélula $2 \times 2 \times 2$ sistema com vacância de Oxigênio, $\text{PrCrO}_{2,958}$, na configuração AFM, determinado a partir do cálculo GGA+U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.....	57
Figura 23 - Densidade de estados (a) total (TDOS) e (b), (c) e (d) parcial (PDOS) para a supercélula $2 \times 2 \times 2$ sistema com vacância de Oxigênio, $\text{PrCrO}_{2,958}$, na configuração AFM, determinado a partir do cálculo HSE06. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.....	58
Figura 24 - Supercélulas para o sistema $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$ para a (a) configuração 1 – C1, (b) configuração 2 – C2 e (c) configuração 3 – C3. Os átomos de Pr, Sr, Cr e O estão representados pelas cores amarelo, verde, azul e vermelho, respectivamente	60
Figura 25 - Supercélula para o sistema $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{2,958}$ na configuração 1. Os átomos de Pr, Sr, Cr e O estão representados pelas cores amarelo, verde, azul e vermelho, respectivamente. A vacância de oxigênio foi feita, uma por vez, nos sítios não equivalentes S_{1a} (a), S_{1b} (b) e S_{1c} (c) em destaque na cor cinza.....	63
Figura 26 - Supercélula para o sistema $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{2,958}$ na configuração 2. Os átomos de Pr, Sr, Cr e O estão representados pelas cores amarelo, verde, azul e vermelho, respectivamente. A vacância de oxigênio foi feita, uma por vez, nos sítios não equivalentes S_{2a} (a), S_{2b} (b) e S_{2c} (c) em destaque na cor cinza.....	64
Figura 27 - Supercélula para o sistema $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{2,958}$ na configuração 3. Os átomos de Pr, Sr, Cr e O estão representados pelas cores amarelo, verde, azul e vermelho, respectivamente. A vacância de oxigênio foi feita no sítio S_{3a} , destaque na cor cinza.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de geração de energia limpa e suas vantagens e desvantagens	16
Tabela 2 - Ordem cronológica dos principais acontecimentos que deram origem a eletroquímica e à criação das células a combustível	19
Tabela 3 - Tipos de Células a combustível.....	20
Tabela 4 - Posições atômicas dos átomos de Sr/Pr, Cr e O na célula primitiva em função dos parâmetros de rede.....	34
Tabela 5 - Dados obtidos no presente estudo comparado com dados experimentais e teóricos obtidos na literatura.	36
Tabela 6 - Dados obtidos no presente estudo e dados experimentais e teóricos obtidos na literatura.....	48
Tabela 7 - Posições dos picos da PDOS para os elementos Pr e Cr a partir dos cálculos GGA+U e HSE06.	51
Tabela 8 - Sinal da magnetização de partida por átomo de Cr e Pr para a simulação AFM nas configurações C1, C2 e C3.....	61
Tabela 9 - Primeiros vizinhos do sítio vacante de oxigênio com os átomos enumerados de acordo com as Figuras 24, 25, 26 e 27.	63
Tabela 10 - Valores da magnetização m (μ_B) individual para os átomos de cromo e praseodímio, assim como o estado de oxidação (<i>oxi</i>), a energia de formação E_{fO0} (eV), a energia total (E_T) por átomo e a diferença de energia total (Δ_T) de cada vacância de oxigênio em diversos sítios não equivalentes para as configurações C1, C2 e C3 para o sistema $Pr_{0.75}Sr_{0.25}CrO_{2.958}$, com relação à configuração C3.	66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	14
2.1 Fontes alternativas de energia.....	14
2.2 Tipo de operação para as principais fontes alternativas de energia no Brasil	15
2.2.1 Hídrica	15
2.2.2 Eólica.....	16
2.2.3 Biomassa.....	17
2.2.4 Solar.....	17
2.2.5 Ondomotriz.....	18
2.3 Células a combustível.....	18
2.3.1 Histórico	18
2.3.2 Funcionamento e tipos de células combustíveis.....	20
2.3.3 - SOFC (<i>Solide Oxide Fuel Cell</i>): célula a combustível de óxido sólido.....	21
2.4 Perovskitas.....	23
2.4.1 Histórico e características	23
2.4.2 Material Estudado.....	24
3 METODOLOGIA.....	25
3.1 Teoria do Funcional da Densidade-DFT	25
3.2 Funcionais LDA, GGA, a correção on-site (U) e híbrido	28
3.3 Métodos de Pseudopotencial	29
3.4 Método da supercélula.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Informações gerais.....	33
4.2 Sistema 1 - $\text{SrCrO}_{3-\delta}$	35
4.2.1 Bulk	35
4.2.2 Vacância de oxigênio (V_O)	42
4.2.3 Energia de Coesão	45
4.2.4 Conclusões para o sistema 1	46
4.3 Sistema 2 - $\text{PrCrO}_{3-\delta}$	46
4.3.1 Bulk	46
4.3.2 Vacância de oxigênio (V_O)	56
4.3.3 Conclusões para o sistema 2.....	58
4.4 Sistema 3 - $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$	59
4.4.1 <i>Bulk</i>	60
4.4.2 Vacância de oxigênio (V_O)	62

4.4.3 Conclusões para o sistema 3	66
5 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	68
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE A – Artigo: Ab initio study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ cubic perovskites: Solid oxide fuel cells applications	75

1 INTRODUÇÃO

Atualmente um dos grandes desafios a ser enfrentado pela sociedade moderna é a redução da liberação de gases tóxicos provenientes de fontes fósseis de energia durante o processo de sua geração. É notória a necessidade de geração de energia através de processos menos poluentes. A previsão de esgotamento dos principais combustíveis fósseis nas próximas décadas e as questões ambientais se tornaram fortes justificativas para a busca de fontes alternativas de energia [1-2].

Neste contexto a célula a combustível surge como potencial alternativa, por se tratar de uma célula eletroquímica, que pode ser utilizada para produzir energia elétrica a partir da reação de oxidação de um combustível e da redução de um comburente, usualmente o gás oxigênio, onde o descartável do processo de geração de energia é a água [3,4]. Basicamente a célula a combustível é composta por três principais componentes: anodo, catodo e o eletrólito, além de outros elementos secundários, tais como, os interconectores e selantes que auxiliam na melhora de sua eficiência [5]. E apesar de possuir funcionamento similar ao de uma bateria, a célula a combustível apresenta maiores vantagens, tais como ser pouco poluente, uma vez que os agentes utilizados como redutor e oxidante são os gases H_2 e O_2 , respectivamente. Além disso, as células a combustível são candidatas em potencial para serem utilizadas como geradores de energia elétrica em diversos tipos de aplicações tecnológicas.

Existem diferentes tipos de células a combustível, que são classificadas de acordo com o material usado como eletrólito. Além dos materiais utilizados em seus componentes, as células a combustível também diferem em outros aspectos importantes, como eficiência e temperatura de operação, como exemplos: i) célula a combustível alcalina (*Alkaline Fuel Cell* - AFC) que possui intervalo de temperatura de operação $50-120^\circ C$ e expectativa de eficiência 35-55%; ii) célula a combustível de carbono fundido (*Molten Carbonate Fuel cell* - MCFC) que possui intervalo de temperatura de operação $550-650^\circ C$ e expectativa de eficiência 45-55%; e iii) célula a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC) que possui intervalo de temperatura de operação $550-1000^\circ C$ e expectativa de eficiência 40-60%. Dentre todos os tipos de célula a combustível, as do tipo SOFC apresentam maior intervalo de temperatura de operação e maior expectativa de eficiência.

Particularmente para a fabricação de células a combustível do tipo SOFC é necessário que essas sejam concebidas a partir de materiais adequados. Neste sentido, as perovskitas se apresentam como materiais promissores [3-6]. Óxidos do tipo perovskita e fórmula geral

ABO_3 , podem apresentar nas estruturas cristalinas ortorrômbica ($Pbnm$), romboédrica ($R-3c$) ou cúbica ($Pm-3m$). Algumas perovskitas multiferrólicas tais como $YMnO_3$, $YbMnO_3$ e $TbMnO_3$ estão entre os principais materiais utilizados para catalisar a reação de redução do gás oxigênio (O_2) no cátodo da SOFC [6].

Outros aspectos também devem ser considerados para a produção das SOFCs, tais como: i) existência de compatibilidade química e física entre os materiais para cada componente; ii) ausência de ocorrência de decomposição ou uma reação química durante a operação da célula a combustível, uma vez que as SOFCs funcionam em alta temperatura e iii) os materiais escolhidos para o anodo, catodo e eletrólito devem ter coeficientes de expansão térmica semelhantes, a fim de evitar a formação de rachaduras durante o ciclo de funcionamento da célula a combustível. Particularmente para as células do tipo SOFC a alta temperatura é vantajosa por propiciar o aumento na atividade dos eletrodos e a condutividade dos componentes, além de favorecer as trocas gasosas e a cinética das reações eletroquímicas.

Por outro lado, os dopantes e defeitos nativos na estrutura das perovskitas podem trazer resultados promissores a fim de atender às exigências para a construção das SOFCs [5-12]. Por exemplo, a presença de vacância de oxigênio nesses cristais pode favorecer a difusão de oxigênio em altas temperaturas. Desta forma, a pesquisa sobre a influência de dopantes e defeitos nativos nos materiais já se mostrou importante. E apesar de já existirem trabalhos relevantes nesse tema de pesquisa, ainda não existe um estudo completo e conclusivo sobre diversas questões em torno das propriedades físico-químicas das perovskitas, que atendam às necessidades de fabricação das SOFCs.

Neste contexto, esse trabalho apresenta os resultados do estudo sistemático, a partir de cálculos de primeiros princípios, das perovskitas cúbicas do tipo $Pr_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$, vislumbrando sua aplicação como catodo em células a combustível do tipo SOFCs. Os resultados da pesquisa realizada nesses materiais estão aqui apresentados nos capítulos: Introdução, Referencial Bibliográfico, Metodologia, Resultados e Discussão e Conclusões Finais e Perspectivas.

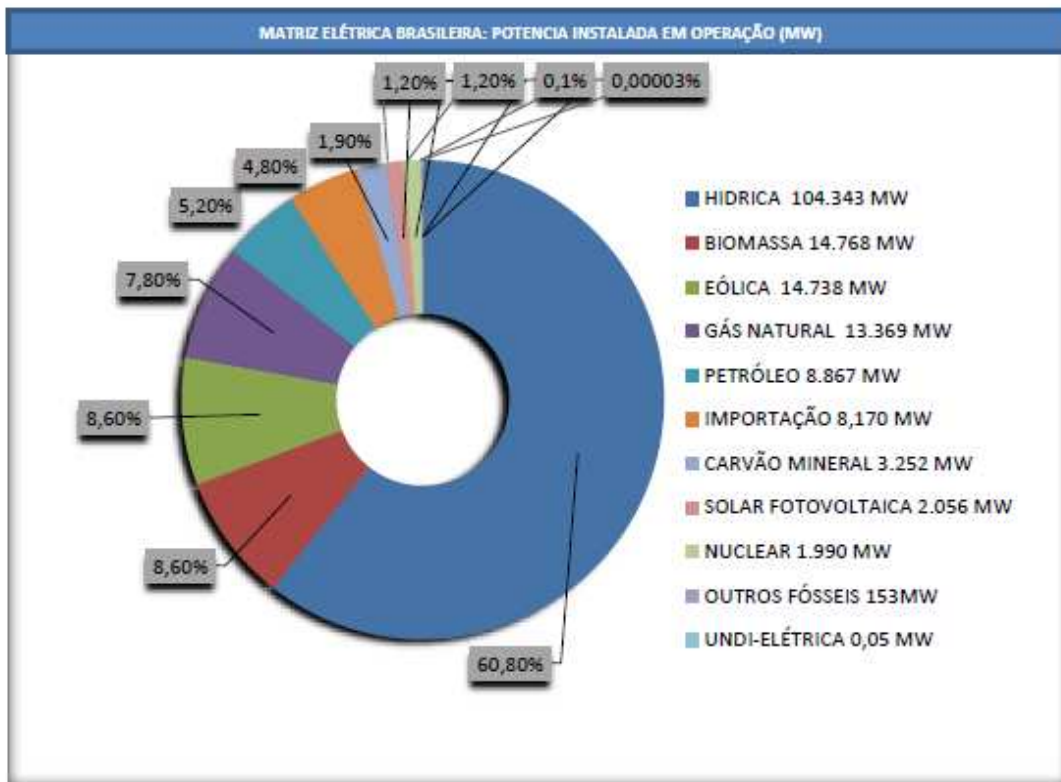
2 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

2.1 Fontes alternativas de energia

Desde o início da industrialização até o momento presente, o carvão e o petróleo (combustíveis fósseis) tiveram e ainda têm papel importante na geração de energia. No entanto, são fontes de energia não limpas, ou seja, eles são responsáveis pela emissão de gases poluentes na atmosfera, trazendo consequências devastadoras para o meio ambiente e para a manutenção da vida Terra. Para contrapor a essa realidade, novos meios de produção de energia têm sido buscados e implantados. Particularmente, dentre as principais fontes alternativas de energia produzidas no Brasil, estão: eólica, ondomotriz, solar, biomassa e hídrica, somando em torno de 79% da produção do país [13].

Diversos países começaram a empregar novas fontes alternativas de energia, após a conjuntura de crise internacional do petróleo, em 1970, como a energia eólica, por exemplo. A questão climática e os efeitos devido ao efeito estufa, também contribuíram para tal mudança. Em termos de maior capacidade de instalação no Brasil estão respectivamente as fontes hídricas (desde final da década de 1880, aproveitando o potencial hidráulico do Brasil), eólicas (mais de 600 parques eólicos, gerando energia de 15 GW, biomassa (termelétricas), solar (fotovoltaica, em maior crescimento no país, podendo chegar a 10% da matriz elétrica no Brasil até 2030) e ondomotriz. A Figura 1 apresenta a Matriz Elétrica Brasileira em termos de potência instalada em operação em MW.

Figura 1 - Matriz Elétrica Brasileira em termos de potência instalada em operação em MW



Fonte: [13].

2.2 Tipo de operação para as principais fontes alternativas de energia no Brasil

2.2.1 Hídrica

Esta forma de geração de energia é atualmente a mais importante no Brasil, que possui um grande potencial hidráulico. O potencial hidráulico se refere ao número de desníveis (cachoeiras) ou, se ausente, à construção de barragens. Vários fatores são usados para caracterizar uma usina hidrelétrica, como vazão, potência e tipo de construção da barragem. O princípio de funcionamento de uma usina hidrelétrica se baseia na transformação de energia hidráulica em mecânica, a qual é convertida em energia elétrica, de forma ininterrupta, por ação das turbinas. É de grande importância a conexão com a vazão dos rios e a presença de desníveis, naturais ou não. Vale lembrar que parte dessa energia é perdida sob a forma de calor. Apesar disso, trata-se de um processo relativamente limpo de geração de energia. Apesar de ser considerada uma forma de energia limpa, ela contribui em partes para a emissão de gases, devido metano e CO₂ gerados pela decomposição de árvores mortas acima do nível d'água, gerando impacto ambiental. Além disso, devido a formação das barragens e

consequente alagamento de regiões secas, pode promover o desaparecimento da flora e fauna local. A Tabela 1 mostra as vantagens e as desvantagem de diversos tipos de geração e operação de energia limpa.

Tabela 1 - Tipos de geração de energia limpa e suas vantagens e desvantagens.

Tipo	Vantagem	Desvantagem	Potência Instalada no Brasil (MW e %)
Hídrica	Capacidade de geração	Custo de implantação	104,343
Eólica	Energia limpa	Muda a rota de pássaros impactando a flora	14,738
Biomassa	Baixo custo	Dificuldade na estocagem de resíduos	14,768
Solar	Não gera impacto ambiental significativo	Emite poluente na confecção das placas	2,056
Ondomotriz	Energia limpa	Elevado custo de produção	0,05

Fonte: [14].

2.2.2 Eólica

Desde tempos antigos, a força dos ventos era aproveitada na movimentação de moinhos, os quais eram usados para processos de moagem de alimentos. A energia eólica se mostrou como uma forma alternativa de energia, evitando o uso de combustíveis fósseis. No Brasil, se encontra em maior concentração nas regiões sudeste, nordeste e sul, graças ao potencial eólico. Representa um tipo de energia 100% limpa. O sistema de operação pode ser isolado (quando não se tem energia da rede pública), híbrido (quando se faz uso de mais de uma fonte como painéis fotovoltaicos) e interligado (insere energia produzida mesmo com a rede pública). Existem dois tipos de parques eólicos: *onshore* (instalados em terra) e *offshore* (instalados no mar). O princípio de funcionamento de um sistema eólico se baseia na presença de aerogeradores, os quais transformam a energia cinética dos ventos em energia mecânica, a qual, através de um gerador, é convertido em energia elétrica.

2.2.3 Biomassa

A biomassa ou ciclo a vapor se apresenta como um dos processos mais antigos para geração de energia. Combustíveis como bagaço de cana, restos de madeira chamados de biomassa são também utilizados. Os principais componentes desta operação são a caldeira, onde ocorre a combustão, a turbina a vapor, o condensador, necessário para resfriamento do vapor em água líquida e a bomba de alimentação. Esse processo de geração de energia é de baixo custo, onde se dá a partir da combustão de material orgânico, promovendo a geração de calor. A eficiência no processo de combustão depende do tipo de combustível a ser utilizado. O calor produzido aquece a água presente nas caldeiras, se expandindo na forma de vapor, o qual alimenta as turbinas gerando energia elétrica. Esse vapor é condensado e a água líquida volta, retomando o ciclo. O processo de combustão pode gerar gases como CO₂ que, quando liberado na atmosfera pode ser captado pelos vegetais e utilizados no processo de fotossíntese. Sendo assim, o uso da biomassa não agride o ambiente desde que seja controlada. Este tipo de operação também apresenta dificuldade na estocagem dos resíduos gerados pela queima do material.

2.2.4 Solar

A luz proveniente do sol, também, tem sido muito utilizada como forma alternativa para geração de energia. A principal forma se refere a instalação de painéis fotovoltaicos, responsáveis por absorver a luz solar. É um tipo de processo que não polui. No entanto, a produção de painéis fotovoltaicos pode gerar danos ao meio ambiente, se não controlada. A geração de energia solar pode estar ligada ou não à rede de concessão, permitindo a implantação de três tipos de sistemas. São eles: *on grid* (tipo conectado à rede, onde a energia em excesso é computada pelo medidor na rede), *híbrido* (trocam energia com a rede mas também armazenam em baterias) e *off grid* (armazenamento apenas em baterias, como forma de prevenir a falta de energia em dias sem incidência intensa de luz solar) O princípio de funcionamento de um painel fotovoltaico se baseia na absorção da energia solar, a qual é convertida em energia elétrica, graças a presença das células fotovoltaicas.

2.2.5 Ondomotriz

O tipo de operação ondomotriz nada mais é que o resultado da energia contida nas ondas dos oceanos, impulsionadas pelo vento em direção a superfície do mar. O tipo de instalação, ou seja, a profundidade com que são instaladas, caracteriza o tipo de operação. São eles: *shoreline* (perto da costa, com a vantagem de fácil acesso para manutenção), *nearshore* (distância mediana da costa, operando com médio potencial energético) e *offshore* (em regiões mais profundas, com maior potencial energético, mas com maior custo de instalação). Apesar do elevado custo de produção, representam as maiores quantidades de tecnologias desenvolvidas para sua captação. O princípio de funcionamento se baseia no movimento das ondas, responsáveis pela movimentação de flutuadores instalados sobre as águas costeiras. O movimento sobe e desce dos flutuadores, acoplados a braços mecânicos, enviam a bombas hidráulicas de água doce instalados em solo. A água é enviada sob grande pressão, a uma câmara vedada, a qual alimenta uma turbina, gerando energia elétrica de forma intermitente.

Também está entre as fontes alternativas de energia as células a combustível, que por ser objeto de estudo desse trabalho, está discutido de forma mais detalhada na próxima seção.

2.3 Células a combustível

2.3.1 Histórico

Entre as fontes alternativas de energia está a célula a combustível, que é uma célula eletroquímica utilizada para produzir energia elétrica a partir da reação de oxidação de um combustível (hidrogênio) e da redução de um comburente, usualmente o gás oxigênio. O processo de produção de energia elétrica é dado a partir de reações químicas, sem a utilização de combustíveis fósseis. Estes fatores tornaram as células a combustível uma fonte de energia limpa promissora, principalmente para utilização em lugares onde a produção de energia é limitada e precária.

O fundamento de uma célula a combustível foi descoberto muito antes do aperfeiçoamento e desenvolvimento da eletroquímica, em 1839, pelo físico britânico William Robert Grove (1811-1896). A primeira célula a combustível foi constituída através da utilização de duas tiras de platina imersas em meio ácido (denominado eletrólito), cada uma delas separadamente expostas à atmosferas contendo hidrogênio e oxigênio. Em 1880, dois

químicos ingleses Ludwing Mond e Carl Langer, aumentaram a durabilidade da célula com a introdução de uma membrana porosa com a finalidade de preservar o eletrólito.

Nos primeiros anos do século XX, três pesquisadores, Fritz Haber, Walther H. Nernst, e Edmond Bauer estudaram a possibilidade de introdução de eletrólitos sólidos, a fim de compor as células a combustível. No entanto o trabalho não obteve sucesso, devido ao alto custo e à limitação tecnológica da época para a sua fabricação.

Durante o período e após a segunda guerra mundial, Francis T. Bacon e colaboradores de Cambridge, desenvolveram uma célula a combustível a base de hidrogênio e oxigênio em meio alcalino. Mais tarde, nas décadas de 50 e 60, pesquisadores da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), após descartar o uso de reatores nucleares, devido ao seu alto risco, decidiram investir em um sistema mais eficaz e limpo de geração de energia elétrica. A partir daí, foi dada uma atenção especial ao desenvolvimento de células a combustível. [14] A Tabela 2 apresenta em ordem cronológica os principais acontecimentos que deram origem a eletroquímica e à concepção de uma célula a combustível.

Tabela 2 - Ordem cronológica dos principais acontecimentos que deram origem a eletroquímica e à criação das células a combustível.

Ano	Evento	Principal Inventor	Período em que viveu
1800	Eletrólise Aquosa	Nicholson/ Carlisle	1753-1815 1768-1840
1807	Síntese de Metais Alcalinos por Eletrólise	Davy	1778-1829
1811	Arco Voltaico a base de Carvão alimentado por pilhas	Davy	1778-1829
1821	Efeito Seebeck	Seebeck	1770-1831
1833	Leis de Faraday	Faraday	1791-1867
1836	Celas eletroquímicas	Daniel / Elkington	1790-1845 1801-1865
1837	Eletrodeposição/Galvanoplastia	Jacob	1779-1848
1839	Célula a Combustível	William Groove	1811-1896

Fonte: [14].

2.3.2 Funcionamento e tipos de células combustíveis

As células a combustível são dispositivos que possibilitam a conversão direta de energia química em energia elétrica. Sua eficiência energética é superior à das máquinas térmicas, trazendo benefícios para a economia de combustível, além do uso mais consciente da energia do ponto de vista do meio ambiente [14].

Existem vários tipos de células a combustível, que podem ser classificadas através do tipo de eletrólito empregado e pela temperatura de funcionamento. Os principais tipos são: AFC (*Alkaline Fuel Cell*), célula a combustível alcalina, PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), célula a combustível de membrana polimérica condutora de protons, PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), célula a combustível de ácido fosfórico, MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) célula a combustível de carbonato fundido e SOFC (*Solide Oxide Fuel Cell*) célula a combustível de óxido sólido [5,14]. As temperaturas de operação, tipo de eletrólito, eficiência e transporte iônico são apresentados Tabela 3.

Tabela 3 - Tipos de Células a combustível.

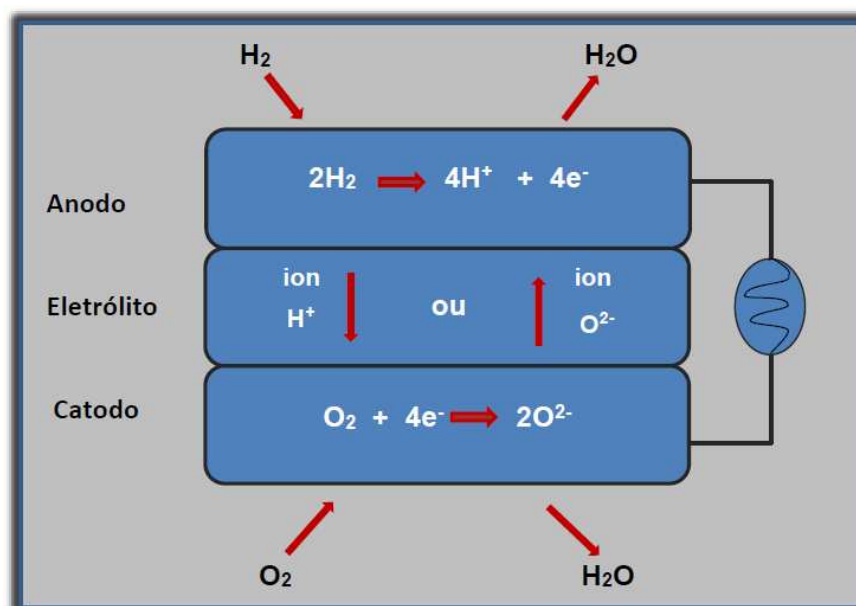
Tipo	Eletrólito	Faixa de Temp. °C	Eficiência	Transporte Iônico
Alcalina (AFC)	KOH	50-120	35-55%	OH ⁻
Membrana (PEMFC)	Polímero	60-100	35-45%	H ⁺
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄	180-210	35-45%	H ⁺
Carbonatos Fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos	550-650	45-55%	CO ₃ ²⁻
Cerâmicas (SOFC)	Cerâmicas	550-1000	40-60%	O ²⁻

Fonte: [5].

Basicamente as células a combustível são compostas por dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito, como mostra a Figura 2. A geração de energia elétrica ocorre por meio de uma reação eletroquímica de oxirredução, onde a oxidação de um combustível (hidrogênio) ocorre no polo negativo (anodo) e a redução do comburente (oxigênio) ocorre no polo positivo (catodo). Já o eletrólito tem a função de condutor iônico. O fluxo de elétrons se faz por um circuito externo, do anodo para o catodo, onde a diferença de potencial positiva, caracteriza uma reação espontânea. De acordo com a Figura 2, o fluxo de íons pode ocorrer tanto no sentido direto, íons H⁺, ou no sentido inverso, íons O²⁻. Para o

sentido direto (\downarrow) ocorre a entrada H_2 , o qual sofre oxidação (perda de e^-), originando íons 2H^+ . Este, por sua vez, migra no sentido direto, onde se combina com O^{2-} gerado na reação de redução do O_2 , originando H_2O e H_2 residual. Por exemplo, as células do tipo PEMFC, possuem esse mecanismo de funcionamento. Já para o sentido inverso (\uparrow), entra O_2 , o qual sofre redução (ganho de e^-), originando íons O^{2-} . Este, por sua vez, migra no sentido inverso, onde se combina com 2H^+ , decorrente da oxidação do H_2 , originando H_2O e O_2 residual. As células do tipo SOFCs funcionam dessa maneira.

Figura 2 - Esquema de uma célula a combustível com fluxo direto (\downarrow) e inverso (\uparrow) composta pelo anodo (-), catodo (+) e eletrólito. O H_2 e o O_2 são respectivamente o combustível e o comburente no processo eletroquímico.



Fonte:

2.3.3 - SOFC (Solide Oxide Fuel Cell): célula a combustível de óxido sólido

As células a combustível de óxido sólido (SOFC) representam uma fonte promissora de energia a partir da reação entre hidrogênio ou hidrocarbonetos (combustível) e oxigênio (comburente). Estudos sobre esse tipo de célula já mostraram sua alta eficiência e baixa emissão de gases nocivos ao meio ambiente [7]. Além disso, as SOFCs podem ter vida útil de funcionamento de duas a quatro vezes mais que os outros tipos de células [15].

Os materiais catódicos mais comumente utilizados na construção de SOFCs são a base de cristais de óxidos de perovskitas, dado pela fórmula geral ABO_3 . O sítio A representa elementos como as terras raras ou os alcalinos terrosos e o sítio B é principalmente ocupado

por metais de transição. O material mais usado na fabricação de SOFCs comerciais é o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) [12]. O fato de alguns sítios do tipo A, ocupados pelo lantânio (La), poderem ser substituídos por átomos de estrôncio (Sr), pode gerar a formação de defeitos nativos na estrutura cristalina, tal como vacâncias de oxigênio. Este fenômeno é promovido devido a necessidade de compensação de carga no cristal. Nesse caso, as vacâncias de oxigênio são de fundamental importância para o transporte e mobilidade iônica do O^{2-} da SOFC, já que o O^{2-} se desloca mediado pelas vacâncias de oxigênio presentes no catodo. A mobilidade iônica depende também da temperatura de operação da SOFC, que geralmente é elevada, como mostrada na Tabela 3.

Por outro lado, os materiais constituintes da SOFC podem sofrer degradação à altas temperaturas, além de formação de trincas na estrutura, caso os materiais utilizados na fabricação do sistema anodo-eletrólito-catodo possuam coeficientes de expansão térmica significativamente diferentes. Como consequência disso, a separação física (delaminação) do eletrodo para o eletrólito provoca o borbulhamento de oxigênio e migração das impurezas e dopantes, diminuindo a eficácia do material [12]. E embora em altas temperaturas as SOFCs apresentem um melhor rendimento, devido a uma maior condutividade eletrônica e iônica, a redução da temperatura de operação seria desejável a fim de reduzir a degradação da célula, porém diminuiria a sua eficiência [16].

A operação das SOFCs em altas temperaturas, responsável por promover o aumento da velocidade de reação, é necessária como forma de compensar a baixa cinética de reação de redução de oxigênio (ORR) no cátodo. Porém essa condição termodinâmica provoca a degradação do material e promove altos custos de operação do sistema. A ORR também se relaciona com o coeficiente de troca de superfície K^* , o qual possui relação com a incorporação de O_2 no cátodo. A obtenção de materiais que possuem uma boa correlação entre os valores de K^* e ORR levaria à redução da temperatura de operação das SOFCs, e consequentemente aumentando o tempo de vida útil do dispositivo [7]. Sendo assim, um dos maiores desafios atuais para a pesquisa em células do tipo SOFCs é a busca de materiais para a construção de cátodos com boa atividade catalítica, boa estabilidade termodinâmica, apresentando valores altos para ORR e K^* , com operação em temperaturas mais baixas.

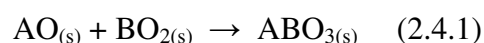
2.4 Perovskitas

2.4.1 Histórico e características

As perovskitas foram primeiramente apresentadas pelo geólogo alemão Gustav Rose em meados de 1839 a partir do mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) [17]. Já o termo perovskita é uma homenagem mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski, que caracterizou o material posteriormente [18]. Atualmente é conhecido diversos compostos que se cristalizam na estrutura perovskita. Sua fórmula geral é ABX_3 , onde combinam elementos metálicos e ametálicos. O elemento X (halogenetos) podem ser substituídos também pelo oxigênio, passando a ter fórmula ABO_3 [18]. Graças a uma grande variabilidade de elementos químicos que podem ocupar os sítios A, B e X, observa-se na natureza ou através de resultado de síntese em laboratório, um grande número de compostos do tipo perovskita. Além disso, esse tipo de composto pode se cristalizar em diversas estruturas cristalinas, tais como: i) cúbica ($Pm-3m$), ii) romboédrica ($R-3c$) e ortorrômbica ($Pbnm$), sendo a estrutura cúbica a origem de todas as outras [17].

As estruturas mais numerosas são a base de óxidos ($X = \text{O}$), porém existem ainda as perovskitas híbridas, ou seja, são compostos do tipo ABX_3 composto por um radical orgânico, ocupando os sítio A e B, e um outro inorgânico ocupando o sítio X. No entanto, devido à presença dos compostos orgânicos esses sistemas possuem baixa estabilidade térmica. Esta característica dificulta sua utilização para a fabricação de células a combustível, por exemplo [19].

O interesse por estruturas a base de óxidos, de fórmula geral ABO_3 é devido a sua boa estabilidade térmica para altas temperaturas (da ordem de 1000°C) e sua alta atividade catalítica [18]. Os óxidos de perovskita podem ser formados a partir de um monóxido do elemento A e um dióxido do elemento B, como mostrado na equação de síntese abaixo [20],



As perovskitas representam uma categoria importante de materiais com possibilidade de inúmeras aplicações tecnológicas. Para os sistemas formados com elementos terras raras, vem sido amplamente empregadas, de forma comercial, na fabricação de eletrodos. As estruturas a base de lantânio (LaBO_3), onde $B = \text{Co}$ ou Mn , tem sido foco de estudos e observações, por sua alta atividade e estabilidade térmica [21]. Também podem apresentar

propriedades importantes, tais como: magnéticas (ferromagnetismo), ópticas (luminescência), elétrica (ferroeletricidade) e supercondução [17].

2.4.2 Material Estudado

Os resultados do trabalho de pesquisa apresentado nesta dissertação é fruto do estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas, termodinâmicas e magnéticas de perovskitas de estrutura cristalina cúbica ($Pm-3m$) do tipo $Pr_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$, para a sua aplicação na fabricação de células a combustível.

Os sistemas aqui estudados foram escolhidos a partir dos resultados apresentados nos trabalhos de R. Jacobs *et al* [7] e W. Li *et al* [22]. A seleção foi realizada a partir dos critérios obtidos pela análise dos parâmetros: i) ORR, ii) K^* , iii) estabilidade térmica e iv) *bandgap*, tomando como referência os valores aceitos para o material comercial LSCF ($La_{0.625}Sr_{0.375}Co_{0.25}Fe_{0.75}O_3$). De acordo com os critérios de seleção a perovskita cúbica do tipo $SrCrO_{3-\delta}$ ($x = 1$) está entre os materiais promissores para a fabricação do cátodo das SOFCs.

Por outro lado, já é sabido que a inclusão de elementos terras raras tende a aumentar a estabilidade termodinâmica da estrutura cristalina das perovskitas, quando comparado aos elementos alcalinos terrosos. Desta maneira a maximização da estabilidade das estruturas perovskitas pode ser conseguida incluindo terras raras no sítio A e metais de transição no sítio B, principalmente aqueles pertencentes aos grupos de 3B a 7B da tabela periódica. W. Zhang e colaboradores [11] observaram que a presença de terras raras na estrutura perovskita promove o aparecimento de vacâncias de oxigênio, favorecendo a ORR e desta maneira melhorando a qualidade do material para ser utilizado como eletrodo (catodo). Particularmente para os sistemas $Ln_xBa_{1-x}Co_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd$), quando dopado com Pr mostrou maior ORR, além de apresentar maior estabilidade para temperatura de 600^o C.

Desta maneira, são apresentados neste trabalho os resultados de cálculo de primeiros princípios das propriedades físicas dos sistemas do tipo $Pr_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$, com concentração do átomo de estrôncio (x) variando entre 0, 0,25 e 1, e vacância de oxigênio (δ) na concentração de 4,2%, visando sua aplicação no cátodo das SOFCs.

3 METODOLOGIA

Os resultados das análises de pesquisa realizadas neste estudo foram obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT-*Density Functional Theory*) [23-25]. Esta seção apresenta as principais ideias e características desta teoria, assim como as ferramentas computacionais utilizadas nesse trabalho.

3.1 Teoria do Funcional da Densidade-DFT

Em regra, as propriedades físico-químicas de materiais complexos estão relacionadas à resolução do problema de um sistema de muitos corpos. De modo geral, a matéria é um conjunto de átomos interagentes, muitas vezes sobre a influência de um campo externo. A descrição desse sistema complexo pode ser fisicamente pensada a partir da escrita de sua hamiltoniana, dada por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_I^M \frac{\hbar^2}{M_I} \nabla_I^2 - \sum_i^N \sum_J^M \frac{Z_J e^2}{|r_i - R_J|} + \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_I^M \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (3.1)$$

onde os dois primeiros somatórios descrevem a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, os três somatórios restantes representam, respectivamente, as interações eletrostáticas elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo.

A equação 3.1 pode ser simplificada por meio de uma aproximação com base na perspectiva que considera o movimento dos elétrons em um campo de núcleos fixos. Essa premissa, é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer (aproximação adiabática), onde os núcleos estão fixos no espaço e não se movimentam, sua energia cinética é zero e a energia potencial devida à repulsão núcleo-núcleo é apenas uma constante. Assim, a hamiltoniana é dada como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_J^M \frac{Z_J e^2}{|r_i - R_J|} + \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_I^M \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (3.2)$$

A partir da Hamiltoniana dada pela equação 3.2 busca-se resolver o problema de muitos corpos, baseado na ideia de que toda informação desse sistema quântico pode ser obtida a partir de sua função de onda de muitos corpos $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, via equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.3)$$

No entanto, em um sistema de muitos corpos a resolução desta equação é matematicamente muito difícil. Com o objetivo de resolver este problema surge a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), sugerindo que a partir do conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental, qualquer sistema quântico pode ser descrito. Por outro lado, o cálculo das propriedades eletrônicas do sistema se reduz ao problema de elétrons interagentes em um potencial efetivo. De modo que, a energia do sistema pode ser descrita como um funcional da densidade. A teoria DFT está baseada em dois lemas, apresentados por Hohenberg e Kohn [23].

i) A densidade $n(\vec{r})$, do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes, na presença de um potencial externo $v(\vec{r})$, determina este potencial univocamente. Ou seja, qualquer quantidade observável de um sistema quântico pode ser calculada conhecendo-se, somente, a densidade do sistema;

ii) A densidade do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes pode ser calculada através da densidade de um sistema auxiliar de partículas não interagentes, ou seja, o sistema de partículas interagentes é tratado através do mapeamento de um sistema auxiliar, não interagente, no qual as partículas se movem em um potencial efetivo local de partícula única.

Sendo assim, pode-se inferir que todas as propriedades do sistema são determinadas a partir da densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Dentro da teoria DFT, para a determinação de $n_0(\vec{r})$ utiliza-se as equações autoconsistentes de Kohn-Sham (KS) [24-25], que são um conjunto de equações de partícula única, do tipo equação de Schrödinger, incluindo os efeitos de muitos corpos. A partir da hamiltoniana de Kohn-Sham, \hat{H}_{KS} , pode-se

escrever a equação da i -ésima partícula representada pela sua função de onda, $\phi_i(r)$ e autovalor de energia ε_i ,

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i)\phi_i(r) = 0 \quad (3.4)$$

onde a Hamiltoniana efetiva é dada por:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \quad (3.5)$$

representada pelo termo cinético mais o termo denominado potencial de Kohn-Sham, dado por:

$$V_{KS} = V_{ns} + V_H + V_{xc} \quad (3.6)$$

onde V_{ns} , V_H e V_{xc} representam as interações íon-elétron, elétron-elétron (Hartree) e de troca-correlação, respectivamente. O termo de troca-correlação contempla todos os efeitos de muitos corpos não incorporados na teoria de Hartree. Por fim a densidade eletrônica do sistema é determinada pelo somatório em termos de um conjunto de N funções ortonormais,

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad (3.7)$$

Por fim o funcional energia total do sistema é dado pela equação abaixo,

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + E_{ne}[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (3.8)$$

onde o termo $T_s[n(r)]$ refere-se a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes, $E_{ne}[n(r)]$ é a energia íon-elétron, $E_H[n(r)]$ é a energia elétron-elétron e $E_{xc}[n(r)]$ representa o termo de troca-correlação.

Então para se obter os estados eletrônicos de um dado sistema quântico, utilizando-se das equações autoconsistentes de Kohn-Sham, porém o termo de troca-correlação não pode ser obtido de forma exata, ou seja, esse termo é introduzido no cálculo a partir da utilização de aproximações. Na seção a seguir será discutido de forma mais detalhada esse termo troca-correlação, através da apresentação de seus funcionais, tais como o LDA (*Local Density Approximation*) e o GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

3.2 Funcionais LDA, GGA, a correção on-site (U) e híbrido

De acordo com a equação (3.8), o funcional energia total do sistema é dependente da determinação do termo de energia de troca-correlação. Este termo é geralmente de difícil determinação analítica, exigindo que aproximações sejam feitas. Entre as mais populares estão as aproximações LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Para a aproximação LDA, é assumido que a energia de troca-correlação é dada a partir do modelo um gás homogêneo de elétrons em todo o espaço. Assim o sistema é tratado como localmente homogêneo. Já a aproximação GGA, surgiu como uma tentativa de melhora na aproximação LDA e baseia-se no fato de que a energia de troca-correlação depende de um gradiente local da densidade eletrônica de carga. Um dos primeiros funcionais GGA foi desenvolvido por J.P. Perdew e Y. Wang em 1991 (PW91) [26], mostrando melhora na descrição de certas propriedades de alguns sistemas, quando comparado com a aproximação LDA. Isto, principalmente para sistemas onde a não homogeneidade das densidades é favorecida. Em 1996, outra aproximação foi construída, por J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof (PBE) [27], promovendo uma melhora quando comparado com o anterior PW91, tais como barreiras de energia e parâmetros de rede. Atualmente estes dois funcionais GGA são os mais populares e bastante utilizados. Neste trabalho foi utilizado a aproximação GGA-PBE.

Como nenhum funcional do tipo LDA ou GGA descreve de forma completa sistemas com elétrons fortemente correlacionados (comumente pertencente a orbitais atômicos d e f), outros parâmetros de correção têm sido usados em conjunção com esses funcionais. Um deles está relacionado à introdução de uma correção na interação colombiana eletrônica, denominada correção *on-site* de Hubbard (U) [28-30]. Existem diversas formulações para esta correção. Particularmente, neste estudo, foi usado o modelo de Dudarev [30]. A determinação do parâmetro U, presente neste modelo, pode ser feita de diferentes formas. Neste trabalho, a correção *on site* de Hubbard foi utilizada para os orbitais d e f dos átomos de cromo e praseodímio, respectivamente.

Por fim, o uso das aproximações LDA ou GGA de fato trazem bons resultados, dependendo de cada sistema. Porém, trata-se de métodos restritos uma vez que podem apresentar limitações na determinação de certas propriedades. Por exemplo, tanto o LDA quanto o GGA na maioria dos casos divergem dos resultados experimentais do gap de energia [31]. Este fenômeno ocorre principalmente para sistemas mais fortemente correlacionados, onde elétrons provenientes de níveis d e/ou f não são bem descritos. Este problema pode ser

minimizado a partir da introdução do parâmetro U ou até mesmo através da utilização dos chamados funcionais híbridos, onde o funcional energia de troca-correlação é modificado. Existem diversos tipos de funcionais híbridos. Na aproximação GGA-PBE o termo de troca-correlação é dado de forma separada,

$$E_{xc}^{PBE}[n(r)] = E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (3.9)$$

Para um tipo específico de funcional híbrido, denominado HSE06 [32-35] o funcional energia de troca-correlação é dado por:

$$E_{xc}^{HSE}[n(r)] = \alpha E_x^{HF,SR} + (1 - \alpha) E_x^{PBE,SR} + E_x^{PBE,LR} + E_c^{PBE} \quad (3.10)$$

onde as interações de troca elétron-elétron são separadas em termos de curto- e longo-alcance, denominados SR e LR, respectivamente. As interações de curto-alcance são descritas pelas funcionais Hartre-Fock (HF) e GGA-PBE. Já a correlação eletrônica é dada pelo termo do funcional PBE. Apesar de melhorar a qualidade das descrições de sistemas quânticos fortemente interagentes, o funcional híbrido deve ser usado de forma comedida, uma vez que sua utilização demanda um tempo computacional bem maior, quando comparado com os cálculos que utilizam os funcionais LDA, GGA e GGA+U.

3.3 Métodos de Pseudopotencial

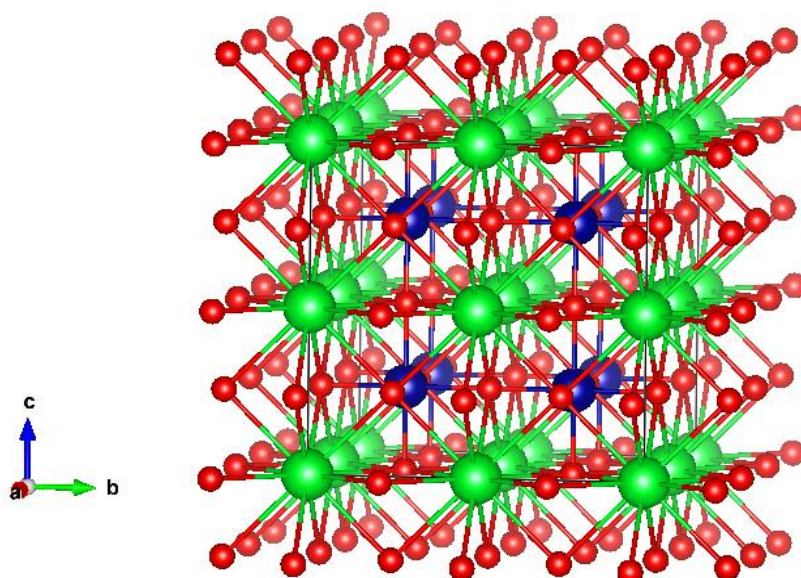
Muitas das propriedades físicas e químicas de um sistema quântico podem ser bem descritas considerando apenas os elétrons da camada de valência de seus constituintes. Baseado neste fato é concebido o método de pseudopotencial. Os elétrons energeticamente mais internos (elétrons de caroço) não participam efetivamente das ligações e, portanto, sua distribuição eletrônica não modifica quando dispostos em diferentes ambientes. Dessa forma, um determinado átomo, de uma determinada espécie é descrito considerando duas regiões. A primeira onde são considerados o núcleo e os elétrons de caroço e a segunda região onde estão os elétrons de valência, que participam efetivamente das ligações químicas, etc. Estes elétrons sentem um potencial efetivo gerado pelo núcleo e os elétrons do caroço. Este método é bastante eficiente, pois como são considerados apenas os elétrons de valência, existe uma redução no tempo computacional de cálculo. Este método é bastante interessante em sistemas que envolvem muitos átomos.

Existem várias maneiras de construção de pseudopotenciais. Neste trabalho foram utilizados pseudopotenciais construídos a partir do método PAW (Projector Augmented-wave) [36-38], que consegue descrever com boa precisão sistemas fortemente correlacionados. Atualmente pseudopotenciais do tipo PAW são os mais eficientes na descrição de sistemas estudados em física da estrutura eletrônica.

3.4 Método da supercélula

O método da supercélula [39-40] é comumente utilizado para o estudo de sistemas onde impurezas e/ou defeitos são introduzidos na estrutura cristalina. No método de supercélula uma determinada célula unitária é replicada, N vezes, de forma periódica no espaço. Conseqüentemente, a primeira zona de Brillouin (ZB) da supercélula é menor que a da célula unitária. A ZB na rede recíproca corresponde à célula de Wigner-Seitz na rede direta. A Figura 3 mostra uma supercélula $2 \times 2 \times 2$, na estrutura cúbica perovskita (ABO_3), formada por 40 átomos. Do total existem 8 átomos no sítio A, 8 átomos no sítio B e 24 átomos de oxigênio. Esse tipo de supercélula foi utilizado nos estudos apresentados neste trabalho.

Figura 3 - Supercélula de 40 átomos para Perovskita ABO_3 cúbica ($Pm-3m$), onde A (Sr/Pr), B (Cr) e O estão representados nas cores verde, azul e vermelho, respectivamente.



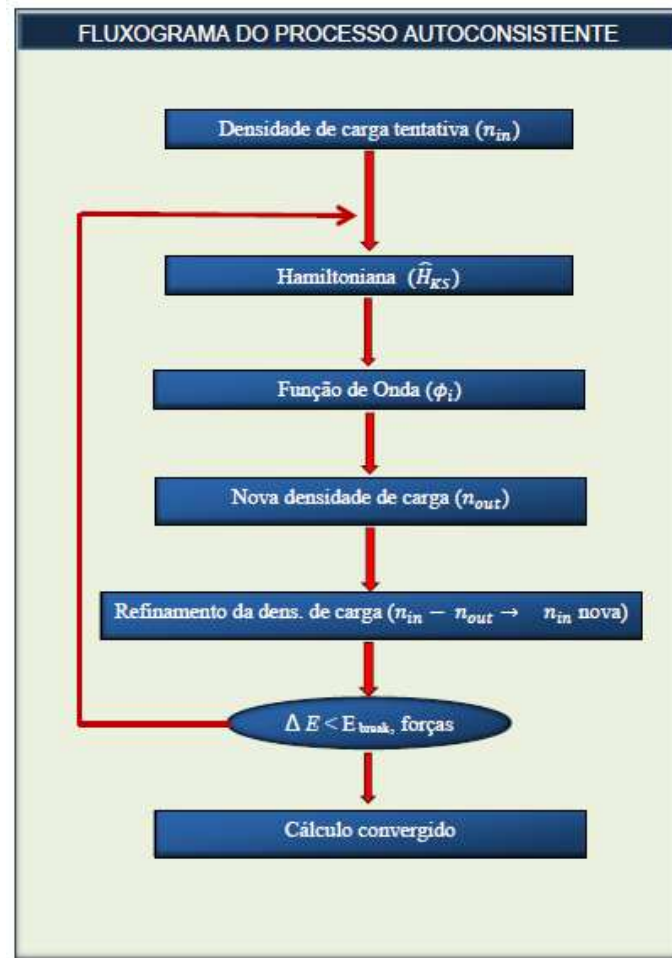
Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5 Código VASP

A teoria DFT está implementada em vários pacotes computacionais, que realizam cálculos de primeiros princípios para o estudo de diversos sistemas em física/química da matéria condensada. O VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [41-42] é um desses pacotes computacionais, onde estão implementadas várias sub-rotinas, que são utilizadas para a determinação de propriedades físico-químicas de diversos tipos de sistemas quânticos. Entre as principais características deste pacote computacional estão: i) utilização de ondas planas e do método de pseudopotencial [43-45]., ii) utilização de dois tipos de esquemas de diagonalização de matriz - RMM-DISS (*Residual minimization method - direct inversion in the iterative subspace*) e bloco diagonalização de Davidson, além dos esquemas Pulay/Broyden para o *mixing* (ou mistura) da densidade de carga [46], iii) para a descrição da função de onda na ZB é utilizado um conjunto de pontos k 's especiais construídos a partir do método de Monkhorst-Pack [47] com integração implementada com o método dos tetraédros, levando em conta as correções de Blochl e iv) utilização de algoritmos quasi-newton e gradiente conjugado implementados para a relaxação iônica.

Como discutido anteriormente, para o estudo de um dado sistema quântico de muitos corpos é preciso resolver as equações de Kohn-Sham, conforme descrito na teoria DFT. Este modelo está implementado no pacote VASP, onde a solução das equações de KS são obtidas através de um processo cíclico autoconsistente. O cálculo é iniciado a partir de uma densidade de carga tentativa (n_{in}) e a partir daí obtém-se o primeiro potencial de KS e a hamiltoniana (\hat{H}_{KS}). Através dessa hamiltoniana a função de onda (ϕ_i) é determinada. A partir dessa função de onda é gerada uma densidade de carga de saída (n_{out}), em seguida é dada uma nova densidade de carga a partir da mistura das anteriores ($n_{in} - n_{out} \rightarrow n_{in}$ nova), onde é feito o seu refinamento. Após a avaliação dos critérios de convergência, tais como diferença de energia total entre ciclos e forças interatômicas, o cálculo pode encerrar, caso os critérios sejam atendidos. Caso contrário um novo potencial de KS é escrito e o ciclo de cálculo é retomado. O resultado final, denominado cálculo convergido, é então obtido após várias iterações, considerando diversos critérios de convergência pré-determinados. Este processo cíclico de refinamento da densidade de carga e obtenção da função de onda do sistema, a partir de várias iterações, é denominado processo autoconsistente, conforme mostrado no fluxograma apresentado na Figura 4. Esta abordagem é bastante utilizada em cálculos de primeiros princípios, onde estão implementados em códigos computacionais, tais como o VASP [41].

Figura 4 - Fluxograma do processo autoconsistente.



Fonte: [41].

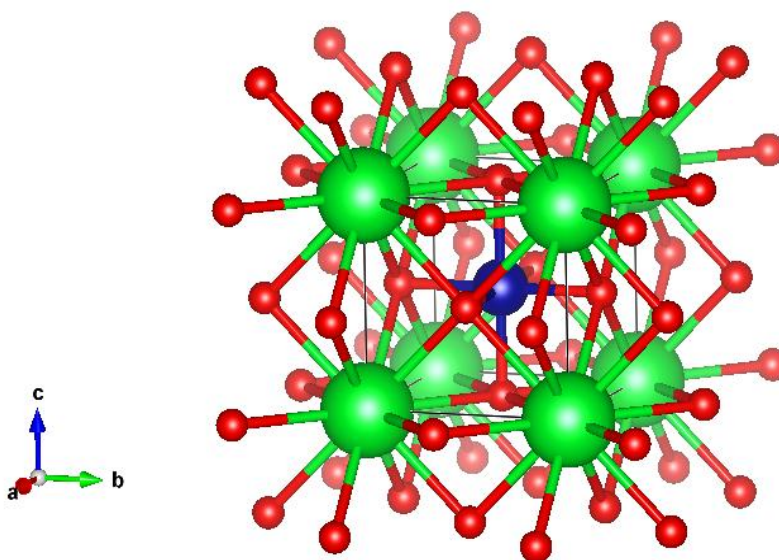
Para a realização de cálculos de primeiros princípios, utilizando o pacote computacional VASP são necessários quatro arquivos de entrada, denominados INCAR, onde são configuradas as *tags* e parâmetros para a realização do cálculo; POSCAR, onde são inseridas as informações estruturais, tais como os vetores de rede e as posições atômicas; POTCAR, composto por uma base de dados e informações sobre os pseudopotenciais de cada átomo e o KPOINTS, onde são inseridos os pontos *k*'s necessários para a descrição do sistema na primeira zona de Brillouin.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Informações gerais

Neste capítulo são apresentados os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica dos materiais perovskitas do tipo $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,25; 1$ e $\delta = 0; 0,042$), onde x representa a concentração relativa de Pr e Sr e δ a concentração de vacância de oxigênio na estrutura cristalina da perovskita. A estrutura cristalina desse sistema é cúbica, representada pelo grupo espacial $Pm-3m$ (#221). A célula primitiva é dada por 5 átomos, onde os átomos Pr e Sr podem ocupar o sítio $(0,0,0)$, o átomo Cr o sítio $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e o O os sítios $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. A Figura 5 mostra a estrutura desse material. Os vetores primitivos da rede são: $(a,0,0)$; $(0,b,0)$ e $(0,0,c)$, onde a, b e c são os parâmetros de rede, sendo que $a = b = c$. As posições dos 5 átomos que compõem a célula primitiva são dados na Tabela 4 em função do parâmetro de rede a .

Figura 5 - Estrutura Cúbica $Pm-3m$ (#221) da perovskita ABO_3 , onde A (Sr/Pr), B (Cr) e O estão representados nas cores verde, azul e vermelho, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

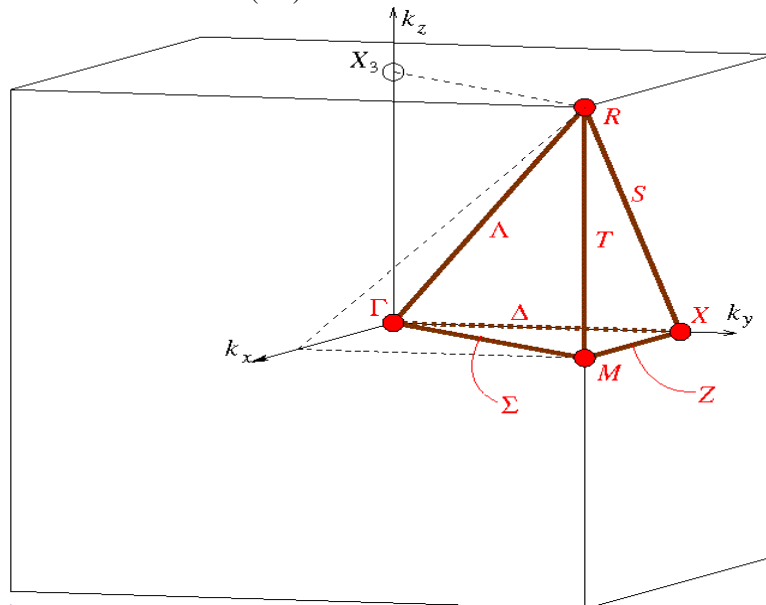
Tabela 4 - Posições atômicas dos átomos de Sr/Pr, Cr e O na célula primitiva em função dos parâmetros de rede.

Átomo	X	Y	Z
Sr/Pr	0	0	0
Cr	$\frac{1}{2} a$	$\frac{1}{2} a$	$\frac{1}{2} a$
O	0	$\frac{1}{2} a$	$\frac{1}{2} a$
O	$\frac{1}{2} a$	0	$\frac{1}{2} a$
O	$\frac{1}{2} a$	$\frac{1}{2} a$	0

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na estrutura cúbica da perovskita cada átomo de cromo está ligado a 6 átomos de oxigênio em um sítio octaédrico, por sua vez, cada átomo de estrôncio/praseodímio está ligado a 12 átomos de oxigênio. A rede recíproca da perovskita representada pela primeira zona de Brillouin é mostrada na Figura 6, onde são destacados os pontos de alta simetria. Por fim, as distribuições eletrônicas de valência dos pseudopotenciais para as espécies atômicas estudadas são: Sr – $3d^{10} 5s^2$, Cr – $3d^5 4s^1$, Pr – $4d^2 5p^6 6s^2 4f^3$ e O – $2s^2 2p^4$.

Figura 6 - Primeira Zona de Brillouin (ZB) da estrutura cúbica $Pm-3m$.



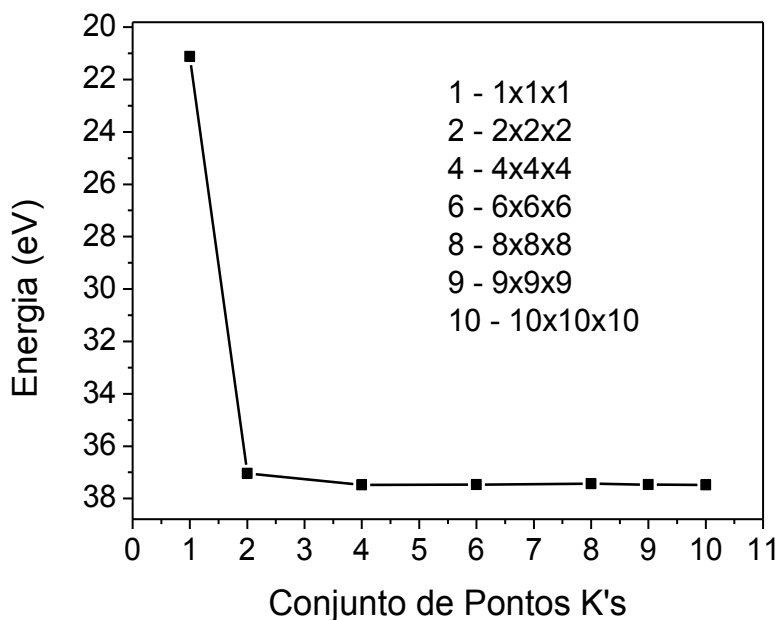
Fonte: [48].

4.2 Sistema 1 - SrCrO_{3-δ}

4.2.1 Bulk

Para o sistema bulk SrCrO_{3-δ} ($x = 1$ e $\delta = 0$) inicialmente foram realizados testes de convergência de pontos k 's em função da energia total do sistema por célula unitária. Foi aplicado o modelo de Monkhorst-Pack [47]. Conforme mostrado na Figura 7, o conjunto de pontos k 's foi variado de $1 \times 1 \times 1$ até $10 \times 10 \times 10$. A convergência foi obtida a partir da malha $4 \times 4 \times 4$. Outro parâmetro de convergência importante é a energia de corte (E_{cut}). Este parâmetro está relacionado ao conjunto de ondas planas utilizadas na base para a determinação do funcional densidade de carga e posteriormente as propriedades físicas do sistema. Desta maneira o valor de E_{cut} afeta a acurácia e a boa descrição do sistema a ser estudado. Sendo assim, optou-se por utilizar $E_{\text{cut}} = 490$ eV, devido à presença do átomo de oxigênio no sistema, que exige entre todos os outros átomos uma base maior de ondas planas para ser bem descrito.

Figura 7 - Energia total E versus Conjuntos de pontos k 's.

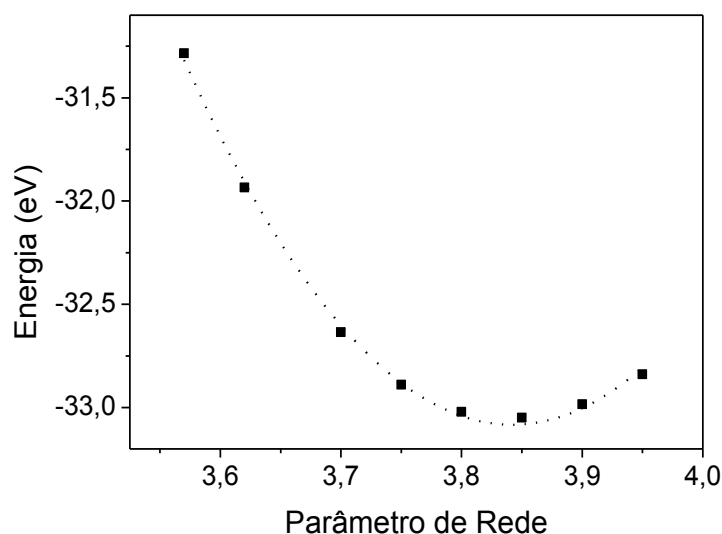


Fonte: [47].

Os cálculos foram realizados levando em conta a polarização de *spin*. Também foi introduzida a correção *onsite* de Hubbard para o orbital *d* do átomo de cromo (U_{Cr}). Esta correção é importante para uma melhor descrição do orbital *d* do cromo. O valor utilizado para U_{Cr} foi de 3,7 eV de acordo com a literatura [49-50]. Para o cálculo desse sistema foram utilizados pseudopotenciais GGA-PAW-PBE [27-36-37].

Após a determinação dos parâmetros de convergência E_{cut} e pontos k 's o parâmetro de rede (a) da estrutura $SrCrO_3$ foi otimizado, baseada no princípio de menor energia. Desta forma, variou-se o parâmetro de rede, o qual foi obtido em um função da energia total do sistema. A Figura 8 mostra que o mínimo de energia está para $a = 3,85 \text{ \AA}$, apresentando boa concordância com valores experimentais de $3,818 \text{ \AA}$ a $3,819 \text{ \AA}$ [51-52], com erro relativo percentual de 0,8 %, apresentando boa concordância. A Tabela 5 resume os parâmetros encontrados para o sistema $SrCrO_3$.

Figura 8 - Energia total E versus parâmetro de rede a , determinado a partir do cálculo GGA+U.



Fonte: [51-52].

Tabela 5 - Dados obtidos no presente estudo comparado com dados experimentais e teóricos obtidos na literatura.

	Calculado	Teórico	Exp.
Parâmetro de rede (Å)	3,85	3,756; 3,864 [53,54]	3,818; 3,819 [51,52,55]
Energia de corte (eV)	490	500 [55]	-
k-mesh	4x4x4	2x2x2 [55]	-
E_g (eV)	0	0 [53]	0 [51]

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir do parâmetro de rede otimizado o sistema foi totalmente relaxado (relaxação iônica e energética), utilizando como critério de minimização das forças interatômicas valores menores ou igual a $10 \text{ meV}/\text{Å}$ e para a diferença de energia total entre dois ciclos subsequentes valor menor que $1,0 \mu\text{eV}$.

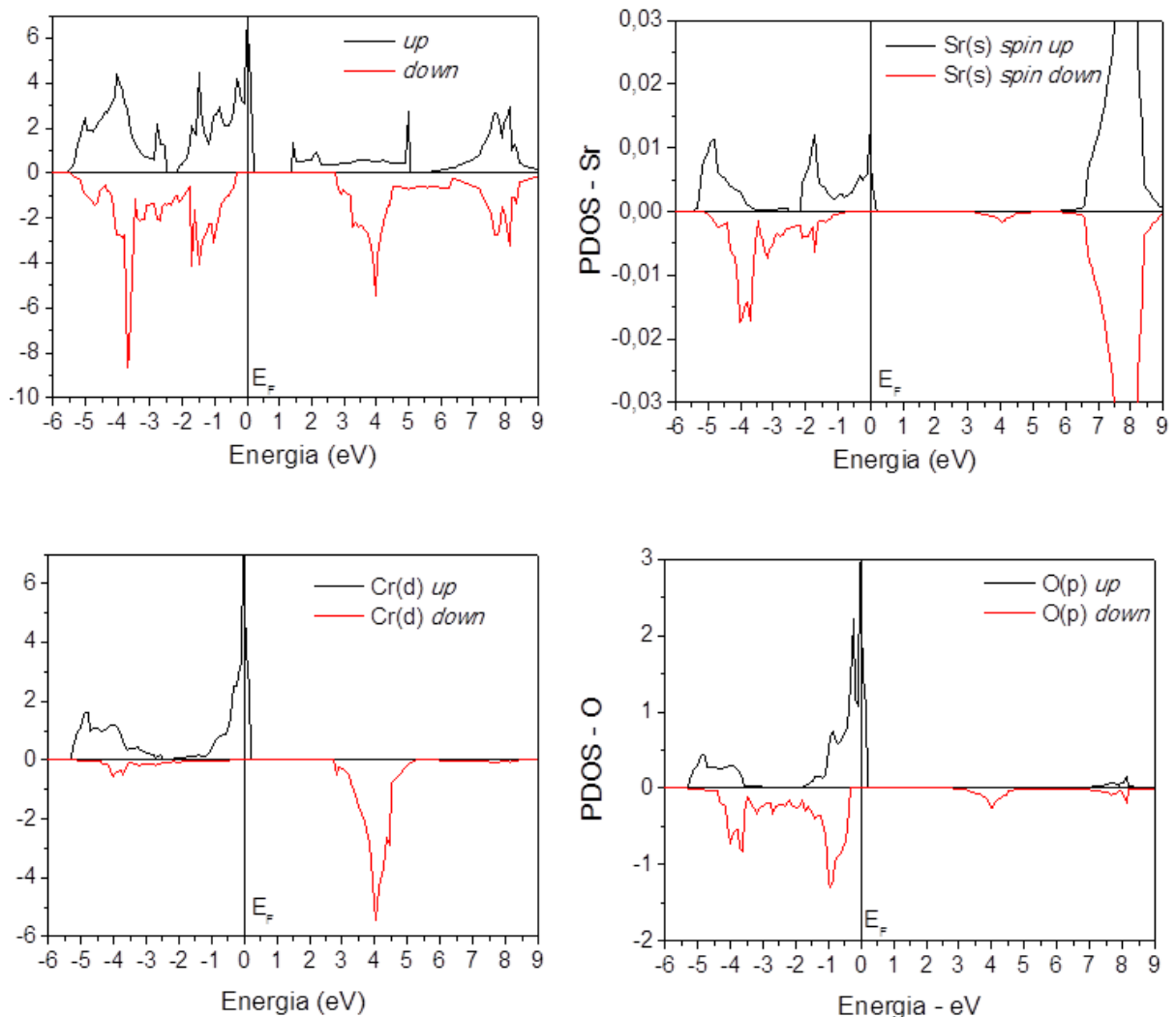
O sistema convergido, apresentou magnetização de $2,4 \mu_B/\text{Cr}$ apresentando razoável concordância com o valor experimental de $1,8 \mu_B/\text{Cr}$ [52]. Foi observado que essa magnetização é devida aos elétrons provenientes do orbital d do átomo de cromo. A partir da análise da magnetização também é possível determinar o estado de oxidação do cromo. De acordo com a teoria do campo cristalino, os níveis d do Cr em um campo octaédrico se desdobram três níveis degenerados com simetria t_{2g} e dois níveis degenerados e_g , sendo os níveis t_{2g} de menor energia. Neste caso, nota-se que o estado de oxidação do cromo é $4+$ (Cr^{4+}), uma vez que sua distribuição eletrônica de valência é $3d^2$, em acordo com medidas experimentais publicadas [51]

A Figura 9 mostra, a densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para o SrCrO_3 . A TDOS indica um comportamento meio-metálico (*half-metal*), onde a banda de valência (BV) para a orientação *spin up* está parcialmente preenchida (caráter metálico) e gap de energia igual a zero, enquanto que para a orientação *spin down* observa-se um gap de energia (caráter semiconductor), que neste caso é igual a 3.5 eV . Este resultado diverge parcialmente de medidas experimentais já publicadas, onde é reportado o caráter metálico para o SrCrO_3 [51]. Esse desacordo é abordado, a seguir, na discussão e comparação com os resultados para a supercélula de SrCrO_3 . Por fim, a largura da banda de valência é de $5,0 \text{ eV}$ para *spin majoritário* e $5,3 \text{ eV}$ para *spin minoritário*. A PDOS para cada constituinte também foi determinada. Para o Sr, observa-se a presença de níveis de energia com caráter Sr(s) na BV e na BC, para energias acima de 8 eV . Para os átomos de Cr e O a PDOS indica forte hibridização dos orbitais Cr(d) e O(p), e pequena contribuição dos orbitais Sr(s) no topo da banda de valência (TBV). Esta forte hibridização pode ser observada quando se compara os picos de energia para contribuição parcial PDOS de cada átomo em relação aos picos de energia para contribuição total, TDOS. Observa-se forte presença de níveis com caráter d do cromo para *spin down* na BC em torno de 4 eV .

Anterior ao estudo da vacância de oxigênio foi simulado o sistema bulk SrCrO_3 , utilizando uma supercélula $2 \times 2 \times 2$ contendo 40 átomos, sendo 08 átomos de Sr, 08 átomos de Cr e 24 átomos de O, conforme mostrado na Figura 10. O cálculo utilizando a supercélula foi realizado no ponto gama da primeira zona de Brillouin (ZB), uma vez que ZB é severamente reduzida com o aumento da célula unitária a partir da utilização da supercélula. A energia de

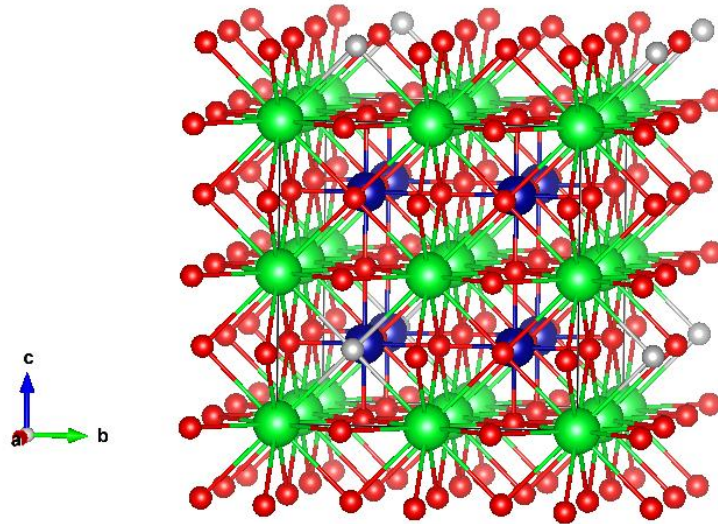
corde E_{cut} permaneceu sendo igual a 490 eV. O cálculo foi realizado levando em conta a polarização de *spin*, considerando as configurações ferromagnético (FM) e antiferromagnético (AFM) conforme mostrado nas Figuras 11 (a) e (b), respectivamente. A correção *onsite* de Hubbard para o orbital *d* do átomo de cromo ($U_{\text{Cr}} = 3,7$ eV) foi mantida, assim como os pseudopotenciais GGA-PAW-PBE, conforme descrito na seção 4.2.1. Por fim, os sistemas FM e AFM foram totalmente relaxados, utilizando como critério de minimização das forças interatômicas valores menores ou igual a 10 meV/Å e para a diferença de energia total entre dois ciclos subsequentes valor menor que 1,0 μeV .

Figura 9 - Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para o sistema SrCrO_3 , determinado a partir do cálculo GGA+U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.



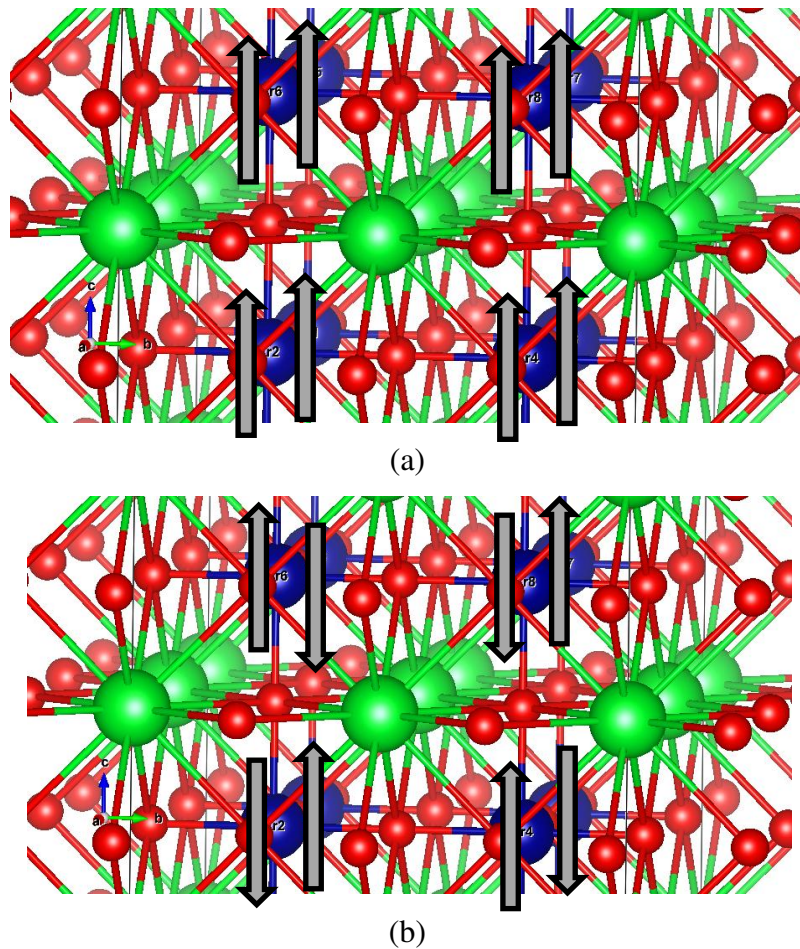
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 10 - Supercélula para o sistema $\text{SrCrO}_{2.958}$. O sítio onde foi realizada a vacância de oxigênio está destacado na cor cinza. As cores verde, azul e vermelho, representam os átomos Sr/Pr, Cr e O, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11 - Supercélulas nas configurações (a) FM e (b) AFM.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a relaxação total dos sistemas observou-se que a configuração AFM é a mais estável (menor energia total), com diferença energética de 2,146 eV com relação a FM. Este resultado está de acordo com trabalhos publicados anteriormente [52-56], onde não é observado magnetismo para a amostra de SrCrO₃ na fase cúbica [57]. Foi observado para ambas as configurações FM e AFM que a magnetização por átomo de cromo, devido ao orbital *d*, ficou entre 2,2 μ_B e 2,5 μ_B , ou seja, aproximadamente 2 μ_B indicando que o cromo possui estado de oxidação 4+ (Cr⁴⁺), conforme observado na literatura [55] e discutido anteriormente, na seção 4.2.1. Apesar disso, o sistema apresentou uma magnetização total residual igual a 2 μ_B , proveniente majoritariamente dos outros átomos constituintes do composto, visto que a soma das magnetizações derivadas dos 08 átomos de cromo foi de $\sim 0,13 \mu_B$.

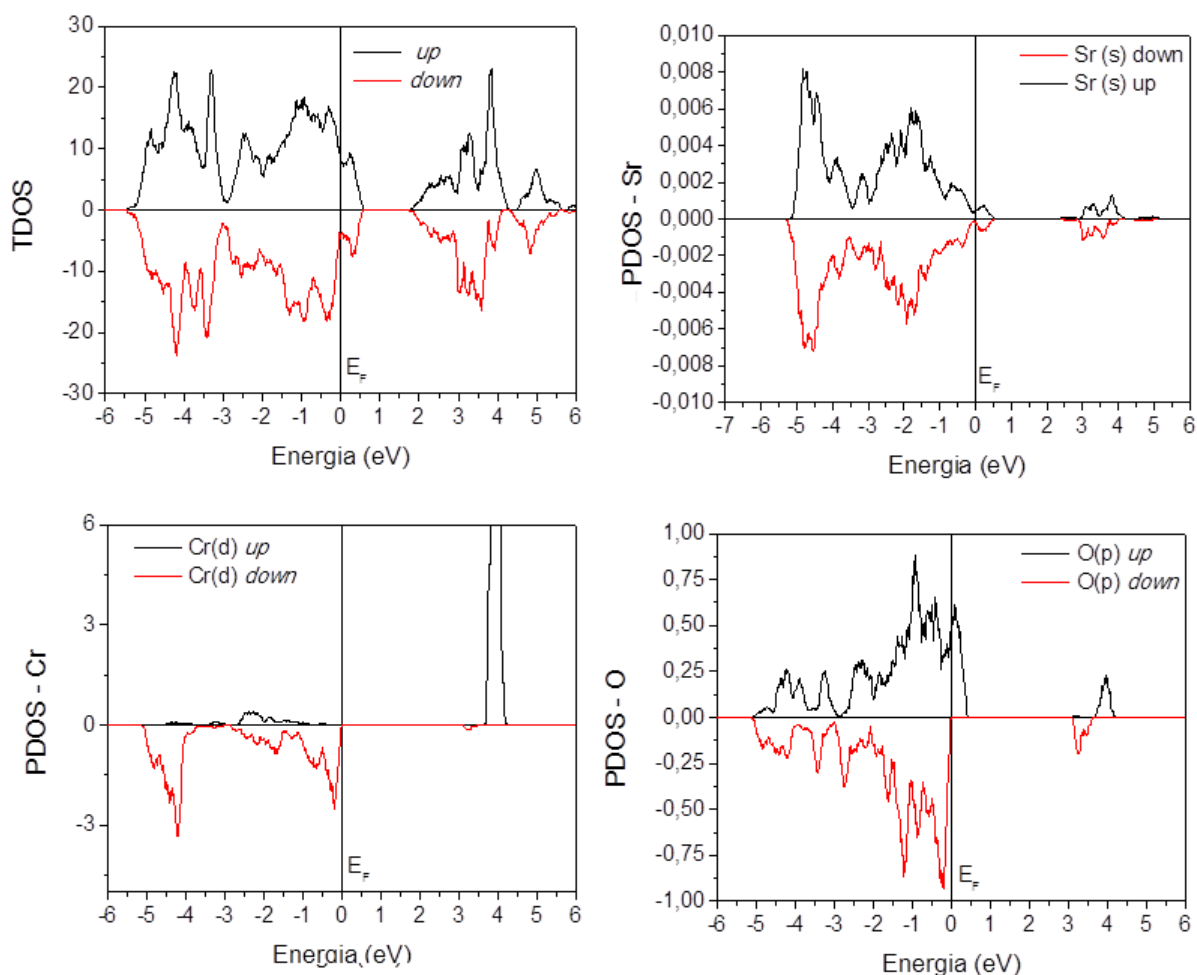
A Figura 12 mostra a TDOS e a PDOS para o caso da supercélula 2x2x2 de SrCrO₃. A TDOS indicando comportamento metálico, ou seja, gap zero, e a largura da banda de valência é de 6,0 eV para *spin up* e *spin down*. Este resultado está em acordo com resultados teóricos e medidas experimentais, conforme publicado na literatura [51-52-58]. Este resultado diverge do cálculo apresentado na seção 4.2.1, onde mostra um comportamento *half-metal* para o SrCrO₃. Essa discrepância de resultados demonstra que a célula unitária é incapaz de descrever o sistema por completo, por possuir apenas um átomo de cromo e não ser possível simular o estado AFM, que é energeticamente o mais estável. O caráter metálico do SrCrO₃ ainda é matéria de debate na literatura [56].

Na Figura 12 também é apresentada a PDOS do Sr, que indica a presença de estados com caráter Sr(s), principalmente na BV, contribuindo para o caráter metálico do sistema. Já a PDOS para os átomos de Cr e de O indica uma forte hibridização dos orbitais Cr(d) e O(p), e pequena contribuição dos orbitais Sr(s), principalmente no topo da banda de valência (TBV). Este comportamento foi observado experimentalmente por B. L. Chamberland [51]. Observa-se forte presença de níveis com caráter *d* do cromo para *spin down* na BC em torno de 4 eV. Por fim nota-se que os estados desocupados da BV, imediatamente acima do nível de Fermi, são principalmente provenientes do orbital *p* do oxigênio.

Por outro lado, foi observado que a introdução de mais átomos de cromo durante a construção da supercélula de SrCrO₃, possibilitou uma melhor descrição do sistema. Isto demonstra que para sistemas fortemente correlacionados, como é o caso SrCrO₃, onde observa-se o efeito de *orbital ordering* - *OO* (orbital ordenado), com padrão de ordenamento de longo alcance [57]. Desta maneira, a introdução de mais átomos dos constituintes, a partir da utilização do método de supercélula, é de grande importância. Este fenômeno de *OO* pode

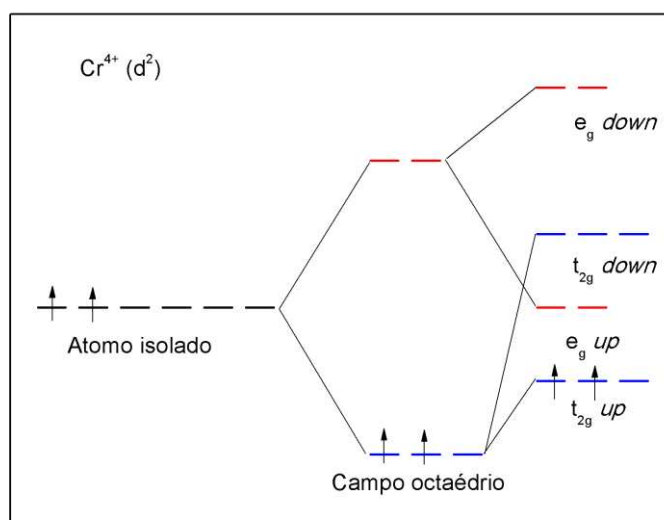
ser observado em compostos que contem metais de transição em suas estruturas. Entre os principais mecanismos que causam o aparecimento desse fenômeno, estão: i) o efeito Jahn-Teller (JT), que está relacionado às distorções e instabilidades da rede cristalina do composto e a ii) sobreposição de orbitais d dos metais de transição entre sítios vizinhos [59]. O termo OO remete à quebra de simetria dos orbitais, promovendo também a quebra de sua degenerescência. Isto leva a uma nova configuração eletrônica dos spins (estados intermediários), dispensando a lógica da regra de Hund e a da teoria do campo cristalino [60]. A Figura 13 mostra de forma esquemática a distribuição eletrônica dos orbitais d para um dos átomos de cromo alocado em um dos sítios octaédricos da estrutura cristalina do SrCrO_3 .

Figura 12 - Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para a supercélula $2 \times 2 \times 2$ sistema SrCrO_3 , na configuração AFM, determinado a partir do cálculo GGA+U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 13 - Distribuição eletrônica dos orbitais d do cromo em um sítio octaédrico da estrutura cristalina do SrCrO_3 .



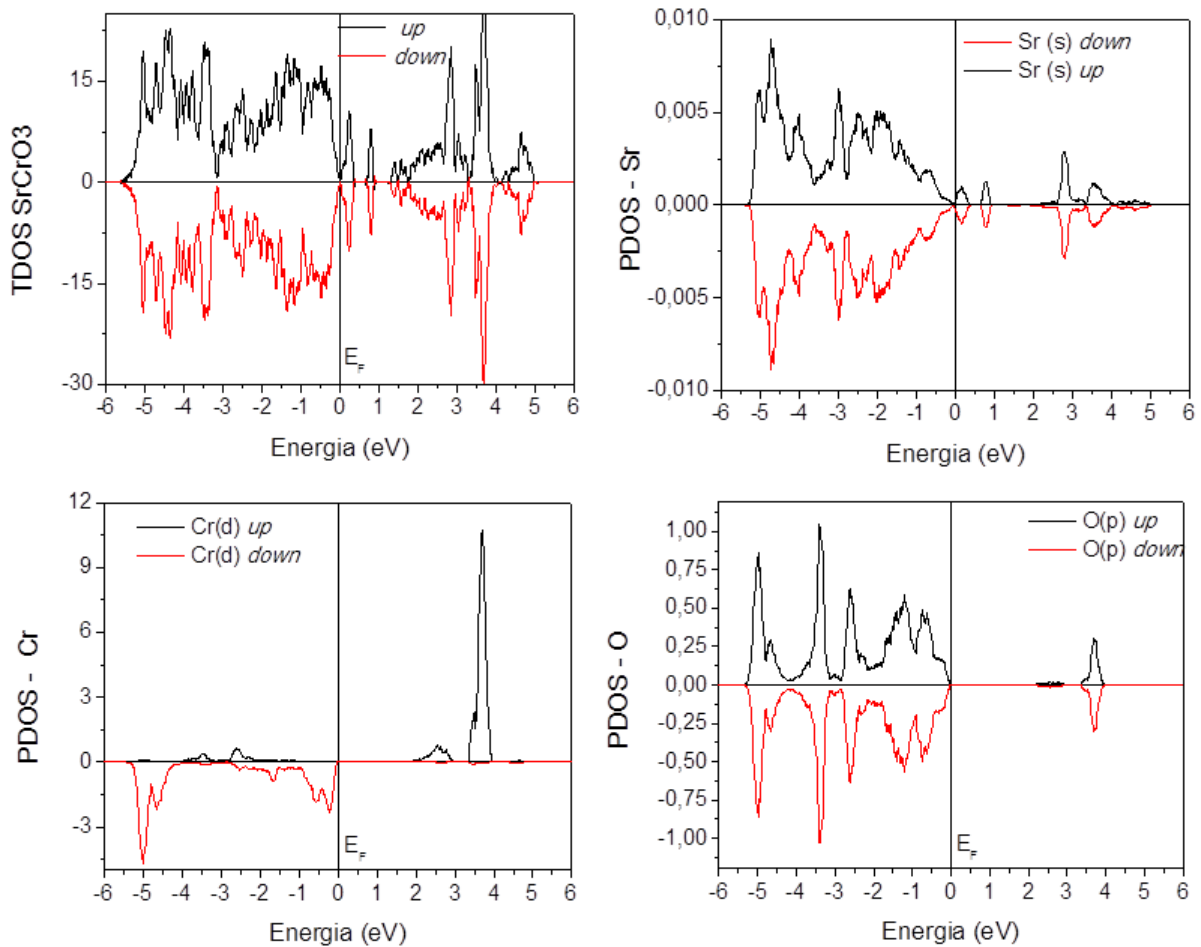
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2 Vacância de oxigênio (V_O)

Para simular o sistema $\text{SrCrO}_{3-\delta}$ com vacância de oxigênio na concentração igual a 4,2% ($\delta = 1/24 = 0,042$), foi utilizada uma supercélula $2 \times 2 \times 2$, conforme descrita na seção 4.2.1 e mostrada na Figuras 4.2.4 e 4.2.5, onde um átomo de oxigênio foi retirado do sítio em destaque. Após a relaxação total do sistema na configuração AFM, obteve-se uma magnetização total residual igual a zero. Assim, comparativamente ao sistema bulk, onde a magnetização total residual do sistema é igual a $2 \mu_B$, verifica que a presença da vacância de oxigênio leva à redução da magnetização do sistema para zero. Isto ocorre devido a deficiência nas ligações (ligações pendentes - *dangling bonds*) no sítio octaédrico ocupado pelo cromo, tornando indisponível elétrons não ligantes provenientes do oxigênio retirado do sistema. De forma semelhante ao caso anterior, a contribuição individual de cada átomo de cromo para a magnetização foi de aproximadamente $2,0 \mu_B$ indicando estado de oxidação $4+$ (Cr^{4+}).

A Figura 14 mostra a TDOS e a PDOS para a supercélula $2 \times 2 \times 2$ do $\text{SrCrO}_{2,958}$. A TDOS indica comportamento metálico, gap zero, onde as densidades para *spin up* e *spin down* são simétricas. Essa simetria pode ser observada de acordo com a largura da banda de valência até o nível de Fermi é de 5,5 eV para *spin up* e *spin down*.

Figura 14 - Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para a supercélula 2x2x2 do sistema SrCrO_{2.958}, na configuração AFM, determinado a partir do cálculo GGA+U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As densidades de estado parciais para cada constituinte também foram determinadas. A PDOS do Sr, indicando presença de níveis de energia com caráter Sr(s), principalmente na BV, inclusive para níveis desocupados logo acima da energia de Fermi. Já a PDOS para os átomos de Cr e de O indica forte hibridização dos orbitais Cr(d) e O(p). Observa-se forte presença de níveis com caráter *d* do cromo para *spin up* na BC em torno de 4 eV.

A determinação da energia de formação (E^f), via cálculo de primeiros princípios, auxilia no estudo da concentração de defeitos e/ou impurezas presentes em um dado sistema cristalino. De maneira mais ampla, contribui também para a análise da energia dos estados de carga de defeitos/impurezas. A E^f de um dado defeito/impureza, depende da abundância relativa de cada espécie durante o processo de síntese do material. Por exemplo, um ambiente de síntese pobre em oxigênio favorece a formação de vacâncias de oxigênio e consequentemente promovendo a elevação de sua concentração no material. Esta condição

significa um valor menor para a energia de formação de vacâncias de oxigênio [54]. Este comportamento pode ser previsto teoricamente através da determinação da E^f , que depende dos potenciais químicos (μ) de cada espécie envolvida na síntese do material. É importante elucidar que o potencial químico reflete as condições experimentais existentes durante a síntese do material, assim como a incorporação de defeitos e impurezas. Como mencionado acima, a energia de formação pode ser calculada para diversos estados de carga da impureza/defeito, sendo que o estado de carga mais estável apresentará a menor energia de formação. Através da equação 4.1 é possível determinar a energia de formação para uma dada impureza/defeito X em um determinado estado de carga q [61-62]:

$$E^f[X^q] = E_{tot}[X^q] - E_{tot}[bulk] - \sum_i n_i \mu_i + q[E_F + E_V + \Delta V] \quad (4.1)$$

onde $E_{tot}[X^q]$ e $E_{tot}[bulk]$ são, respectivamente, as energias totais calculadas para o sistema com impureza ou defeito X, no estado de carga q , e do sistema bulk sem impurezas ou defeitos. O parâmetro n_i indica o número de átomos do tipo i que são adicionados $n_i > 0$ ou ao contrário, removidos $n_i < 0$ da supercélula e μ_i é o potencial químico da espécie i . As energias E_V e E_F são, respectivamente, as energias do topo da banda de valência do sistema bulk e a energia de Fermi, associada com a energia de um reservatório de onde são retiradas ou transferidas as cargas eletrônicas q . É considerado que $E_V \leq E_F \leq E_g$, onde E_g é o *bandgap*. Por último ΔV é introduzido como uma correção a ser efetuada para alinhar o potencial de referência na supercélula com defeito com o potencial na supercélula que descreve o cristal perfeito [62].

O potencial químico por átomo (molécula) é dado pela energia livre de Gibbs por átomo (molécula). Quando o sistema tiver vários tipos de partículas, o potencial pode ser dado pela equação 4.2,

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, n_j, \dots, n_n) \Rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_j'} \quad (4.2)$$

O potencial químico denominado μ_i^* é o valor de referência calculado para um determinado elemento i a partir de seu estado mais estável. Por exemplo, o potencial químico

do oxigênio está limitado pelo seu valor μ_O^* na sua fase mais estável, neste caso a molécula de O_2 , dado pela expressão 4.3:

$$\mu_o \leq \mu_O^* = \frac{E_T(O_2)}{2} \quad (4.3)$$

onde $E_T(O_2)$ é a energia total da molécula de oxigênio. De forma geral à determinação do potencial químico máximo de um dado átomo de defeito/impureza, pode ser dado pela equação 4.4:

$$\mu_X^* = \frac{E_T(X)}{n} \quad (4.4)$$

Baseado nas equações 4.1 e 4.3 o potencial químico μ_O^* e a energia de formação da vacância de oxigênio $E^f[O^0]$ no estado de carga neutro ($q = 0$) foram calculados e seus valores são, respectivamente, -4,96 eV e 0,339 eV.

4.2.3 Energia de Coesão

A energia de coesão (E_C) é definida como a energia que deve ser fornecida ao sólido para separar seus constituintes em átomos livres neutros em repouso e com a mesma configuração eletrônica. Para um dado sistema cristalino, seu valor pode ser calculado a partir da diferença entre a energia total do sistema e as energias referentes aos átomos constituintes isolados [63,64]. Para um dado sistema cristalino essa energia é dada como:

$$E_C = E_T(\text{cristal}) - \sum E_T(\text{átomo}) \quad (4.5)$$

Assim, E_C para o sistema $SrCrO_3$ é dada por:

$$E_C = E_T(SrCrO_3) - E_T(Sr) - E_T(Cr) - 3E_T(O) \quad (4.6)$$

onde forma obtidos, a partir do cálculo GGA+U, os valores -23,69 eV e -23,96 eV por unidade de $SrCrO_3$ para as configurações FM e AFM, respectivamente.

4.2.4 Conclusões para o sistema 1

Nesta seção foram discutidas as propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas da perovskita SrCrO_3 na fase cúbica representada pelo grupo espacial $Pm-3m$ (#221), levando em conta a presença de vacância de oxigênio na concentração de 4,2%. Para o sistema bulk foi realizada a otimização do parâmetro de rede a da célula cúbica, com resultado em boa concordância com o valor experimental, mostrando desvio relativo percentual de 0,8%. A partir das densidades de estado total e parcial, foi verificado a forte hibridização $\text{Cr}(d)\text{-O}(p)$ na banda de valência. A partir da análise do momento magnético do sistema, verificou-se que o estado de oxidação do cromo é $4+$ (Cr^{4+}). Para o cálculo do sistema bulk para a supercélula $2 \times 2 \times 2$ o SrCrO_3 apresentou comportamento metálico, divergindo do resultado proveniente do cálculo a partir da célula unitária de 5 átomos, onde um comportamento *half-metal* foi observado. Essa divergência de resultado leva a concluir que o estudo do SrCrO_3 a partir da célula unitária é incompleto. Por outro lado, tanto para a célula unitária, quanto para a supercélula, pode-se concluir que a magnetização por átomo de cromo é de aproximadamente $2,0 \mu_B$ em acordo com publicações prévias. Para o sistema com vacância de oxigênio, o estado de oxidação do cromo permaneceu $4+$ (Cr^{4+}). Também foi observado que a presença da vacância levou a magnetização residual do sistema para zero, graças à ausência de elétrons não ligantes provenientes do átomo de oxigênio retirado do sistema e pela deficiência de ligações (*dangling bonds*).

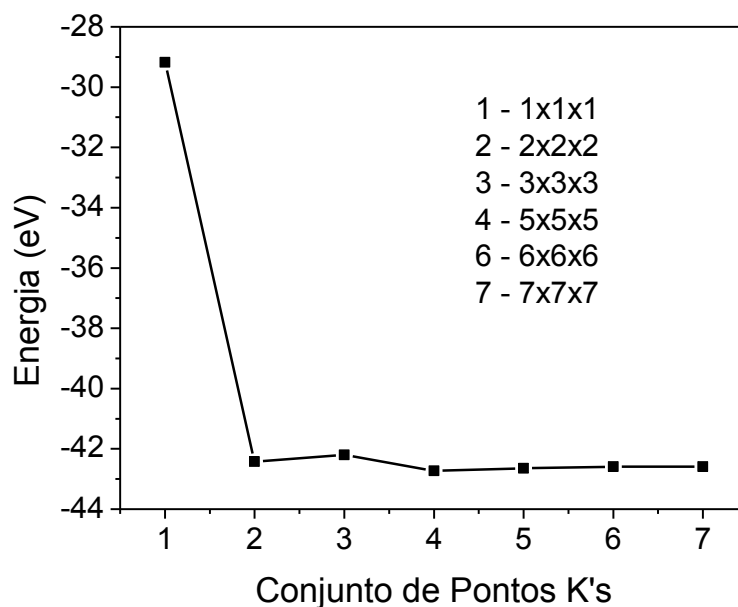
Na seção seguinte são apresentados os resultados para o sistema $\text{PrCrO}_{3-\delta}$ com análise das propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e termodinâmicas do sistema.

4.3 Sistema 2 - $\text{PrCrO}_{3-\delta}$

4.3.1 Bulk

Para o sistema bulk $\text{PrCrO}_{3-\delta}$ ($x = 0$ e $\delta = 0$) inicialmente, foram realizados testes de convergência para diversos conjuntos de pontos k 's em função da energia total do sistema por célula unitária, aplicando o método de Monkhorst-Pack [47]. Conforme mostrado na Figura 15, o conjunto de pontos k 's foi variado de $1 \times 1 \times 1$ até $7 \times 7 \times 7$. A convergência foi obtida a partir da malha $4 \times 4 \times 4$. A energia de corte utilizada foi $E_{\text{cut}} = 490$ eV.

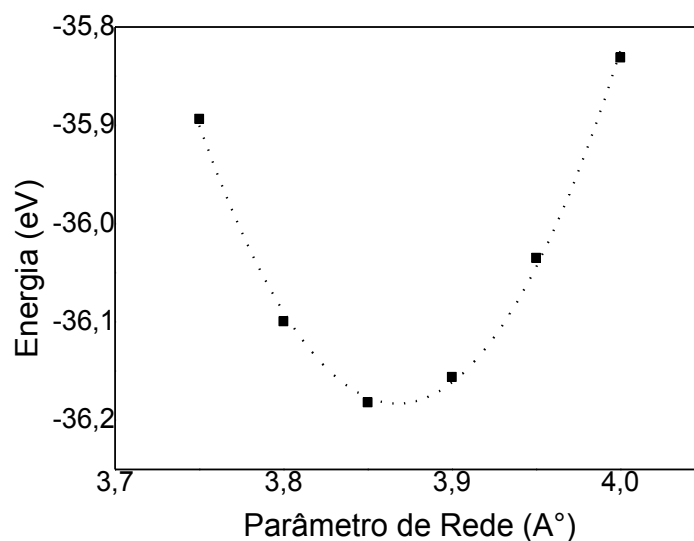
Figura 15 - Energia total E versus Conjuntos de pontos k's.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Também foi levado em conta a polarização de *spin* e introduzida a correção *onsite* de Hubbard para o orbital *d* do átomo de cromo (U_{Cr}) e para o orbital *f* do átomo de praseodímio (U_{Pr}). O valor utilizado para U_{Cr} foi de 3,7 eV, de acordo com a literatura [49]. Para U_{Pr} foi utilizado 7,0 eV, determinado a partir de metodologia comparativa entre os cálculos utilizando os funcionais de troca-correlação GGA+U e híbrido (HSE06), conforme discutido abaixo. Esse valor para U_{Pr} já foi utilizado anteriormente em outro trabalho [65]. Para o cálculo desse sistema foram utilizados pseudopotenciais GGA-PAW-PBE [27-36-37], com 13 elétrons para o praseodímio ($5s^2 5p^6 4f^3 6s^2$), 6 elétrons para o cromo ($4s^1 3d^5$) e 6 para o oxigênio ($2s^2 2p^4$).

Após a determinação dos parâmetros de convergência E_{cut} (= 490 eV) e pontos *k*'s o parâmetro de rede (*a*) da estrutura $PrCrO_3$ foi otimizado, baseado no princípio de menor energia. Desta forma, variou-se o parâmetro de rede, o qual foi obtido em um função da energia total do sistema. A Figura 16 mostra que o mínimo de energia está para $a = 3,86 \text{ \AA}$, mostrando boa concordância com valores experimental de $3,85 \text{ \AA}$ e teórico de $3,84 \text{ \AA}$ [40,41], com erro relativo percentual de 0,39 %. A Tabela 6 resume os principais resultados encontrados para o sistema $PrCrO_3$.

Figura 16 - Energia total E versus parâmetro de rede a determinado a partir do cálculo GGA+U.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 - Dados obtidos no presente estudo e dados experimentais e teóricos obtidos na literatura.

	Calculado	Teórico	Exp.
Parametro de rede (Å)	3,86	3,84 [66]	3,85 [67]
Energia de corte (eV)	490	-	-
k -mesh	4x4x4	-	-
E_g (eV)	3,80 <i>spin up</i> (HSE06) 4,47 <i>spin down</i> (HSE06) 3,05 ^c (HSE06) 2,35 ^d (HSE06) 1,87 <i>spin up</i> (GGA+U) 0,70 <i>spin down</i> (GGA+U) Metálico ^c (GGA+U) Metálico ^d (GGA+U)	2,82 (FM) ^a [66]	3,24 ^b [68]

^a mBJ: modified Becke Johnson potential.

^b PrCrO₃ – Fase ortorrômbica (*Pmna*).

^c Cálculo obtido a partir da supercélula 2x2x2 para o estado AFM.

^d Cálculo obtido a partir da supercélula 2x2x2 para o estado AFM incluindo vacância de oxigênio.

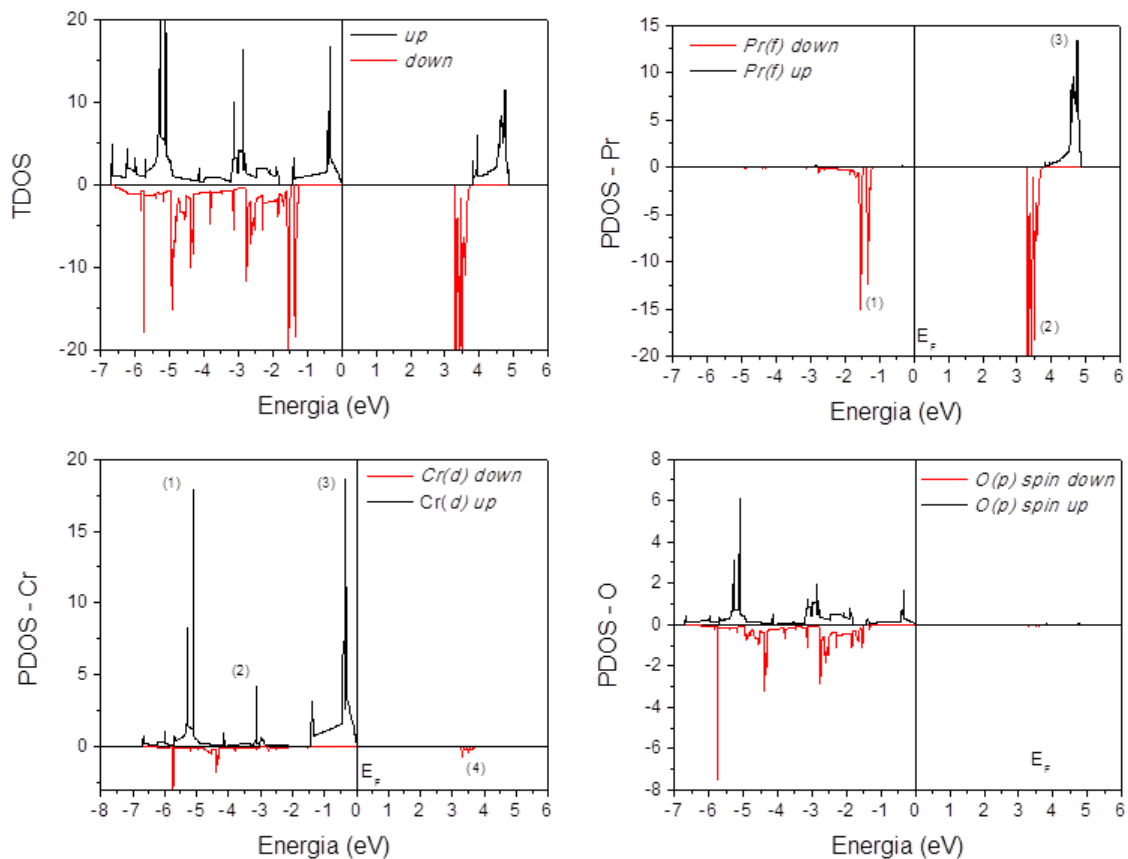
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir do parâmetro de rede otimizado o sistema foi totalmente relaxado (relaxação iônica e energética), utilizando como critério de minimização das forças interatômicas valores menores ou igual a 10 meV/Å e para a diferença de energia total entre dois ciclos subsequentes valor menor que 1,0 μeV.

A Figura 17 mostra a TDOS e a PDOS para o PrCrO₃ a partir do cálculo HSE06, onde é observado comportamento semicondutor e gap de energia igual a 3,80 eV para as transições eletrônicas dos elétrons *spin up* e 4,47 eV para elétrons *spin down*. B. Sabir *et al*

[66] obtiveram teoricamente, utilizando o funcional metaGGA (mBJ), energia de gap igual a 2,82 eV para a configuração FM. E apesar da ausência na literatura de resultados experimentais para o gap de energia do PrCrO_3 na fase cúbica, existem medidas para a fase ortorrômbica (grupo espacial $Pmna$), sendo o valor de energia de gap igual a 3,24 eV [68]. A PDOS do Pr mostra a presença de níveis de energia com caráter Pr (f), tanto na BV, quanto na BC para energias acima de 3 eV. Já a PDOS para os átomos de Cr e O indicam hibridização dos orbitais Cr(d) e O(p), em toda a extensão da BV. Observa-se presença de níveis com caráter d do cromo para *spin up* na BC em torno de 3,5 eV. O TBV é constituído por níveis de caráter Cr(d) e O(p) e o FBC por níveis de caráter Pr (f).

Figura 17 - Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para o sistema PrCrO_3 , determinado a partir do funcional híbrido HSE06. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.



Fonte: Elaborada pelo autor.

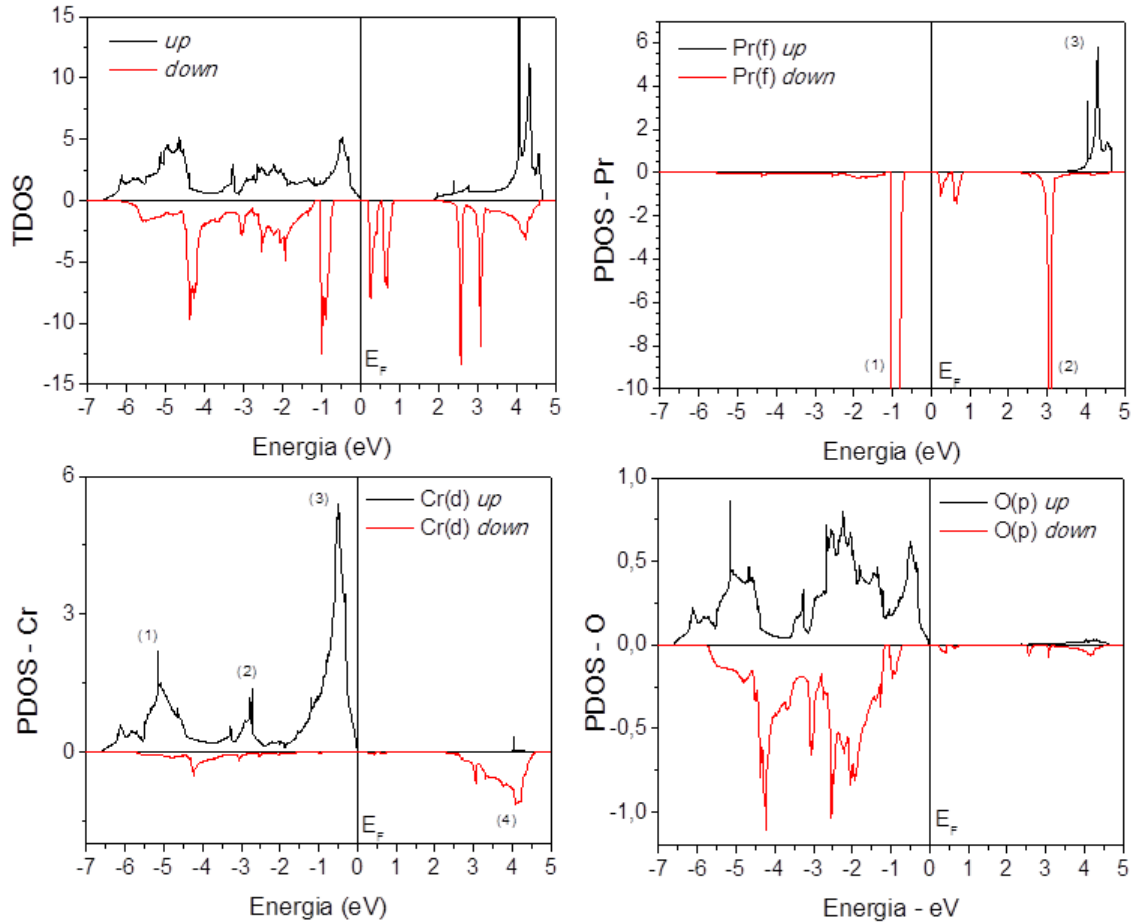
A Figura 18 apresenta a TDOS e a PDOS para o PrCrO_3 , a partir do funcional GGA+U. É observado, a partir da TDOS, comportamento semicondutor e gap de energia igual a 1,87 eV para transições eletrônicas de elétrons *spin up* e 0,70 eV para elétrons *spin down*. Já a PDOS do Pr mostra a presença de níveis de energia com caráter Pr (f), tanto na

BV, quanto na BC. Comparativamente ao cálculo HSE06, houve boa concordância nas posições energéticas dos picos denominados (1), (2) e (3), mostrados nas Figuras 16 e 17 e detalhado na Tabela 7. Porém, diferente do resultado HSE06, observa-se dois picos na região de energia próximo a 0,5 eV, acima do nível de Fermi. A presença desse pico, reduz de forma drástica o gap de energia para os elétrons *spin down*. Comparativamente ao resultado HSE06, onde o *gap* é 4,47 eV, observou-se um gap de 0,70 eV para o caso do GGA+U. Para *spin up* a redução foi de 3,80 para 1,87 eV, devido principalmente ao alargamento da banda de condução de 1,20 eV (HSE06) para 2,80 eV (GGA+U), e portanto um aumento de 1,6 eV na largura da banda de condução, como verificado a partir das Figuras 17 e 18, respectivamente.

Apesar das discrepâncias nos resultados do gap de energia para os cálculos GGA+U e HSE06 e o aparecimento de dois picos na PDOS do Pr (d) na região logo acima do nível de Fermi, para o cálculo GGA+U, pode-se afirmar que de forma geral os posicionamentos dos picos das PDOS para o Cr(d) e o Pr(f), para os cálculos GGA+U e HSE06 são bastantes semelhantes. A Tabela 7 resume as posições energéticas dos picos da PDOS para os elementos Pr e Cr a partir dos cálculos GGA+U e HSE06. Este comportamento justifica a utilização das correções U_{Cr} e U_{Pr} iguais a 3,7 eV e 7,0 eV, respectivamente.

Assim como no caso HSE06, a Figura 18 indica forte hibridização dos orbitais Cr(d) e O(p) na BV. Também se observa presença de níveis com caráter *d* do cromo para *spin down* na BC em torno de 4,0 eV. O TBV é constituído por níveis de caráter Cr(d) e O(p) e o FBC por níveis de caráter Pr (f).

Figura 18 - Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para o sistema PrCrO_3 , cálculo GGA + U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 - Posições dos picos da PDOS para os elementos Pr e Cr a partir dos cálculos GGA+U e HSE06.

Pico	Energia (eV)			
	Pr (f)		Cr (d)	
	GGA+U	HSE06	GGA+U	HSE06
1	-0,90	-1,45	-5,14	-5,16
2	3,10	3,40	-2,8	-3,13
3	4,36	4,70	-0,4	-0,4
4	-	-	4,18	3,3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Similarmente como apresentado anteriormente para os sistema SrCrO_3 , o caso PrCrO_3 bulk foi simulado, antes do estudo da vacância de oxigênio, utilizando uma supercélula $2 \times 2 \times 2$ contendo 40 átomos, sendo 08 átomos de Pr, 08 átomos de Cr e 24 átomos de O, conforme mostrado na Figura 10. O cálculo foi realizado no ponto gama da ZB. A energia de corte E_{cut}

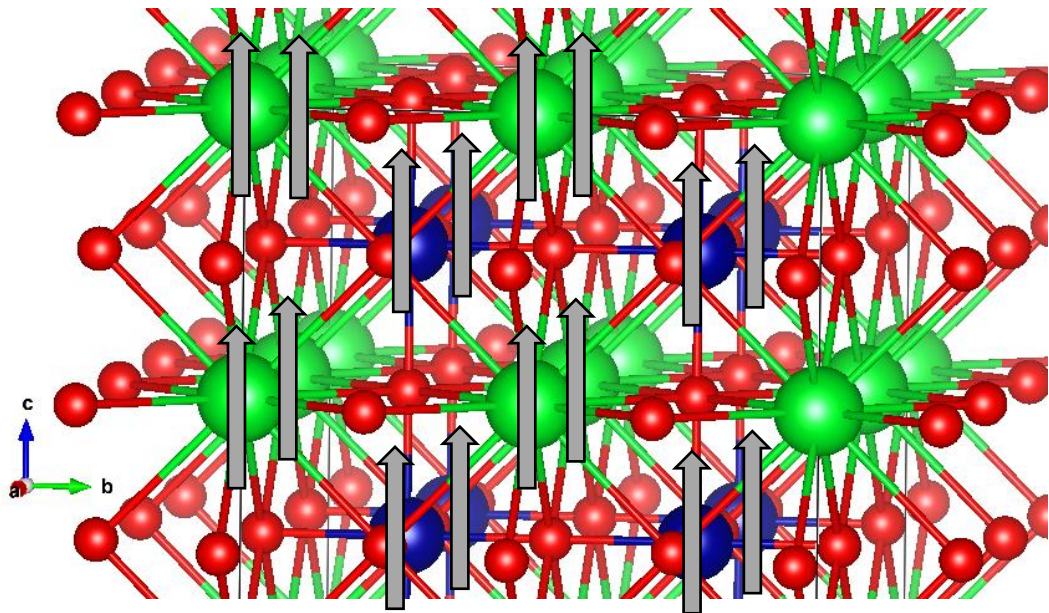
permaneceu igual a 490 eV. O cálculo foi realizado levando em conta a polarização de *spin*, considerando as configurações FM e AFM, como mostradas nas Figuras 19 (a) e (b), respectivamente. Foram utilizados pseudopotenciais GGA-PAW-PBE, conforme descrito na parte introdutória desta subseção. Neste caso também foram utilizadas as correções *onsite* de Hubbard para os orbitais Cr(*d*) e Pr(*f*), sendo $U_{Cr} = 3,7$ eV e $U_{Pr} = 7,0$ eV.

Os sistemas FM e AFM foram totalmente relaxados, utilizando como critério de minimização das forças interatômicas valores menores ou igual a 10 meV/Å e para a diferença de energia total entre dois ciclos subsequentes valor menor que 1,0 μ eV. Após a relaxação total do sistema observou-se que a configuração AFM é a mais estável (menor energia total), com diferença energética de 25,27 eV com relação a FM.

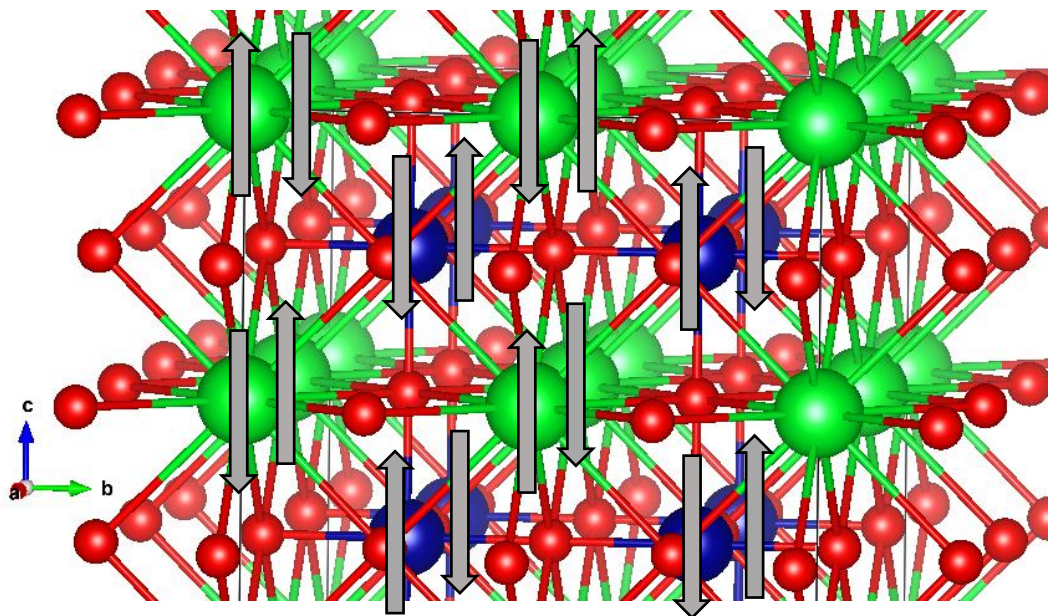
Em ambas as configurações, FM e AFM, a magnetização por átomo de cromo, devido ao orbital *d*, é $\sim 3 \mu_B$ indicando que o cromo possui estado de oxidação 3+ (Cr^{3+}). Já a magnetização por átomo de praseodímio é $\sim 2 \mu_B$, proveniente dos orbitais *f*, com estado de oxidação 3+ (Pr^{3+}). Os resultados de magnetização por átomo de cromo e praseodímio são semelhantes aos obtidos a partir da célula unitária. Por outro lado, foi determinada magnetização total do sistema igual a zero para a configuração AFM. A TDOS mostrada na Figura 20 (a) indica comportamento metálico, ou seja, gap zero.

A PDOS para cada constituinte também foi determinada. A Figura 20 (b) mostra a PDOS do Pr, indicando presença de níveis de energia com caráter Pr(*f*), principalmente na região da energia de Fermi, dando o caráter metálico para o sistema. As Figuras 20 (c) e 20 (d) mostram a PDOS para o átomo de Cr e de O, respectivamente, indicando hibridização dos orbitais Cr(*d*) e O(*p*) na banda de valência. Também é observado hibridização entre os orbitais Pr(*f*) e Cr(*d*) na banda de condução, entre 1,0 e 2,0 eV.

Figura 19 - Supercélulas nas configurações (a) FM e (b) AFM.



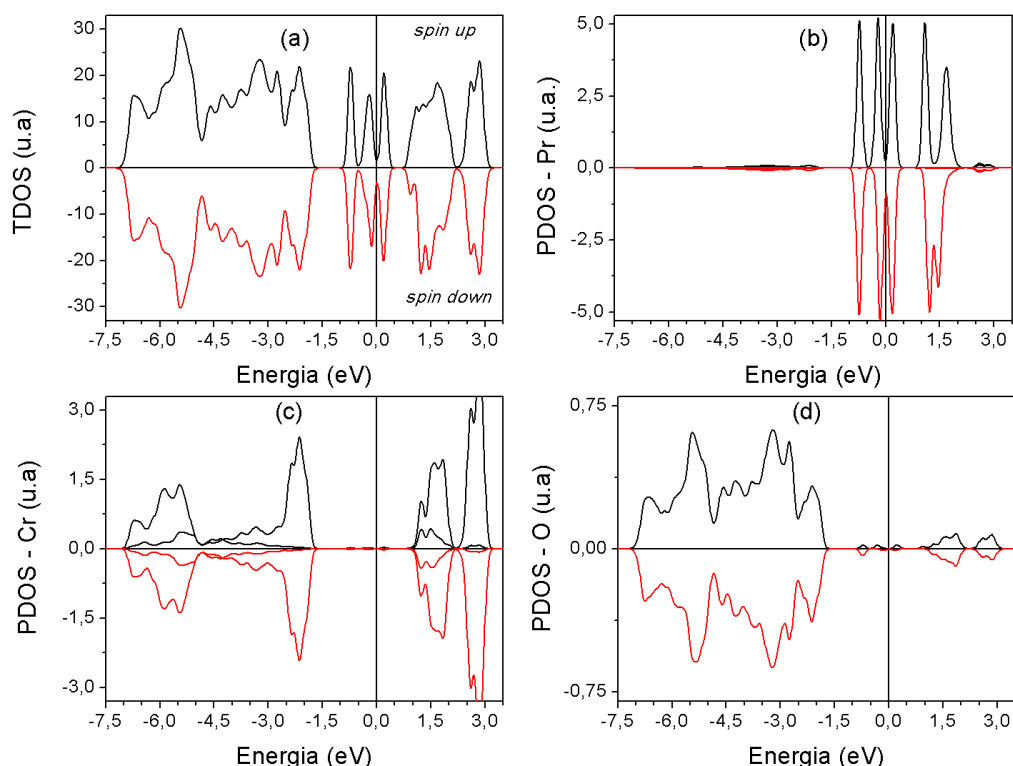
(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 20 - Densidade de estados (a) total (TDOS) e (b), (c) e (d) parcial (PDOS) para a supercélula 2x2x2 sistema PrCrO_3 , na configuração AFM, determinado a partir do cálculo GGA+U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.



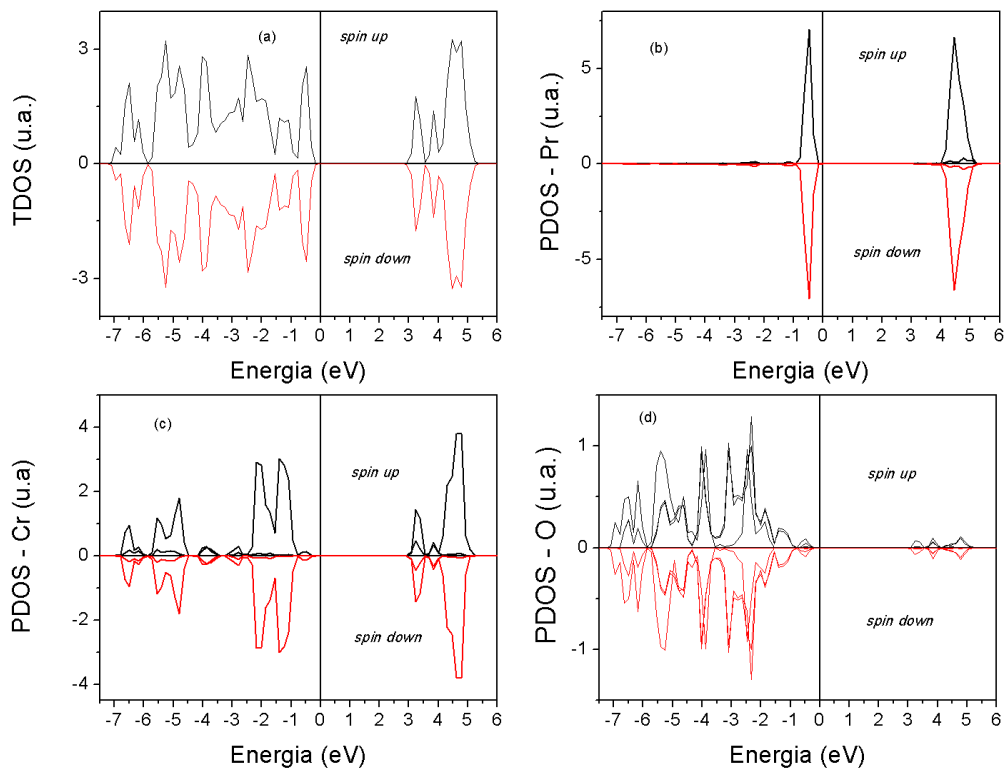
Fonte: Elaborada pelo autor.

A fim de comparação também foi realizado o cálculo para a configuração AFM utilizando o funcional HSE06. Assim como no caso GGA+U a magnetização por átomo de cromo, devido ao orbital d, é $\sim 3 \mu_B$ e estado de oxidação 3+. E a magnetização por átomo de praseodímio é $\sim 2 \mu_B$, proveniente dos orbitais f, e estado de oxidação 3+.

As densidades de estado total e parciais foram determinadas e estão apresentadas na Figura 21. Diferentemente dos resultados obtidos através do cálculo GGA+U, onde conclui-se que o PrCrO_3 tem característica metálica, a Figura 21 (a) mostra, através da TDOS, um comportamento semicondutor com gap de energia igual a 3,05 eV. O principal motivo que promove esta discrepância de resultados está relacionado ao posicionamento dos níveis com caráter f do praseodímio. A Figura 20 (b) mostra a PDOS para o Pr(f), indicando forte presença de estados compondo a BV, próximo e abaixo do nível de Fermi e na banda de condução na região de energia próximo a 4,5 eV. Comparativamente a PDOS para o Pr(f) obtida a partir do cálculo GGA+U, a Figura 20 (b) mostra forte presença de estados com caráter Pr(f) logo abaixo e acima do nível de Fermi, sendo responsável pelo caráter metálico do sistema. As Figuras 21 (c) e (d) mostram a PDOS para o Cr e O, qualitativamente

semelhantes aos resultados apresentados nas Figuras 20 (c) e (d). Acredita-se que os resultados apresentados a partir do funcional HSE06 são mais confiáveis, pois descrevem de forma mais satisfatória os elétrons provenientes dos orbitais f do praseodímio. Como consequência o *bandgap* é melhor descrito sendo seu valor igual a 3,05 eV. Comparativamente à fase ortorrômbica (grupo espacial *Pmna*), onde o valor experimental do gap de energia é igual a 3,24 eV [68], observa-se um desvio relativo de 5,9%.

Figura 21 - Densidade de estados (a) total (TDOS) e (b), (c) e (d) parcial (PDOS) para a supercélula 2x2x2 sistema PrCrO₃, na configuração AFM, determinado a partir do cálculo HSE06. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Finalmente a energia de coesão E_C para o sistema PrCrO₃ é dada por:

$$E_C = E_T(\text{PrCrO}_3) - E_T(\text{Pr}) - E_T(\text{Cr}) - 3E_T(\text{O}) \quad (4.7)$$

onde foram obtidos, a partir do cálculo GGA+U, os valores -26,45 eV e -29,61 eV por unidade de PrCrO₃ para as configurações FM e AFM, respectivamente.

4.3.2 Vacância de oxigênio (V_O)

Semelhante aos resultados apresentados na seção 4.2.2, o estudo do sistema $\text{PrCrO}_{3-\delta}$ com vacância de oxigênio na concentração igual a 4,2% ($\delta = 1/24 = 0,042$) foi realizado a partir da construção de uma supercélula $2 \times 2 \times 2$, conforme mostrada na Figura 13. Após a relaxação total da configuração AFM, o sistema apresentou uma magnetização total residual igual a zero, semelhante ao sistema sem vacância, conforme apresentado na seção 4.3.1. Desta maneira, observa-se que a presença da vacância de oxigênio não modificou a magnetização total do sistema.

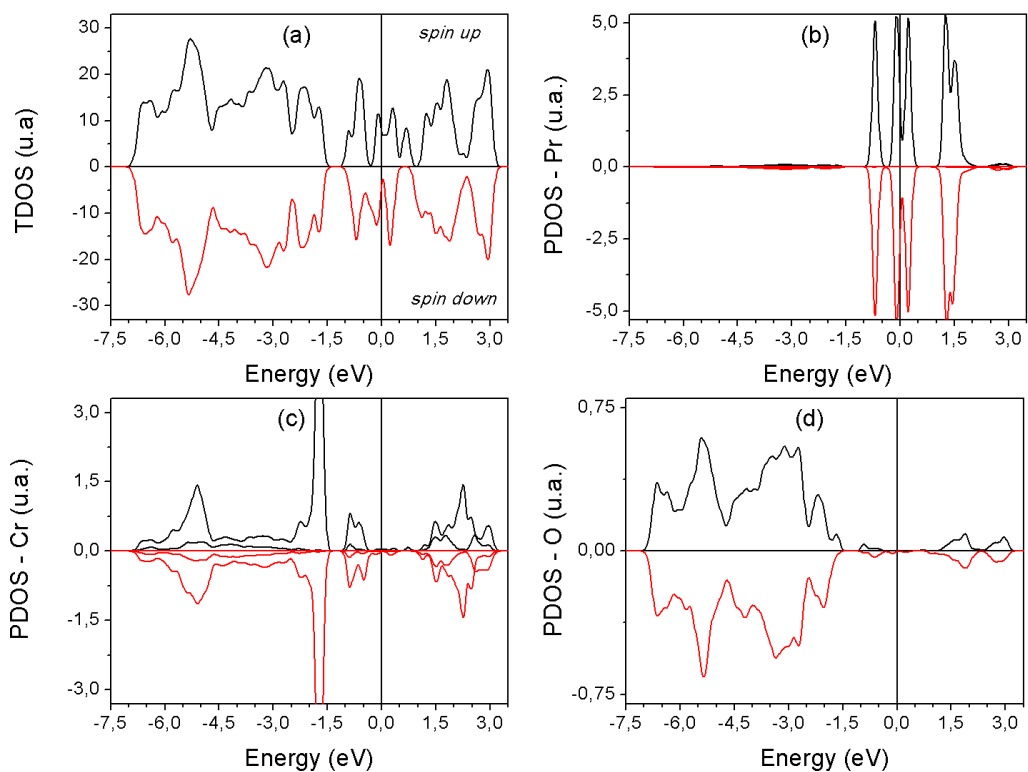
De forma semelhante ao sistema sem vacância, a contribuição individual de cada átomo de cromo para a magnetização é de $\sim 3 \mu_B$ indicando estado de oxidação 3+ (Cr^{3+}). Para cada átomo de praseodímio a magnetização é de $\sim 2 \mu_B$ indicando estado de oxidação 3+ (Pr^{3+}). A Figura 22 (a) mostra a TDOS para a supercélula $2 \times 2 \times 2$ do $\text{SrCrO}_{2,958}$, indicando comportamento metálico, gap zero.

A PDOS para cada constituinte também foi determinada. A Figura 22 (b) mostra a PDOS do Pr, indicando presença de níveis de energia com caráter f, para níveis no entorno da energia de Fermi, determinando o caráter metálico do sistema $\text{PrCrO}_{2,958}$. As Figuras 22 (c) e (d) mostram a PDOS para um dos átomos de Cr e de O, respectivamente, indicando hibridização dos orbitais Cr(d) e O(p), com participação dos orbitais Pr(f), principalmente no topo da banda de valência (TBV) e na região da banda de condução de energia em torno de 1,5 eV.

Também foi realizado o cálculo para a configuração AFM utilizando o funcional híbrido (HSE06). Assim como no caso GGA+U a magnetização por átomo de cromo, devido ao orbital d, é $\sim 3 \mu_B$ e estado de oxidação 3+. E a magnetização por átomo de praseodímio é $\sim 2 \mu_B$, proveniente dos orbitais f, e estado de oxidação 3+.

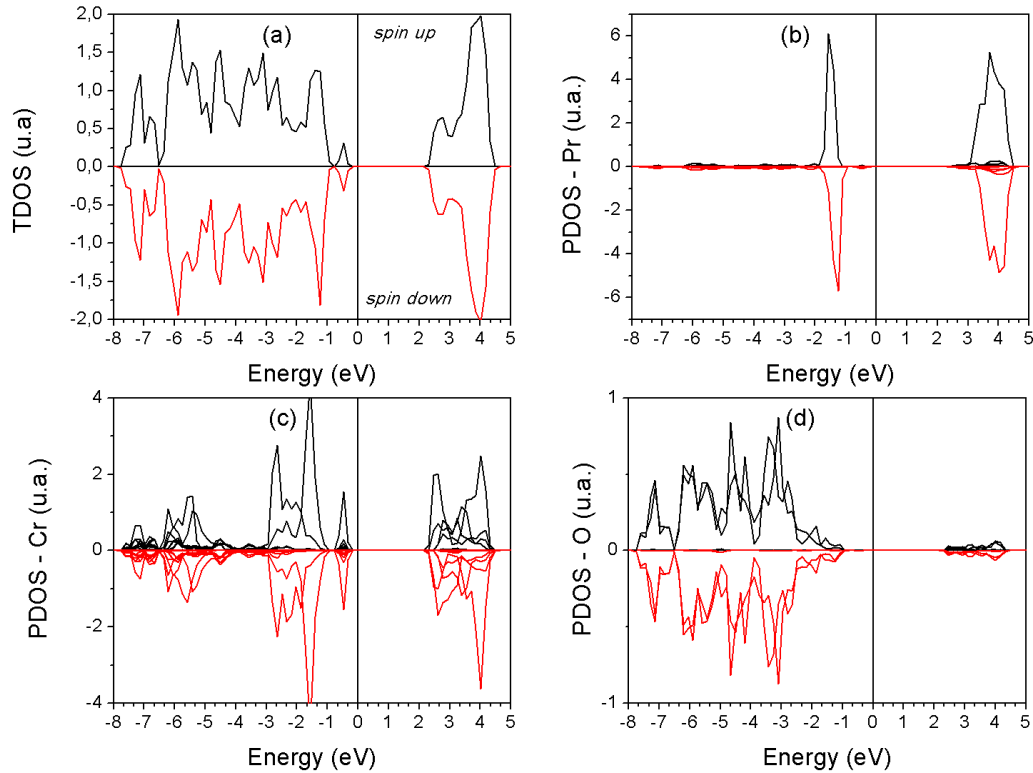
As densidades de estado total e parciais foram determinadas como mostrado na Figura 23. Assim como no caso do bulk, o resultado do cálculo HSE06 é divergente do obtido através do cálculo GGA+U. A Figura 23 (a) mostra o comportamento semicondutor e gap de energia igual a 2,35 eV. Esta divergência de resultados é devida ao posicionamento dos níveis com caráter f do praseodímio. A Figura 23 (b) mostra a PDOS para o Pr(f), indicando forte presença de estados compondo a BV, próximo e abaixo do nível de Fermi e na banda de condução na região de energia próximo a 4,0 eV. As Figuras 4.3.9 (c) e (d) mostram a PDOS para o Cr e O, sendo o TBV e o FBC constituído, principalmente, por níveis de energia com caráter Cr(d).

Figura 22 - Densidade de estados (a) total (TDOS) e (b), (c) e (d) parcial (PDOS) para a supercélula 2x2x2 sistema com vacância de Oxigênio, $\text{PrCrO}_{2,958}$, na configuração AFM, determinado a partir do cálculo GGA+U. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 23 - Densidade de estados (a) total (TDOS) e (b), (c) e (d) parcial (PDOS) para a supercélula 2x2x2 sistema com vacância de Oxigênio, $\text{PrCrO}_{2.958}$, na configuração AFM, determinado a partir do cálculo HSE06. A energia de Fermi foi ajustada na posição de energia igual a zero.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Por fim foi calculada, baseado nas equações 4.1 e 4.3, a energia de formação para a vacância de oxigênio $E^f[O^0]$ no estado de carga neutro ($q = 0$), sendo os valores encontrados iguais a 4,06 eV e 6,596 eV, considerando as energias totais obtidas através dos cálculos GGA+U e HSE06, respectivamente.

4.3.3 Conclusões para o sistema 2

Nesta seção foram discutidas as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e termodinâmicas do sistema $\text{PrCrO}_{3-\delta}$ na fase cúbica representada pelo grupo espacial $Pm-3m$ (#221) e presença de vacância de oxigênio na concentração de 4,2% ($\delta = 0,042$). Para o sistema bulk foi realizada a otimização do parâmetro de rede a ($=3,86 \text{ \AA}$), mostrando boa concordância com valor disponível na literatura e desvio relativo percentual de 0,39%. A

partir das densidades de estado total e parcial, foi verificado uma forte hibridização Cr(d)-O(p) na banda de valência. Cálculos HSE06 e GGA+U mostraram que o estado AFM é o mais estável para os sistemas com e sem vacância de oxigênio. A partir da análise do momento magnético foi verificado, em todos os casos, que o estado de oxidação dos átomos de cromo e de praseodímio é 3+ (Cr^{3+} e Pr^{3+}). S. Wang *et al* obtiveram resultado experimental semelhante a partir de amostras de PrCrO_3 na fase ortorrômbica (*Pmna*) [69].

A Tabela 7 resume os valores obtidos para o *bandgap* desses sistemas. A partir do funcional GGA+U (HSE06) na célula unitária de 05 átomos, o PrCrO_3 apresentou comportamento semicondutor e gap de energia igual a 1,87 eV (3,80 eV) e 0,70 eV (4,47 eV), respectivamente, para as bandas *spin up* e *spin down*. Valores maiores para o *bandgap* foram obtidos a partir do funcional HSE06. Os resultados dos cálculos realizados a partir da supercélula 2x2x2, utilizando o funcional GGA+U (HSE06) mostraram comportamento metálico (semicondutor) para ambas as estruturas PrCrO_3 e $\text{PrCrO}_{2,958}$, no estado AFM. Os *bandgaps* dos sistemas PrCrO_3 e $\text{PrCrO}_{2,958}$ no estado AFM, determinados a partir do funcional HSE06 são, respectivamente, 3,05 eV e 2,35 eV. Neste caso pode-se observar que a presença de vacância de oxigênio reduziu 23% a energia de gap. E apesar da ausência na literatura de resultados experimentais do *bandgap* do sistema $\text{PrCrO}_{3-\delta}$ na fase cúbica, uma análise comparativa foi realizada entre as energias de gap calculadas nesse trabalho e o gap experimental (= 3,24 eV) para o PrCrO_3 na fase ortorrômbica [68]. Desta maneira, concluiu-se que dentre os resultados que mais se aproximaram do valor experimental foram aqueles obtidos através dos cálculos a partir do funcional HSE06 na supercélula. Os desvios relativos são iguais a 5,9% e 27% para os sistemas PrCrO_3 e $\text{PrCrO}_{2,958}$, respectivamente.

Na seção seguinte são apresentados os resultados para o sistema misto $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ com análise das propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e termodinâmicas desse sistema.

4.4 Sistema 3 - $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$

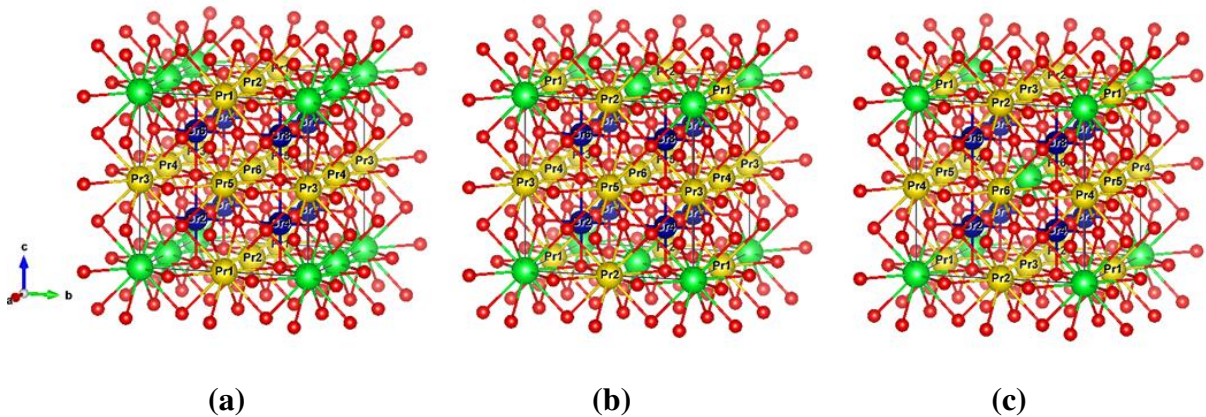
Nesta seção são apresentados os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica para o sistema misto $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ com concentração relativa $x = 0,25$ entre os átomos de Pr e Sr ($\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{3-\delta}$). Foram simulados as condições da estrutura cristalina com e sem vacância de oxigênio ($\delta = 0$ e 0,042). Para simular as estruturas foram utilizadas supercélulas 2x2x2, com 40 átomos na estrutura, sendo 6 átomos de Pr, 2 átomos de Sr, 8 átomos de Cr e 24 átomos de oxigênio para o sistema sem defeito. Para o caso com vacância de oxigênio foi retirado um

átomo de oxigênio da supercélula, totalizando 23 átomos de O. Foi mantido a quantidade átomos das outras espécies (estrôncio, praseodímio e cromo).

Conforme mostram as Figura 24 (a), (b) e (c), existem três possíveis configurações de posicionamento relativo entre os átomos Pr e Sr nos sítios do cristal $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{3-\delta}$, denominadas C1, C2 e C3. As três configurações foram simuladas com e sem vacância de oxigênio, considerando os estados AFM e FM. As posições para os átomos de cromo e oxigênio foram mantidas, alterando somente a posição para os átomos de praseodímio e estrôncio.

Para todos os casos foram realizados cálculos autoconsistentes, no ponto gama da ZB, considerando a energia de corte igual a 490 eV. Foram utilizados como critério de minimização das forças interatômicas valores menores ou igual a 10 meV/Å e para a diferença de energia total entre dois ciclos subsequentes valor menor que 1,0 μeV . Como discutidos nas seções anteriores, foi utilizada a aproximação GGA-PBE para o termo de troca-correlação acrescida da correção *onsite* nos orbitais Cr(d) e Pr(f), com parâmetros U_{Cr} e U_{Pr} iguais 3,7 eV e 7,0 eV, respectivamente.

Figura 24 - Supercélulas para o sistema $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{3-\delta}$ para a (a) configuração 1 – C1, (b) configuração 2 – C2 e (c) configuração 3 – C3. Os átomos de Pr, Sr, Cr e O estão representados pelas cores amarelo, verde, azul e vermelho, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.1 Bulk

O sistema bulk com fórmula geral $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ foi simulado nas configurações C1, C2 e C3, para os estados magnéticos FM e AFM, mantendo fixo o parâmetro de rede. A Tabela 8 apresenta o sinal da magnetização de partida por átomo de cromo e praseodímio para a simulação do estado AFM. A sinalização foi baseada no posicionamento dos átomos, como

mostrado na Figura 24 (a), (b) e (c). Para o caso FM o sinal da magnetização de partida para todos os constituintes é positivo.

Tabela 8 - Sinal da magnetização de partida por átomo de Cr e Pr para a simulação AFM nas configurações C1, C2 e C3.

	Pr1	Pr2	Pr3	Pr4	Pr5	Pr6			
C1	+	-	+	-	-	+			
C2	+	-	+	-	-	+			
C3	+	+	-	+	-	-			
	Cr1	Cr2	Cr3	Cr4	Cr5	Cr6	Cr7	Cr8	
C1	-	+	+	-	+	-	-	+	
C2	-	+	+	-	+	-	-	+	
C3	-	+	+	-	+	-	-	+	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Configuração 1 (C1)

Após a relaxação total dos sistemas FM e AFM, observou-se que o estado AFM é o mais estável, com diferença energética de 0,545 eV com relação ao FM. Para o estado AFM foi realizada a análise dos estados de oxidação para os átomos de Pr e Cr a partir do cálculo da magnetização de cada espécie. Dos 8 átomos de Cr, foram obtidas para seis deles magnetização $\sim 3,0 \mu_B$ e para os outros dois magnetização $\sim 2,0 \mu_B$. Estes resultados indicam a existência de átomos de cromo Cr^{3+} (d^3 ; $\sim 3 \mu_B$) e Cr^{4+} (d^2 ; $\sim 2 \mu_B$). Para cada um dos átomos de praseodímio foi verificada magnetização $\sim 2,0 \mu_B$, indicando que o estado de oxidação Pr^{3+} (f^2). Por fim, o sistema apresentou uma magnetização residual total de $\sim 2,0 \mu_B$, sendo que, os átomos de praseodímio e cromo contribuíram, respectivamente, com $4 \mu_B$ e $-2 \mu_B$.

Configuração 2 (C2)

Para a configuração 2 foi utilizada a supercélula apresentada na Figuras 24 (b). Foram simulados os estados FM e AFM, conforme mostrado na Tabela 8. Após a relaxação total dos sistemas observou-se que o estado FM é o mais estável, com diferença energética de 0,749 eV com relação ao AFM. Para o estado FM foi realizada a análise dos estados de oxidação para os átomos de Pr e Cr a partir do cálculo da magnetização de cada espécie. Semelhante ao caso C1, entre os 8 átomos de Cr, foram obtidas para seis deles magnetização $\sim 3,0 \mu_B$ e para os

outros dois magnetização $\sim 2,0 \mu_B$, ou seja, indicando a existência de átomos de cromo Cr^{3+} (d^3 ; $\sim 3 \mu_B$) e Cr^{4+} (d^2 ; $\sim 2 \mu_B$). Para cada um dos átomos de praseodímio foi verificada magnetização $\sim 2,0 \mu_B$, indicando que o estado de oxidação Pr^{3+} (f^2). Por fim, o sistema apresentou uma magnetização residual total de $\sim 30,0 \mu_B$, com contribuição de $\sim 22 \mu_B$ e $\sim 8 \mu_B$ provenientes dos átomos de Cr e Pr, respectivamente.

Configuração 3 (C3)

O estudo da configuração 3 (C3), foi realizado utilizando a supercélula apresentada na Figuras 24 (c), considerando os estados FM e AFM de acordo com a Tabela 8. Após a relaxação total dos sistemas observou-se que o estado AFM é a mais estável, com diferença energética de 0,474 eV com relação ao FM. Para o estado AFM foi realizada a análise dos estados de oxidação para os átomos de Pr e Cr a partir do cálculo da magnetização de cada espécie. Similarmente aos casos C1 e C2, entre os 8 átomos de Cr, foram obtidas para seis deles magnetização $\sim 3,0 \mu_B$ e para os outros dois magnetização $\sim 2,0 \mu_B$, determinando a existência de átomos de cromo Cr^{3+} (d^3 ; $\sim 3 \mu_B$) e Cr^{4+} (d^2 ; $\sim 2 \mu_B$). Já para os seis átomos de praseodímio, foi obtida magnetização $\sim 2,0 \mu_B$ para cinco deles e magnetização zero para o restante. Estes resultados apontam para o estado de oxidação Pr^{3+} (f^2) nas condições de alto e baixo *spin*. Por fim, o sistema apresentou uma magnetização residual total de $4,0 \mu_B$, sendo que, os átomos de praseodímio e cromo contribuíram, respectivamente, com $6 \mu_B$ e $-2 \mu_B$.

4.4.2 Vacância de oxigênio (V_O)

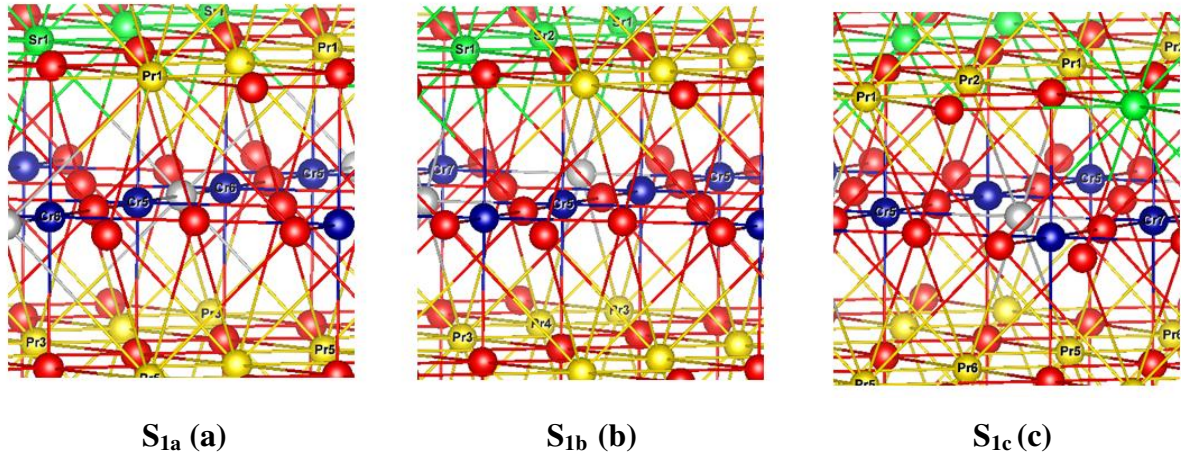
Nesta seção são apresentados os resultados para o sistema $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{2,958}$ com vacância de oxigênio na concentração de 4,2% ($\delta = 1/24 = 0,042$). Foram utilizadas supercélulas $2 \times 2 \times 2$, onde um átomo de oxigênio foi retirado por vez entre os 24 existentes. O estudo considerou as configurações C1, C2 e C3, apresentadas na seção 4.4.1, em seus estados magnéticos mais estáveis.

Configuração 1 com V_O

Para o estudo da vacância de oxigênio na configuração 1 no seu estado magnético AFM, foi utilizada uma supercélula semelhante a apresentada na Figura 24 (a). Nesta configuração foram simuladas a vacância de oxigênio em três sítios não equivalentes, S_{1a} , S_{1b}

e S_{1c} , destacadas na Figura 25 (a), (b) e (c), respectivamente. A Tabela 9 apresenta os primeiros vizinhos do sítio vacante de oxigênio, com numeração dos átomos de acordo com as Figuras 24, 25, 26 e 27.

Figura 25 - Supercélula para o sistema $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ na configuração 1. Os átomos de Pr, Sr, Cr e O estão representados pelas cores amarelo, verde, azul e vermelho, respectivamente. A vacância de oxigênio foi feita, uma por vez, nos sítios não equivalentes S_{1a} (a), S_{1b} (b) e S_{1c} (c) em destaque na cor cinza.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 - Primeiros vizinhos do sítio vacante de oxigênio com os átomos enumerados de acordo com as Figuras 24, 25, 26 e 27.

Configuração	Sítio	Primeiros vizinhos		
C1	S_{1a}	Sr1	Pr1, Pr3, Pr5	Cr5, Cr6
	S_{1b}	Sr1, Sr2	Pr3, Pr4	Cr5, Cr7
	S_{1c}	-	Pr1, Pr2, Pr5, Pr6	Cr5, Cr7
C2	S_{2a}	Sr2	Pr2, Pr5, Pr6	Cr6, Cr8
	S_{2b}	Sr1, Sr2	Pr1, Pr2	Cr2, Cr6
	S_{2c}	-	Pr3, Pr4, Pr5, Pr6	Cr2, Cr6
C3	S_3	Sr2	Pr1, Pr3, Pr5	Cr5, Cr6

Fonte: Elaborada pelo autor.

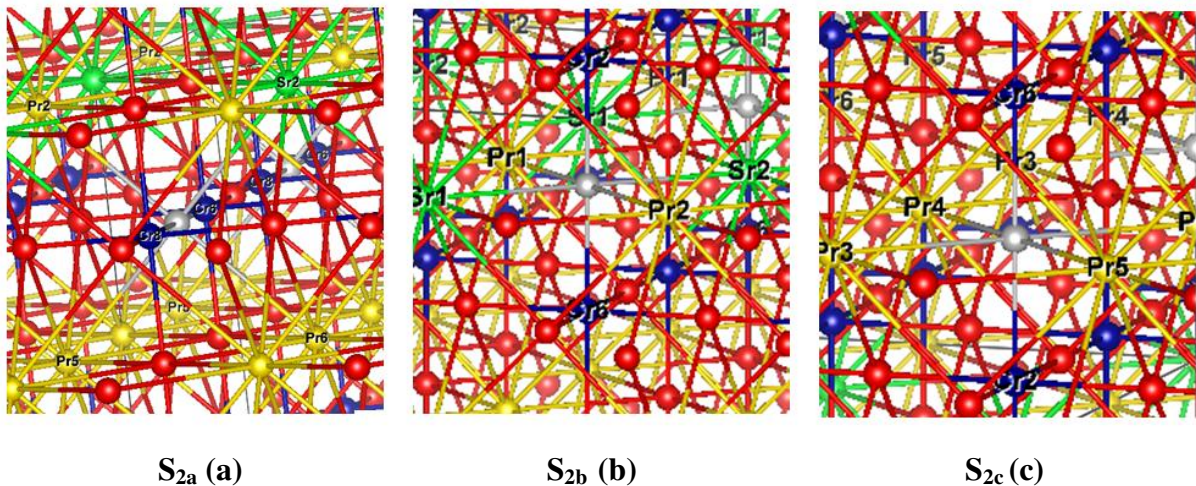
Após a relaxação total dos sistemas as energias de formação foram calculadas a partir das equações 4.1 e 4.3. Para os casos S_{1a} , S_{1b} e S_{1c} foram obtidas energias iguais a 2,103 eV, 2,135 eV e 2,519 eV, respectivamente. O caso S_{1a} foi o apresentou a menor energia de formação. Para todos os casos a magnetização de cada átomo de cromo é $\sim 3,0 \mu_B$, indicando a existência de Cr^{3+} (d^3) na estrutura e para cada átomo de praseodímio foi verificada magnetização $\sim 2,0 \mu_B$, indicando estado de oxidação igual a Pr^{3+} (f^2). O S_{1c} foi o único caso

que apresentou, além de $\sim 2,0 \mu_B$, magnetização igual zero para o praseodímio, indicando a existência de Pr^{3+} (f^2) na condição de baixo spin. Verificou-se que a existência da vacância de oxigênio na rede do cristal inibiu a presença de Cr^{4+} para os três casos: S_{1a} , S_{1b} e S_{1c} .

Configuração 2 com V_O

Semelhante ao caso anterior, o estudo da vacância de oxigênio na configuração 2 no seu estado magnético mais estável, FM, foi realizado a partir de uma supercélula semelhante a apresentada na Figuras 24 (b). Nesta configuração foram simuladas a vacância de oxigênio em três sítios não equivalentes, S_{2a} , S_{2b} e S_{2c} , destacadas na Figura 26 e Tabela 9.

Figura 26 - Supercélula para o sistema $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_{2,958}$ na configuração 2. Os átomos de Pr, Sr, Cr e O estão representados pelas cores amarelo, verde, azul e vermelho, respectivamente. A vacância de oxigênio foi feita, uma por vez, nos sítios não equivalentes S_{2a} (a), S_{2b} (b) e S_{2c} (c) em destaque na cor cinza.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi realizada a relaxação total para todos os sistemas e calculadas as energias de formação para os casos S_{2a} , S_{2b} e S_{2c} , respectivamente, 2,874 eV, 3,628 eV e 3,101 eV, sendo o caso S_{2a} de menor energia de formação. Para o caso S_{2a} foram encontradas magnetizações para o Pr igual a $\sim 2,0 \mu_B$ indicando a presença de Pr^{3+} (f^2). Já para o átomo de cromo foi verificada magnetizações $\sim 1,0 \mu_B$ (baixo spin) e $\sim 3,0 \mu_B$ (alto spin) e estado de oxidação Cr^{3+} (d^3). No caso S_{2b} foram encontradas magnetizações para o Pr iguais a zero e $\sim 2,0 \mu_B$ indicando, respectivamente, a presença de Pr^{3+} (f^2) nas condições de alto e baixo *spin*. Já para o átomo de cromo foi verificada magnetizações zero e $\sim 3,0 \mu_B$ e zero, com estados de oxidação Cr^{3+} (d^3) e Cr^{4+} (d^2), respectivamente. Finalmente para o caso S_{2c} foram

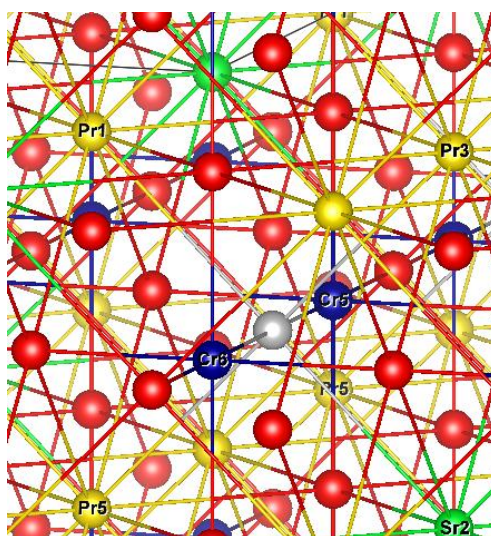
encontradas magnetização para o Pr iguais a $0 \mu_B$ e $\sim 2,0 \mu_B$ indicando a presença de Pr^{3+} (f^2). Já para o átomo de cromo foi verificada magnetização $\sim 3,0 \mu_B$ com estado de oxidação Cr^{3+} (d^3). Semelhante ao caso anterior, a vacância de oxigênio na rede cristalina inibiu a presença de Cr^{4+} para os casos S_{2a} e S_{2c} . Apenas no caso S_{2b} foi observada a presença de Cr^{4+} .

Configuração 3 com V_O

De forma equivalente às duas configurações estudadas anteriormente, a análise da vacância de oxigênio na configuração 3 no seu estado magnético mais estável, AFM, foi realizado a partir de uma supercélula semelhante a apresentada na Figura 24 (c). Nesta configuração existe apenas um sítio não equivalente, S_3 , destacado na Figura 27 e Tabela 9.

Posteriormente à relaxação total dos sistemas, a energia de formação para o caso S_3 foi determinada e seu valor é 1,547 eV. Também foi feito a análise das magnetizações dos átomos Pr e Cr presentes na supercélula. Para o Pr foi encontrada magnetização $\sim 2,0 \mu_B$ indicando a presença de Pr^{3+} (f^2) no cristal. Já para o átomo de cromo foi verificada magnetização $\sim 3,0 \mu_B$ e estado de oxidação Cr^{3+} (d^3). Semelhante aos casos anteriores, a presença da vacância na rede cristalina inibiu o aparecimento de Cr^{4+} .

Figura 27 - Supercélula para o sistema $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ na configuração 3. Os átomos de Pr, Sr, Cr e O estão representados pelas cores amarelo, verde, azul e vermelho, respectivamente. A vacância de oxigênio foi feita no sítio S_{3a} , destaque na cor cinza.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.3 Conclusões para o sistema 3

Nesta seção foram estudados os sistemas mistos $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ e $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ nas configurações C1, C2 e C3. Para os sistemas sem vacância de oxigênio, observou-se que os estados AFM, FM e AFM, respectivamente, para as configurações C1, C2 e C3, são os mais estáveis. Para o sistema com vacância, a partir do estudo das energias totais e de formação foi possível determinar, para as configurações C1, C2 e C3 e suas variações, qual o sistema apresentou maior estabilidade energética. A Tabela 10 mostra os valores das magnetizações m (μ_B) individuais para os átomos de cromo e praseodímio, assim como o estado de oxidação (*oxi*), a energia de formação $E^f[O^0]$ (eV), a energia total (E_T) por átomo e a diferença de energia total (Δ_T) de cada vacância de oxigênio em diversos sítios não equivalentes para as configurações C1, C2 e C3. O sistema $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ na configuração C3 apresentou a menor energia total dentre todas as outras configurações. Uma análise cuidadosa dessa tabela mostra que a vacância na configuração C3 apresenta a menor energia de formação (1,547 eV). Por outro lado, a configuração C2 para o caso S_{2b} é a situação de maior energia de formação (3,628 eV). Por fim, valores positivos para a energia de formação significa que a formação do defeito não é espontânea, ou seja, é necessário fornecer energia para a sua criação [70]. De forma resumida a ordem crescente de energia de formação levando em conta todos os casos é:

$$E^f[O^0](S_3) < E^f[O^0](S_{1a}) < E^f[O^0](S_{1b}) < E^f[O^0](S_{1c}) < E^f[O^0](S_{2a}) \ll E^f[O^0](S_{2c}) < E^f[O^0](S_{2b}) \quad (4.8)$$

Tabela 10 - Valores da magnetização m (μ_B) individual para os átomos de cromo e praseodímio, assim como o estado de oxidação (*oxi*), a energia de formação $E^f[O^0]$ (eV), a energia total (E_T) por átomo e a diferença de energia total (Δ_T) de cada vacância de oxigênio em diversos sítios não equivalentes para as configurações C1, C2 e C3 para o sistema $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$, com relação à configuração C3.

Conf.	Sítio	m (μ_B)	<i>oxi</i>	$E^f[O^0]$ (eV)	$E_T/\text{átomo}$ (eV)	Δ_T (eV)
C1	S_{1a}	2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$	2,103	-7,880	0,097
		3 (Cr)	$\text{Cr}^{3+} (d^3)$			
	S_{1b}	2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$	2,135	-7,879	0,130
		3 (Cr)	$\text{Cr}^{3+} (d^3)$			
	S_{1c}	0 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$	2,519	-7,870	0,514
		2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$			
3 (Cr)		$\text{Cr}^{3+} (d^3)$				

C2	S _{2a}	2 (Pr)	Pr ³⁺ (f ²)	2,874	-7,855	1,090
		1 (Pr)	Cr ³⁺ (d ³)			
		3 (Cr)	Cr ³⁺ (d ³)			
C2	S _{2b}	0 (Pr)	Pr ³⁺ (f ²)	3,628	-7,835	1,844
		2 (Pr)	Pr ³⁺ (f ²)			
		0 (Cr)	Cr ⁴⁺ (d ²)			
		3 (Cr)	Cr ³⁺ (d ³)			
C2	S _{2c}	0 (Pr)	Pr ³⁺ (f ²)	3,101	-7,849	1,316
		2 (Pr)	Pr ³⁺ (f ²)			
		3 (Cr)	Cr ³⁺ (d ³)			
C3	S ₃	2 (Pr)	Pr ³⁺ (f ²)	1,547	-7,883	0
		3 (Cr)	Cr ³⁺ (d ³)			

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os estados de oxidação das espécies Pr e Cr foram determinadas, a partir da análise de suas magnetizações individuais. Majoritariamente observou-se a presença do Cr³⁺ e do Pr³⁺ em todos os casos. Apenas o caso C2-S_{2b} mostrou a presença de Cr⁴⁺ em sua estrutura. De forma geral a presença da vacância na rede cristalina inibiu o aparecimento de Cr⁴⁺.

No último capítulo é apresentada as conclusões finais deste trabalho e as perspectivas futuras de estudo envolvendo a aplicação das perovskitas para o desenvolvimento e fabricação de células a combustível.

5 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram discutidas as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e termodinâmicas das perovskitas cúbicas do tipo $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, considerando $x = 0, 0,25$ e 1 e $\delta = 0$ e $0,042$, a fim de buscar novos materiais para aplicação em células a combustível do tipo SOFC. Especificamente o desenvolvimento desse estudo se concentrou em materiais para serem utilizados como eletrodo (catodo) nesses tipo de células. Como é sabido, o catodo na SOFC faz a interface entre o eletrólito e o comburente, geralmente o gás oxigênio. Seus principais papéis são: conduzir elétrons e catalizar a redução do O_2 . Para isso, o catodo deve apresentar algumas características específicas para o seu funcionamento efetivo, tais como: i) ter boa condutividade elétrica, ii) atividade catalítica, iii) propriedades físicas e químicas compatíveis com o eletrólito e os interconectores (ex: coeficiente de expansão térmica próximo do valor do eletrólito), iv) porosidade por onde migra o gás O_2 e v) microestrutura estável. As perovskitas do tipo $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ se tornaram o objeto de estudo desse trabalho a partir das demandas para a construção do catodo.

Através de cálculos de primeiros princípios, baseado na teoria DFT, foi possível estudar as estruturas cúbicas do tipo $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$. De forma geral, os resultados obtidos apresentaram boa concordância com dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. A partir do estudo da magnetização do sistema foi possível determinar os possíveis estados de oxidação dos elementos constituintes Sr, Pr e Pr para todos os casos avaliados. Do ponto de vista da eletrônica algumas divergências de resultados foram encontradas, dependendo do tipo de célula e do funcional de troca-correlação utilizado. Diante dos dados obtidos pode-se concluir que o método da supercélula aliado ao funcional híbrido (HSE06) são as abordagens mais promissoras. De forma geral, os sistemas apresentaram maior estabilidade, portanto, menor energia total, no estado AFM. Esta análise somente foi possível a partir da utilização do método da supercélula. Por outro lado, foi observado que o funcional HSE06 tende a descrever melhor os elétrons provenientes dos orbitais f do praseodímio, quando comparado ao cálculo GGA+U. Essa conclusão se baseia na análise dos valores do *bandgap* de energia obtidos para as estruturas aqui estudadas.

Para os sistemas mistos $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ e $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$, uma ampla análise foi realizada, considerando as configurações C1, C2 e C3. Para os sistemas sem vacância de oxigênio, observou-se que os estados AFM, FM e AFM, respectivamente, para as configurações C1, C2 e C3, são os mais estáveis. Para o sistema com vacância, a partir do estudo das energias totais e de formação, foi possível determinar para C1, C2 e C3 e suas

variações, qual sistema apresentou maior estabilidade energética. Concluiu-se que o sistema C3-S₃ é o mais estável e apresenta a menor energia de formação, igual a 1,547 eV. Por outro lado, o caso C2-S_{2b} é a situação de maior energia de formação, sendo igual a 3,628 eV. Os valores positivos obtidos para as energias de formação mostram que a formação de vacâncias de oxigênio nos sistemas acima estudados não é espontânea, ou seja, é necessário fornecer energia para a sua criação. Por outro lado, notou-se que uma investigação mais detalhada é necessária, uma vez que todas as energias de formação calculadas nesse trabalho se limitaram à condição dos sistemas no estado de carga neutro ($q = 0$), como mostrado na eq. 4.1. Esta condição não fornece um cenário completo para a análise da formação das vacâncias de oxigênio. É importante ampliar o estudo considerando outros estados de carga ($q \neq 0$). Também não foi considerado a possibilidade de variação da atmosfera de oxigênio (rica ou pobre), através da variação do potencial químico (μ_O). É sabido que a condição da atmosfera de oxigênio influencia na formação dos defeitos.

As energias de formação para a V_O , obtidas a partir do cálculo GGA+U, que apresentaram o menor e o maior valor foram: 0,339 eV (SrCrO_{2,958} - sistema 1) e 4,06 eV (PrCrO_{2,958} - sistema 2), respectivamente. As estruturas Pr_{0,75}Sr_{0,25}CrO_{2,958} apresentaram valores intermediários para a energia de formação. Este comportamento indica que o Pr inibe a presença de vacância de oxigênio na estrutura, e por outro lado o Sr tende a favorecer o aparecimento desses defeitos. Esse fenômeno está relacionado à necessidade de compensação de carga no cristal, promovida principalmente pela presença de átomos de estrôncio na estrutura cristalina. Do ponto de vista de aplicação tecnologia em energia o SrCrO_{2,958} é visto aqui como candidato promissor, uma vez que as vacâncias de oxigênio são de fundamental importância para o transporte e mobilidade iônica do O⁻² da SOFC. Sendo assim, os resultados aqui apresentados indicam que o sistema SrCrO_{2,958} atenderia de forma mais efetiva a pelo menos uma das exigências para a construção do catodo.

Como perspectiva de continuidade desse trabalho de pesquisa, verifica-se que serão necessárias outras análises, a fim de buscar um maior detalhamento das propriedades físico-químicas desses materiais. Uma propriedade muito importante seria o coeficiente de expansão térmica, o qual deverá ter boa concordância em termos de valores entre o catodo, eletrólito e anodo, evitando fissuras nas interfaces e degradação do material sob o efeito de altas temperaturas. Entre as propostas de pesquisa futuras estão: i) simular sistemas com maior variação das concentrações x e δ ; ii) utilizar outros funcionais de troca-correlação a fim de aprimorar os cálculos e realizar novos testes variando o parâmetro U; iii) determinação dos coeficientes de expansão térmica; iv) calcular as energias de formação para diversos estados

de carga do sistema, levando em conta diferentes condições de atmosfera; v) estudo da condutividade elétrica e atividade catalítica desses sistemas; vi) estudo de eletrólitos compatíveis com esses sistemas.

REFERÊNCIAS

- [1] ARMAROLI, N. e BALZANI, V. *The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities. Angewandte Chemie International Edition.* **45**, 42, (2006).
- [2] HÖÖKA, M. e TANG, X. *Energy Policy.* **52**, 797-809 (2013).
- [3] STEELE, B. C. H. e HEINZEL, A. *Nature.* **414** (2001).
- [4] IGHODARO, O. O., SCOTT, K., e XING, L. *J. Power and Energy Engineering.* **5**, 97-122 (2017).
- [5] TARRAGÓ, D.P., MORENO, B., CHINARRO, E., e DE SOUSA, V.C. Perovskites used in fuel cells. 10.5772/61.465, (2016).
- [6] BAIA, Y., SIPONKOSKI, T., PERANTIE, J., JANTUNEN, H., e JUUTI, J. *App. Phys. Lett.* **110**, 063903 (2017).
- [7] JACOBS, R., MAYESHIBA, T., BOOSKE, J., e MORGAN, D. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702708 (2018).
- [8] GHOSH, S., DAS, H., e FENNIE, C. J. *PHYSICAL REVIEW B* **92**, 184112 (2015)
- [9] CHUM, H. *Programa Brasileiro de Células a Combustível. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – CGEE.* (2002).
- [10] NOBREGA, S. D. *Fabricação e testes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto usando camada catalítica, São Paulo* (2013).
- [11] ZHANG, W., ZHANG, L., GUAN, K., ZHANG, X., MENG, J., WANG, H., LIU, X., MENG, J. *J. of Power Sources.* **446**, 227360 (2020).
- [12] OLSSON, E., APARICIO-ANGLES, X., e LEEUW, N. H. *J. Chem. Phys.* **145**, 014703 (2016).
- [13] FONTES, R. 2019. Blue sol – Energia Solar. Acesso em: www.blog.bluesol.com.br/fontes-alternativas-de-energia>. Acesso em: 29/01/2020.
- [14] LOPES, R., P. Universidade Federal de Viçosa. Centro de Ciências Agrárias. *Célula a Combustível.* Departamento de Energia Agrícola. Minas Gerais, (1999).
- [15] CHEN, Y-H., CHEN, C-Y., LEE, S-C., *International Journal of Hydrogen Energy.* **36**, 7212 e 7228 (2011).
- [16] BURNWAL, S. K., BHARADWAJ, S., e KISTAIAH, P. *Journal of Molecular and Engineering Materials.* **4**, 1630001 (2016).
- [17] RAPHAEL, E., SILVA, M. N., SZOSTAK, R., SCHIAVON, M. A., e NOGUEIRA, A. *F. Quím. Nova*, 41(1), 61-74, São Paulo, (2018).

- [18] Tese: SOARES, A. B. *Emprego de óxidos tipo perovskita $LaBO_3$ ($B=Co, Mn, Ni, Fe$) visando a conversão total de propano, CO e etanol*. Campos dos Goytacazes, (2005).
- [19] MALI, S. S., PATIL, J. V., e HONG, C. K. *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1902708 (2020).
- [20] ZENG, Z., VALLEJO-CALLE, F., MOGENSEN, M. B., e ROSSMEISL, J. *Phys. Chem.* **15**, 7526-7533 (2013).
- [21] DA SILVA, P. R. N. *Quím. Nova.* **27**, 35-41, (2004).
- [22] LI, W., JACOBS, R., e MORGAN, D., *Comp. Mat. Sci.*, **150**, 454-463 (2018).
- [23] HOHENBERG, P. e KOHN, W. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964);
- [24] KOHN, W. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [25] KOHN, W., e SHAM, L. *J. Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [26] PERDEW, J. P. e WANG, Y. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [27] PERDEW, J. P., BURKE, K., e ERNZERHOF, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [28] LICHTENSTEIN, A. I., ANISIMOV, V.I., e ZAAANEN. *J. Phys. Rev. B* **52**, R5467 (1995).
- [29] ANISIMOV, V. I., ARYASETIWAN, F., e LICHTENSTEIN, A. I. *J. Phys. Condens. Matter.* **9**, 767 (1997);
- [30] DUDAREV, S. L., BOTTON, G. A., SAVRASOV, S. Y., HUMPHREYS, C. J., e SUTTON, A. P. *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [31] VIANNA, J. D. M., FAZZIO, A., e CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos. Livraria da Física*, (2004)
- [32] HENDERSON, T., M, PAIER., J., e SCUSERIA, G., E. *Phys. Stat. Sol.* **B248**, 4, 767-774 (2011).
- [33] HEYD, J., SCUSERIA, G. E., e ERNZERHOF, M. *J. Chem. Phys.* **124**, 219906 (2006).
- [34] SHOKRI, A., YAZDANI, A., e RAHIMI, K. *Mat. Today Comm.* **22**, 100756 (2020).
- [35] KRUKAU, A. V., VYDROV, O. A., IZMAYLOV, A. F., e SCUSERIA, G. E. *J. Chem. Phys.* **125**, 224106 (2006).
- [36] KRESSE, G. e JOUBERT, J. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [37] BLOCHL, P. *Phys. Rev.* **B50**, 17953 (1994).
- [38] LOUCKS, T. L. *The Augmented Plane Wave Method*. Benjamin, New York, (1967).

- [39] DEBROTVORSKII, A. M. e EVARESTOV, R. A. *Phys. Stat. Sol.* **B66**, 83 (1974).;
- [40] EVARESTOV, R. A., PETRASHEM, M. I., e LEVEDOSKAYA, E. M. *Phys. Stat. Sol.* **B68**, 453 (1975).
- [41] KRESSE, G., FURTHMULLER, J. *VASP the GUIDE*. Institut für Materialphysik, Universität Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria, (2007).
- [42] KRESSE, G., FURTHMULLER, J. *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [43] BLOCHL, P. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [44] VANDERBILT, D. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [45] KRESSE, G. e JOUBERT, D. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [46] PULAY, P. *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980).
- [47] MONSKHORST, H. e PACK, J. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [48] Bilbao Crystallographic Server, 2019. Primeira Zona de Brillouin. Disponível em: <www.cryst.ehu.es>. Acesso em: 13/11/2019.
- [49] Materials Project, 2019. Disponível em: <www.materialsproject.org>. Acesso em: 13/11/2019.
- [50] SHIMIDT, J., SHI, J., BORLIDO, P., CHEN, L., BOTTI, S., e MARQUES, M.A.L. *Chem. Mater.* **29**, 5090–5103 (2017).
- [51] CHAMBERLAND, B. L. *Solid State Comm.* **5**, 663 (1967).
- [52] ZHANG, K. H. L., DU, Y., SUSHKO, P. V., BOWDEN, M. E., SHUTTHANANDAN, V., QIAO, L., CAO, G. X., GAI, Z., SALLIS, S., PIPER, L. F. J., e CHAMBERS, S. A. *J. Phys. Condens. Matter.* **27**, 245605 (2015).
- [53] LI, Z., GU, J., JIA, Y., e HU, X. *Physica.* **B407**, 1990-1994 (2012).
- [54] ONG, P.-U., DU, Y., e SUSHKO, P. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1757–1763 (2017).
- [55] ZHANG, K. H. L., SUSHKO, P. V., COLBY, R., DU, Y., BOWDEN, M. E., e CHAMBERS, S. A. *Nature Comm.* **5**, 4669 (2014).
- [56] TRIPKOVIC, V., HANSEN, H. A., GARCIA-LASTRA, J. M., e VEGGE, T. *J. Phys. Chem.* **C122**, 1135-1147 (2018).
- [57] ORTEGA-SAN-MARTIN, L., WILLIAMS, A. J., RODGERS, J., ATTFIELD, J. P., HEYMANN, G., e HUPPERTZ, H. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 255701 (2007).
- [58] LEE, K.-W. e PICKETT, W. E. *Physical Review.* **B80**, 125133 (2009).

- [59] KHOMSKII, D. I., e MOSTOVOY, M. V. *J. of Phys. A: Math. and Gen.*, **36**, 35 (2003).
- [60] RADAELLI, P. G. *New J. of Phys.* **7**, 53 (2005).
- [61] DE WALLE, C. G. V. e NEUGEBAUER, J. J. *Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004);
- [62] Tese: BORGES, P.D. *Propriedades Físicas do SnO₂: defeitos, impurezas, ligas e superredes*. São Paulo, (2011).
- [63] ASHCROFT, N. W. e MERMIN, N. D. *Solid Stat Physics*. Thomson Learning, Inc., College Edition, (1976).
- [64] KITTEL, C. *Introduction to Solid Stat Physics*. John Wiley and Sons, Inc., Seventh Edition, (1996).
- [65] REZAIGUIA, M., BENSTAALI, W., ABBAD, A., BENTATA, S., e BOUHAFS, B. J *Supercond Nov Magn.* **30**, 2581-2590 (2017).
- [66] SABIR, B., MURTAZA, G., MAHMOOD, Q., AHMAD, R., BHAMU, K. C. *Current Applied Physics.* **17**, 1539 e 1546 (2017).
- [67] MOREIRA, R. L. e DIAS, A. *J. Phys. Chem. Solid.* **68**, 1617 e 1622 (2007).
- [68] MGUEDLA, R., BEN JAZIA KHARRAT, A., SAADI, M., KHIROUNI, K., CHNIBA-BOUDJADA, N., e BOUJELBEN, W. *J. All. Comp.* **812**, 152130 (2020).
- [69] WANG, S., HUANG, K., HOU, C., YUAN, L., WU, X., e LU, D. *Dalton Trans.* **44**, 17201-17208 (2015).
- [70] YANG, Z., LUO, G., LU, Z., HERMANSSON, K. *J. Chem. Phys.* **127**, 074704 (2007).

APÊNDICE A – Artigo: Ab initio study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ cubic perovskites: Solid oxide fuel cells applications

Journal of Solid State Chemistry 290 (2020) 121581



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jssc



Ab initio study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ cubic perovskites: Solid oxide fuel cells applications



Mario H.N. Peres, Pablo D. Borges*

Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Viçosa, Rio Paranaíba, MG, 38810-000, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
SOFC
Oxide perovskites
 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$
Ab initio
DFT
Oxygen vacancy

ABSTRACT

Perovskite-type materials have been proposed to produce solid oxide fuel cells (SOFCs). The cathode is one layer that makes up the SOFCs, and figure as important player in order to catalyze the reduction of O_2 . As of the Density Functional Theory, this work presents a theoretical study of oxygen vacancy (V_O) effects on perovskites $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.25$ and 1 ; $\delta = 0.042$), in oxygen-poor and oxygen-rich growth atmospheres, for several charge states (V_O^q). Oxygen vacancy has a fundamental role to optimize the catalysis process in SOFCs cathode. From the formation energy (E_f) calculation, V_O^1 is the most stable state in metallic $\text{SrCrO}_{2.958}$, which indicates its donor character. For $\text{PrCrO}_{2.958}$, oxygen vacancy is a negative-U center, with transition energy between charge states (V_O^{2+}/V_O^0) at 0.38 eV above valence band top. Among the three distinct structures of $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$, namely, C1, C2 and C3, V_O^1 is energetically most favorable in C3, which gives its acceptor character. Relative to other systems, $\text{SrCrO}_{2.958}$ has the lowest V_O formation energy. Through magnetic moment study, oxidation states of chromium are Cr^{4+} (d^2) in $\text{SrCrO}_{3-\delta}$, and Cr^{3+} (d^3) in $\text{PrCrO}_{3-\delta}$ and $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{3-\delta}$. Furthermore, praseodymium Pr^{3+} (f^2) is present in $\text{PrCrO}_{3-\delta}$ and $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{3-\delta}$.

1. Introduction

Nowadays fuel cells have been seen as a potential alternative to power generation [1–4]. Those systems can be used to produce electrical energy as of redox reactions. Mostly, a fuel cell is composed of three primary parts: anode, cathode and electrolyte, in addition to others secondary elements, such as interconnectors and selectors that help to improve its efficiency [5]. And although it works similarly to a battery the agents usually used as a reducing and oxidizing agent are H_2 and O_2 gas, respectively.

There are different types of fuel cells, which are classified according to the material used as the electrolyte. In addition to the materials used in their components, fuel cells also differ in others important aspects, such as efficiency and operating temperature. Among all types of fuel cell, the solid oxide fuel cells (SOFC) has a larger operating temperature range (550–1000 °C) and a higher expectation of efficiency (40–60%). Comparatively, polymeric exchange membrane fuel cells (PEMFC) has a range of efficiency of 35–45% and operating temperature of 60–100 °C [5,6].

In SOFCs, the cathode is responsible to produce O^{2-} ions which moves towards the anode by crossing the electrolyte, and react in the

anode with H_2 gas, a typical fuel. That ion charge movement is completed over an external circuit. It is well known that O^{2-} flow is possible only in high temperature, when the electrochemical reaction at the cathode occurs. This process is so-called as oxygen reduction reaction (ORR). Nowadays the optimization of ORR represents an important challenge in order to produce a SOFC capable to work in intermediate temperatures up to 800 °C.

Perovskite-type materials have already been shown to have important physical-chemical properties for the manufacture of SOFCs [7–13]. Particularly, perovskite oxides have a general formula ABO_3 , and can crystallize in orthorhombic ($Pnma$), rhombohedral ($R-3c$) or cubic ($Pm-3m$) structures. Usually, the site A is occupied by rare earth or alkaline earth, while B site is mainly occupied by transition metals. Some important perovskites, such as $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF), $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC), and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) has been studied as potential candidates to use as cathode in SOFCs [14,15].

On the other hand, native defects in the perovskites play an important role for SOFCs construction [16–23]. For instance, the presence of oxygen vacancy (V_O) in these materials would make it possible to improve oxygen diffusion at high temperatures. Indeed, oxygen vacancies in

* Corresponding author.

E-mail addresses: pdborges@gmail.com, pabloborges@ufv.br (P.D. Borges).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121581>

Received 19 May 2020; Received in revised form 10 July 2020; Accepted 10 July 2020

Available online 26 July 2020

0022-4596/© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.

perovskite oxides have an important role in the change of their crystal structure, electronic and magnetic properties as well as surface characteristics. Beyond that, V_O has a central correlation with ORR.

Oxygen vacancy in $\text{SrCrO}_{3-\delta}$ was investigated previously within density functional theory (DFT) approach, where thermodynamic stability and transport properties and barrier for O^{2-} diffusion of oxygen vacancy is discussed [17,18]. F. H Taylor et al. [20] calculated formation energies of several native defects in the oxygen rich and oxygen poor growth conditions of orthorhombic LaFeO_3 material. Also, it was determined the activation energies of oxide ion migration through material for three different pathways. In this context quite a few studies of the correlation between oxygen vacancies in the oxide perovskites ABO_3 and ORR have been published [21–23]. Moreover, T. T. Mayeshiba and colaborator [16] presented the relationship between vacancy formation energy and oxygen p-band center energy as well as oxygen migration barriers for more than a few oxide perovskites (ABO_3) including PrCrO_3 . In that work, it was observed that the lowest migration barriers belong to perovskites that do not have a transition-metal at the B place. Finally, V. Tripkovic et al. [19] present a comparative study of oxygen evolution electrocatalysis on perovskites oxides within DFT calculations performed from DFT + U and hybrid (HSE) exchange-correlation functionals, where it was presented pros and cons of each approaches. A careful analysis is demanded in order to reach a correct interpretation of theoretical results that depend on the functionals used as well as inherent characteristic of each material.

In this work, we performed a novel study of the oxygen vacancy in cubic perovskites represented by the formula $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, based on the structural, electronic, and energetic results, obtained from ab initio calculations using the density functional theory (DFT). From thermodynamic analyses, a reliable set of values for chemical potential of the constituents Pr, Sr, Cr and O for O-poor and O-rich limits were calculated, and the formation enthalpies as well as formation energies for oxygen vacancy in a desired charge state were determined. From the study of formation energies, we determined the most stable V_O in $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ structures, considering strontium concentrations (x) equal to 0, 0.25 and 1, and oxygen vacancy (δ) at a concentration of 4.2%. It is essential a fully understand the role of oxygen vacancy, besides the effects of the concentrations of the constituents of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ in order to use it as cathode in SOFCs. From density of states it was found a metallic behavior for SrCrO_3 and $\text{SrCrO}_{2.958}$ ($x = 1$) as well as an appropriate bandgap energy value of 3.05 eV for PrCrO_3 ($x = 0$), by using the hybrid functional (HSE06).

2. Computational methodology

All the calculations were based on the DFT [24,25]. The projector-augmented wave method (PAW), as implemented through the Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP) [26,27], using the generalized gradient approximation (GGA), within the Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) framework [28] was used to perform the spin-polarized calculations on the $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ systems. The Hubbard potential correction in GGA (GGA + U) [29] was used to improve the treatment of *d*- and *f*-orbitals correlation of those oxides. The effective U values, $U_{\text{Cr}} = 3.7$ eV and $U_{\text{Pr}} = 7.0$ eV, were adopted in reference to previous publications [13,30]. Beyond that, the Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) hybrid functional [31–33] was applied, where the Hartree-Fock and GGA functionals were mixed. The following valence electronic distributions were used for each PAW pseudopotentials: Sr – $4s^2 4p^6 5s^2$, Cr – $3d^5 4s^1$, Pr – $5s^2 5p^6 4f^3 6s^2$ and O – $2s^2 2p^4$. The calculations were done with a 490 eV energy cutoff in the plane-wave expansions. The equilibrium structure for each structure was obtained through electronic and ionic relaxations until the residual forces on the ions were less than 10 meV/Å. The $4 \times 4 \times 4$ Monkhorst-Pack [34] k-points meshes have been adopted for the Brillouin zone integration. Beyond that, the supercell method was used to describe the oxygen vacancy in the perovskite crystals. It was considered a supercell ($2 \times 2 \times 2$) of 40 atoms, large enough to perform

accurate calculations within periodic boundary conditions, since non-interaction between adjacent defect cells is guaranteed.

Furthermore, the formation energy of a charged oxygen vacancy $E^q[V_O^q]$ in $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ structures was determined through equation below [35,36]:

$$E^q[V_O^q] = E_{\text{tot}}[V_O^q] - E_{\text{tot}}[\text{bulk}] - n_O\mu_O + q[E_F + E_V] \quad (1)$$

where $E_{\text{tot}}[V_O^q]$ is the total energy of a supercell, in the q charge state, containing the oxygen vacancy, $E_{\text{tot}}[\text{bulk}]$ is the total energy of a $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ perfect crystal ($\delta = 0$) considering the same reference supercell. Additionally, E_V is the valence band top (VBT), adjusted to the band structures of the bulk material with and without the defect, for each q charge state, as discussed previously [36]. The E_F is the Fermi level, μ_O is the O chemical potential. The quantity n_O is the number of O atom, which have been removed to produce the V_O . Beyond that, each electron added/removed from the system are exchanged with the electron reservoir in the material host having a chemical potential (Fermi level), and so the E_F is moved over bandgap region (from VBT to CBB) associating it with each formation energy value. The transition energy between charge state can occurs, which means the limit of the defect stability in a certain charge state. According to equation (1), the formation energy $E^q[V_O^q]$ has a linear relationship with Fermi Level E_F , where the slope of the straight line depends on the charge state of the defect.

The values of the chemical potentials were calculating through as growth ambient dependence, where μ_X^* is the chemical potential reference for a given element X from its most stable state. The determination of the maximum chemical potential of a given defect/impurity X can be given by the equation,

$$\mu_X^* = \frac{E_T[X]}{n} \quad (2)$$

where $E_T(X)$ is the total energy of the system and n its number of atoms. In this way, it was obtained:

$$\mu_{\text{Pr}}^* = \frac{E_T[\text{Pr}(P6_3/mmc)]}{4} = -6.54 \text{ eV} \quad (3)$$

$$\mu_{\text{Sr}}^* = E_T[\text{Sr}(Fm-3m)] = -1.65 \text{ eV} \quad (4)$$

$$\mu_{\text{Cr}}^* = \frac{E_T[\text{Cr}(Im-3m)]}{2} = -9.50 \text{ eV} \quad (5)$$

$$\mu_{\text{O}}^* = \frac{E_T(\text{O}_2)}{2} = -4.96 \text{ eV} \quad (6)$$

Considering oxygen-poor (O-poor) or oxygen-rich (O-rich) growth atmosphere limit environments, the follow inequalities must be satisfied, as seen below:

$$\Delta\mu_{\text{Pr}} < 0; \Delta\mu_{\text{Sr}} < 0; \Delta\mu_{\text{Cr}} < 0; \Delta\mu_{\text{O}} < 0 \quad (7)$$

taking into account that $\Delta\mu_X = \mu_X - \mu_X^*$ ($X = \text{Pr, Sr, Cr}$ and O). Also, in order to avoid other substances formations, further restrictions must be included, such as:

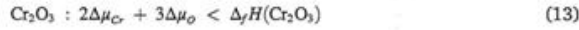
$$\text{SrO} : \Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{O}} < \Delta_f H(\text{SrO}) \quad (8)$$

$$\text{PrO} : \Delta\mu_{\text{Pr}} + \Delta\mu_{\text{O}} < \Delta_f H(\text{PrO}) \quad (9)$$

$$\text{PrO}_2 : \Delta\mu_{\text{Pr}} + 2\Delta\mu_{\text{O}} < \Delta_f H(\text{PrO}_2) \quad (10)$$

$$\text{Pr}_2\text{O}_3 : 2\Delta\mu_{\text{Pr}} + 3\Delta\mu_{\text{O}} < \Delta_f H(\text{Pr}_2\text{O}_3) \quad (11)$$

$$\text{CrO}_2 : \Delta\mu_{\text{Cr}} + 2\Delta\mu_{\text{O}} < \Delta_f H(\text{CrO}_2) \quad (12)$$



assuming $\Delta_f H(\dots)$ as the formation enthalpy of those structure.

The perovskite ABO_3 could be expectable from the dissociation reaction below, which breaks apart into A, B and $3/2\text{O}_2$ components [37–40]:



And therefore, the formation enthalpy can be found as

$$\Delta_f H^{\text{ACrO}_3} = E_f(\text{ACrO}_3) - \mu_{\text{A}}^* - \mu_{\text{Cr}}^* - 3\mu_{\text{O}}^* \quad (15)$$

where A = Sr or Pr. Moreover, the formation enthalpy for $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ (PSCO) can be assumed as

$$\Delta_f H^{\text{PSCO}} = E_f(\text{PSCO}) - \frac{3}{4}\mu_{\text{Pr}}^* - \frac{1}{4}\mu_{\text{Sr}}^* - \mu_{\text{Cr}}^* - 3\mu_{\text{O}}^* \quad (16)$$

3. Results and discussion

3.1. Electronic structures

The electronic property of cubic ($Pm\bar{3}m$) perovskites $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ was obtained for concentrations $x = 0, 0.25$ and 1.0 and $\delta = 0$ and 0.042 . Firstly, the equilibrium structures for the concentrations $x = 0$ and 1.0 were obtained by relaxing its unit cell with respect to the lattice parameter a . The unit cell has 5 atoms, containing 1 atom of iron, 1 of chromium and 3 of oxygen. Fig. 1 (a) and (b) show the optimized values of a equal to 3.85 \AA and 3.86 \AA , respectively, for SrCrO_3 and PrSrO_3 . As shown in Table 1, these results are in good agreement with experimental and theoretical data previously published [18,41–43]. Then, the cubic unit cells were expanded to build the $2 \times 2 \times 2$ supercells, that was used to simulate the $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ structures in the ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) configurations for all concentrations. Also, the ratio of oxygen vacancy depends on the supercell size. In this work, only 4.2% of oxygen vacancy was considered, for x equal to 0, 0.25 and 1. Fig. 1 (c) shows the perovskite supercell with 40 nonequivalent atoms, which it has 8 atoms of Sr/Pr, 8 atoms of Cr and 24 atoms of oxygen and its nearest neighbors' atoms. The configurations FM and AFM were

Table 1

Lattice parameter (a) and bandgap (E_g) of the SrCrO_3 , PrCrO_3 , and $\text{PrCrO}_{2.958}$ structures.

	This work	Other works	Exp.
SrCrO_3			
a (\AA)	3.85	3.756; 3.864 [17,44]	3.818; 3.819 [18,41,42]
E_g (eV)	0	0 [44]	0 [41]
PrCrO_3			
a (\AA)	3.86	3.84 [40]	3.85 [43]
E_g (eV)	3.05 ^b 2.65 ^c	2.82 ^a [40]	3.24 ^d [45]
$\text{PrCrO}_{2.958}$			
E_g (eV)	2.35 ^d	-	-

^a mBJ: modified Becke Johnson potential.

^b Cubic phase ($Pm\bar{3}m$).

^c Orthorhombic phase ($Pnma$).

^d Cubic phase ($Pm\bar{3}m$).

performed from the spin-polarized calculations for each concentration x and δ . It was considered for Cr and Pr atoms an initial magnetic moment (up/down). In FM configuration the magnetic moments of Cr as well as Pr atoms were configured in parallel, otherwise, antiparallel for AFM configuration.

3.1.1. SrCrO_3 - bulk

According to Fig. 1 (c), AFM (FM) configuration was simulated considering the magnetic moments of Cr1, Cr4, Cr6 and Cr7 antiparallel (parallel) to Cr2, Cr3, Cr5 and Cr8. After full relaxation of SrCrO_3 (SCO) supercell, it was observed that the AFM configuration is the most stable (lowest total energy). This result is in agreement with previously published works, where an AFM behavior was observed in SCO samples in the cubic phase [19,42,46]. In both cases, FM and AFM configurations the magnetization of chromium atom, due to the d orbital, is $\sim 2 \mu_B$, in high-spin configuration, that is, the chromium has an oxidation state Cr^{4+} (d^2), as observed in the literature already [18,41,46]. The calculations were performed using GGA + U approach, with $U_{\text{Cr}} = 3.7 \text{ eV}$ to the Cr(d) states.

Fig. 2 (a) shows the total density of states (TDOS) and partial density of states (PDOS) for spin up and spin down of the SCO in the AFM configuration, where a metallic behavior was obtained, as observed experimentally by B. L. Chamberland [41]. This result is in agreement

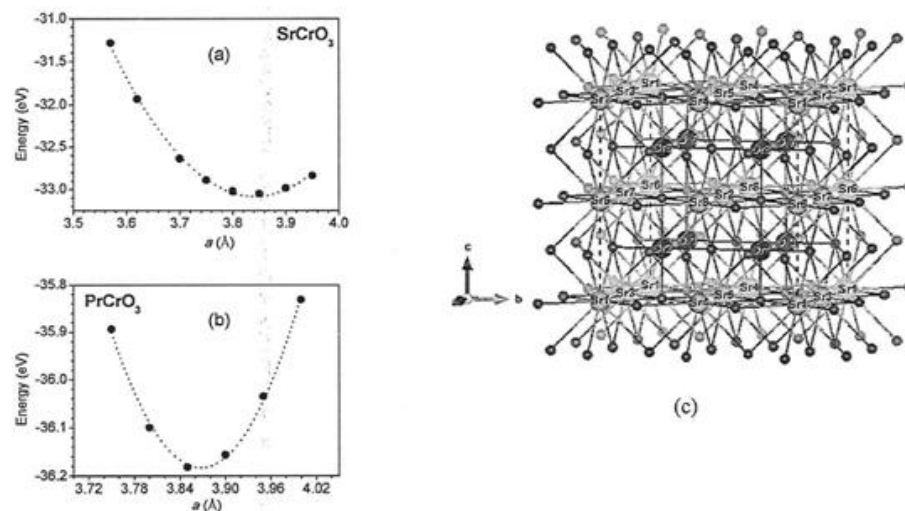


Fig. 1. Optimized lattice parameter a (\AA) of cubic perovskites structures (a) SrCrO_3 , and (b) PrCrO_3 . (c) Supercell $2 \times 2 \times 2$ with 40 atoms and its nearest neighbors' atoms representing a cubic perovskite ABO_3 ($Pm\bar{3}m$), where A (Sr/Pr), B (Cr) and O are presented in green, blue and red, respectively.

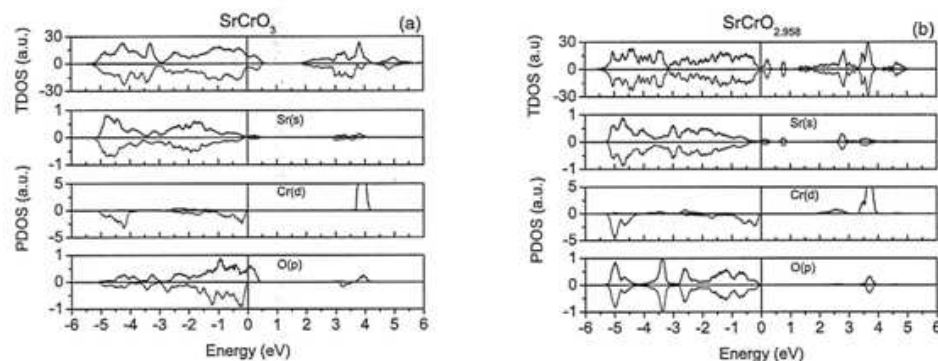


Fig. 2. TDOS and PDOS for (a) SrCrO_3 and (b) $\text{SrCrO}_{2.958}$ in the AFM configuration. Calculation performed from GGA + U functional. The Fermi level is set to zero.

with others theoretical results and experimental measures published in the literature [18,42,47]. In according to PDOS, Sr(s) states are present mainly in the valence band (VB). As seen, the PDOS of Cr and O atoms indicates a hybridization of the Cr (d) and O (p) orbitals, mainly at the valence band top (VBT). Also, there is a strong presence of levels with character d of chromium for spin up in conduction band (CB) around 4 eV. Finally, it is noted that the empty states immediately above the Fermi level have O(p) character, which contribute to the metallic character of the system.

3.1.2. $\text{SrCrO}_{2.958}$

To simulate the $\text{SrCrO}_{3,\delta}$ including oxygen vacancy at 4.2% concentration, an oxygen among twenty-four atoms ($\delta = 1/24$) was removed from the supercell shown in Fig. 1 (c). The system was full relaxed in the AFM configuration, and a metallic behavior was observed. Similar to the previous case, the individual contribution of each chromium atom to the magnetization was $\sim 2.0 \mu_B$ indicating a 4+ oxidation state (Cr^{4+}). These findings are in agreement with experimental results [18].

Based on TDOS and PDOS results, shown in Fig. 2 (b), can be observed a presence of Sr(s) character states, mainly in VB, and unoccupied levels just above Fermi energy. The PDOS for the Cr and O atoms, indicates a significant hybridization of the Cr(d) and O(p) orbitals. Similar to prior case, remains the presence of levels with character d of chromium for spin up in CB around 4 eV. Due the presence of oxygen vacancy, there is not empty O(p) states immediately above the Fermi level anymore, as observed for pure SCO.

3.1.3. PrCrO_3 – bulk

The simulation of PrCrO_3 (PCO) was performed using the hybrid (HSE06) and GGA + U functionals, with $U_{\text{Cr}} = 3.7$ eV and $U_{\text{Pr}} = 7.0$ eV, respectively, for Cr(d) and Pr(f) states. The supercells in FM and AFM

configurations were full relaxed, where AFM configuration presented to be the most stable. Similar to SCO system the AFM (FM) configuration was simulated considering the magnetic moments of Cr1, Cr4, Cr6, Cr7, Pr2, Pr3, Pr4, Pr6 antiparallel (parallel) to Cr2, Cr3, Cr5, Cr8, Pr1, Pr5, Pr7 and Pr8, as shown in Fig. 1 (c). In both configurations, FM and AFM, the chromium magnetization is $\sim 3 \mu_B$ in high-spin configuration indicating state of oxidation Cr^{3+} (d^3). On the other hand, the magnetization per praseodymium atom is $\sim 2 \mu_B$ coming from the f orbitals in high-spin configuration, with state of oxidation Pr^{3+} (f^2).

Also, the total and partial density of states were determined. Fig. 3 (a) shows, through TDOS, that PCO is a semiconductor with bandgap equal to 3.05 eV, considering a calculation performed from HSE06 functional. Unlike the GGA + U calculation, not showed here, PCO is metallic, that is, zero bandgap. The main reason of discrepancy between GGA + U and HSE06 is in concerning to the placing of Pr(f) levels. The PDOS of Pr(f) indicating a strong presence of these states composing the VBT. In the CB Pr(f) levels is present around 4.5 eV. Also, a hybridization Cr(d)-O(p) is observed predominantly in the valence band.

It is believed that the result obtained from the functional HSE06 is more reliable, since it describes in a more satisfactory way the electrons coming from f orbitals of the praseodymium. Due absence in literature of the bandgap measurements for PCO in cubic structure, an evaluation was made considering the orthorhombic phase (space group *Prma*), where the experimental value of the bandgap is 3.24 eV [45]. A relative deviation of 5.9% was observed. On the other hand, a bandgap calculation was performed from HSE06 functional for PCO in orthorhombic phase. It was found a bandgap of 2.65 eV, in an expected agreement with experimental value, as depicted in Table 1.

3.1.4. $\text{PrCrO}_{2.958}$

The study of $\text{PrCrO}_{3,\delta}$ considering a 4.2% oxygen vacancy

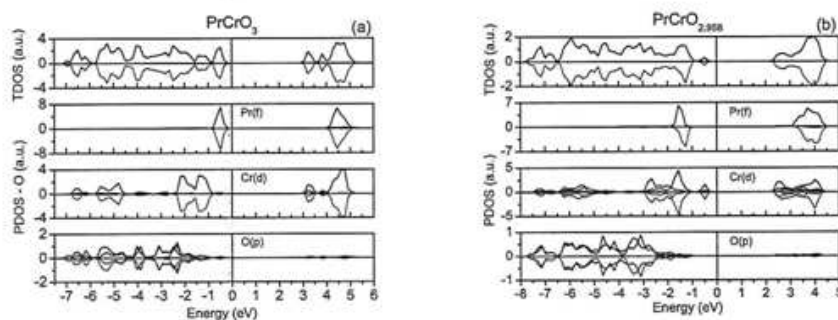


Fig. 3. TDOS and PDOS for (a) PrCrO_3 and (b) $\text{PrCrO}_{2.958}$ in the AFM configuration. Calculation performed from HSE06 functional. The Fermi level is set to zero.

concentration was performed in the most stable AFM configuration. Similar to the bulk system (PCO), the individual contribution of each chromium atom to the magnetization is $\sim 3 \mu_B$ indicating an oxidation state Cr^{3+} (d^3). For each praseodymium atom the magnetization is $\sim 2 \mu_B$ and oxidation status Pr^{3+} (f^2). Fig. 3 (b) shows the TDOS and PDOS for $\text{PrCrO}_{2.958}$, indicating a semiconductor behavior with bandgap equal to 2.35 eV, with a reduction of 23% as compared with the pure PCO bandgap, as shown in Table 1. The PDOS shows the presence of Pr (f) states comprising the VB, about 1.0 eV below to the Fermi level. In the conduction band, Pr(f) is appearing around 4.0 eV. Likewise, in PDOS for Cr and O, with VBT and conduction band bottom (CBB) containing mainly energy levels with Cr(d)-Pr(f) character, and Cr(d)-O(p) hybridization in VB region. All calculations were performed via HSE06 functional.

3.1.5. $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ bulk

This section presents the results from electronic structure calculations for the mixed $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ (PSCO) systems with relative concentration $x = 0.25$ between Pr and Sr atoms. To simulate those structures, a $2 \times 2 \times 2$ supercells were used, with 40 atoms in the structure, which it has 6 atoms of Pr, 2 atoms of Sr, 8 atoms of Cr and 24 atoms of oxygen.

As shown in Fig. 4 (a), (b) and (c), there are three kinds of configurations, named as C1, C2 and C3, respectively, where the relative positions of Pr and Sr atoms were modified. The places of chromium and oxygen atoms remain the same for all configurations. All of those configurations were simulated in the AFM and FM states. The calculation was performed within HSE06 and GGA + U approaches. It was used $U_{\text{Cr}} = 3.7$ eV and $U_{\text{Pr}} = 7.0$ eV, as discussed previously. According to Fig. 4 (a), (b) and (c) the FM configuration was simulated considering the magnetic moments from Cr1 to Cr8 and from Pr1 to Pr6 atoms in parallel arrangement. For AFM configuration the magnetic moments of atoms were setting as following: (i) Configurations C1 and C2 – Cr1, Cr4, Cr6, Cr7, Pr2, Pr4 and Pr5 antiparallel to Cr2, Cr3, Cr5, Cr8, Pr1, Pr3 and Pr6; (ii) Configuration C3 – Cr1, Cr4, Cr6, Cr7, Pr3, Pr5 and Pr6 antiparallel to Cr2, Cr3, Cr5, Cr8, Pr1, Pr2, and Pr4.

For configuration 1 (C1), AFM state is the most stable, with a total energy difference of 545 meV between FM and AFM. Based on the calculation of the magnetization for each species, the oxidation states were obtained for Pr and Cr atoms. Among 8 Cr atoms, six of them present magnetization $\sim 3.0 \mu_B$ and others two $\sim 2.0 \mu_B$. These results indicate the existence of chromium atoms Cr^{3+} (d^3) and Cr^{4+} (d^2) at high-spin configuration. All of the praseodymium atoms present magnetization equal to $\sim 2.0 \mu_B$, and therefore oxidation state Pr^{3+} (f^2).

In the configuration 2 (C2), the FM state presents the lower total energy, with a difference of 749 meV in relation to the AFM. Similar to the C1, among the 8 Cr atoms, six presented magnetizations equal to $\sim 3.0 \mu_B$ and for the other two $\sim 2.0 \mu_B$, that is, indicating the existence of

Cr^{3+} and Cr^{4+} . For each praseodymium atoms, a magnetization of $\sim 2.0 \mu_B$ was obtained, indicating that the oxidation state Pr^{3+} .

Also, the study of configuration 3 (C3) was performed in the states FM and AFM. After full relaxation, it was observed that the AFM state is the most stable, with an energy difference of 474 meV in relation to the FM. Similarly, to the other cases it was observed the presence of Cr^{3+} , Cr^{4+} and Pr^{3+} ions.

3.1.6. $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$

Also, the perovskites $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ including oxygen vacancy at 4.2% concentration were simulated. The $2 \times 2 \times 2$ supercells were used, where for each case one oxygen was removed from among the 24 existing ones. The study was done considering the configurations C1, C2 and C3 in their most stable magnetic states, that is, AFM, FM and AFM, respectively.

In the configuration C1, the oxygen vacancies were simulated taking into account three nonequivalent sites, S_{1a} , S_{1b} and S_{1c} , as shown in Fig. 5 (a). Table 2 shows the first neighbors of the oxygen vacant site for each configuration. For all cases the magnetization of each chromium is $\sim 3.0 \mu_B$, indicating only the presence of Cr^{3+} in the structure. On the other side, the magnetization of each praseodymium is $\sim 2.0 \mu_B$, and therefore signifying an oxidation state Pr^{3+} . Also, for S_{1c} it was observed a magnetization zero for praseodymium, indicating the existence of Pr^{3+} in low-spin configuration. In comparison with bulk system (PSCO), we can conclude that the presence of oxygen vacancy plays an important role to inhibited the presence of Cr^{4+} in the crystal structure in the cases S_{1a} , S_{1b} and S_{1c} .

Similar to the previous case, the study of oxygen vacancies for configuration C2 in the FM state, were simulated for three nonequivalent sites, S_{2a} , S_{2b} and S_{2c} , as shown in Fig. 5 (b) and Table 2. The presence of Pr^{3+} was observed in all cases. A low-spin state, magnetization zero, was detected for the praseodymium atom in the S_{2b} and S_{2c} situations. In all cases, a magnetization equal to $3.0 \mu_B$ (high-spin) was observed for chromium atoms. It is an indicative of Cr^{3+} (d^3). Only S_{2b} case presents both, Cr^{3+} and Cr^{4+} . The last one is a consequence of magnetization equal to zero (low-spin). Similar to the C1 case, oxygen vacancy has a significant role in order to avoid the presence of Cr^{4+} in the lattice structure. Only in the S_{2b} , the presence of Cr^{4+} was observed.

The analysis of oxygen vacancy in configuration 3 in its most stable magnetic state, AFM, was carried out considering the only one nonequivalent sites, namely, S_3 as shown in Fig. 5 (c) and Table 2. The magnetization of the Pr and Cr atoms present in the supercell was calculated. For Pr and Cr was found, respectively, a magnetization equal to $\sim 2.0 \mu_B$ and $\sim 3.0 \mu_B$, and consequently indicating the presence of Pr^{3+} and Cr^{3+} . Table 3 presents a resume of magnetization and oxidation states for each configuration, C1, C2 and C3.

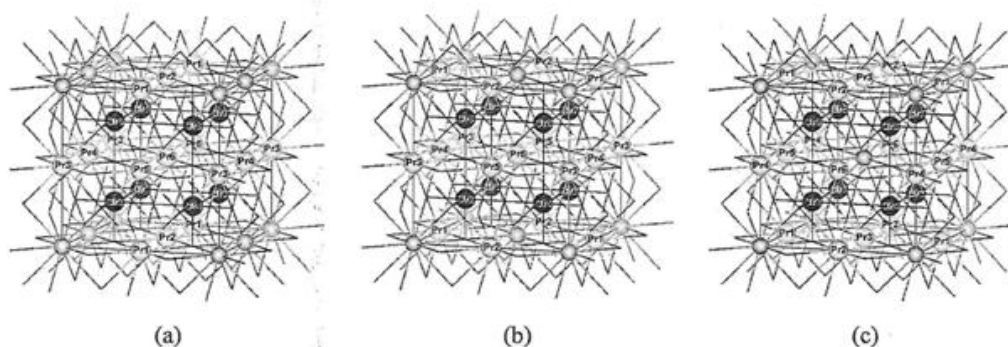


Fig. 4. $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ supercells in the (a) C1, (b) C2 and (c) C3 configurations. The atoms of Pr, Sr, Cr are presented, respectively, in yellow, green, and blue colors. Oxygen atoms are neglected. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

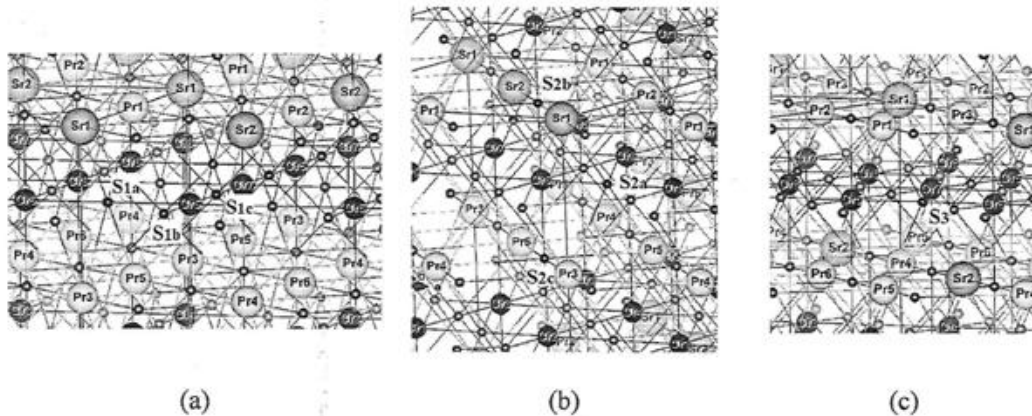


Fig. 5. Portion of $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ supercells. Pr, Sr, Cr and O atoms are shown, respectively, in yellow, green, blue and red colors. Oxygen vacancy sites are highlighted in black color for each (a) S_{1a} , S_{1b} and S_{1c} ; (b) S_{2a} , S_{2b} and S_{2c} ; and (c) S_3 . (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 2

First neighbors of the oxygen vacant site for each configuration C1, C2 and C3.

Configuration	Site	First neighbors
C1	S_{1a}	Sr1 Pr1, Pr3, Pr5 Cr5, Cr6
	S_{1b}	Sr1, Sr2 Pr3, Pr4 Cr5, Cr7
	S_{1c}	Pr1, Pr2, Pr5, Pr6 Cr5, Cr7
C2	S_{2a}	Sr1 Pr2, Pr3, Pr5 Cr5, Cr6
	S_{2b}	Sr1, Sr2 Pr1, Pr2 Cr2, Cr6
	S_{2c}	Pr3, Pr4, Pr5, Pr6 Cr2, Cr6
C3	S_3	Sr2 Pr1, Pr3, Pr5 Cr5, Cr6

Table 3

Pr and Cr magnetization (m) as well as the oxidation state (oxy) for each $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ systems, considering oxygen vacancies in several non-equivalent sites for the C1, C2 and C3 configurations.

Conf.	Site	m (μ_B)	oxy
C1	S_{1a}	2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
		3 (Cr)	$\text{Cr}^{3+} (d^3)$
		2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
	S_{1b}	2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
		3 (Cr)	$\text{Cr}^{3+} (d^3)$
		0 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
	S_{1c}	2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
		3 (Cr)	$\text{Cr}^{3+} (d^3)$
		2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
C2	S_{2a}	2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
		1 (Pr)	$\text{Cr}^{3+} (d^3)$
		3 (Cr)	$\text{Cr}^{3+} (d^3)$
	S_{2b}	0 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
		2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
		0 (Cr)	$\text{Cr}^{4+} (d^2)$
	S_{2c}	3 (Cr)	$\text{Cr}^{3+} (d^3)$
		0 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
		2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
C3	S_3	3 (Cr)	$\text{Cr}^{3+} (d^3)$
		2 (Pr)	$\text{Pr}^{3+} (f^2)$
		3 (Cr)	$\text{Cr}^{3+} (d^3)$

3.2. Formation enthalpy and formation energy

Equation (1) in conjunction with constrain conditions given in equations from 7 to 13 were used in order to evaluate the formation energies of oxygen vacancies in the cubic perovskites $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{2.958}$ for concentrations $x = 0, 0.25$ and 1.0 . The formation enthalpies ($\Delta_f H$) for each substance were calculated as defined in equations from 8 to 16. In general, the calculated values for $\Delta_f H$ presented a good agreement with published experimental data, as shown in Table 4. Beyond that, it was

Table 4

Calculated formation enthalpy (KJ/mol) for several substances and experimental values available in literature.

Structure	Space group	This work $\Delta_f H$	Experimental $\Delta_f H$
$\text{SrO}_{(c)}$	$Fm-3m$ (#225)	-524.2	-592 [48]; -592.15 [49]
$\text{PrO}_{(g)}$	molecule	-144.9	-142.3 [52]; -146.4 [53]
$\text{PrO}_{2(c)}$	$Fm-3m$ (#225)	-905.8	-959.8 [54]; -959.1 [55]
$\text{Pr}_2\text{O}_{3(c)}$	$P-3m1$ (#164)	-1611.5	-1809.9 [55]
$\text{CrO}_{2(c)}$	$P4_2/mnm$ (#136)	-538.8	-598 [48]; -590 [51]
$\text{Cr}_2\text{O}_{3(c)}$	$R-3c$ (#167)	-932.3	-1139.7 [48,50]
$\text{SrCrO}_{3(c)}$	$Pm-3m$ (#221)	-1127.8	-1295 [50]
$\text{PrCrO}_{3(c)}$	$Pm-3m$ (#221)	-1255.1	-
$\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{3(c)}$ - C1	$Pm-3m$ (#221)	-1254.8	-
$\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{3(c)}$ - C2	$Pm-3m$ (#221)	-1258.5	-
$\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{3(c)}$ - C3	$Pm-3m$ (#221)	-1209.4	-

observed that the formation enthalpies of the $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ structures in the C1, C2 and C3 configurations remain approximately constant. A similar behavior for the formation enthalpies was reported by F. Calle-Vallejo and collaborators [37] for cases of perovskites AMO_3 , which have the same constituent M, but have different element A.

During formation energies calculations, several charge states q were considered in oxygen-poor (O-poor) and oxygen-rich (O-rich) growth atmosphere limit environments. The V_O formation energies in metallic $\text{SrCrO}_{2.958}$ was determined to charge state q equal to zero, +1 and +2 at the VBT, where the zero value of the electron reservoir Fermi level was assumed. Among all, the charge state $q = +1$ was the most stable, and formation energy in O-poor and O-rich atmosphere is -3.33 eV and -0.562 eV, respectively.

A similar calculation was done for $\text{PrCrO}_{2.958}$. Fig. 6 (a) shows the V_O formation energies considering O-poor and O-rich growth conditions. The values of formation energy versus Fermi Level were plotted within the bandgap region, calculated from HSE06 approximation. For O-poor as well as O-rich atmosphere condition, our findings show that oxygen vacancy has a donor character, and a transition energy between charge states (V_O^{2+}/V_O^+) is observed for a Fermi Level equal to 0.38 eV above VBT. A negative-U center character is detected, since the single charged oxygen vacancy (V_O^+) is unstable. Furthermore, that result suggest that

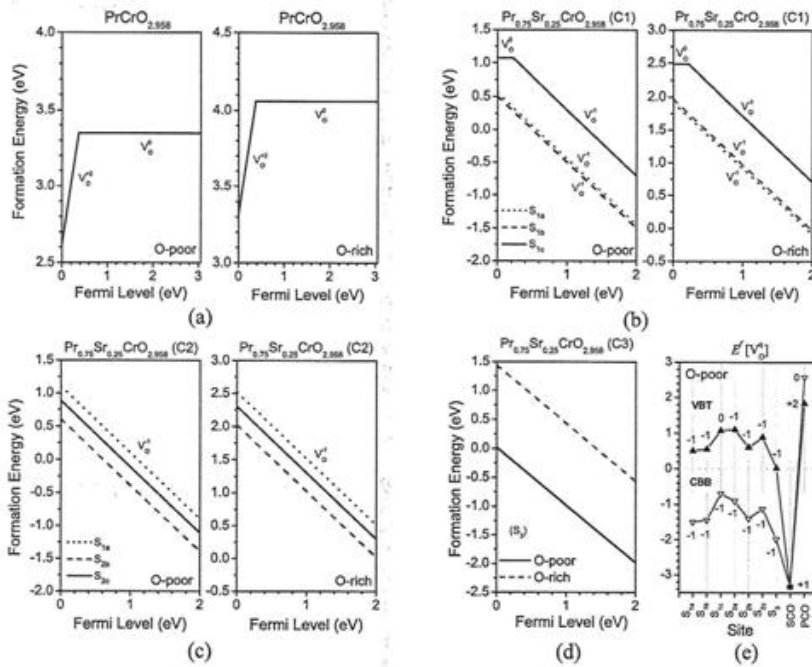


Fig. 6. Calculated formation energies as function of the Fermi Level for V_O in oxygen-poor and oxygen-rich conditions for (a) $\text{PrCrO}_{2.958}$ and $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ in (b) S_{1a} , S_{1b} , S_{1c} (c) S_{2a} , S_{2b} , S_{2c} and (d) S_3 configurations, as well as, (e) the most stable charge states at VBT and CBB for all structures. The zero value of the electron reservoir Fermi level match to the valence band top. The bandgap is setting from HSE06 and GGA + U approximations, respectively, for $\text{PrCrO}_{2.958}$ and $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$.

oxygen vacancy is a shallow double donor center. On the other hand, the positive values for the formation energy reveal that the creation of the V_O is not spontaneous, that is, it is necessary to give energy for its formation [56].

As well, the oxygen vacancy formation energies were calculated for $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ in the configurations C1, C2 and C3 shown, respectively, in Fig. 6 (b), (c) and (d). In general, for O-poor as well as O-rich atmosphere conditions, our results show that oxygen vacancy has an acceptor character, being $q = -1$ the most stable charge state. Only S_{1c} shows a transition energy between charge states (0/-1) at 0.21 eV above VBT. All formation energy values were plotted within the bandgap region, calculated from GGA + U approximation.

In Fig. 6 (e) is depicted the formation energies for all system at the VBT and CBB in the most stable charge state. The lowest value was observed for V_O^{+1} in SCO structure, otherwise V_O^0 in PCO has a highest value. Moreover, among all cases, only SCO presents a negative value for formation energy. On the other hand, PCO is the only one with positive formation energy at the CBB. Additionally, S_3 has a formation energy nearby zero at VBT.

Fig. 7 shows the total density of states for $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ structures considering the oxygen vacancy in the most stable charge state (q) at VBT. A semiconductor behavior was observed for all configurations, such as, C1, C2, and C3. A bandgap of ~2.0 eV was obtained for all cases. For S_{1a} , S_{1b} , S_{1c} and S_3 unoccupied levels are present around 1.0 eV,

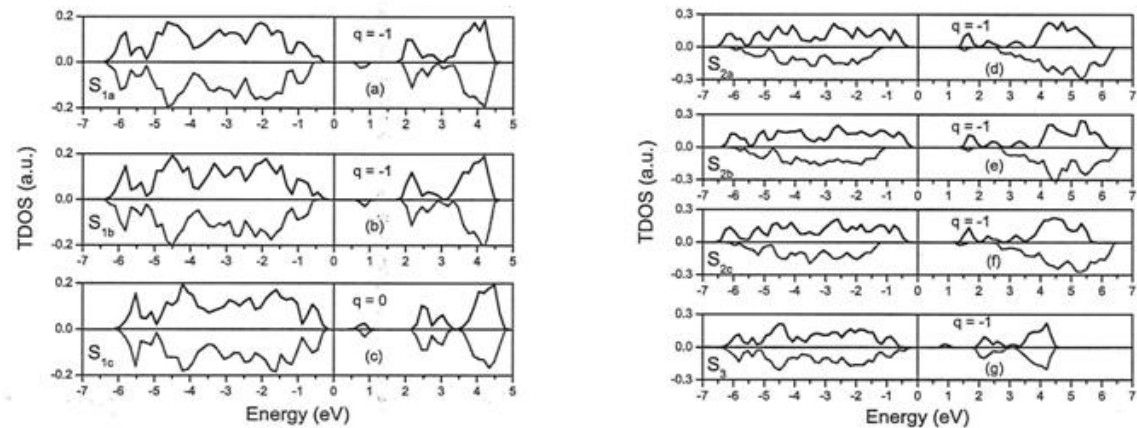


Fig. 7. Total density of states for $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ structures considering the oxygen vacancy in the most stable charge state (q) at VBT in the configurations (a) S_{1a} , (b) S_{1b} , (c) S_{1c} , (d) S_{2a} , (e) S_{2b} , (f) S_{2c} , and (g) S_3 within GGA + U approximation. The Fermi level is set to zero.

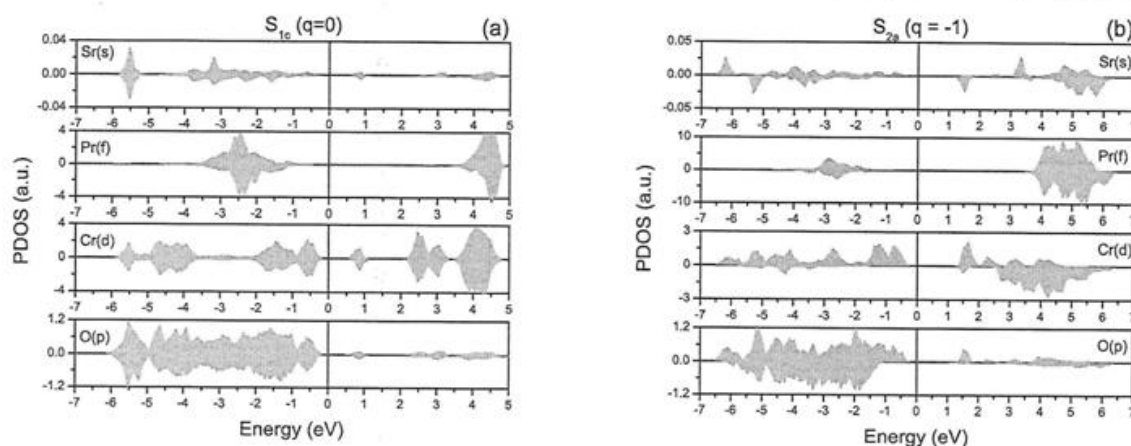


Fig. 8. Partial density of states for $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ structures considering the oxygen vacancy in the most stable charge state at VBT in the configurations (a) S_{1c} and (b) S_{2a} within GGA + U approximation. The Fermi level is set to zero.

between VBT and CBB. Also, PDOS was calculated for S_{1c} and S_{2a} configurations. As shown in Fig. 8 (a) and (b) the VBT has majority O(p)-Cr(d) character, and the VBB is formed principally by Cr(d) in both configurations. Furthermore, the unoccupied levels round 1.0 eV has mainly Cr(d) character. Even though do not shown here, a similar behavior is observed for S_{1a} , S_{1b} , S_{2b} , S_{2c} and S_3 cases.

4. Conclusions

Based on ab initio calculations, this work presents the structural, electronic and magnetic properties as well as the formation energies of the oxygen vacancies in cubic perovskites structures $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$. It was observed that oxygen vacancy plays an important role to inhibited the presence of Cr^{4+} in $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ systems. A thermodynamic analysis was used to determine the chemical potential of the constituents Pr, Sr, Cr and O for O-poor and O-rich growth atmosphere limit environments as well as formation enthalpies. This approach has permitted to find a more consistent set of values for those quantities, and therefore to determine the formation energies of V_O for each concentration (x) in a desired charge state. From the formation energy analysis, we determined the most stable oxygen vacancy charge state, where the lowest value was observed for V_O^{1-} in SCO structure, otherwise V_O^0 in PCO has a highest value. Moreover, $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.958}$ structures presented intermediate values for V_O formation energy. This behavior indicates that praseodymium inhibits the presence of oxygen vacancy in the structure, and on the other hand, strontium tends to favor the appearance of V_O . This phenomenon is correlated with charge compensation in the crystal, promoted mainly by the presence of strontium atoms in the crystalline structure. From the point of view of fuel cell technology applications, $\text{SrCrO}_{2.958}$ is seen here as a most promising candidate, since that presence of oxygen vacancies is fundamental for the ions O^{2-} transport in SOFCs. This is at least one of the requirements for the construction of fuel cell cathode. In summary, the results presented in this work provide clues for the discovery of new materials for application in fuel cells, which depends on electrochemical processes.

CRediT authorship contribution statement

Mario H.N. Peres: Software, Investigation, Writing - original draft.
Pablo D. Borges: Data curation, Software, Validation, Supervision, Writing - review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was supported by Finep, FAPEMIG, CNPq and CAPES Brazilian funding agencies.

References

- [1] I. Staffell, D. Scamman, A.V. Abad, P. Balcombe, P.E. Dodds, P. Ekins, N. Shahd, K.R. Ward, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 463.
- [2] M. Höök, X. Tang, *Energy Pol.* 52 (2013) 797–809.
- [3] B.C.H. Steele, A. Heinzel, *Nature* 414 (2001) 345–352.
- [4] O. O. Ighodaro, K. Scott, L. Xing, *J. Power Energy Eng.* 5 (2017) 97–122.
- [5] D.P. Tarragó, B. Moreno, E. Chinarro, V.C. de Sousa, *Perovskites Used in Fuel Cells, Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, Likun Pan and Guang Zhu, IntechOpen, 2016, <https://doi.org/10.5772/61465>.
- [6] K. Wang, D. Hissel, M.C. Péra, N. Steiner, D. Marra, M. Sorrentino, C. Pianese, M. Monteverde, P. Cardone, J. Saarinen, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 7212–7228.
- [7] W. Li, R. Jacobs, D. Morgan, *Comput. Mater. Sci.* 150 (2018) 454–463.
- [8] R. Jacobs, T. Mayeshiba, J. Booske, D. Morgan, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702708.
- [9] X. Ding, M. Li, X. Zhao, L. Ding, Y. Yan, L. Wang, Z. Wang, *Sustainable Energy Fuels* 4 (2020) 1168–1179.
- [10] W. Zhang, L. Zhang, K. Guan, X. Zhang, J. Meng, H. Wang, X. Liu, J. Meng, *J. Power Sources* 446 (2020) 227360.
- [11] E. Olsson, X. Aparicio-Anglès, N.H. de Leeuw, *J. Chem. Phys.* 145 (2016), 014703.
- [12] Y. Jyu, J. Xie, D. Wang, J. Wang, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 7184–7207.
- [13] J. Shimidit, J. Shi, P. Borlido, L. Chen, S. Botti, M.A.L. Marques, *Chem. Mater.* 29 (2017) 5090–5103.
- [14] F.S. Baumann, J. Fleig, G. Cristiani, B. Snihlhofer, H.-U. Habermeier, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* 154 (9) (2007) B931–B941.
- [15] R. Tian, J. Fan, Y. Liu, C. Xia, *J. Power Sources* 185 (2008) 1247–1251.
- [16] T.T. Mayeshiba, D.D. Morgan, *Solid State Ionics* 296 (2016) 71–77.
- [17] P.-V. Ong, Y. Du, P.V. Sushko, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 1757–1763.
- [18] K.H.L. Zhang, P.V. Sushko, R. Colby, Y. Du, M.E. Bowden, S.A. Chambers, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4669.
- [19] V. Tripkovic, H.A. Hansen, J.M. García-Lastra, T. Vegge, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 1135–1147.
- [20] F.H. Taylor, J. Buckridge, C.R.A. Catlow, *Chem. Mater.* 28 (2016) 8210–8220.
- [21] Q. Ji, L. Bi, J. Zhang, H. Cao, X.S. Zhao, *Energy Environ. Sci.* (2020), <https://doi.org/10.1039/d0ee00092b>.
- [22] Y. Cao, M.J. Gadre, A.T. Ngo, S.B. Adler, D.D. Morgan, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1346.
- [23] A.B. Muñoz-García, A.M. Ritzmann, M. Pavone, J.A. Keith, E.A. Carter, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 3340–3348.

- [24] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [25] W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [26] P. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [27] G. Kresse, J. Furthmüller, *J. Comput. Mat. Sci.* 6 (1996) 15–50.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [29] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505–1509.
- [30] M. Rezaigui, W. Benstaali, A. Abbad, S. Bentata, B.J. Bouhafs, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 30 (2017) 2581–2590.
- [31] T.M. Henderson, J. Paier, G.E. Scuseria, *Phys. Status Solidi(b)* 248 (4) (2011) 767–774.
- [32] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 219906.
- [33] A.V. Krūkav, O.A. Vydrov, A.F. Izmaylov, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 224106.
- [34] H. Monkhorst, J. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [35] P.D. Borges, J. Cott, F.G. Pinto, J. Tronto, L. Scalfaro, *Mater. Res. Express* 3 (2016) 076202.
- [36] P.D. Borges, L. Scalfaro, L.V.C. Assali, *Theor. Chem. Acc.* 134 (2015) 131.
- [37] F. Calle-Vallejo, J.I. Martínez, J.M. García-Lastra, M. Mogensen, *J. Rossmeis, Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 7699–7701.
- [38] A.A. Emery, J.E. Saal, S. Kiriklin, V.I. Hegde, C. Wolverton, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5621–5634.
- [39] A.A. Emery, C. Wolverton, *Sci. Data* 4 (2017) 170153.
- [40] B. Sabir, G. Murtaza, Q. Mahmood, R. Ahmad, K.C. Bhamu, *Curr. Appl. Phys.* 17 (2017) 1539–1546.
- [41] B.L. Chamberland, *Solid State Commun.* 5 (1967) 663–666.
- [42] K.H.L. Zhang, Y. Du, P.V. Sushko, M.E. Bowden, V. Shutthanandan, L. Qiao, G.X. Cao, Z. Gai, S. Sallis, L.F.J. Piper, S.A. Chambers *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015) 245605.
- [43] R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solid.* 68 (2007) 1617–1622.
- [44] Li-Z. Zhi, J.-H. Gu, Y. Jia, X. Hu, *Physica B* 407 (2012) 1990–1994.
- [45] R. Mgueldia, A.B.J. Kharrat, M. Saadi, K. Khirouni, N. Chniba-Boudjada, W. Boujelben, *J. Alloys Compd.* 812 (2020) 152130.
- [46] L. Ortega-San-Martin, A.J. Williams, J. Rodgers, J.P. Attfield, G. Heymann, H. Huppertz, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 255701.
- [47] K.-W. Lee, W.E. Pichett, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 125133.
- [48] L.V. Gurvich, I.V. Veys, C.B. Alcock, *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, fourth ed., vol. 3, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- [49] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings e, W. Ouweltjes, *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 991–996.
- [50] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1018–1027.
- [51] G. Anger, J. Halstenberg, K. Hochgeschwender, C. Scherhag, U. Korallus, H. Knopf, P. Schmidt, M. Ohlinger, *Chromium Compounds*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2011.
- [52] L.B. Pankratz, *Thermodynamic Properties of Carbides, Nitrides, and Other Selected Substances*, vol. 696, Bureau of Mines (USBM) Bulletin, Washington D.C, 1994.
- [53] L. Eyring, *Advances in High Temperature Chemistry*, vol. 2, Academic Press, New York and London, 1969.
- [54] S.A. Gramsch, L.R. Mors, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 551–560.
- [55] R.J.M. Konings, O. Beneš, A. Kovács, D. Manara, D. Sedmidubský, L. Gorokhov, V.S. Iorish, V. Yungman, E. Shenyavskaya, E. Osina, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 43 (2014), 013101.
- [56] Z. Yang, G. Luo, Z. Lu, K. Hermansson, *J. Chem. Phys.* 127 (2007). 074704.