

Análise dos funcionais híbridos e funções de base em cálculos DFT aplicados a perovskitas: BaCeO₃

Suellen Matias Ferreira¹
Nélio Henrique Nicoleti²

Resumo: Este trabalho teve como objetivo estudar a influência de 9 funcionais híbridos (B1WC, B3LYP, B3LYP-D3, B3PW, HSE06, PBE0, PBESOL0, SOGGAXC e WC1LYP) e de 28 conjuntos de funções de base, aplicados aos átomos de Ba, Ce e O, disponíveis na biblioteca do *software* CRYSTAL17, para o cálculo de propriedades estruturais e eletrônicas do cerato de bário (BaCeO₃). Para tal, foram aplicados conceitos da Teoria do Funcional da Densidade, a fim de obter a combinação funcional híbrido/conjunto de funções de base que melhor descreve os dados experimentais. Com base nos resultados foi definido um modelo para o estudo da estrutura de bandas e da densidade de estados do material. Os resultados obtidos foram comparados com outros cálculos de mecânica quântica e dados experimentais disponíveis na literatura.

Palavras-chave: BaCeO₃; Perovskita; Funcional híbrido; Conjunto de funções de base; Teoria do funcional da densidade.

Abstract: This work aimed to study the influence of 9 hybrid functionalities (B1WC, B3LYP, B3LYP-D3, B3PW, HSE06, PBE0, PBESOL0, SOGGAXC and WC1LYP) and 28 basis sets applied to atoms for Ba, Ce and O, available in the CRYSTAL17 software library, for the calculation of the structural and electronic properties of barium cerate (BaCeO₃). For that, concepts from the Density Functional Theory were applied to obtain the functional hybrid/basis set combination that best describes the experimental data. Based on the results, the model applied to determine the band structure and the density of the material states was defined. The results obtained were compared with other quantum mechanics calculations and experimental data available in the literature.

Keywords: BaCeO₃; Perovskite; Hybrid functional; Basis set; Density functional theory.

Introdução

As perovskitas, com fórmula geral ABO₃, apresentam uma variedade de simetria, comumente são estáveis quimicamente em uma ampla faixa de temperatura e possuem potencial para diversas aplicações tecnológicas, incluindo, o uso em sensores de gás, memórias de

¹ Discente no curso de Engenharia Mecânica do Instituto Federal de São Paulo (IFSP), Câmpus Piracicaba, matias.f.suellen@gmail.com

² Docente da área de Física do Instituto Federal de São Paulo (IFSP), Câmpus Piracicaba, nelio.nicoleti@ifsp.edu.br

computador, isolantes térmicos, capacitores, células solares (SOUZA; MUCCILLO, 2010 & MOURE; PEÑA, 2015 & REZA *et al.*, 2020). Consideradas possíveis candidatas como eletrólito em células a combustível de óxido sólido, são excelentes na condução protônica, melhorando consideravelmente a eficiência da conversão de energia química em elétrica, com alta densidade de potência e baixa emissão de poluentes. (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009 & LOUREIRO *et al.*, 2019).

Entre esses óxidos cerâmicos mistos, o cerato de bário (BaCeO_3) chama a atenção por apresentar elevada condutividade de prótons, com baixa energia de ativação térmica. Além de ser utilizado como conversor catalítico na produção de hidrogênio. Quando associado a outros catalisadores pode liberar ou absorver oxigênio, reduzindo poluentes emitidos por motores a combustão. Também pode ser aplicado como sensor de hidrogênio e hidrocarbonetos, na hidrogenação eletroquímica, na desidrogenação de compostos orgânicos, na síntese de amônia, como membrana de separação gasosa, entre outros. (IWAHARA *et al.*, 2004 & MEDVEDEV *et al.*, 2014 & LACZ *et al.*, 2015).

O BaCeO_3 é descrito na literatura como um sistema semicondutor. Em Panda *et al.* (2019), amostras de cerato de bário, sinterizadas por reação de combustão e calcinadas entre 1273,15 – 1573,15 K por 5,0 h, apresentaram o valor de 3,50 eV como a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução (*band gap*). Em Puphol *et al.* (2019), amostras sinterizadas pela técnica de reação do estado sólido e calcinadas entre 1573,15 – 1723,15 K, no intervalo de 4,0 – 10 h, apresentaram *band gap* entre 3,25 – 3,39 eV. Por outro lado, dados teóricos do cerato de bário, provenientes de cálculos realizados com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), por vezes, subestimam o valor do gap de energia. Nos estudos desenvolvidos por Aycibin *et al.* (2014) e mais tarde por Zhang *et al.* (2017), foram utilizados como aproximação para o funcional da energia de correlação e troca a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) com a parametrização Perdew–Burke–Erzerhof (PBE), calculando-se valores de 2,17 eV e 2,50 eV, respectivamente, como a menor diferença de energia entre as bandas de condução e valência.

Em relação à estrutura da rede, diversos estudos foram conduzidos para determinar as diferentes fases cristalinas do BaCeO_3 . Em Jacobson *et al.* (1972), utilizando difração de nêutrons, foi determinado um sistema ortorrômbico Pbnm. Análises realizadas em altas temperaturas com técnicas de difração de raios-X por Preda e Dinescu (1976) caracterizaram a estrutura desse material como tetragonal abaixo de 773,0 K e cúbico acima dessa temperatura. Posteriormente, Scherban *et al.* (1992, 1993), utilizando espectroscopia Raman, descreveram duas transições de fase, de ortorrômbico Pmcn para tetragonal P4/mbm em 427,0 K e de

tetragonal para cúbico $Pm\bar{3}m$ a 1112,0 K. Nos experimentos realizados por Knight (1994) foram relatadas três transições de fase, da estrutura ortorrômbica Pm_{cn} para Inc_n em 563,0 K, da ortorrômbica para romboédrico $F\bar{3}2/n$ em 673,0 K e de romboédrico para cúbico $Pm\bar{3}m$, com parâmetro de rede igual a 4,44467 Å em 1173,0 K. Nos estudos teóricos realizados por Aycibin *et al.* (2014) e de Zhang *et al.* (2017), os parâmetros de rede, obtidos para a simetria cúbica $Pm\bar{3}m$ são superestimados em 4,4788 Å e 4,49 Å, respectivamente.

Observando os trabalhos citados anteriormente, notam-se discrepâncias entre os dados obtidos através dos cálculos DFT em comparação com os resultados experimentais do $BaCeO_3$, estas divergências são relacionadas com a distribuição eletrônica do átomo de cério. Principalmente, devido à natureza da banda de condução desse elemento, composta pelo nível 4f e que, juntamente com outros orbitais mais externos, promove interessantes características químicas. Entretanto, esse estado gera uma série de desafios para a aplicação da DFT, especialmente ao utilizarmos como termo de correlação e troca a GGA. Assim, é extremamente relevante para a precisão dos cálculos a escolha do funcional e do conjunto de funções de base. A importância dessa definição é um fato conhecido na literatura, existem dados que indicam que algumas aproximações, por exemplo, descrevem de forma satisfatória os parâmetros de rede, mas, no entanto, subestimam a diferença de energia entre as bandas (MAUL, *et al.*, 2016, HEIFETS *et al.*, 2004).

Neste trabalho é apresentada uma análise da influência dos funcionais híbridos e dos conjuntos de funções de base em modelos de sólidos cristalinos, o objetivo é melhorar a descrição das propriedades estruturais e eletrônicas do $BaCeO_3$, através da combinação funcional híbrido/conjunto de funções de base. Os resultados são discutidos comparando os dados teóricos de parâmetro de rede e da diferença de energia entre as bandas de condução e valência, obtidos por cálculos DFT, com os valores experimentais disponíveis na literatura. A importância dessa escolha é fundamental para a modelagem e simulação do estado sólido, pois implica diretamente na qualidade da representação do material que se pretende analisar, impactando na capacidade de reproduzir os dados experimentais.

Materiais e Métodos

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) constitui um dos instrumentos mais importantes da atualidade para o estudo do estado sólido, possibilitando o cálculo de parâmetros estruturais e eletrônicos dos mais variados materiais, com a finalidade de analisar ou mesmo prever certas características como a estrutura fundamental (a de menor energia) e as

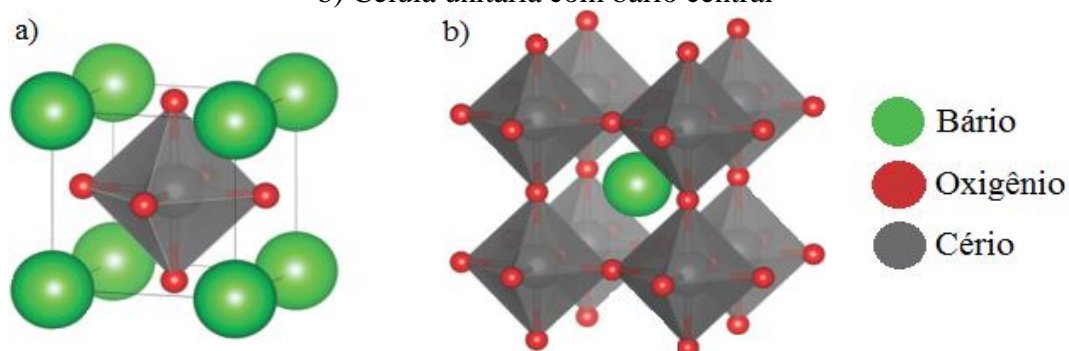
propriedades Físico-Químicas. A ideia básica consiste em representar um sistema real de elétrons, utilizando um modelo com elétrons “fictícios” que não interagem entre si, mas que possuem a mesma densidade eletrônica do sistema original.

Estes conceitos remontam ao início do século XX, com os trabalhos de Drude (1900) sobre a condução térmica e elétrica em metais, que propôs tratar os elétrons do sólido como um gás homogêneo. Mas somente anos mais tarde, estudos independentes realizados por Llewellyn Thomas (1927) e Enrico Fermi (1927) que, fundamentados na mecânica quântica, propõem um método para obter a densidade eletrônica considerando os elétrons do sistema como um gás uniforme não interagente, onde a energia total é um funcional desta densidade, separada nas contribuições cinética e potencial. Contudo, os cálculos de Thomas e Fermi para a energia não apresentavam resultados com precisão adequada, foi apenas a partir dos trabalhos de Paul Dirac (1928 e 1930) que a descrição da densidade eletrônica é aperfeiçoada.

O modelo proposto, conhecido como Thomas-Fermi-Dirac, passa a incluir o termo de troca de repulsão elétron-elétron, estas contribuições originam a DFT, que chega ao formato atual a partir de dois teoremas. O primeiro, demonstrado por Pierre Hohenberg e Walter Kohn (1964), estabelece que, assim como a função de onda, deve existir um único funcional da densidade eletrônica, que pode fornecer informações sobre a energia do estado fundamental do sistema, sendo que o funcional da densidade eletrônica do estado fundamental pode ser obtido variacionalmente. O segundo teorema surge quando Walter Kohn e Lu Jeu Sham (1965) demonstram como aplicar as equações variacionais para chegar ao funcional da densidade eletrônica do estado fundamental de forma autoconsistente, o chamado método Kohn-Sham. Estes teoremas demonstram que a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda de muitos elétrons.

Neste trabalho foram executados cálculos baseados na DFT, implementada no programa CRYSTAL17 (DOVESI *et al.*, 2018), para analisar a influência dos conjuntos de funções de base e dos funcionais híbridos na modelagem de materiais sólidos, na descrição da estrutura cristalina e das propriedades eletrônicas para uma célula unitária cúbica, pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, da perovskita $BaCeO_3$, representada na Figura 1, gerada com o programa VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011). Onde os átomos de Ba compartilham os vértices da célula unitária, com os átomos de Ce localizados no centro do corpo e os oxigênios ocupando as posições centrais das faces da célula, em configuração octaédrica (Figura 1a). Também é possível retratar a estrutura cúbica por um átomo de Ba coordenado com doze átomos de oxigênio e por oito CeO_6 (Figura 1b).

Figura1: Estrutura cristalina do BaCeO₃ apresentado em: a) Célula unitária com cério central; b) Célula unitária com bário central



Fonte: Elaborado pelos autores

Além de definir a estrutura cristalina, um parâmetro fundamental no estudo teórico do estado sólido, são as funções de base que serão utilizadas para descrever os orbitais moleculares. Em geral, quanto mais completo é o conjunto de funções de base, maior é a precisão do resultado. No entanto isto amplia significativamente o tempo de cálculo, tornando interessante buscar soluções que forneçam a melhor exatidão possível, conciliadas ao menor custo computacional. Neste contexto, buscou-se maximizar os resultados para o modelo proposto, avaliando 28 conjuntos de funções de base, sendo: 7 para o bário, 3 para o cério e 18 para o oxigênio, todas disponíveis na biblioteca do CRYSTAL17 (<http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>). Considerando a construção de um modelo para o BaCeO₃, são necessário associar três conjuntos de funções de base, um para cada elemento químico que compõem o material. Seguindo estas orientações e utilizando os conjuntos de funções de base disponíveis para o Ba, Ce e O, foram geradas 378 combinações distintas.

Outro parâmetro importante na modelagem, relacionado com as informações sobre a energia do estado fundamental, é o funcional da densidade eletrônica. Existem diversos funcionais propostos na literatura, com diferentes critérios, determinados por via teórica ou empírica, a adoção de um em detrimento de outro pode, por exemplo, aumentar de forma significativa o tempo de cálculo, limitar as possibilidades de análise ou mesmo descrever de maneira insatisfatória alguma propriedade do material, assim, a escolha do funcional é de extrema importância para a modelagem de um sistema. Nas análises realizadas, optou-se por utilizar funcionais híbridos, os quais incorporam um termo de troca exato do método Hartree-Fock (HF) com o termo de troca-correlação da DFT. A quantidade de cada termo é ajustada de maneira a reproduzir algum conjunto de observáveis, buscando boa precisão e baixo custo computacional. A aproximação aplicada aos funcionais híbridos foi introduzida por Axel Becke (1993), a hibridização com o termo de troca HF melhora a descrição de muitas

propriedades, tais como: o comprimento de ligação, a frequência vibracional e a energia de atomização, que, geralmente são mal descritas quando utilizamos funcionais puros.

Neste trabalho, foram avaliados 9 diferentes funcionais híbridos, sendo: I) HSE06 (KRUKAU *et al.*, 2006 & PERDEW *et al.*, 1996); II) WC1LYP (DEMICHELIS *et al.*, 2010); III) SOGGAXC (ZHAO; TRUHLAR, 2008); IV) PBESOL0 (ADAMO; BARONE, 1999); V) PBE0 (ADAMO; BARONE, 1999); VI) B3PW (PERDEW, 1991 & PERDEW; YUE, 1986, 1989, 1992); VII) B3LYP-D3, (CIVALLERI *et al.*, 2008, & UGLIENGO *et al.*, 2009); VIII) B3LYP (BECKE, 1993 & VOSKO *et al.*, 1980); IX) B1WC (BILC *et al.*, 2008).

Estes 9 funcionais híbridos, foram associados com as 378 combinações de conjuntos de funções de base, gerando 3.402 modelos para o BaCeO₃, todos foram submetidos ao processo de minimização de energia total, via DFT. Após serem determinados os estados fundamentais, foram calculados o valor do parâmetro de rede e da energia do *band gap*, em seguida, estes resultados foram comparados com os dados experimentais reportados nos estudos de Knight (1994) e Panda *et al.* (2019). Sendo selecionado de cada funcional híbrido o modelo que apresentou o menor erro percentual associado, assim, foram determinadas as melhores combinações funcional híbrido/conjunto de funções de base que descrevem o BaCeO₃.

Resultados e Discussão

A estrutura de menor energia foi identificada para todos os 3.402 modelos, assim como os valores do parâmetro de rede e da energia do *band gap*. Os resultados foram comparados aos dados experimentais adotados como referências neste estudo. Devido ao grande volume de informação, optou-se por selecionar apenas o melhor resultado por funcional. Ou seja, apresentar apenas um modelo por funcional, aquele de menor erro percentual. Após a varredura e separação dos modelos, foi constatado que todos possuem o mesmo conjunto de funções de base, sendo: Ba_m-S-RSC_Heyd_2005 (HEYD *et al.*, 2005) para o Bário, Ce_ECP_Meyer_2009 (GRACIANI *et al.*, 2011) para o Cério e O_8-411_towler_1994 para o Oxigênio (TOWLER *et al.*, 1994), este fato reforça a importância da associação adequada entre os conjuntos de funções de base para o aperfeiçoamento do modelo e melhora na descrição das propriedades estruturais e eletrônicas.

A Tabela 1 exibe os valores do parâmetro de rede e da energia do *band gap*, para os modelos com menor erro percentual, para cada funcional híbrido, além de indicar os respectivos valores experimentais.

Tabela 1: Valores, experimental (Exp.) e teórico, para o parâmetro de rede e *band gap*

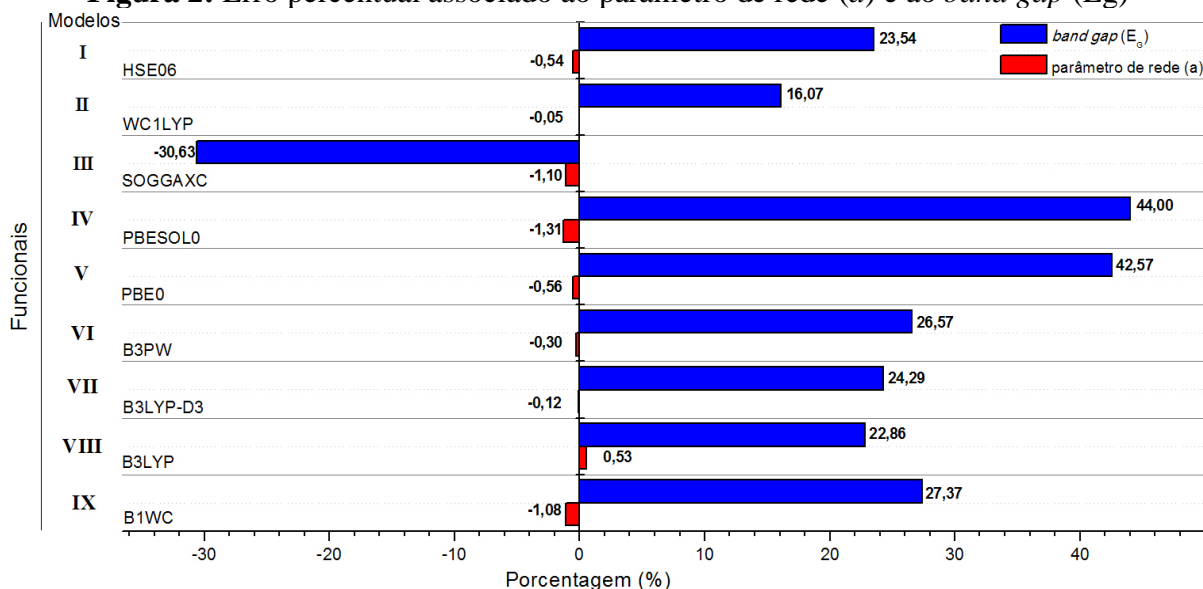
Modelos	Funcionais	parâmetro de rede		<i>band gap</i>	
		$a(\text{Å})$	Erro (%)	Eg (eV)	Erro (%)
I	HSE06	4,41	-0,54	4,32	23,54
II	WC1LYP	4,44	-0,05	4,06	16,07
III	SOGGAXC	4,39	-1,10	2,43	-30,63
IV	PBESOL0	4,37	-1,31	5,04	44,00
V	PBE0	4,41	-0,56	4,99	42,57
VI	B3PW	4,42	-0,30	4,43	26,57
VII	B3LYP-D3	4,43	-0,12	4,35	24,29
VIII	B3LYP	4,47	0,53	4,30	22,86
IX	B1WC	4,40	-1,08	4,45	27,37
-	Exp.	4,44467 ¹	-	3,50 ²	-

¹Knight (1994); ²Panda *et al.* (2019); **a** indica o valor parâmetro de rede; **Eg** indica o valor da energia do *band gap*.

Fonte: Elaborado pelos autores

Na Figura 2, é apresentado os erros percentuais dos modelos com melhor resultado, por funcional híbrido, comparados aos dados experimentais reportados por Knight (1994) e Panda *et al.* (2019). Analisando os valores é possível observar que a maioria dos modelos subestima o parâmetro de rede experimental entre 0,05 – 1,31%, exceto o que aplica o funcional híbrido B3LYP, o qual superestima em 0,53%. Estes resultados são condizentes para cálculos DFT em materiais sólidos, pois é conhecida a eficiência deste método na descrição de propriedades estruturais (ROCHA *et al.*, 2020, SOUZA *et al.*, 2020).

Outro fato conhecido na literatura, é que a DFT tem a tendência de diminuir o valor de energia do *band gap*, em comparação a dados experimentais (MAUL, *et al.*, 2016, HEIFETS *et al.*, 2004). Entretanto, constata-se que todos os modelos superestimam o valor da energia do *band gap* experimental entre 16,07 – 44,0%, exceto o que aplica o funcional híbrido SOGGAXC, que subestima este valor em 30,63%. Nestes casos, o comportamento da tendência dos valores de *band gap* pode ser explicado devido à combinação funcional híbrido/conjunto de funções de base, o que corrobora com as expectativas deste estudo.

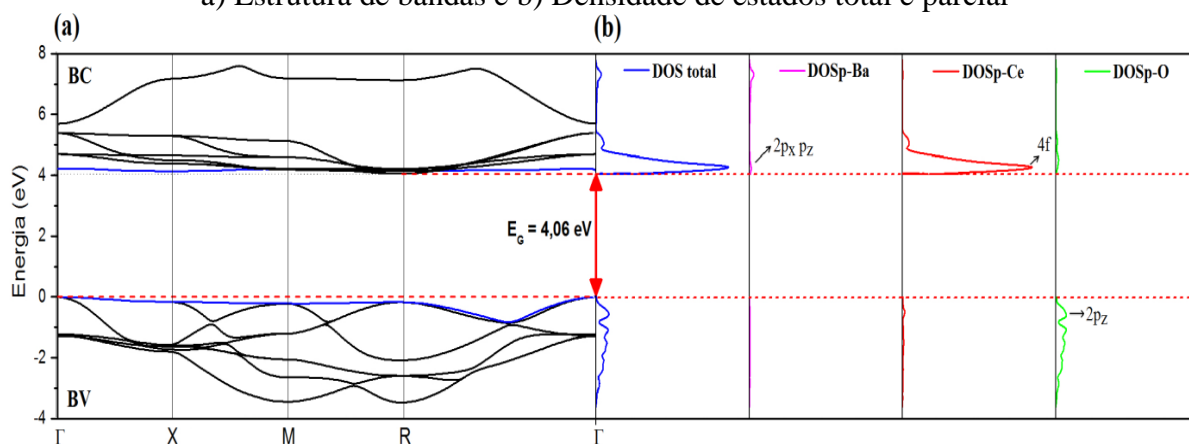
Figura 2: Erro percentual associado ao parâmetro de rede (a) e ao $band\ gap$ (E_g)


Fonte: Elaborado pelos autores

Enfim, analisando os resultados, observa-se que o *Modelo II*, o qual aplica o funcional híbrido WC1LYP, forneceu resultados com menor margem de erro. Com parâmetro de rede de $a = 4,44 \text{ \AA}$, que difere apenas $-0,05\%$ da referência experimental adotada nesse estudo e energia do $band\ gap$ calculada em $E_G = 4,06 \text{ eV}$, diferindo $16,07\%$ da referência experimental. Dado que todos os melhores resultados, conforme descritos anteriormente aplicam o mesmo conjunto de funções de base, os resultados mais precisos devem ser entendidos em virtude do funcional. O WC1LYP foi projetado especificamente para sólidos, combinando funcionais de correlação LYP e de troca WC com 16% de HF não-local (DEMICHELI *et al.*, 2010). Essa porcentagem do termo de troca Hartree-Fock exata é essencial para a reprodução correta das propriedades estruturais e vibracionais, melhorando a descrição eletrônica conforme demonstrado na literatura (ZICOVICH-WILSON *et al.*, 2004). A adoção deste funcional no *Modelo II* e as características da porcentagem do termo de troca HF, indicam a melhora nos resultados.

Assim, considerando o erro percentual, optou-se por realizar um estudo das propriedades eletrônicas do *Modelo II*, a análise é apresentada na Figura 3, sendo a) a estrutura de bandas e b) a densidade de estados total e parcial projetada sobre os orbitais dos átomos de Ba, Ce e O.

Figura 3: Análise das propriedades eletrônicas do *Modelo II*, apresentando em:
a) Estrutura de bandas e b) Densidade de estados total e parcial



Fonte: Elaborado pelos autores

Observa-se na Figura 3a um gap indireto ($\Gamma - R$), com diferença entre as energias das bandas de valência (BV) e de condução (BC) de 4,06 eV. Nota-se que a maior contribuição para a BV deve-se aos átomos de oxigênio, enquanto que para a BC são os átomos de cério que possuem participação mais expressiva. A análise da densidade de estados parcial (DOSp) da Figura 3b indica os principais componentes dos orbitais atômicos das bandas selecionadas. Observando-se que BV é formada predominantemente a partir dos orbitais atômicos $2p_z$ provenientes dos oxigênios, enquanto a BC é constituída, quase que totalmente pelos orbitais atômicos $4f$ dos átomos de cério. Esses orbitais são separados da BV por um intervalo indireto, composto por dois estados de energia diferentes, um devido aos orbitais atômicos $2p_z$ do oxigênio e o outro aos orbitais atômicos $2p_x p_z$ do bário. Feitas as análises é possível afirmar que os átomos de cério são aqueles com maior participação na condução do material.

Conclusão

Neste trabalho, foi analisada a influência dos funcionais híbridos e dos conjuntos de funções de base, na modelagem da estrutura cristalina e na descrição das propriedades eletrônicas para uma célula unitária cúbica do BaCeO_3 . Os cálculos foram realizados aplicando-se DFT para, inicialmente, determinar a estrutura de menor energia e assim, obter os valores do parâmetro de rede e da energia do *band gap*. Os resultados foram comparados aos dados experimentais presentes nos trabalhos de Knight (1994) e Panda *et al.* (2019), a fim de definir o modelo teórico com menor erro percentual. Estes procedimentos identificaram o *Modelo II*, implementado com o funcional WC1LYP e associado com os conjuntos de funções de base

Ba_m-S-RSC_Heyd_2005 para o bário, Ce_ECP_Meyer_2009 para o cério e O_8-411_towler_1994 para oxigênio, com os resultados mais próximos aos experimentais.

O estudo da estrutura de bandas e da densidade de estados total e parcial para o *Modelo II*, permitiu determinar o valor da energia do *band gap* em $E_G = 4,06$ eV e apesar de ser superestimado em 16,07% em comparação a Panda *et al.* (2019), o resultado é o melhor entre os analisados neste trabalho e também entre outros estudos teóricos utilizados como referência (Aycibin *et al.*, 2014 & Zhang *et al.*, 2017). Além disso, foi possível determinar que os átomos que mais contribuem na BV são os de oxigênio, enquanto que para a BC, a maior contribuição é atribuída aos átomos de cério, principalmente nos orbitais 4f. Em relação as propriedades estruturais, o parâmetro de rede calculado é de 4,44 Å, com erro percentual de 0,05% em comparação a Knight (1994), novamente obteve-se a melhor aproximação em comparação as outras combinações testadas e a outros estudos teóricos.

Dessa forma concluímos que o *Modelo II* propicia boa aproximação com os dados experimentais, especialmente a respeito das propriedades estruturais do material e que apesar das divergências no valor da energia do *band gap*, que atribuímos a distribuição eletrônica do átomo de cério e as funções de base utilizadas para descrevê-lo, visto que estas foram otimizadas para outros sistemas atômicos. Assim constatamos que a combinação funcional híbrido/conjuntos de funções de base testada neste modelo mostrou-se eficiente e melhorou significativamente os resultados teóricos apresentados na literatura.

O estudo corrobora a importância dos parâmetros na modelagem e simulação computacional, servindo como orientação para futuro trabalhos, pois possibilita adotar a mesma metodologia para outros materiais. Além de fornecer diretamente soluções que serão aplicados para analisar o BaCeO₃, como por exemplo, em outros sistemas cristalinos ou com dopantes inseridos na estrutura. Resultados que se mostram relevantes, haja vista que são poucas as informações teóricas apresentadas na literatura sobre outras conformações cristalinas do material, abrindo novas perspectivas de pesquisa.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do Laboratório de Simulações Moleculares (LSM), Universidade Estadual Paulista (Unesp), Bauru, São Paulo, Brasil.

Referências

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 110, n. 13, p. 6158-6170, 1999.

AYCIBIN, M.; ERDINC, B.; AKKUS, H. Electronic Structure and Lattice Dynamics of BaCeO₃ Compound in Cubic Phase. **Journal Of Electronic Materials**, [s.l.], v. 43, n. 11, p. 4301-4307, 2014.

BECKE, A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

BILC, D.I.; ORLANDO, R.; SHALTAF, R.; RIGNANESE, G.-m.; ÍÑIGUEZ, J.; GHOSEZ, P. H. Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides. **Physical Review B**, [s.l.], v. 77, n. 16, p. 165107, 2008.

CIVALLERI, B.; ZICOVICH-WILSON, C.M.; VALENZANO, L.; UGLIENGO, P. B3LYP augmented with an empirical dispersion term (B3LYP-D*) as applied to molecular crystals. **Crystengcomm**, [s.l.], v. 10, n. 4, p. 405-410, 2008.

DEMICHELIS, R.; CIVALLERI, B.; FERRABONE, M.; DOVESI, R. On the performance of eleven DFT functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates. **International Journal Of Quantum Chemistry**, [s.l.], v. 110, n. 2, p. 406-415, 2009.

DIRAC, P.A.M. The quantum theory of the electron. **Proc. R. Soc. Lond**, [s.l.], v.117, n. 778, p. 610, 1928.

DIRAC, P.A.M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, [s.l.], v. 26, n. 03, p. 376, 1930.

DOVESI, R.; ERBA, A.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C.M.; CIVALLERI, B.; MASCHIO, L.; RÉRAT, M.; CASASSA, S.; BAIMA, J.; SALUSTRO, S. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, [s.l.], v. 8, n. 4, p. 1360, 2018.

DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte. **Annalen der Physik**, [s.l.], v. 308, n. 11, p. 369-402, 1900.

DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. **Annalen der Physik**, [s.l.], v. 306, n. 3, p. 566-613, 1900.

FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. **Rend. Accad. Naz. Lincei**, [s.l.], n. 6, p. 602-607, 1927.

GRACIANI, J.; MÁRQUEZ, A.M.; PLATA, J.J.; ORTEGA, Y.; HERNÁNDEZ, N.C.; MEYER, A.; ZICOVICH-WILSON, C.M.; SANZ, J.F. Comparative Study on the Performance of Hybrid DFT Functionals in Highly Correlated Oxides: the case of CeO₂ and Ce₂O₃. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, [s.l.], v. 7, n. 1, p. 56-65, 2010.



HEIFETS, E.; GODDARD, W.A.; KOTOMIN, E.A.; EGLITIS, R.I.; BORSTEL, G. Ab initio calculations of the SrTiO₃ (1 1 0) polar surface. **Phys Rev B**, [s.l.], v. 69, p. 235417–235425, 2004.

HEYD, J.; PERALTA, J.E.; SCUSERIA, G.E.; MARTIN, R.L. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 123, n. 17, p. 174101, 2005.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, [s.l.], v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

IWAHARA, H. Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 168, n. 3-4, p. 299-310, 2004.

JACOBSON, A.J.; TOFIELD, B.C.; FENDER, B.E.F. The structures of BaCeO₃, BaPrO₃ and BaTbO₃ by neutron diffraction: lattice parameter relations and ionic radii in o-perovskites. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography And Crystal Chemistry**, [s.l.], v. 28, n. 3, p. 956-961, 1972.

KNIGHT, K. Structural phase transitions in BaCeO₃. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 74, n. 3-4, p. 109-117, 1994.

KOHN, W.; SHAM, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, [s.l.], v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

KRUKAU, A.V.; VYDROV, O.A.; IZMAYLOV, A.F.; SCUSERIA, G.E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 125, n. 22, p. 224106, 2006

LACZ, A.; GRZESIK, K.; PASIERB, P. Electrical properties of BaCeO₃-based composite protonic conductors. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 279, p. 80-87, 2015.

LOUREIRO, F.J.A.; NASANI, N.; REDDY, G.S.; MUNIRATHNAM, N.R.; FAGG, D.P. A review on sintering technology of proton conducting BaCeO₃-BaZrO₃ perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 438, p. 226991, 2019.

MAUL, J.; SANTOS, I.M.G.; SAMBRANO, J.R.; ERBA, A. Thermal properties of the orthorhombic CaSnO₃ perovskite under pressure from ab initio quasi-harmonic calculations. **Theoretical Chemistry Accounts**, [s.l.], v. 135, n. 2, p. 1765, 2016.

MEDVEDEV, D.; MURASHKINA, A.; PIKALOVA, E.; DEMIN, A.; PODIAS, A.; TSIKARAS, P. BaCeO₃: materials development, properties and application. **Progress In Materials Science**, [s.l.], v. 60, p. 72-129, 2014.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, [s.l.], v. 44, p.1272, 2011.

MOURE, C.; PEÑA, O. Recent advances in perovskites: processing and properties. **Progress In Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 43, n. 4, p. 123-148, 2015.



NASCIMENTO, A.C.; MOHALLEM, N.D.S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, [s.l.], v. 55, n. 333, p. 46-52, 2009.

PANDA, S.; VINODKUMAR, P.; MADHUSOODANAN, U.; RAMACHANDRAN, R.; SRIDHARAN, V.; PANIGRAHI, B.S. Synthesis, characterization and optical properties of BaCeO₃: Eu-An efficient red phosphor for w-led applications. **Journal Of Luminescence**, [s.l.], v. 214, p. 116538, 2019.

PERDEW, J.P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic Exchange energy: generalized gradient approximation. **Physical Review B**, [s.l.], v. 33, n. 12, p. 8800-8802, 1986.

PERDEW, J.P.; YUE, W. Erratum: accurate and simple density functional for the electronic exchange energy. **Physical Review B**, [s.l.], v. 40, n. 5, p. 3399-3399, 1989.

PERDEW, J.P. Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. **Electronic Structure Of Solids**, Berlin, v. 17, n. 91, p. 11-20, 1991.

PERDEW, J.P.; YUE, W. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, [s.l.], v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.

PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

PREDA, M.; DINESCU, R. Thermal Equilibria in the Binary Systems MgO-CeO₂, CaO-CeO₂, SrO-CeO₂, BaO-CeO₂. **Revue Roumaine Chimie**, [s.l.], v. 21, n. 7, p. 1023-1030, 1976.

PULPHOL, P.; VITTAYAKORN, N.; VITTAYAKORN, W.; KOLODIAZHNYI, T. Electrical conductivity, magnetism, and optical properties of reduced BaCeO₃. **Applied Physics A**, [s.l.], v. 125, n. 3, p. 1-8, 2019.

REZA, K.M.; GURUNG, A.; BAHRAMI, B.; MABROUK, S.; ELBOHY, H.; PATHAK, R.; CHEN, K.; CHOWDHURY, A.H.; RAHMAN, M.T.; LETOURNEAU, S. Tailored PEDOT: pss hole transport layer for higher performance in perovskite solar cells. **Journal Of Energy Chemistry**, [s.l.], v. 44, p. 41-50, 2020.

ROCHA, S.R.R.; AMORESI, R.C.; DUARTE, T.M.; NAIARA, M.L. ; SAMBRANO, J.R.; ALDAO, C.M.; SIMÕES, A.Z.; PONCE, M.A.; LONGO, E. Experimental and theoretical interpretation of the order/disorder clusters in CeO₂:La. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 1, p. 145216-145216, 2020.

SCHERBAN, T.; VILLENEUVE, R.; ABELLO, L.; LUCAZEAU, G. Raman scattering study of BaCeO₃ and SrCeO₃. **Solid State Communications**, [s.l.], v. 84, n. 3, p. 341-344, 1992.

SCHERBAN, T.; VILLENEUVE, R.; ABELLO, L.; LUCAZEAU, G. Raman scattering study of phase transitions in undoped and rare earth ion-doped BaCeO₃ and SrCeO₃. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 24, n. 11, p. 805-814, 1993.



SOUZA, E.C.C.; MUCCILLO, R. Properties and applications of perovskite proton conductors. **Materials Research**, [s.l.], vol. 13, n. 3, p. 385-394, 2010.

SOUZA, J.K.D.; DUARTE, T.M.; DO SANTOS, I.; SAMBRANO, J.R.; MAIA, A.S.; REIS, A.A. Intra-octahedral distortion on lamellar potassium niobate $K_4Nb_6O_{17}$: a periodic DFT study of structural, electronic and vibrational properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 22, p. 16562-16570, 2020.

THOMAS, L.H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, [s.l.], v. 23, n. 05, p. 542, 1927.

TOWLER, M.D.; ALLAN, N.L.; HARRISON, N.M.; SAUNDERS, V.R.; MACKRODT, W.C.; APRÀ, E. Ab initio study of MnO and NiO. **Physical Review B**, [s.l.], v. 50, n. 8, p. 5041-5054, 1994.

UGLIENGO, P.; ZICOVICH-WILSON, C.M.; TOSONI, S.; CIVALLERI, B. Role of dispersive interactions in layered materials: a periodic b3lyp and b3lyp-d* study of $mg(oh)_2$, $ca(oh)_2$ and kaolinite. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 19, n. 17, p. 2564, 2009.

VOSKO, S.H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal Of Physics**, [s.l.], v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.

ZHANG, Q.; DING, J.; HE, M. First principles study on structural, lattice dynamical and thermal properties of $BaCeO_3$. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [s.l.], v. 108, p. 76-81, 2017.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D.G. Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb–Oxford bound. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 128, n. 18, p. 184109, 2008.

ZICOVICH-WILSON, C.M.; PASCALE, F.; ROETTI, C., SAUNDERS, V.R.; ORLANDO, R.; DOVESI, R. Calculation of the vibration frequencies of alpha-quartz: the effect of Hamiltonian and basis set., **Comput Chem**, [s.l.], v. 25, n. 15, p. 1873-1881, 2004.