

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Tese

**Efeito da adição dos dopantes Co e N nas estruturas eletrônicas de perovskitas
a base de (K, Na)NbO₃: Um estudo computacional via Teoria do Funcional da
Densidade**

Guilherme Luís Mello Ribeiro

Pelotas, 2024

Guilherme Luís Mello Ribeiro

Efeito da adição dos dopantes Co e N nas estruturas eletrônicas de perovskitas a base de (K, Na)NbO₃: Um estudo computacional via Teoria do Funcional da Densidade

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Cava
Coorientador: Prof. Dr. Mateus Ferrer

Pelotas, 2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

R484e Ribeiro, Guilherme Luis Mello

Efeito da adição dos dopantes Co e N nas estruturas eletrônicas de perovskitas a base de (K,Na)NbO₃ [recurso eletrônico] : um estudo computacional via Teoria do Funcional da Densidade / Guilherme Luis Mello Ribeiro ; Sergio da Silva Cava, orientador ; Mateus Meneghetti Ferrer, coorientador. — Pelotas, 2024.
103 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Perovskitas. 2. Células Solares de Perovskitas. 3. DFT. 4. Aproximação Pseudo-Híbrida de Hubbard ACBN0. I. Cava, Sergio da Silva, orient. II. Ferrer, Mateus Meneghetti, coorient. III. Título.

CDD 620.11063

Elaborada por Simone Godinho Maisonave CRB: 10/1733

Guilherme Luís Mello Ribeiro

Efeito da adição dos dopantes Co e N nas estruturas eletrônicas de perovskitas a base de (K, Na)NbO₃: Um estudo computacional via Teoria do Funcional da Densidade

Tese aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 14 de junho de 2024.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava
(Orientador)

Doutor(a) em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. José Rafael Bordin

Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira

Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Guilherme da Silva Lopes Fabris

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Estadual Paulista

Dedico esse trabalho à minha esposa Cristina, e aos meus filhos Davi e Felipe.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela conclusão de mais esta etapa, que sem dúvida foi meu maior desafio em termos acadêmicos;

À minha família, pelo incentivo e principalmente pela compreensão de que o tempo de convivência, dedicado a esse trabalho, será recuperado;

Aos meus orientadores, pela oportunidade de poder contribuir com esta área de pesquisa, essencial para o crescimento sustentável do país;

Ao Centro de Supercomputação (CESUP) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela utilização do *cluster* GAUSS, fundamental para realização dos cálculos;

Ao meu orientador informal e amigo Rogério Gouvêa, que foi o maior responsável por viabilizar esse trabalho, possibilitando o uso da estrutura computacional da UFRGS e sanando as inúmeras dúvidas que surgiram durante o processo de execução deste estudo;

E finalmente, ao amigo Fabio Riemke, pela sua contribuição e incentivo nessa pesquisa.

**Fazer, todos os dias,
as mesmas coisas e esperar resultados diferentes
é a maior prova de insanidade.**
— ALBERT EINSTEIN

RESUMO

RIBEIRO, Guilherme Luís Mello. **Efeito da adição dos dopantes Co e N nas estruturas eletrônicas de perovskitas a base de (K, Na)NbO₃: Um estudo computacional via Teoria do Funcional da Densidade**. 2024. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

O presente trabalho aborda um estudo teórico/computacional das propriedades eletrônicas das perovskitas KNbO₃ e NaNbO₃. Por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), avalia-se o efeito de dopagens e codopagens com cobalto e nitrogênio, como forma de maximizar o efeito fotovoltaico e, em consequência viabilizar sua utilização em células solares de perovskitas (CSP). Como a DFT comprovadamente subestima determinadas propriedades como *band gap*, propõem-se e avalia-se a utilização da aproximação pseudo-híbrida do funcional ACBN0, que incorpora a correção de Hubbard como uma função natural da densidade eletrônica e do ambiente químico. Nesse contexto, estabeleceram-se cálculos de densidade de estados (DOS) e estrutura de bandas, análise de cargas, geometria, massas efetivas dos portadores de carga e energias de formação e ligação de defeitos (dopagens). Examina-se também a estratégia de adição de bário e estrôncio, como forma de estabilização da estrutura e das cargas. A metodologia mostrou-se eficiente, visto que, entre outras questões, evidenciou-se reduções e ajuste de *band gap* por meio do aparecimento de estados intermediários gerados pelos dopantes, ausência de polarização de *spin*, o que maximiza a mobilidade dos portadores de carga (codopagem), incremento das massas efetivas dos portadores de carga na banda de valência (BV), que diminuem a mobilidade, mas também minimizam a taxa de recombinação de cargas e as energias de formação e ligação, as quais mostraram que a codopagem produz estruturas mais estáveis que as dopagens individuais. Em virtude disso, ratifica-se o potencial fotovoltaico das perovskitas estudadas e sua aplicação em CSP.

Palavras-chave: Perovskitas, Células Solares de Perovskitas, DFT, Aproximação Pseudo-Híbrida de Hubbard ACBN0.

ABSTRACT

RIBEIRO, Guilherme Luís Mello. **Effect of the addition of Co and N dopants on the electronic structures of perovskites based on (K, Na)NbO₃: A computational study via Density Funcional Theory**. 2024. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

The present work addresses a theoretical/computational study of the electronic properties of KNbO₃ and NaNbO₃ perovskites. Using the Density Functional Theory (DFT), the effect of doping and co-doping with cobalt and nitrogen is evaluated as a way of maximizing the photovoltaic effect and, consequently, enabling its use in perovskites solar cells (CSP). As DFT demonstrably underestimates certain properties such as band gap, the use of the pseudo-hybrid approximation of the ACBN0 functional is proposed and evaluated, which incorporates the Hubbard correction as a natural function of electron density and chemical environment. In this context, density of states (DOS) and band structure calculations, charge analysis, geometry, effective masses of charge carriers and formation and binding energies of defects (doping) were established. The strategy of adding barium and strontium is also examined as a way of stabilizing the structure and charges. The methodology proved to be efficient, since, among other issues, it showed reductions and adjustment band gap through the appearance of intermediate states generated by dopants, spin polarization that highlights magnetic effects (doping with cobalt), increase in the effective masses of charge carriers in the valence band (BV), which decrease mobility, but also minimize the charge recombination rate and formation and binding energies, which showed that codoping produces more stable structures than individual dopings. As a result, the photovoltaic potential of the studied perovskites and their application in CSP are confirmed.

Keywords: Perovskites, Perovskites Solar Cells, DFT, Hubbard Pseudo-Hybrid Approximation ACBN0.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Ocupação dos estados eletrônicos para um semicondutor, antes da excitação (a) e após a excitação (b) de um elétron. Fonte: Adaptado de CALLISTER JR; RETHWISCH (2020).	18
Figura 2	Esquema de bandas de um semicondutor dopado tipo-n (a). Excitação de um elétron do estado doador para a banda de condução (b). Fonte: Adaptado de CALLISTER JR; RETHWISCH (2020).	19
Figura 3	Esquema de bandas de um semicondutor dopado tipo-p (a). Excitação de um elétron do estado receptor para a banda de condução (b). Fonte: Adaptado de CALLISTER JR; RETHWISCH (2020).	19
Figura 4	Esquema da dispersão de energia das bandas em função do vetor k (curva fina). Aproximação parabólica considerando a massa efetiva para os elétrons e buracos (curva grossa). Linhas tracejadas indicando os extremos das bandas de valência e de condução. Fonte: Adaptado de HAUG; KOCH (2009).	20
Figura 5	Estrutura Cristalina da Perovskita. Célula unitária de uma perovskita de estrutura cúbica ABX_3 (a), onde a esfera cinza representa o cátion A e as esferas azuis e vermelhas representam os cátions B e os ânions X, respectivamente. Possível combinação de elementos que podem ocupar as posições A, B e X na perovskita (b) (verde: posição A, azul: posição B e amarelo: posição X) . Fonte: Adaptado de TAUER (2013).	23
Figura 6	Polarização gerada pelo deslocamento dos cátions A e B na perovskita $BaTiO_3$. (a) e (b) As esferas em verde representam os cátions A (Ba), a esfera azul representa o cátion B (Ti) e as esferas vermelhas representam os ânions oxigênio, em coordenação octaedral. As linhas tracejadas representam a distorção da estrutura. Fonte: Adaptado de PASCUAL-GONZALEZ (2017).	25
Figura 7	Polarização gerada pelo mecanismo de par solitário de elétrons na perovskita $BiFeO_3$. O efeito ferroelétrico origina-se de dois elétrons que se afastam do íon (Bi^{3+}) em direção ao octaedro FeO_6 , originando uma polarização espontânea P ao longo da direção $[111]$. O par solitário de elétrons é visualizado pela isosuperfície (vermelha) da função de localização eletrônica do $BiFeO_3$. Fonte: Adaptado de FIEBIG et al. (2016).	26

Figura 8	Polarização gerada pela ferroeletricidade geométrica na perovskita $h\text{-RMnO}_3$. Ferroeletricidade ocasionada pela inclinação e deformação geométricas das bipirâmides MnO_5 , que deslocam os íons terras-raras, como indicado pelas setas, levando a uma polarização espontânea ao longo do eixo [001]. Fonte: Adaptado de FIEBIG et al. (2016).	27
Figura 9	Polarização gerada pela ordenação de cargas na perovskita LuFe_2O_4 . A ordenação de cargas em LuFe_2O_3 cria camadas alternadas com relações $(\text{Fe}^{2+})/(\text{Fe}^{3+})$ de 2:1 e 1:2. Esse efeito cria uma polarização P entre as duas camadas, orientada paralelamente à seta. Fonte: Adaptado de PASCUAL-GONZALEZ (2017).	27
Figura 10	Diagrama mostrando as dependências entre grandezas	38
Figura 11	Zona de Brillouin em duas dimensões, quadrada, com uma rede de 4×4 pontos. As operações de simetria são rotações de 90° e espelhamentos nas linhas tracejadas. Quadrados, triângulos vazios e triângulos preenchidos representam um conjunto de pontos equivalentes por simetria. Fonte: Adaptado de SANTOS (2009).	50
Figura 12	Ilustração do efeito de suavização da pseudo-função de onda e o pseudopotencial, comparado com as versões não reduzidas (<i>all-eletron</i>). Observa-se que o pseudopotencial concorda com o modelo completo após o r_{cut} . Fonte: Adaptado de SANTOS (2009). . .	51
Figura 13	Comparação da convergência entre pseudopotenciais de norma conservada e <i>ultrasoft</i> . Energia total em função da energia de corte para um átomo de oxigênio isolado, com pseudopotencial de norma conservada (preto) e <i>ultrasoft</i> (vermelho). Fonte: Adaptado de SANTOS (2009).	53
Figura 14	Célula Unitária das estruturas K/NaNbO_3	59
Figura 15	Convergência: <i>ecutwfc</i> (a) e <i>k-points</i> (c) para o KNbO_3 ; <i>ecutwfc</i> (b) e <i>k-points</i> para o NaNbO_3 (d).	60
Figura 16	Gráficos de densidade de estados das estruturas puras: KNbO_3 (a) e NaNbO_3 (b) usando o funcional PBEsol.	62
Figura 17	Gráficos de bandas projetadas das estruturas puras: KNbO_3 (a) e NaNbO_3 (b) usando o funcional PBEsol.	63
Figura 18	Célula unitária das estruturas com Ba e Sr: K/NaBa/SrNbO_4	65
Figura 19	Gráficos de densidade de estados das estruturas puras com Ba e Sr: KBaNbO_4 (a), NaBaNbO_4 (b), KSrNbO_4 (c) e NaSrNbO_4 (d) usando ACBN0.	66
Figura 20	Gráficos de bandas projetadas das estruturas puras com de Ba e Sr: KBaNbO_4 (a), NaBaNbO_4 (b), KSrNbO_4 (c) e NaSrNbO_4 (d) usando ACBN0.	67
Figura 21	Células unitárias das estruturas com Ba/Sr dopadas com Co (a) $\text{K}_2/\text{Na}_2\text{Ba/SrNbCoO}_6$, N (b) K/NaBa/SrNbON_2 , Co e N (c) K/NaBa/SrNbCoON_3	68
Figura 22	Gráficos de densidade de estados da estrutura KBaNbO_4 dopada: $\text{K}_2\text{BaNbCoO}_6$ (a), KBaNbON_2 (b) e KBaNbCoON_3 (c) usando ACBN0. . .	69

Figura 23	Gráficos de densidade de estados da estrutura NaBaNbO ₄ dopada: Na ₂ BaNbCoO ₆ (a), NaBaNbON ₂ (b) e NaBaNbCoON ₃ (c) usando ACBN0.	70
Figura 24	Gráficos de densidade de estados e bandas projetadas da estrutura KSrNbO ₄ dopada: K ₂ SrNbCoO ₆ (a), KSrNbON ₂ (b) e KSrNbCoON ₃ (c) usando ACBN0.	71
Figura 25	Gráficos de densidade de estados e bandas projetadas da estrutura NaSrNbO ₄ dopada: Na ₂ SrNbCoO ₆ (a), NaSrNbON ₂ (b) e NaSrNbCoON ₃ (c) usando ACBN0.	72
Figura 26	Gráficos de bandas projetadas da estrutura KBaNbO ₄ dopada: K ₂ BaNbCoO ₆ (a), KBaNbON ₂ (b) e KBaNbCoON ₃ (c e f) usando ACBN0.	74
Figura 27	Gráficos de bandas projetadas da estrutura NaBaNbO ₄ dopada: Na ₂ BaNbCoO ₆ (a), NaBaNbON ₂ (b) e NaBaNbCoON ₃ (c) usando ACBN0.	75
Figura 28	Gráficos de bandas projetadas da estrutura KSrNbO ₄ dopada: K ₂ SrNbCoO ₆ (a), KSrNbON ₂ (b) e KSrNbCoON ₃ (c) usando ACBN0.	76
Figura 29	Gráficos de densidade de estados e bandas projetadas da estrutura NaSrNbO ₄ dopada: Na ₂ SrNbCoO ₆ (a), NaSrNbON ₂ (b) e NaSrNbCoON ₃ (c) usando ACBN0.	77
Figura 30	Densidade de carga e mapa de contornos das estruturas puras com Ba e Sr: (b) KBaNbO ₄ , (c) NaBaNbO ₄ , (d) KSrNbO ₄ , (e) NaSrNbO ₄ e estruturas dopadas: com (f) K ₂ BaNbCoO ₆ , (g) Na ₂ BaNbCoO ₆ , (h) K ₂ SrNbCoO ₆ , (i) Na ₂ SrNbCoO ₆ , (j) KBaNbON ₂ , (k) NaBaNbON ₂ , (l) KSrNbON ₂ , (m) NaSrNbON ₂ , (n) KBaNbCoON ₃ , (o) NaBaNbCoON ₃ , (p) KSrNbCoON ₃ , (q) NaSrNbCoON ₃ na direção do plano de corte (a).	79
Figura 31	Densidade de polarização de <i>spin</i> : KBaNbO ₄ (a), K ₂ BaNbCoO ₆ (b), KBaNbON ₂ (c), KBaNbCoON ₃ (d), NaBaNbO ₄ (e), Na ₂ BaNbCoO ₆ (f), NaBaNbON ₂ (g), KBaNbCoON ₃ (h), KSrNbO ₄ (i), K ₂ SrNbCoO ₆ (j), KSrNbON ₂ (k), KSrNbCoON ₃ (l), NaSrNbO ₄ (m), Na ₂ SrNbCoO ₆ (n), NaSrNbON ₂ (o), NaSrNbCoON ₃ (p).	82
Figura 32	Posicionamento dos átomos para medição dos comprimentos das ligações: (a) octaedro NbO ₆ - estrutura pura com Ba/Sr, (b) octaedro CoO ₆ - estrutura com Ba/Sr dopada com Co, (c) octaedro NbO ₅ N - estrutura com Ba/Sr dopada com N, (c) octaedro CoO ₅ N - estrutura com Ba/Sr codopada com Co e N.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparação entre as variáveis experimentais e calculadas.	61
Tabela 2	Cargas médias de Bader.	81
Tabela 3	Variação do comprimento das ligações em função dos dopantes . .	85
Tabela 4	Variação das massas efetivas.	86
Tabela 5	Energias de formação e ligação das dopagens.	87

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.1.1	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Dopagem de Semicondutores	17
3.2	Características das Estruturas de Bandas	20
3.3	Células Solares	21
3.4	Perovskitas	22
3.5	Células Solares de Perovskitas (CSP)	23
3.6	Simulação Computacional de Perovskitas para Aplicações Fotovoltaicas	28
3.7	Fundamentação Teórica dos Cálculos	33
3.7.1	A Equação de Schrödinger	33
3.7.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	35
3.7.3	Método de Hartree-Fock	36
3.7.4	Teoria do Funcional da Densidade	37
3.7.4.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	37
3.7.4.2	As equações de Kohn-Sham	39
3.7.5	Aproximações do Potencial de Troca e Correlação	42
3.7.5.1	Aproximação da Densidade Local (LDA)	42
3.7.5.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	42
3.7.5.3	Aproximação PBE	43
3.7.5.4	Aproximação PBEsol	43
3.7.6	Correção de Hubbard: DFT+U	45
3.7.6.1	Aproximação Pseudo-Híbrida	46
3.7.7	Base de Ondas Planas	47
3.7.8	Método de Monkhorst-Pack	49
3.7.9	Pseudopotenciais	51
3.7.10	Convergência do cálculo com as ondas planas	53
4	METODOLOGIA	55
4.1	Preparação da Estrutura e Cálculos Eletrônicos	55
4.2	Massas Efetivas	57
4.3	Energias de Formação	57
4.3.1	Energia de Formação de Defeitos Pontuais	57

4.3.2	Energia de Ligação de Defeitos em Complexos	58
5	RESULTADOS	59
5.1	Caracterização das Estruturas Puras com DFT	59
5.1.1	Célula Unitária	59
5.1.2	Critérios de Convergência	59
5.1.3	Definição do Funcional de Troca e Correlação	60
5.1.4	Densidade de Estados e Bandas Projetadas	61
5.2	Caracterização das Estruturas Puras com Ba e Sr e o funcional ACBN0	64
5.2.1	Célula Unitária	64
5.2.2	Densidade de Estados e Bandas Projetadas	65
5.3	Caracterização das Estruturas com Ba e Sr Dopadas com o funcional ACBN0	68
5.3.1	Células Unitárias	68
5.3.2	Densidade de Estados e Bandas Projetadas	68
5.4	Análise de Cargas	78
5.4.1	Densidade de carga	78
5.4.2	Cargas de Bader	80
5.4.3	Cargas de Lodwin	82
5.5	Geometria	83
5.6	Massas Efetivas	86
5.7	Energias de Formação e Ligação	87
6	CONCLUSÃO	89
	REFERÊNCIAS	91
7	ANEXOS	102
7.1	Anexo A. QEScript	103
7.2	Anexo B. PlotDOS	104
7.3	Anexo C. PlotBands	105

1 INTRODUÇÃO

A energia elétrica se destaca como a espinha dorsal do crescimento econômico, alimentando a indústria e proporcionando conforto aos lares (ADEDAYO; ADIO; OBOIRIEN, 2021).

Em uma análise mais profunda, sua produção e usos estão se tornando cada vez mais cruciais para manter a estabilidade social, uma vez que alimenta os meios eletrônicos, que disseminam as comunicações em todo o mundo, e novos centros de dados de computação em nuvem, que gerenciam o *big data* e controlam transações globais de todos os tipos, especialmente pela introdução dos protocolos 5G e o desenvolvimento de sistemas controlados pela Internet das coisas (IoT) em todo o mundo (NAEEM et al., 2022).

Além disso, a matriz energética dominante para veículos está mudando em ritmo acelerado, com os combustíveis fósseis sendo rapidamente substituídos por baterias voltaicas de alta capacidade, que dependem da rede elétrica para manterem seus ciclos de recarga (HU et al., 2017).

Diante desse cenário impactante, a energia solar se destaca como uma alternativa atraente, capaz de produzir quantidades satisfatórias de energia elétrica, geograficamente distribuídas em diferentes localidades, garantindo um melhor equilíbrio à rede, por meio da redução da demanda e, em muitos casos, por frequentes realimentações de energia extra (RIEDE; SPOLTORE; LEO, 2021).

Historicamente, no que diz respeito ao *background* tecnológico, as células solares à base de silício vêm definindo o padrão da indústria nas últimas décadas, com excelentes resultados sendo entregues e em uma crescente escalada de participação de mercado (SEO; NOH; SEOK, 2016).

De acordo com o limite de Shockley-Queisser, que define a eficiência máxima teórica de uma célula solar de junção única, os painéis solares de silício (Si-PV) podem atingir conversões teóricas máximas calculadas no valor de 32,33%, assumindo a ausência de perdas devido à recombinação de portadores de carga não radiativos (RAZYKOV et al., 2011).

Em aplicações reais, os valores parecem estar limitados a fatores de conversão

pouco acima de 14%, como resultado de perdas eletrônicas na junção p/n, com desempenhos em torno de 26%, alcançados até agora para os filmes finos de Si-PV em laboratório (BALLIF et al., 2022).

Entretanto, apesar de todos os benefícios do silício (monocristalino/policristalino) para o campo da tecnologia de fotoconversão, seu alto custo de produção ainda é um obstáculo para a disseminação mais ampla da tecnologia solar, abrindo o campo de exploração de novas tecnologias, como uma forma indispensável para encontrar possíveis candidatos (PEDRAZUELA BLANCO, 2018).

Embora muitas tentativas de encontrar tais materiais tenham sido feitas no passado, conforme avaliado por KOJIMA et al. (2009), os *benchmarks* usando sensibilizadores orgânicos eram muitas vezes limitados por baixos coeficientes de absorção e bandas de absorção estreitas, enquanto os sensibilizadores inorgânicos, embora tivessem uma intensa absorção de banda proibida, não eram capazes de fornecer uma conversão quântica profusa e uma geração fotovoltaica competente.

Além disso, pontos quânticos como sensibilizadores inorgânicos para células solares sensibilizadas por corante (CSSC), embora aumentem a estabilidade duradoura da célula e a faixa de luz colhida além de 400-700 nm, normalmente mostram pequenas tensões de circuito aberto (V_{OC}) e um baixo fator de preenchimento.

Diante desses fatores, de acordo com ROY et al. (2020), as células solares de perovskitas destacam-se como uma solução mais viável, capazes de superar os problemas relacionados às perdas da camada de transporte de buracos e as pequenas tensões de circuito aberto oferecidas pelas CSSC's sensibilizados por corantes inorgânicos.

As células solares de perovskitas cresceram mais de cinco vezes em termos de seu desempenho em relação à energia convertida obtida, passando de 3,8% para 24,4% em apenas alguns anos, com recordes de desempenho obtidos a cada ano (HU et al., 2024).

Entretanto, conforme LUO; LIU; HAN (2023), os melhores resultados até agora, neste campo de materiais, estão associados a perovskitas de haleto de chumbo inorgânico, levantando preocupações para as questões ambientais no fato do uso do chumbo como constituinte.

Tendo em vista as perovskitas multiferróicas não tóxicas, os niobatos de potássio e sódio (KNbO_3 e NaNbO_3) surgem como um importante meio para o alcance de resultados duradouros, capazes de atuar como um ativo importante no caminho para a propagação comercial de células solares de perovskitas. Tais materiais têm apresentado desempenhos formidáveis por sua capacidade intrínseca de absorver de três a seis vezes mais energia solar do que os materiais ferroelétricos atuais (MISHRA; PARIDA, 2023).

Apesar de todas as importantes propriedades relatadas, reveladas por procedi-

mentos experimentais, estes ainda apresentam certas limitações na total e efetiva caracterização das perovskitas usadas nas células solares, principalmente quando se trata de múltiplos componentes ou ligas. Entre essas limitações, podemos citar a reprodutibilidade, dificuldades no controle de variáveis, nas sínteses e na caracterização dos vários processos que envolvem a conversão de energia (KAHANDAL et al., 2024).

Nesse sentido, os métodos teóricos de primeiros princípios, como a DFT, surgiram e se consolidam massivamente, por apresentarem forte versatilidade, principalmente na descrição das propriedades do estado fundamental de semicondutores e metais, sendo extremamente úteis para obter-se informações sobre fenômenos físicos como (*band gap*, alinhamentos de bandas, massas efetivas e outros) de cada parte componente do dispositivo, desde materiais separados até pequenas estruturas (AHMED et al., 2024).

Além disso, as caracterizações dos óxidos de nióbio, como outros em aplicações semicondutoras dependem de condições controladas com precisão, onde a compreensão e adaptação de defeitos estruturais (defeitos pontuais, impurezas residuais e dopantes), deslocamentos, superfícies e interfaces são essenciais, assim como o conhecimento de propriedades agregadas, até porque esses defeitos afetam ou mesmo dominam o desempenho do dispositivo (GUO et al., 2024).

Assim, grandes esforços em termos de pesquisa experimental têm sido relacionados. Entretanto, defeitos na rede cristalina são difíceis de acessar completamente de forma experimental, especialmente no que diz respeito aos níveis atômico e eletrônico, o que justificam as abordagens computacionais como a DFT para complementar essas investigações (CALLIGARIS et al., 2024).

Nesse contexto, este trabalho propõem-se a investigar por meio da DFT, as propriedades eletrônicas das perovskitas KNbO_3 e NaNbO_3 , avaliando dopagens e codopagens com Co e N, como forma de maximizar o efeito fotovoltaico e por conseguinte, fundamentar seu uso em células solares de perovskitas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Neste trabalho, propõe-se a investigação por primeiros princípios da estrutura eletrônica de sistemas de perovskitas com base em niobatos de sódio e potássio dopados e codopados com cobalto e nitrogênio, de forma a maximizar suas características semicondutoras, justificando sua aplicação fotovoltaica e fotocatalítica.

2.1.1 Objetivos específicos

- (i) Caracterizar as estruturas das perovskitas puras (KNbO_3 e NaNbO_3) com DFT;
- (ii) Caracterizar as estruturas das perovskitas puras com Ba/Sr com DFT por meio da aproximação pseudo-híbrida do funcional ACBN0;
- (iii) Caracterizar as dopagens e codopagens com Co e N das estruturas das perovskitas puras com Ba/Sr com DFT por meio da aproximação pseudo-híbrida do funcional ACBN0;
- (iv) Avaliar os efeitos da dopagens e codopagens na possível redução de *band gap*, buscando incrementos em termos de maximização nos efeitos de polarização e estabilidade, e minimização dos processos de recombinação de cargas, o que representa ganhos relativos à eficiência para aplicações fotovoltaicas e fotocatalíticas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dopagem de Semicondutores

Para que ocorra a condução elétrica em materiais semicondutores, é necessário que um elétron da banda de valência (BV) receba uma energia maior ou igual a energia do *band gap* (E_g), de acordo com o que apresenta a Fig. 1.

Com a absorção de energia surgem os portadores de carga responsáveis pela condução: os elétrons excitados na banda de condução (BC) e os buracos resultantes na BV.

A condutividade σ dos semicondutores em uma certa temperatura é obtida pela Eq. 1:

$$\sigma = \eta e \mu_e + p e \mu_b \quad (1)$$

Onde η e p representam o número de elétrons excitados e de buracos por volume, respectivamente, e é a carga elementar, μ_e e μ_b são as mobilidades dos elétrons e buracos, respectivamente.

A mobilidade dos portadores de carga é afetada por fatores como temperatura, deformações, impurezas ou cristalinidade, uma vez que interferem no seu espalhamento.

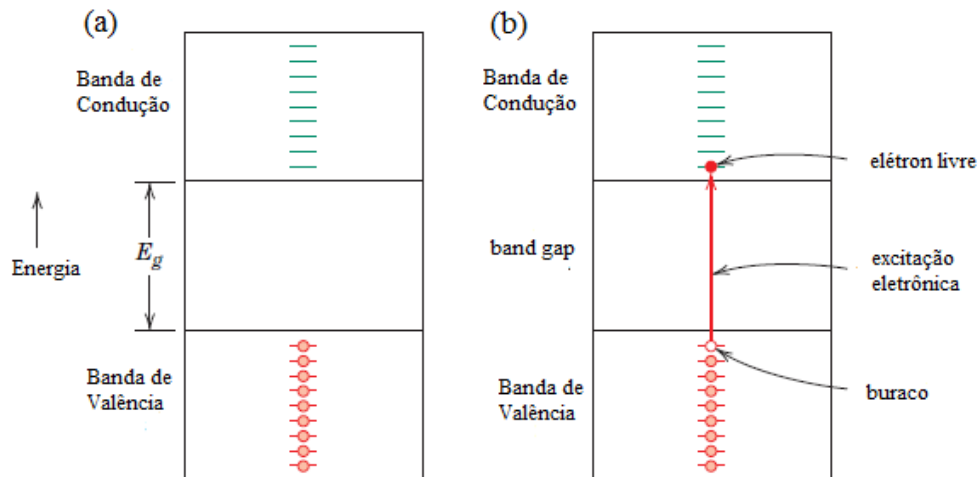


Figura 1: Ocupação dos estados eletrônicos para um semicondutor, antes da excitação (a) e após a excitação (b) de um elétron. Fonte: Adaptado de CALLISTER JR; RETHWISCH (2020).

A energia máxima que os elétrons de um sistema podem alcançar a 0 K (zero Kelvin) é denominada de nível de Fermi (E_f) e, para semicondutores, esse nível encontra-se entre BV e BC, o que implica que a BV está totalmente ocupada e a BC totalmente vazia.

Para valores acima de 0 K, a temperatura em materiais semicondutores atua de duas formas: em temperaturas superiores, existe uma maior agitação térmica dos átomos, o que acaba diminuindo a mobilidade dos elétrons condutores por espalhamento; não obstante, a energia térmica fornecida pode promover elétrons da BV para a BC, aumentando o número de portadores e, por conseguinte, a condutividade.

Com a finalidade de melhorar a característica em termos de possíveis reduções na banda proibida, podem ser efetuadas, entre outras alternativas, alterações na rede cristalina dos semicondutores.

Essas alterações têm como base a adição de impurezas ou dopantes, cuja função consiste em doar ou retirar elétrons do semicondutor, dependendo da aplicação (RIVEROLA; VOSSIER; CHEMISANA, 2019).

Dopar um semicondutor consiste em adicionar uma pequena quantidade de impurezas à sua rede cristalina, com a finalidade de produção de modificações em sua estrutura eletrônica.

Nesse caso, estamos tratando de semicondutores extrínsecos e suas propriedades eletrônicas são ditadas pelas impurezas. Por exemplo, dada uma rede cristalina formada por apenas um elemento, ao inserirmos alguns átomos de um outro elemento, com maior número de elétrons do que o elemento da rede, estes átomos irão doar elétrons, carregando-se positivamente e gerando um excesso de elétrons: dopagem tipo-n (Fig. 2).

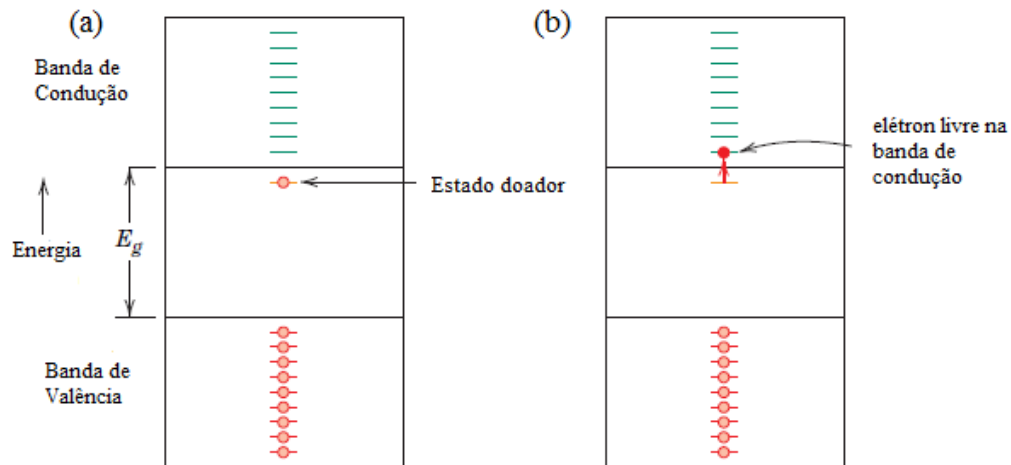


Figura 2: Esquema de bandas de um semicondutor dopado tipo-n (a). Excitação de um elétron do estado doador para a banda de condução (b). Fonte: Adaptado de CALLISTER JR; RETHWISCH (2020).

Em contrapartida, caso seja inserido um elemento com menor número de elétrons, a impureza aceitará elétrons, ficando negativamente carregada, e haverá um excesso de buracos: dopagem tipo-p (Fig. 3).

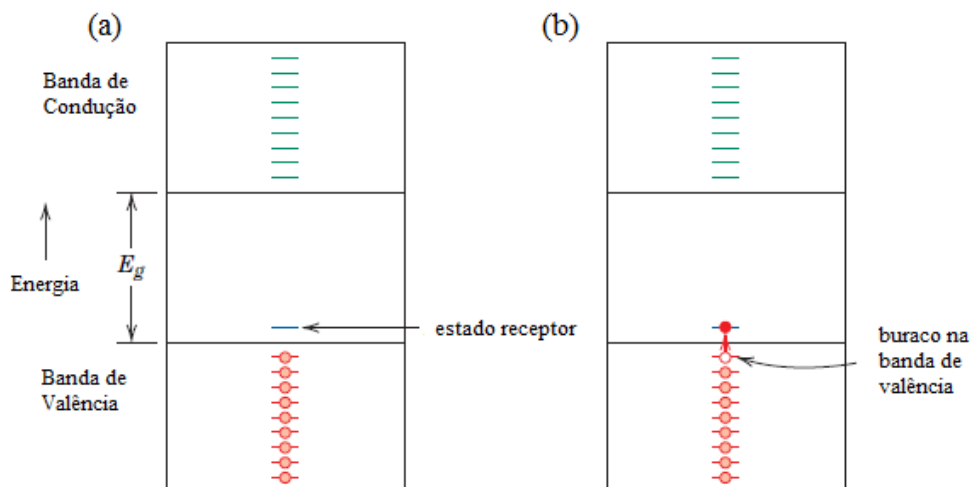


Figura 3: Esquema de bandas de um semicondutor dopado tipo-p (a). Excitação de um elétron do estado receptor para a banda de condução (b). Fonte: Adaptado de CALLISTER JR; RETHWISCH (2020).

Os íons gerados não participam da condutividade por estarem presos na rede cristalina, mas promovem um excesso de portadores de carga em ambos os casos, embora a carga líquida seja nula.

Como observado, a dopagem faz com que estados entre a BV e BC sejam formados devido à presença das impurezas, de tal modo que em um semicondutor tipo-n, os elétrons são doados do estado presente na região do *band gap* para a BC, enquanto

em um semicondutor tipo-p, o estado vazio na região do *band gap* aceita elétrons da BV.

3.2 Características das Estruturas de Bandas

A representação das bandas de energia, é usualmente utilizada, mas não considera sua dependência do vetor de onda k da rede recíproca.

No entanto, os autovalores de energia são dados por uma família de funções $\varepsilon_n(k)$ que representam estados individuais de elétrons independentes, ou seja, os níveis de energia dos elétrons variam continuamente, conforme k varia em uma dada direção.

O topo da BV, com energia correspondente ao estado ocupado de mais alta energia (E_v), e o fundo da BC, com energia correspondente ao estado não ocupado de mais baixa energia (E_c), estão localizados em ponto de máximo e mínimo de energia no espaço- k .

Nesse sentido, as funções $\varepsilon_n(k)$ podem apresentar uma curvatura positiva ou negativa perto dos extremos da banda, de acordo com o que ilustra a Fig. 4.

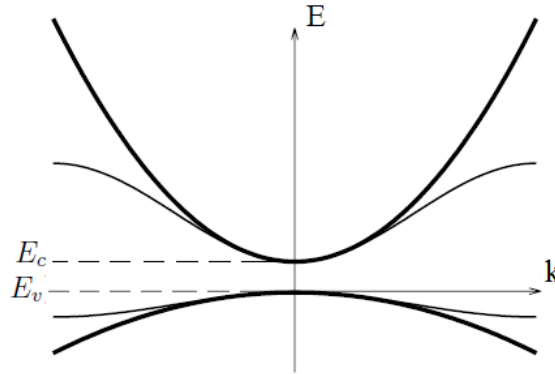


Figura 4: Esquema da dispersão de energia das bandas em função do vetor k (curva fina). Aproximação parabólica considerando a massa efetiva para os elétrons e buracos (curva grossa). Linhas tracejadas indicando os extremos das bandas de valência e de condução. Fonte: Adaptado de HAUG; KOCH (2009).

Considerando que os autovalores de energia possuem a forma $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, onde $\hbar$ é a constante de Plank reduzida, no regime próximo aos extremos das bandas, é possível fazer uma aproximação parabólica da curvatura, considerando a massa efetiva (m^*), conforme Eq. 2:

$$\varepsilon_n(k) \cong \varepsilon_{n,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \quad (2)$$

$$m_n^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 \varepsilon_n(k)}{\partial k^2} \big|_{k=0}} \quad (3)$$

Onde $\varepsilon(n, 0)$ é uma constante indicando a borda de energia dessa banda.

Com esta aproximação, os elétrons são tratados como livres, ou seja, somente apresentam energia cinética e o potencial da rede está, de certa forma, inserido na sua massa efetiva, uma vez que essa considera o seu ambiente e, portanto, a presença de forças externas.

No caso de um máximo de energia no espaço- k (como na BV), o resultado seria uma massa efetiva negativa. Entretanto, a energia dos buracos é medida do topo da banda para baixo, tendo o sinal contrário da energia do elétron que ocupasse o mesmo estado, pois a adição de buracos corresponde à subtração de elétrons. A mudança de sinal da energia acarreta na mudança de sinal da massa efetiva, que se torna positiva para os buracos gerados na BV.

3.3 Células Solares

Com relação ao tipo de semicondutor empregado, as células solares são classificadas em três gerações. As células solares de primeira geração têm como seu principal material o silício, sendo divididas em duas cadeias produtivas distintas: silício monocristalino (mn-Si) e silício policristalino (p-Si). Representam 85% do mercado, devido às maiores eficiências que podem ser atingidas (em torno de 26%) e seus principais benefícios residem na estabilidade aliada ao bom desempenho. Mas sua principal desvantagem está relacionada aos altos custos de manufatura (LUCENÑO-SÁNCHEZ; DÍEZ-PASCUAL; PEÑA CAPILLA, 2019).

As células solares de segunda geração são representadas por outros semicondutores inorgânicos depositados em filmes finos, como o telureto de cádmio (CdTe) e o disseleneto de cádmio - índio - gálio (CIGS). Alcançam eficiência na faixa de 14 a 22%, o que é bem próximo das células solares de silício, mas suas escassez, toxicidade e elevados custos de produção inviabilizam suas aplicações e difusão no mercado (MRINALINI et al., 2019).

Em oposição às desvantagens citadas nas células de primeira e segunda gerações, as células solares de terceira geração vêm atraindo cada vez mais atenção. Representadas pelas Células Solares Orgânicas (CSO), Células Solares Sensibilizadas por Corantes (CSSC), Células Solares de Pontos Quânticos (CSPQ) e Células Solares de Perovskitas (CSP), apresentam benefícios exclusivos, como baixo custo de manufatura sobre grandes áreas, alta flexibilidade, alta eficiência e possibilidade de semitransparência, entre outros (LIU; YAO; SHEN, 2019).

Segundo SUTHERLAND; SARGENT (2016), especialmente no que diz respeito às Células Solares de Perovskitas (CSP), estas vêm despertando um crescente interesse da comunidade científica, em comparação com as outras tecnologias concorrentes de terceira geração. Isso se deve, principalmente, ao grande avanço (em termos de

eficiência) num curto espaço de tempo. Pesquisas relacionadas ao desenvolvimento na formação dos filmes de perovskitas, composição química e otimização de eletrodos, permitiram incrementos de eficiência de 14% em 2013, para 22,9% em 2020, de acordo com *National Renewable Energy Laboratory* (NREL)¹.

3.4 Perovskitas

O termo perovskita vem de uma homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich von Perovski. Em 1839 o geólogo Gustav Rose, a partir de amostras encontradas nos Montes Urais na Rússia, descobriu a estrutura mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), uma estrutura relativamente rara na crosta terrestre. Em 1926, Goldschmidt obteve as primeiras perovskitas sintéticas na Universidade de Oslo (HAZEN, 1988).

As perovskitas possuem a fórmula química (ABX_3), onde os cátions A são tipicamente maiores que os cátions B e similares em tamanho aos ânions X, comumente o (O^{2-}). Essa estrutura cristalina (cúbica, por exemplo), que pode ser vista na Fig. 5, apresenta uma ampla gama de propriedades físicas, de acordo com as espécies atômicas que ocupam os locais A e B, como (DEACON-SMITH, 2015):

(i) Alto potencial dielétrico e ferroeletricidade: Muitas perovskitas ferroelétricas possuem uma elevada constante dielétrica, tornando-as úteis em capacitores. A efetividade de um capacitor é determinada por sua capacidade em armazenar carga e essa capacidade (capacitância) é diretamente proporcional à constante dielétrica. Um exemplo de aplicação de capacitores ferroelétricos são as memórias de acesso aleatório (*Random Access Memory - RAM*);

(ii) Piezo e piroeletricidade: Se uma perovskita tem propriedade ferroelétrica, terá também características piezo e piroelétricas, ou seja, alterações na tensão (tração ou compressão) aplicada ou temperatura (característica piroelétrica), as quais induzem uma variação de voltagem. Essas características são aplicadas em sensores de pressão e temperatura, respectivamente;

(iii) Supercondutividade: Diz-se que um material está num estado supercondutivo quando sua resistência elétrica tende a zero. Isso acontece quando a temperatura do supercondutor cai abaixo de sua temperatura crítica. As principais aplicações dos supercondutores são eletromagnéticas, como espectômetros e aceleradores de partículas, por exemplo;

(iv) Magnetoresistência: A magnetoresistência é um fenômeno observado, particularmente, em perovskitas com base em manganês, onde a resistência do material é alterada pela presença de um fluxo magnético. Os discos rígidos de computadores são um exemplo das principais aplicações dos materiais com característica de magnetoresistência;

¹<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

(v) Propriedades eletroquímicas: A estrutura das perovskitas pode incorporar uma ampla gama de impurezas e defeitos, permanecendo estável. Nesse sentido, dopagens e codopagens desses compostos podem alterar propriedades como *band gap*, viabilizando seu uso como semicondutores, em substituição ao silício, numa nova geração de aplicações eletroeletrônicas.

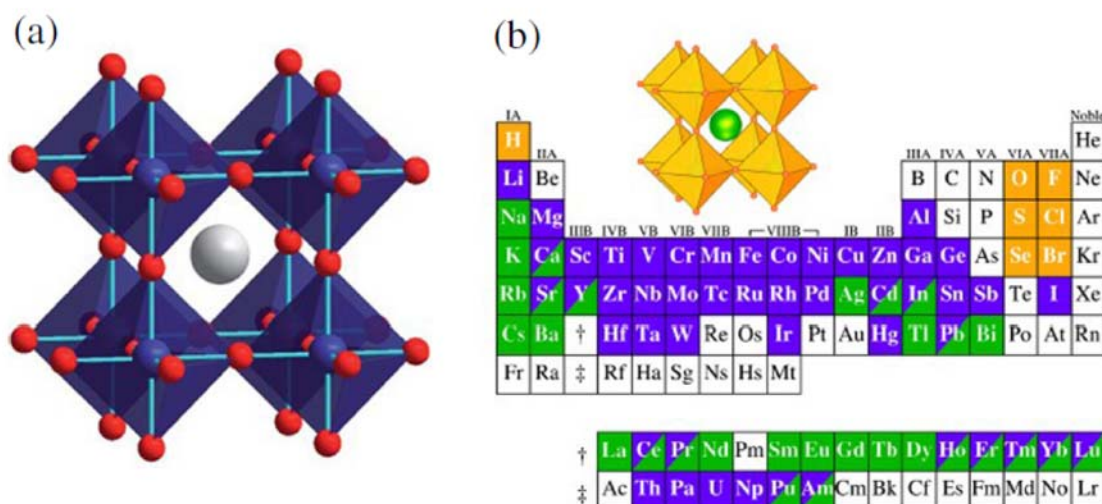


Figura 5: Estrutura Cristalina da Perovskita. Célula unitária de uma perovskita de estrutura cúbica ABX_3 (a), onde a esfera cinza representa o cátion A e as esferas azuis e vermelhas representam os cátions B e os ânions X, respectivamente. Possível combinação de elementos que podem ocupar as posições A, B e X na perovskita (b) (verde: posição A, azul: posição B e amarelo: posição X). Fonte: Adaptado de TAUER (2013).

3.5 Células Solares de Perovskitas (CSP)

Os avanços em termos de eficiência fotovoltaica das CSP's, verificados na última década, devem-se em grande parte, às favoráveis propriedades optoeletrônicas intrínsecas das perovskitas, as quais viabilizam a eficiência na geração e extração de cargas.

As perovskitas apresentam alto coeficiente de absorção de luz incidente, alta capacidade de ajuste de *band gap* para o comprimento de onda da luz visível, longa vida útil, adequado comprimento de difusão dos portadores de carga fotogerados e uma alta tolerância das características eletrônicas a defeitos cristalográficos (MONIRUD-DIN et al., 2018; QIU; ONO; QI, 2018; SEEWALD et al., 2020).

No que diz respeito à absorção de luz, o coeficiente de absorção das perovskitas, que situa-se na ordem 10^5 cm^{-1} , permite que estas absorvam luz de forma eficiente, em um filme extremamente fino (entre 300 e 500 nm de espessura). Paralelamente a

isso, o *band gap* pode ser facilmente ajustado, o que representa uma importante alternativa, comparativamente às tecnologias de células solares de gerações anteriores (ALBRECHT et al., 2016; BAILIE et al., 2015; WOLF et al., 2014).

Relativamente ao processo de separação de cargas nas CSP's, este ocorre principalmente pela dissociação do *éxciton* (par elétron-buraco) por meio de ionização térmica.

Nas células solares com base em perovskitas orgânicas, a energia de ligação do *éxciton* está na ordem de várias centenas de meV e a energia térmica (25 meV) não é suficiente para superar a interação coulombiana. Mas nas células solares com base em perovskitas híbridas (orgânicas-inorgânicas), a energia de ligação do *éxciton* fica entre 2 e 57 meV, no caso da perovskita MAPbI_3 e entre 25 e 84 meV, no caso da perovskita MAPbBr_3 .

A referida característica é uma das principais justificativas da utilização de perovskitas híbridas em aplicações fotovoltaicas (LIN et al., 2015; SABA et al., 2016; YANG et al., 2017).

No que tange ao processo de recombinação de cargas nas CSP's, particularmente quanto à recombinação radiativa, cujo efeito é mais lento nas células solares com base em perovskitas híbridas do que nas orgânicas, FROST; BUTLER; WALSH (2014); RAKITA et al. (2017) relatam que há uma conexão dessa característica com a polarização ferroelétrica existente nas perovskitas híbridas.

Além das perdas por recombinação radiativa, foi demonstrado por TRESS et al. (2015); WETZELAER et al. (2015) que a recombinação não radiativa é a principal fonte de perda de energia fotoeletrônica nas perovskitas, devido à inevitável formação de "estados de armadilha", que podem funcionar como centros de recombinação de cargas.

Assim, para suprimir a recombinação de cargas não radiativa, esforços no sentido de criar uma localização mais favorável dos "estados de armadilha" têm sido relatados, seja por meio de dopagem não totalmente substitucional, por engenharia de composição ou pela supressão das interfaces dos "estados de armadilha", selecionando as camadas de transporte de cargas apropriadamente (CHIANG; WU, 2016; MARCO et al., 2016; SALIBA et al., 2016).

Outro diferencial das perovskitas em aplicações fotovoltaicas diz respeito a um aspecto importante na separação e transporte de cargas: a polarização espontânea. Estudos recentes demonstram que essa característica, produzida pelo efeito ferroelétrico, representa um papel significativo na maximização da eficiência do dispositivo (FAN et al., 2015; GRINBERG et al., 2013; XU et al., 2019).

O efeito ferroelétrico tem sido amplamente estudado em materiais inorgânicos, como nas perovskitas. Nesses materiais, o efeito fotovoltaico surge da separação de cargas nos limites dos domínios ferroelétricos, gerando uma fotocorrente. Tais

domínios ferroelétricos são tipicamente caracterizados pela polarização espontânea, originada, por exemplo, pelo deslocamento dos cátions A e B da perovskita, relacionado com as mudanças de fase.

Estudos mostraram que a orientação dos cátions dá origem a uma paisagem eletrostática que forma junções internas para a separação e transporte de cargas eficientes e reduzem a recombinação, segregando os portadores de carga (FROST; BUTLER; WALSH, 2014; FROST et al., 2015).

A Fig. 6 ilustra a estrutura, com distorção tetragonal, de uma perovskita típica (BaTiO_3). O efeito ferroelétrico surge da descentralização do titânio, gerando distorções na rede cristalina e o consequente desencadeamento da polarização espontânea no material.

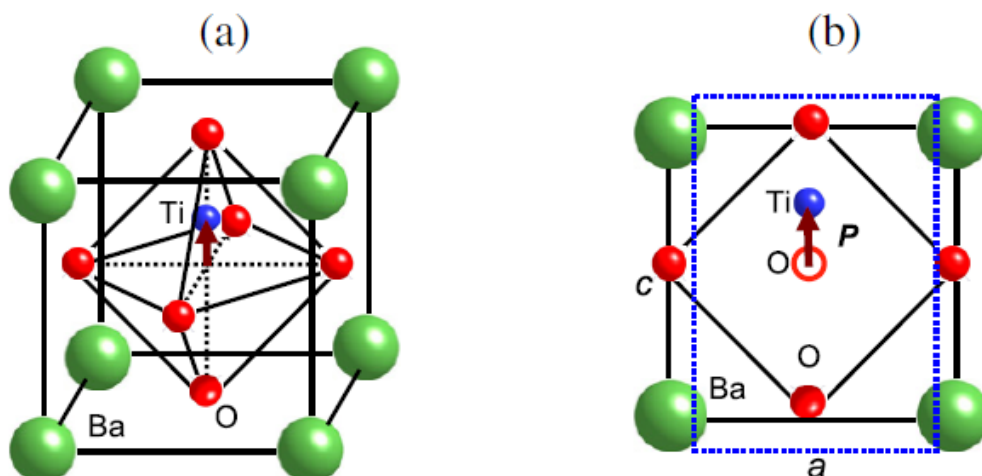


Figura 6: Polarização gerada pelo deslocamento dos cátions A e B na perovskita BaTiO_3 . (a) e (b) As esferas em verde representam os cátions A (Ba), a esfera azul representa o cátion B (Ti) e as esferas vermelhas representam os ânions oxigênio, em coordenação octaedral. As linhas tracejadas representam a distorção da estrutura. Fonte: Adaptado de PASCUAL-GONZALEZ (2017).

O efeito ferroelétrico nas perovskitas também pode ser originado por outros mecanismos, não menos importantes, entre eles:

(i) Mecanismo de par solitário de elétrons: tem como base a assimetria espacial criada pela distribuição anisotrópica de elétrons de valência não ligados ao redor do íon hospedeiro. Esse mecanismo é responsável pela ferroeletricidade, à temperatura ambiente, observada na perovskita BiFeO_3 , na qual um par de elétrons no orbital 6s, na camada de valência do bismuto (Bi^{3+}), não está envolvido na hibridização sp e cria um dipólo local, produzindo a polarização espontânea (FIEBIG et al., 2016). A Fig. 7 mostra a formação da polarização espontânea originada pelo mecanismo de par

solitário de elétrons na perovskita BiFeO_3 .

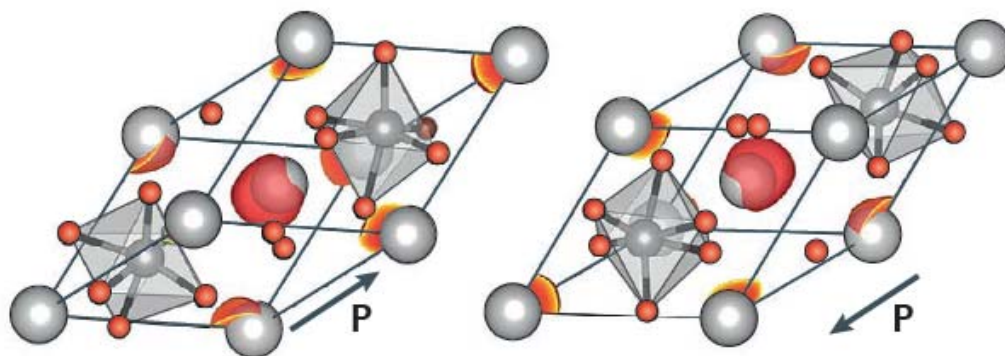


Figura 7: Polarização gerada pelo mecanismo de par solitário de elétrons na perovskita BiFeO_3 . O efeito ferroelétrico origina-se de dois elétrons que se afastam do íon (Bi^{3+}) em direção ao octaedro FeO_6 , originando uma polarização espontânea P ao longo da direção $[111]$. O par solitário de elétrons é visualizado pela isosuperfície (vermelha) da função de localização eletrônica do BiFeO_3 . Fonte: Adaptado de FIEBIG et al. (2016).

(ii) Ferroeletricidade geométrica: Efeitos de preenchimento de espaços e restrições geométricas podem causar instabilidades estruturais nos materiais. Se esses efeitos acarretarem mudanças iônicas, ao invés de ligações químicas, surge o efeito da ferroeletricidade geométrica. Por exemplo, na perovskita $h\text{-RMnO}_3$ (com $R = \text{Sc}, \text{Y}$ ou In), a triplicação de células unitárias, à temperatura de *Curie* ($T_c \geq 1,200\text{K}$), leva ao aparecimento de um ordenamento ferroelétrico, que origina uma polarização espontânea P (LILIENBLUM et al., 2015). A Fig. 8 ilustra a polarização gerada pelo efeito ferroelétrico geométrico na perovskita $h\text{-RMnO}_3$.

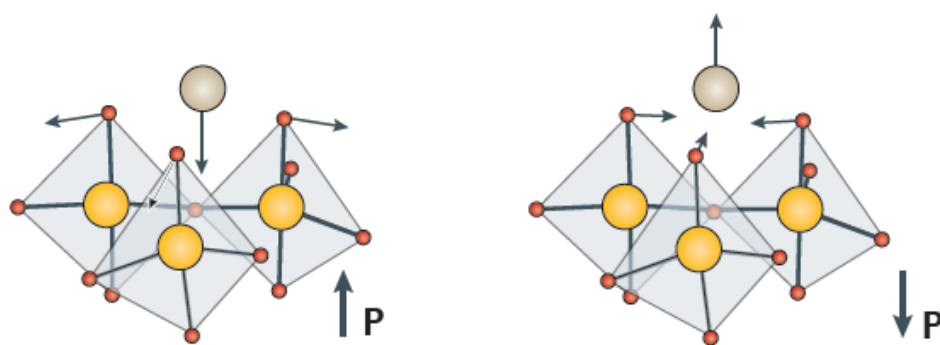


Figura 8: Polarização gerada pela ferroeletricidade geométrica na perovskita h - $RMnO_3$. Ferroeletricidade ocasionada pela inclinação e deformação geométricas das bipirâmides MnO_5 , que deslocam os íons terras-raras, como indicado pelas setas, levando a uma polarização espontânea ao longo do eixo $[001]$. Fonte: Adaptado de FIEBIG et al. (2016).

(iii) Ordenação de cargas: Os elétrons de valência podem se distribuir desuniformemente em torno de seus íons hospedeiros na rede cristalina, para formar uma superestrutura periódica. Por exemplo, foi evidenciado por GROOT et al. (2012) que os átomos de Fe na perovskita $LuFe_2O_4$ podem formar uma superestrutura com uma sequência alternada de íons (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}). Esse tipo de ordenação de cargas é fonte de polarização e portanto de efeito ferroelétrico. Na Fig. 9 pode ser visto o efeito de polarização originado pela ordenação de cargas na perovskita $LuFe_2O_4$.

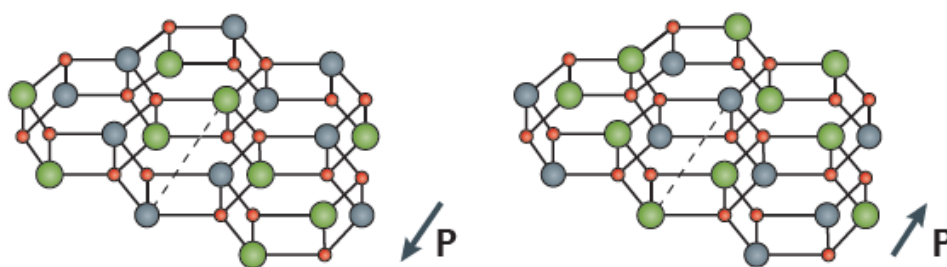


Figura 9: Polarização gerada pela ordenação de cargas na perovskita $LuFe_2O_4$. A ordenação de cargas em $LuFe_2O_3$ cria camadas alternadas com relações $(Fe^{2+})/(Fe^{3+})$ de 2:1 e 1:2. Esse efeito cria uma polarização P entre as duas camadas, orientada paralelamente à seta. Fonte: Adaptado de PASCUAL-GONZALEZ (2017).

Atualmente, os óxidos de nióbio têm sido avaliados e tornaram-se promissores para utilização nas CSP's devido, principalmente, à sua alta estabilidade e propriedade de transporte de carga. Além disso, seus valores de *band gap* produzem incrementos num importante parâmetro que se relaciona com a eficiência da célula, a tensão de

circuito aberto (V_{oc}) (BAKTASH; AMIRI; SAADAT, 2020; CASTRO, 2018; FERNANDES et al., 2019).

Aém disso, recentes estudos indicam ainda que os óxidos de nióbio têm a importante capacidade de reduzir as taxas de recombinação de cargas, uma outra variável essencial na avaliação da eficiência das CSP's (ARAÚJO, 2018; GUO et al., 2019).

Nesse contexto, ainda com relação à eficiência das CSP's, as propriedades dos óxidos de nióbio podem ser melhoradas aplicando-se a técnica de *doping*, com o objetivo de maximizar sua característica semicondutora, por meio de reduções de *band gap*, taxa de recombinação ou por meio otimização da resposta na absorção de múltiplos comprimentos de onda CHIANG; WU (2016).

Assim, átomos específicos das perovskitas relatadas são substituídos por outros elementos (dopantes) e suas interações são avaliadas. Vários estudos atestam a viabilidade da técnica de dopagem, entre eles (BENNETT; GRINBERG; RAPPE, 2008; GRINBERG et al., 2013; LIANG; SHAO, 2019) e ainda identificam potenciais dopantes (LIANG; SHAO, 2019; NUNES et al., 2020) como o cobalto e o nitrogênio, os quais serão avaliados neste estudo.

3.6 Simulação Computacional de Perovskitas para Aplicações Fotovoltaicas

Simulações computacionais fundamentadas em métodos de primeiros princípios permitiram concluir que as CSP's com base nos óxidos ferroelétricos possuem grande *band gap*, o que representa um fator inibidor quanto à eficiência fotovoltaica, pois apenas de 8 a 20% do espectro solar pode ser utilizado (GRINBERG et al., 2013).

Entretanto, as características de *band gap* das perovskitas ferroelétricas estruturadas na forma ABO_3 surgem devido às ligações A-O e B-O (XU et al., 2021).

Além disso, o processo de excitação através do grande *band gap* compreende à transferência de cargas dos estados 2p do oxigênio para os estados d do íon do metal de transição B (HALDER et al., 2023).

Assim e na verdade, a origem do grande *band gap* está associada à grande diferença de eletronegatividade entre o oxigênio e o íon do metal de transição (DEEKSHA et al., 2023).

Nesse sentido, a dependência do *band gap* das ligações A-O e B-O fornece certos graus de liberdade para ajuste e a dopagem no sítio B pode representar significantes alterações na estrutura de banda e suas propriedades (HOSSAIN; ROY; SAKTHIPANDI, 2019).

Estudos teóricos da perovskita $PbTiO_3$ como o de BENNETT; GRINBERG; RAPPE (2008) concluem que a substituição de um em cada três átomos de Ti por um metal do grupo 10 (como Ni, Pd ou Pt) pode diminuir o *band gap*, mantendo os valores

de polarização. Entretanto, é necessária a presença de uma vacância de oxigênio associada para estabilizar a estrutura. Os valores de *band gap* calculados foram reduzidos para menos de 2 eV, e a vacância de oxigênio não serviu apenas para efeito de estabilização da estrutura, mas também resultou em deslocamentos substanciais dos cátions, permitindo incrementos em termos dos valores de polarização.

Ainda segundo o mesmo autor, a redução do *band gap* foi atribuída ao desenvolvimento de novos estados na estrutura eletrônica de HOMO (maior orbital molecular ocupado) e LUMO (menor orbital molecular desocupado). Na perovskita PbTiO_3 , o HOMO é encontrado principalmente em torno do oxigênio, com seus estados 2p sob a influência dos estados 3d do titânio. Quando é efetuado o *doping* com um metal do grupo 10, com uma vacância de oxigênio associada, os estados d do metal tendem a se estender pelo espaço da banda, ocasionando a redução do *band gap*.

A mesma ideia de substituição do íon do sítio B, também foi utilizada por GRINBERG et al. (2013), em que dois íons de metais diferentes foram usados, um deles para manter a característica ferroelétrica e o outro, em conjunto com a vacância de oxigênio, para reduzir o *band gap*.

Para tanto, utilizou-se o niobato de potássio (KNbO_3) como base ferroelétrica, uma vez que já havia sido demonstrado que ferroelétricos contendo nióbio acomodam eficientemente a vacância de oxigênio e uma solução monofásica de óxido foi sintetizada com a composição $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}]_x$ (KBNNO).

A posição do local B passou a ser tomada pelo íon de nióbio ou uma combinação de (Ni^{2+}) e uma vacância de oxigênio. As investigações experimentais corroboradas pelos cálculos por DFT revelaram um *band gap* ao redor de 1,46 eV, o que representa uma redução de 150%, quando comparado ao KNbO_3 sem dopagem.

A análise da estrutura da banda eletrônica demonstrou que a porção inferior da banda de condução é constituída por estados 4d do nióbio e o máximo da banda de valência consiste na hibridização dos estados 3d do níquel e 2p do oxigênio, além de que os estados 3d do níquel foram considerados como responsáveis pela redução dos valores de *band gap*.

Em ALHARBI et al. (2018), na busca por perovskitas não tóxicas para aplicações fotovoltaicas, foram exploradas via DFT, várias perovskitas de estrutura oxicalcogênica como NaNbO_3 e NaTaO_3 , ambos com *band gap* indiretos grandes demais para ação fotovoltaica.

Ficou demonstrado que o grande *band gap* dos óxidos pode ser consideravelmente reduzido por meio da introdução de enxofre, selênio ou telúrio, variando o conteúdo de calcogênio e, curiosamente o *band gap* de algumas perovskitas oxicalcogênicas cai dentro da faixa de luz visível.

O estudo mostrou que a camada de valência mais deslocada do íon calcogênico desempenha um papel importante na alteração das estruturas de banda e além disso,

o controle adequado do ânion causa a mudança extrema da banda eletrônica no ponto Γ , transformando o *band gap* de indireto em direto com uma maior grau de dispersão de energia de banda, o que sugere uma mobilização aprimorada dos portadores de carga, como previsto a partir de uma estimativa das massas efetivas dos materiais.

Além disso, entre os compostos, os espectros de absorção calculados indicam que NaNbO_2S , NaNbO_2Se e NaTaO_2Te são excelentes absorvedores de luz visível e portanto, adequados para aplicações fotovoltaicas, com eficiências teóricas próximas ao limite de Shockley-Queisser.

Maiores e menores razões de calcogênio foram estudadas, fornecendo uma compreensão clara da interação entre a redução do *band gap* e os limites de estabilidade química. Dessa forma, esse estudo fornece diretrizes para a faixa ideal de composição do conteúdo de calcogênio nas perovskitas oxi-calcogênicas a ser usada como meio absorvente em células solares de filmes finos.

AZAM et al. (2019) relatam um estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e óticas das fases cúbica e tetragonal de cristais de NaNbO_3 e KNbO_3 , utilizando cálculos de primeiros princípios.

Observou-se, pela estrutura de banda, a característica semicondutora de largo *band gap* indireto dos dois niobatos.

Os resultados das propriedades eletrônicas das fases cúbica e tetragonal dos cristais exibem forte hibridização entre os orbitais O (s/p), Nb (s/p/d) e Na (p) no niobato de sódio, e K (p) no niobato de potássio.

As propriedades óticas, como coeficiente de absorção, função de perda de energia, refletividade, índice de refração, coeficiente de extinção e condutividade ótica foram investigadas por aproximações via funcional GGA+U, disponível no pacote computacional *Wien-2k*.

A análise espectral indica que ocorre forte absorção, principalmente na região do espectro UV, indicando que, ambos os niobatos podem ser aplicados em dispositivos óticos de curto comprimento de onda como LED's UV e detectores de raios UV.

Para aplicações mais eficazes, como materiais fotocatalíticos e fotovoltaicos, deve haver uma absorção maior na região da luz visível, um desafio que pode ser alcançado por meio de *doping*.

No artigo publicado por FRITSCH et al. (2018), foi apresentada uma detalhada investigação via DFT das propriedades estruturais das fases cristalinas da perovskita NaNbO_3 à temperatura ambiente e abaixo desta, do elemento final da solução sólida de niobato de sódio e potássio (Na, K) NbO_3 , e uma alternativa promissora ao zirconato titanato de chumbo ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$) utilizado em memórias e aplicações piezoelétricas.

Com base no funcional PBE revisado para sólidos (PBEsol), disponível no pacote computacional *Viena ab initio simulation package - VASP 5*, a estrutura de banda

eletrônica e funções dielétricas óticas foram calculadas e discutidas em relação aos recursos e dados experimentais disponíveis.

O referido autor destaca ainda que este trabalho pode servir de base para futuros estudos teóricos, calculando as polarizações espontâneas nas diferentes fases do NaNbO_3 em temperatura ambiente e abaixo desta, ou na investigação da influência de defeitos, deformações estruturais e propriedades eletrônicas e óticas.

LIANG; SHAO (2019) publicaram um estudo com base no método de primeiros princípios, onde a DFT foi usada para modelar o efeito tridimensional de metais de transição no *doping* de perovskitas de nióbio, como o KNbO_3 .

O trabalho relata que ao contrário dos óxidos binários como o TiO_2 , o efeito do *doping* nas perovskitas é bastante complexo.

Em casos mais simples, como na dopagem com metais de transição anteriores ao titânio e ao cromo, o ponto de mínimo da banda de condução é deslocado efetivamente para baixo, com mobilidades de elétrons milhares de vezes maiores do que no silício, o que os torna notáveis candidatos para alternativas de óxidos de condução transparentes (TCO) usando recursos sustentáveis.

Os metais de transição intermediários, como o ferro e o manganês, tendem a provocar bandas intermediárias dentro do intervalo proibido, e elétrons de valência não emparelhados, com polarização de *spin* associada, promovem ocupação orbital não degenerada, o que ajuda na formação de estados intermediários em materiais dopados com vanádio, manganês e cobalto.

A presença de bandas intermediárias curvas dentro do intervalo proibido melhoraria a absorção ótica, pois a absorção de vários comprimentos de onda é ativada devido ao efeito de retransmissão ótica, o que torna essas matérias interessantes para utilizações fotovoltaicas e fotocatalíticas.

Finalmente, metais de transição como o níquel e o cobre trazem características do tipo p, com uma grande mobilidade de buracos, fazendo com que a dopagem com níquel seja extremamente promissora como TCO do tipo p, ainda ausentes na família de semicondutores, e materiais dopados com cobre sejam considerados como altamente promissores para aplicação em células solares de alto desempenho.

Na publicação de PARK et al. (2019), foram investigadas as propriedades estruturais e eletrônicas de perovskitas de calcogenetos e halogenetos inorgânicos e de alguns híbridos por meio de DFT.

Particularmente, o foco de estudo foi a atenção no estabelecimento de relações entre a composição química, a estrutura do cristal e as propriedades eletrônicas dos compostos.

A análise foi realizada teoricamente por meio de métodos de aprendizagem de máquina supervisionada e não supervisionada.

Uma regressão aleatória usando várias características químicas de elementos

constituintes como atributos, sugere que todos os íons na estrutura ABC_3 têm uma influência semelhante sobre a distorção da cadeia octaédrica.

A única exceção é o parâmetro de inclinação octaédrica θ , que é determinado principalmente pelo cátion A, como resultado do efeito estérico exercido pelo cátion A no octaedro BC_6 .

Por outro lado, o *band gap* eletrônico é determinado, principalmente, pela natureza do íon que ocupa o local C.

Em geral, compostos com base calcogênica tendem a exibir estruturas cristalinas que não se caracterizam como perovskitas cúbicas ideais e com pequeno *band gap*, porém, os óxidos mostram-se como exceção, pois possuem um largo *band gap*.

Um comportamento diferente é revelado pelos iodetos, que geralmente mantêm a estrutura das perovskitas.

Nesse sentido, os óxidos de nióbio (K, Na, Rb) NbO_3 e de tântalo (K, Na, Rb) TaO_3 , por possuírem uma ampla gama de *band gap* representam um promissor recurso no ajuste de propriedades eletrônicas de perovskitas para finalidades fotovoltaicas.

Em PLATA et al. (2019) foi proposta uma nova abordagem para acelerar o desenvolvimento de novas células solares com base em filmes finos de óxidos ferroelétricos.

Foram construídos modelos de interface, por meio da associação de bancos de dados computacionais de materiais com cálculos de primeiros princípios, para avaliar a influência da incompatibilidade da rede e do alinhamento da banda na redução do *band gap* do $KNbO_3$ e na otimização da injeção de elétrons entre as duas superfícies.

Os autores identificaram o sulfeto de cádmio (CdS) como potencial substrato/eletrodo para uso em filmes finos de $KNbO_3$, por três importantes razões:

(i) o desajuste entre as redes do CdS e o $KNbO_3$ reduz consideravelmente a diferença de banda, melhorando seu desempenho na absorção da luz solar;

(ii) a polarização espontânea é parcialmente preservada, garantindo a efetiva separação de cargas e

(iii) a posição relativa das bandas aprimora um rápido transporte de cargas das bandas de condução do $KNbO_3$ para as do CdS, evitando a recombinação de cargas.

Uma injeção indireta parece ser o principal mecanismo quando os espectros de absorção simulados são analisados.

TIWARI; BIRAJDAR; GHOSH (2019) investigaram por meio de DFT o efeito da tensão de deformação na polarização, *band gap* e propriedades óticas nas fases cúbica, tetragonal e ortorrômbica do $KNbO_3$ para aplicações fotovoltaicas agregadas.

A deformação aplicada (triaxialmente, biaxialmente ou uniaxialmente) ao longo da direção paralela (perpendicular ao eixo polar), foi considerada mais eficaz no ajuste da polarização, *band gap* e propriedades óticas.

Na fase tetragonal, a 2% de tensão de deformação, a polarização eleva-se em 40% triaxialmente, 52% biaxialmente e 65% uniaxialmente e ao mesmo tempo, o *band gap*

reduz-se em 2,3% triaxialmente, 1,4% biaxialmente e 1,3% uniaxialmente.

Ademais, na fase ortorrômbica, também a 2% de tensão de deformação, a polarização apresentou incremento de 198% triaxialmente, 234% biaxialmente e 418% uniaxialmente, e o *band gap* foi reduzido em 2,2% triaxialmente e 1% biaxialmente e uniaxialmente.

A variação percentual da polarização por meio da deformação é maior na fase ortorrômbica do que na fase tetragonal, em consequência de um maior deslocamento do cátion Nb em relação ao centro.

Finalmente, os autores concluíram que, com o aumento da tensão de deformação ao longo da direção paralela ao eixo polar, a distorção octaédrica do NbO₆ aumenta e eventualmente a polarização aumenta.

Ademais, enquanto as modificações de condução e banda de valência ocorrem de forma diretamente proporcional, a divisão dos orbitais degenerados do Nb ($4d_{xy}$, $4d_{yz}$ e $4d_{zx}$) na banda de condução fazem com que o *band gap* decresça.

Nesse contexto, a aplicação de tensão de deformação ao longo da direção paralela ao eixo polar permite que a eficiência fotovoltaica do KNbO₃ seja melhorada.

Nessa circunstância, esse trabalho se insere na investigação teórica/computacional, por meio do método de primeiros princípios, de propriedades óticas e eletrônicas de perovskitas inorgânicas sedimentadas nos óxidos de nióbio como alternativa, via engenharia de *band gap*, visualizando possíveis incrementos em termos de eficiência, para aplicações fotovoltaicas ou fotocatalíticas.

Assim, por meio de DFT, serão simulados os efeitos da dopagem e codopagem das perovskitas niobato de potássio (KNbO₃) e niobato de sódio (NaNbO₃) com cobalto e nitrogênio, buscando redução de *band gap*, maximização do efeito na polarização e estabilidade, além da minimização dos processos de recombinação de cargas.

Recentes estudos, como AHMAD et al. (2023); CHCHIYAI et al. (2022); LIANG; SHAO (2019); LAMHANI et al. (2023) sugerem que o *doping* com cobalto induz a formação de estados intermediários na banda proibida e FAROOQ et al. (2019); KHAN et al. (2020); MO et al. (2022); NUNES et al. (2020) sugerem que o *doping* com nitrogênio resulta numa reação de prolongamento da atividade à luz visível e portanto, representam um promissor estudo.

3.7 Fundamentação Teórica dos Cálculos

3.7.1 A Equação de Schrödinger

Um sistema quântico e suas propriedades podem ser modelados por meio da caracterização da função de onda Ψ , obtida pela generalização da equação de Schrödinger (Eq. 4):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\Psi, t) = \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

Onde:

i é a parte imaginária;

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ sendo que h é a constante de Planck;

$\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano.

A função de onda Ψ é a entidade central da equação de Schrödinger e apesar de não apresentar uma interpretação física precisa, por abranger todas as informações sobre um sistema, permite determinar todos os estados deste e suas propriedades por meio da aplicação de operadores apropriados.

O operador Hamiltoniano caracteriza a energia total do sistema e assume diferentes formas, de acordo com o problema abordado. A equação de Schrödinger é generalizada e usada na mecânica quântica desde a equação de Dirac relativa à teoria do campo quântico, ao colocar expressões elaboradas no Hamiltoniano, levando em conta efeitos relativísticos e dependentes do tempo (SHANKAR, 2012).

A Eq. 5 apresenta a equação de Schrödinger para uma única partícula, numa forma aproximada, desprezando efeitos relativísticos e magnéticos, mas pode ser utilizada precisamente em muitas situações. Nesse sentido, o operador Hamiltoniano deve ser configurado de acordo com o sistema, discriminando as energias potencial e cinética das partículas que o compõem (ZETTILI, 2003).

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\Psi, t) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

Onde:

∇^2 é o operador Laplaciano (usado para extrair a energia cinética do sistema);

$V(\mathbf{r}, t)$ é a energia potencial elétrica.

A Eq. 6 representa uma simplificação, chamada de forma estacionária, da Eq. 5, para quando não é necessário descrever o sistema em função do tempo. Assim, a Eq. 6 torna-se uma equação de autovalores para a energia do sistema, a qual é suficiente para a grande maioria de aplicações de cálculos de primeiros princípios.

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (6)$$

Todavia, essa equação somente tem solução analítica para sistemas de um único elétron, como o átomo de hidrogênio (H) ou a molécula ionizada de hidrogênio (H_2^+). Para solucionar a equação de Schrödinger para sistemas com mais de um elétron, é necessário lançar mão de aproximações. Nesse sentido, várias metodologias de

aproximação foram desenvolvidas, visando a solução de sistemas de vários elétrons, as quais são aplicáveis a átomos, moléculas e sólidos.

3.7.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer BORN; OPPENHEIMER (1927) foi a primeira aproximação para a equação de Schrödinger, no sentido de permitir uma solução numérica para esta. A referida aproximação considera os núcleos estacionários ao resolver a equação de Schrödinger para os elétrons. Assim, a energia cinética dos núcleos é desprezada e a energia potencial referente à repulsão coulombiana núcleo-núcleo é constante.

A Eq. 7 apresenta o operador Hamiltoniano de um átomo, molécula ou sólido:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (7)$$

Onde:

$\hat{T}_N$ é a energia cinética dos núcleos;

$\hat{T}_e$ é a energia cinética dos elétrons;

$\hat{V}_{Ne}$ é a interação coulombiana núcleo-elétron;

$\hat{V}_{ee}$ é a interação coulombiana elétron-elétron;

$\hat{V}_{NN}$ é a interação coulombiana núcleo-núcleo.

Analisando-se o movimento relativo dos núcleos e elétrons, é possível concluir que a massa dos núcleos é grande o suficiente para que seu movimento seja muito mais lento que o dos elétrons, o que permite a solução, de forma distinta, das porções eletrônica e nuclear. Dessa forma, a Eq. 8 descreve o Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + const. \quad (8)$$

Onde:

$$const. = \hat{V}_{NN}$$

E obtemos, pela Eq. 9, as autoenergias e funções de onda eletrônicas:

$$\hat{H}_{ele} \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{ele}(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (9)$$

Onde:

$\mathbf{r}$ são as coordenadas eletrônicas;

$\mathbf{R}$ são as coordenadas nucleares.

A notação $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ (com ponto e vírgula) indica que as soluções do sistema eletrônico dependem parametricamente das coordenadas dos núcleos, ou seja, são

resolvidas separadamente.

A partir da solução do sistema eletrônico para um conjunto de pontos $\mathbf{R}$, parte-se para resolução da porção nuclear (Eq. 10):

$$\hat{H}_{nuc} \Phi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R}) \quad (10)$$

Onde o Hamiltoniano nuclear é dado pela Eq. 11:

$$\hat{H}_{nuc} = \hat{T}_N + \hat{E}_{ele}(\mathbf{R}) \quad (11)$$

Onde:

$\hat{E}_{ele}(\mathbf{R})$ é a energia do sistema eletrônico.

A energia do sistema eletrônico passa a ser o potencial externo para o movimento dos núcleos. Por meio da separação efetuada, é possível recuperar a função de onda total do sistema, dada pela Eq. 12.

$$\Psi_{Total} = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \times \Phi(\mathbf{R}) \quad (12)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer simplifica os cálculos de estrutura eletrônica, permitindo que as equações eletrônicas sejam solucionadas desconsiderando o movimento nuclear, ou seja, levando em conta apenas as coordenadas eletrônicas. Isso pode levar a resultados incorretos, se a correlação eletrônica e as interações elétrons-fônons forem consideravelmente grandes. Nesse caso, a aproximação de Born-Oppenheimer torna-se o ponto de partida e correções são necessárias para melhorar a modelagem do sistema.

3.7.3 Método de Hartree-Fock

Nessa seção, discute-se uma breve comparação entre a DFT e um outro método para cálculo de estrutura eletrônica, o método de Hartree-Fock. As equações de Kohn-Sham são semelhantes às obtidas pelo método de Hartree-Fock, no sentido de que ambas têm sua base nas equações de Schrödinger de uma partícula e aplicáveis a problemas físicos similares.

A principal diferença consiste no método Hartree-Fock utilizar os orbitais (funções de um elétron) como entidade fundamental para o cálculo, ao invés da densidade eletrônica usada na DFT. Isto é, ao invés de otimizar a densidade eletrônica a cada iteração e comparar duas densidades consecutivas para terminar o cálculo, o método de Hartree-Fock consolida-se nas funções *spin*-orbitais. Além disso, a combinação das funções *spin*-orbitais para gerar a função de onda completa do sistema utiliza o chamado determinante de Slater (SLATER, 1951), que garante a antissimetrização da função de onda. O determinante de Slater para dois elétrons é mostrado na Eq. 13, onde é possível notar como a função de onda muda de sinal, ao trocar dois elétrons

de lugar.

$$\Psi(\mathbf{r}1, \mathbf{r}2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{bmatrix} \chi_j(\mathbf{r}1) & \chi_j(\mathbf{r}2) \\ \chi_k(\mathbf{r}1) & \chi_k(\mathbf{r}2) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_j(\mathbf{r}1)\chi_k(\mathbf{r}2) - \chi_j(\mathbf{r}2)\chi_k(\mathbf{r}1)] \quad (13)$$

O uso do determinante de Slater garante modelar o efeito de troca entre elétrons exatamente, mas somente é válida para elétrons que não interagem entre si e portanto, o método de Hartree-Fock despreza os efeitos de correlação. Nesse contexto, SHOLL; STECKEL (2011) sintetizaram as principais diferenças entre a DFT e o método de Hartree-Fock:

(i) Tratamento de troca e correlação: A aproximação de Hartree-Fock inclui o efeito de troca exato, na forma integral, mas não inclui nenhum efeito de correlação. A DFT inclui tanto troca quanto correlação, de forma aproximada, por meio do funcional E_{xc} , e a qualidade depende do funcional utilizado;

(ii) Eficiência computacional: As equações de Kohn-Sham são mais rápidas, em termos de solução, do que as de Hartree-Fock devido à integral de troca, contida na equação de Hartree-Fock, que é computacionalmente onerosa;

(iii) Aplicabilidade: A DFT pode ser aplicada com eficiência a sistemas isolados, como átomos e moléculas, mas também a sólidos que apresentem periodicidade de rede. Já a aproximação de Hartree-Fock é mais apropriada a sistemas isolados, como átomos, moléculas e *clusters*.

3.7.4 Teoria do Funcional da Densidade

Uma aproximação baseada somente na densidade eletrônica foi proposta por Thomas (1927) e Fermi (1927), que trabalhando de forma independente, empregaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos, o qual ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi.

Apesar da baixa qualidade das previsões para sistemas reais, o modelo de Thomas-Fermi é precursor da moderna Teoria do Funcional da Densidade.

O formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT), foi estabelecido a partir de dois teoremas de HOHENBERG; KOHN (1964), os quais demonstraram que, à priori, a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda de um sistema de N elétrons.

3.7.4.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

As propriedades de um sistema de N elétrons podem ser obtidas em função da densidade eletrônica. Essa afirmação advém de dois teoremas, provados por HOHENBERG; KOHN; SHAM (1990), que viabilizaram o desenvolvimento da teoria do funcional da densidade.

Nessa teoria, a densidade eletrônica assume o papel de grandeza fundamental,

em detrimento à função de onda, o que se deve à comprovação de que a densidade eletrônica de um sistema em estado fundamental contém a mesma informação que a função de onda total do sistema, apesar desta ser uma expressão muito mais complexa.

Pode-se conceituar a densidade eletrônica como sendo a probabilidade de se encontrar elétrons em determinado volume do espaço e assim, é função apenas das três dimensões espaciais.

De acordo com o primeiro teorema de HOHENBERG; KOHN (1964), a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ determina de maneira única o potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, a que o sistema está sujeito. Dizemos que v_{ext} é um *funcional* da densidade eletrônica, indicado por $v_{ext}[n(\mathbf{r})]$.

Genericamente, segundo (CAPELLE, 2006) um funcional $F[n]$ pode ser definido, simplificada, como uma regra para ir de uma função a um número, assim como uma função $y = f(x)$ é uma regra (f) para ir de um número (x) a um número (y). Um exemplo simples de funcional é o número de partícula, $N = \int d^3r n(\mathbf{r}) = N[n]$, que é uma regra para a obtenção do número N , dada a função $n(\mathbf{r})$. Observa-se que o nome dado ao argumento de n é completamente irrelevante, uma vez que o funcional depende da própria função, não de sua variável.

De posse da informação de que o potencial externo determina a solução exata Ψ do sistema (por meio da equação de Schrödinger), conclui-se que a densidade eletrônica determina de maneira única a solução exata do sistema e conseqüentemente o valor de todos os observáveis (como é mostrado na Fig. 10), ou seja, a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ contém tanta informação quanto a função de onda do sistema.

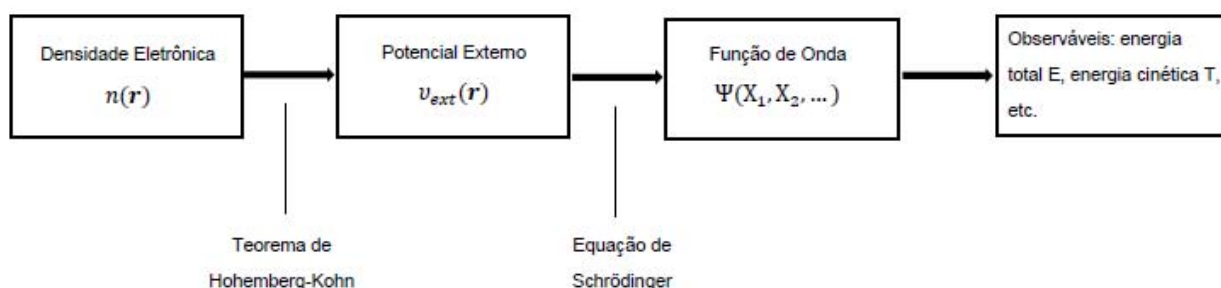


Figura 10: Diagrama mostrando as dependências entre grandezas

. O teorema de Hohenberg-Kohn mostra que a função de onda e todos os observáveis do sistema são determinados indiretamente pela densidade eletrônica, ou seja, são *funcionais* da densidade. Fonte: Adaptado de SANTOS (2009).

O segundo teorema de HOHENBERG; KOHN (1964) propõe que a energia do estado fundamental do sistema obedece ao princípio variacional: seja n_0 a densidade

eletrônica do estado fundamental e En_0 a energia correspondente, qualquer outra densidade eletrônica n_1 resulta em uma energia total mais alta, tal que $En_0 \leq En_1$.

Esta afirmação também é válida quando o estado fundamental é degenerado, caso em que n_0 pode ser qualquer uma das densidades eletrônicas dos estados degenerados, mas não pode ser generalizado da mesma forma para o caso de estados excitados, no qual outras considerações são necessárias.

Os teoremas de HOHENBERG; KOHN (1964) são, teoricamente, exatos. Entretanto, por si só não oferecem uma forma prática para cálculo de $n(\mathbf{r})$, pois apesar de comprovarem a existência de um funcional que relaciona a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ e a energia do sistema, não fornece uma forma para a aplicação desse funcional.

Uma metodologia prática para a realização dos cálculos foi proposta por KOHN; SHAM (1965), que utiliza funções de onda de um elétron.

3.7.4.2 As equações de Kohn-Sham

Seja um sistema de N elétrons, o Hamiltoniano completo pode ser descrito como mostra a Eq. 14:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{i,A}}}_{v_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{U}} \quad (14)$$

Na Eq. 14 são evidenciados os termos da energia cinética $\hat{T}$, do potencial externo v_{ext} , formado pelas interações elétron-núcleo e da repulsão coulombiana elétron-elétron $\hat{U}$.

A energia total do sistema é $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle^2$ e pelos teoremas apresentados, sabe-se que a energia total do sistema é um funcional da densidade, indicado por $E[n]$ na Eq. 15.

$$E[n] = T[n] + V_{ext}[n] + U[n] \quad (15)$$

Ainda é possível reescrever a energia total em termos dos funcionais, como mostra a Eq. 16:

$$E[n] = T_s[n] + V_{ext}[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] \quad (16)$$

Na Eq. 16, termo $T_s[n]$ é o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons

²De acordo com (ZWIEBACH, 2013), Dirac criou uma notação alternativa bastante útil para produtos internos que leva ao conceito de *bra-ket*. Tal notação, em casos específicos, é mais eficiente que a notação matemática convencional. Basicamente, define-se que um *bra* $\langle \Psi |$ é o conjugado de um *ket* $|\Psi\rangle$, o qual indica um vetor de estado da função de onda. Nesse sentido, essa notação consiste numa forma simplificada de representação da combinação linear de todos os autoestados (autovetores) do sistema em uma base arbitrária. Numa base $\mathbf{r}$, o referido *bra-ket* equivale a integral: $E = \langle H \rangle = \int \Psi^* H \Psi d^3r$.

não interagentes, ou seja, a interação entre os elétrons é desprezada no cálculo. A expressão de $T_s[n]$ será descrita mais adiante.

O funcional $V_{ext}[n]$ é equivalente à energia de interação com o potencial externo, $\langle \Psi | v_{ext} | \Psi \rangle$, sendo definido em função da densidade eletrônica (Eq. 17):

$$V_{ext}[n] = \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (17)$$

O termo $U_H[n]$, dado pela Eq. 18, é chamado de funcional de Hartree e, representa a parte de energia de interação entre os elétrons:

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (18)$$

O termo $E_{xc}[n]$ é definido como funcional de troca e correlação e a Eq. 16 é, na verdade, uma definição para essa energia. Identificamos, na energia total os três termos $T_s[n]$, $V_{ext}[n]$ e $U_H[n]$, que podem ser expressos em uma forma conhecida.

Logo, a energia restante, que é a parte desconhecida que surge do tratamento do problema de muitos-corpos, pode ser definida como a diferença entre a energia total e esses três termos conhecidos, definida como $E_{xc}[n]$.

Até aqui estivemos trabalhando exclusivamente com a densidade eletrônica, entretanto, isso não permite resolver o sistema, pois existe uma interdependência entre funções de onda e a densidade eletrônica, dada na Eq. 19:

$$n(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d(\mathbf{r}) \quad (19)$$

Todavia, para resolver o sistema, KOHN; SHAM (1965) definiram a densidade eletrônica total como a soma de densidades $|\phi_i|^2$, onde os ϕ_i têm a forma matemática de funções de onda de uma partícula, denominados orbitais de Kohn-Sham (Eq. 20):

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (20)$$

Onde a soma em i é sobre os estados ocupados do sistema. A expressão da energia cinética é dada pela Eq. 21:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \phi_i(\mathbf{r}) \quad (21)$$

Agora, evidencia-se a necessidade de escrever a energia total em quatro termos. Os três termos $T_s[n]$, $V_{ext}[n]$ e $U_H[n]$ possuem expressões simples em função da densidade eletrônica ou da função de onda. O termo de troca e correlação $E_{xc}[n]$, é muito mais complexo, mas seu valor, normalmente, é muito menor que o dos demais três termos.

Na verdade, não existe expressão exata para $E_{xc}[n]$, apenas várias aproximações, usadas em aplicações práticas de DFT.

É possível minimizar o funcional E pelo método variacional, obtendo as conhecidas *equações de Kohn-Sham* (Eq. 22):

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (22)$$

onde v_H é o potencial de Hartree, definido pela Eq. 23:

$$v_H(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (23)$$

O potencial v_{xc} é derivado da energia de troca e correlação $E_{xc} \left(v_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right)$, e assim como está, não possui expressão exata conhecida.

As equações de Kohn-Sham são a base das aplicações práticas de DFT, definidas como equações do tipo Schrödinger de uma partícula, ou seja, transforma-se o problema de N partículas em N problemas aproximados de uma partícula, que podem ser solucionados.

Os potenciais do lado esquerdo da equação de Kohn-Sham (v_{ext} , v_H e v_{xc}) dependem da densidade $n(\mathbf{r})$. Portanto, ela não tem solução direta e deve ser resolvida por um método auto-consistente:

- (i) Inicia-se com uma função tentativa para construir a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ inicial;
- (ii) A partir dessa densidade eletrônica, calculam-se os potenciais v_H e v_{xc} ;
- (iii) Resolvem-se a equação 22 para obter as funções de onda $\phi_i(\mathbf{r})$;
- (iv) A partir das funções de onda, calcula-se um novo valor para a densidade eletrônica com a Eq. 20;
- (v) Retorna-se ao passo (ii), repetindo o processo até que a convergência seja atingida, dentro de um critério específico.

A repetição desse processo se dá até que a convergência seja atingida, ou seja, até que a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ não sofra alteração significativa entre uma iteração e a próxima.

Esse método refere-se a um processo iterativo denominado método do *campo auto-consistente* (*Self-Consistent Field*, ou SCF), e é usado em praticamente todos os métodos de cálculo de estrutura eletrônica.

Entretanto, ainda não está claro como calcular o funcional de troca e correlação E_{xc} , que não possui expressão exata conhecida.

Nesse sentido, boas aproximações para esse funcional são vitais para a qualidade dos cálculos, e várias pesquisas já foram realizadas para a obtenção de melhores aproximações, dentre elas: LDA, GGA, meta-GGA, funcionais semi-híbridos, híbridos, pseudo-híbridos, semi-empíricos, empíricos e outros.

3.7.5 Aproximações do Potencial de Troca e Correlação

Nessa seção, são introduzidas algumas aproximações para determinar o termo de troca e correlação, o que possibilita a utilização das equações de Kohn-Sham.

3.7.5.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A mais simples das aproximações é a aproximação local da densidade (*Local Density Approximation* - LDA), na qual o funcional de troca e correlação é dado pela Eq. 24:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3\mathbf{r} e_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) \quad (24)$$

Onde e_{xc}^{hom} é a energia de troca e correlação por unidade de volume de um gás de elétrons de densidade uniforme.

A energia de troca do gás de elétrons de densidade uniforme pode ser calculada de forma exata, enquanto a energia de correlação, é extremamente difícil de obtenção.

A e_{xc}^{hom} foi calculada com precisão por CEPERLEY; ALDER (1980) por meio de métodos de Monte Carlo quânticos, e mais tarde parametrizada por PERDEW; ZUNGER (1981).

A aproximação LDA é local, ou seja, a energia de troca e correlação em um ponto depende apenas da densidade eletrônica nesse ponto e, de certa forma, a expectativa é de que a mesma tivesse um comportamento preciso apenas quando a densidade eletrônica fosse quase homogênea.

Mas na prática a LDA produz bons resultados para muitos sistemas com densidades não homogêneas, estimando com confiança geometria, estrutura de bandas e energia total (JAFFE et al., 2000).

3.7.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Existem aproximações mais sofisticadas, como as aproximações GGA (*Generalized Gradient Approximation*), nas quais o funcional de troca e correlação depende não somente da densidade eletrônica local, mas também do gradiente da densidade, Eq. 25:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3\mathbf{r} f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (25)$$

A função f pode ser escolhida, dando origem a diferentes aproximações GGA, como a aproximação PBE.

3.7.5.3 Aproximação PBE

Uma das mais utilizadas é a aproximação PBE, de PERDEW; BURKE; ERNZERHOF (1996), na qual foi construído um funcional não empírico com base no funcional GGA, que satisfaz várias restrições, sendo utilizado amplamente no estudo de grande variedade de sistemas moleculares.

O funcional PBE é tão preciso quanto os funcionais semi-empíricos na previsão de propriedades como potencial de ionização, afinidades eletrônicas e distâncias de ligação.

No entanto, o funcional PBE gera grandes erros na predição de energias de atomização, comparativamente aos funcionais empíricos (CAMPO et al., 2012).

A energia de troca e correlação do funcional PBE é expressa na forma (Eq. 26):

$$E_X^{PBE} = \int d(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_X^{unif}(\rho) F_X^{PBE}(s) \quad (26)$$

Onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade do número de elétrons, $\varepsilon_X^{unif}(\rho)$ é a energia de troca de um gás de elétrons de densidade uniforme e $F_X^{PBE}(s)$ é o fator de aprimoramento de troca e correlação do funcional PBE, dado pela Eq. 27:

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (27)$$

Na Eq. 27, s é o gradiente de densidade reduzida sem dimensão da troca e correlação, sendo dado por $s = |\nabla \rho(\mathbf{r})| / 2k_F \rho(\mathbf{r})$, $k_F = (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/3}$ e as constantes κ e μ valem 0,804 e 0,21951, respectivamente.

A energia de troca e correlação do funcional PBE é dada pela Eq. 28:

$$E_C^{PBE} = \int d(\mathbf{r}) \left[\varepsilon_C^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t) \right] \quad (28)$$

Onde $\varepsilon_C^{unif}(r_s, \zeta)$ é a densidade de energia de troca e correlação de um gás uniforme de elétrons, $H(r_s, \zeta, t)$ é a função que considera a contribuição do gradiente para a energia de troca e correlação, $r_s = (3/4\pi \rho(\mathbf{r}))^{1/3}$, $\zeta = (\rho \uparrow(\mathbf{r}) - \rho \downarrow(\mathbf{r})) / \rho(\mathbf{r})$, $t = |\nabla \rho(\mathbf{r})| / 2\phi k_s \rho(\mathbf{r})$, com $\phi(\zeta) = \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right] / 2$, $k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$ e $\rho \uparrow$, $\rho \downarrow$ são as densidades numéricas de giro para cima e para baixo, respectivamente.

3.7.5.4 Aproximação PBEsol

Particularmente para aplicações em sólidos, com a intenção de tornar mais precisa a energia de troca e correlação em metais, dentro da aproximação pseudopotencial, PERDEW et al. (2008), desenvolveram o funcional PBEsol, sugerindo um ponto de partida para a construção de um funcional mais avançado, mas que também tem origem no funcional GGA, cuja energia de troca e correlação é dada pela Eq. 29:

$$E_x^{GGA}[n] = \int d^3r e_x^{unif}(n(\mathbf{r})) F_x(s(\mathbf{r})) \quad (29)$$

Onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica, $e_x^{unif}(n)$ é a densidade de troca de energia de um gás de elétrons uniforme ($\sim n^{4/3}$), $s = |\nabla n|/(2k_F n)$ com $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ é o gradiente adimensional da densidade e $F_x(s)$ é o fator de melhoria para determinado GGA.

A Eq. 29 é a forma de *spin* não polarizada, a partir da qual a dependência de *spin* pode ser deduzida. Qualquer GGA que recupera o limite de gás uniforme tem, pela Eq. 30:

$$F_x(s) = 1 + \mu s^2 + \dots (s \rightarrow 0) \quad (30)$$

O gradiente de expansão que tem acurácia, para gases de elétrons de variação lenta é $\mu_{GE} = 10/81 \approx 0,1235$.

O funcional PBEsol torna-se exato para sólidos sob compressão intensa, apresentando boa precisão em sólidos reais, onde as superfícies apresentam lenta variação e a troca domina a correlação.

Para *spins* não polarizados, a densidade $n = 3/(4\pi r_s^3)$ e definimos agora não $F_x(s)$, mas $F_{xc}(r_s, s)$, de forma que a energia de troca e correlação do funcional PBEsol é dada pela Eq. 31:

$$E_{xc}^{PBEsol}[n] = \int d^3r e_x^{unif}(n(\mathbf{r})) F_{xc}(r_s(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) \quad (31)$$

Em todo o intervalo $s \leq 1$, F_{xc} está próximo de $1 + \mu_{GE} s^2$. O intervalo $0 \leq s \leq 3$ é energeticamente importante para várias propriedades da maioria dos sistemas reais, enquanto os intervalos $0 \leq s \leq 1$ e $1 < r_s < 10$ são válidos para regiões de elétrons-valência em muitos sólidos densamente compactados.

Todos os funcionais citados até aqui, excepcionalmente o LDA, podem ser utilizados com e sem correções de emparelhamento (MAROM et al., 2011).

A exclusão do funcional LDA deve-se a fato de que o mesmo, na correção da dispersão, apresenta sobreligações de curto alcance.

PERDEW J. P.; KURTH (2003) demonstraram que ao insistir em ajustar os coeficientes C_6 contra o conjunto S22, de qualquer maneira valores negativos não físicos são obtidos. Nesse sentido, pode ser usado um esquema de correção da energia de dispersão sugerido por TKATCHENKO; SCHEFFLER (2009) (TS-vdW). Nessa abordagem, a correção da energia de dispersão, E_{disp} , adicionado ao termo energia inter-nuclear, é dada pela Eq. 32:

$$E_{disp} = - \sum_{j>i} f_{damp}(R_{ij}, R_{ij}^0) C_{6ij} R_{ij}^{-6} \quad (32)$$

Onde C_{6ij} é o coeficiente de dispersão do par ij de átomos, R_{ij} é a distância interatômica, R_{ij}^0 é a soma dos raios vdW (*van der Waals*) de equilíbrio para o par e f_{damp} é uma função de amortecimento.

Esta última é escolhida na forma de uma função de Fermi-Dirac (Eq. 33):

$$f_{damp}(R_{ij}, R_{ij}^0) = \left[1 + \exp \left(-d \left(\frac{R_{ij}}{s_R R_{ij}^0} - 1 \right) \right) \right]^{-1} \quad (33)$$

Onde d e s_R determinam a “inclinação” e o intervalo do amortecimento, respectivamente.

Quanto maior for s_R , maior será a faixa de interação para a qual a dispersão será tratada pelo funcional de troca e correlação subjacente.

Distintamente de outros esquemas de correção de emparelhamento, no esquema TS-vdW, os parâmetros $C_{6ij}[n(r)]$ e $R_{ij}^0[n(r)]$ são funcionais da densidade eletrônica $n(r)$, pois levam em consideração o volume relativo de cada átomo dentro do sistema, de forma particionada.

Torna-se importante mencionar que o intervalo do parâmetro s_R é o único que precisa ser determinado empiricamente, o que é alcançado ajustando-se s_R para cada funcional subjacente ao conjunto de dados de JUREČKA et al. (2006).

Esse referido conjunto de dados contém energias de ligação de 22 sistemas diferentes fracamente ligados, calculados usando o método de agrupamento acoplado com excitações simples, duplas e triplas, onde excitações triplas são tratadas perturbativamente [CCSD(T)], com uma precisão numérica próxima ao limite definido de base.

3.7.6 Correção de Hubbard: DFT+U

Uma das principais dificuldades dos métodos de DFT é a subestimação do *band gap* de materiais semicondutores ou isolantes.

Essa limitação se deve, principalmente, a delocalização dos elétrons dos orbitais d e f. Por exemplo, no caso do ZnO, o *band gap* previsto por DFT (GGA) é de apenas 0,9 eV, muito menor que o valor encontrado experimentalmente, que é de 3,3 eV (CALZOLARI; NARDELLI, 2013).

A correção de Hubbard, denominada de DFT+U é uma maneira de tratar a forte interação em sítio (*on-site*) de Coulomb dos elétrons localizados, adicionando-se um termo tipo Hubbard aos funcionais LDA ou GGA que não conseguem modelar corretamente esses elétrons.

Essas interações coulombianas *on-site* são particularmente fortes para elétrons d e f delocalizados, mas também são importantes, em alguns casos, para orbitais p localizados.

Com a metodologia de Hubbard, a força das interações *on-site* são descritas por parâmetros U (Coulomb *on-site*) e J (troca *on-site*).

Esses parâmetros U e J podem ser extraídos de cálculos de primeiros princípios, mas geralmente são escolhidos por métodos semi-empíricos, de forma a representar características experimentais.

As correções DFT+ U podem ser introduzidas de diferentes formas. Os dois principais métodos são: (i) o descrito por LIECHTENSTEIN; ANISIMOV; ZAAEN (1995), no qual U e J entram como correções independentes no cálculo e (ii) o proposto por DUDAREV et al. (1998), onde somente um único parâmetro efetivo $U_{eff} = U - J$ é responsável pela interação coulombiana, menosprezando assim qualquer termo maior multipolar.

Nesse sentido, a energia total de um cálculo DFT+ U é definida pela Eq. 34:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \sum_a \frac{U_{eff}}{2} \text{Tr}(\rho^a - \rho^a \rho^a) \quad (34)$$

Onde ρ^a é a matriz de ocupação orbital. Essa correção pode ser considerada como uma penalidade, que adicionada à expressão da energia total da DFT, força a matriz de ocupação *on-site* em direção à idempotência, isto é, a níveis totalmente ocupados ou totalmente desocupados.

3.7.6.1 Aproximação Pseudo-Híbrida

Nessa seção é descrita uma aproximação pseudo-híbrida de Hubbard para a energia de interação eletrônica, que produz uma previsão melhorada da estrutura de bandas de semi-condutores como óxidos de metais de transição, com um aumento insignificante do custo computacional.

Designada como funcional ACBN0 e proposta por AGAPITO; CURTAROLO; BUONGIORNO NARDELLI (2015), a referida aproximação permite uma avaliação eficiente da energia DFT+ U e, por conseguinte, do Hamiltoniano DFT+ U .

Particularmente, apenas o cálculo de um número reduzido de integrais de Coulomb é necessária para avaliar o U de Hubbard efetivo. A seguir, sempre assumiremos a ortogonalidade do conjunto de bases localizadas anexado a cada átomo, o que é obviamente o caso, visto que na referida implementação as pseudo-funções de onda atômicas e os pseudopotenciais de norma conservada são ortogonais por construção.

A energia de interação eletrônica descrita pelo funcional ACBN0 é dada pela Eq. 35:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \sum_m \sum_{\alpha, \beta} \bar{P}_{mm'}^\alpha \bar{P}_{m''m'''}^\beta (mm'|m''m''') - \frac{1}{2} \sum_m \sum_{\alpha} \bar{P}_{mm'}^\alpha \bar{P}_{m''m'''}^\alpha (mm''|m''m') \quad (35)$$

Na Eq. 35, as matrizes de ocupação renormalizadas $\bar{P}_{mm'}^{I,n,l,\alpha}$ e as ocupações renormalizadas são dadas, respectivamente pelas Eq. 36 e Eq. 37:

$$\bar{P}_{mm'}^{I,n,l,\alpha} = \sum_{nk} \omega_k f_{nk} \bar{N}_{nk}^{\psi_{I,n,l,\alpha}} \langle \psi_{nk}^\alpha | \phi_{I,n,l,m} \rangle \langle \phi_{I,n,l,m'} | \psi_{nk}^\alpha \rangle \quad (36)$$

$$\bar{N}_{\psi_{nk}}^{I,n,l,\alpha} = \sum_I \sum_m \langle \psi_{nk}^\alpha | \phi_{I,n,l,m} \rangle \langle \phi_{I,n,l,m} | \psi_{nk}^\alpha \rangle \quad (37)$$

E finalmente, pela Eq. 35, o U efetivo de Hubbard (U_{eff}), que define o funcional ACBN0, é dado por $U_{eff} = \bar{U} - \bar{J}$ e $\bar{U}$ e $\bar{J}$ são delimitados pelas Eqs. 38 e 39:

$$\bar{U} = \frac{\sum_m \sum_{\alpha,\beta} \bar{P}_{mm'}^\alpha \bar{P}_{m'm''}^\beta (mm'|m''m''')}{\sum_{m \neq m'} \sum_\alpha N_m^\alpha N_{m'}^\alpha + \sum_m \sum_\alpha N_m^\alpha N_{m'}^{-\alpha}} \quad (38)$$

$$\bar{J} = \frac{\sum_m \sum_\alpha \bar{P}_{mm'}^\alpha \bar{P}_{m'm''}^\alpha (mm''|m''m')}{\sum_{m \neq m'} \sum_\alpha N_m^\alpha N_{m'}^\alpha} \quad (39)$$

Onde $N_m^\alpha = n_{mm}^{I,n,l,\alpha}$.

Mas ainda torna-se necessário mencionar que os índices de átomos e números quânticos são omitidos por questões de concisão e $0 \leq \bar{N}_{I,n,l,\alpha}^{\psi_{nk}} \leq 1$.

No limite de $\bar{N}_{I,n,l,\alpha}^{\psi_{nk}} = 0$, recupera-se a energia do DFT, enquanto $\bar{N}_{I,n,l,\alpha}^{\psi_{nk}} = 1$, tem-se a energia de Hartree-Fock.

Entretanto, a energia fornecida pela função ACBN0 está entre o intervalo (0, 1), o que geralmente é um pré-requisito para a obtenção de *gaps* eletrônicos confiáveis.

3.7.7 Base de Ondas Planas

Ao resolver as equações de Kohn-Sham, expande-se as autofunções em um conjunto de funções de base (*basis set*) e trabalha-se com os seus coeficientes.

Para cálculos em sólidos, a base de ondas planas (funções da forma $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$) é preferida por representar de melhor forma a periodicidade desse tipo de sistema.

Suponhamos um sistema periódico como um sólido cristalino, este pode ser modelado por uma célula unitária que se repete periodicamente no espaço por comprimentos dos vetores de rede.

De acordo com o Teorema de Bloch (ASHCROFT; MERMIN et al., 1976), as funções de onda que são autoestados do Hamiltoniano deste sistema, podem ser escritas da forma que pode ser vista na Eq. 40.

$$\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (40)$$

A função $u_{i\mathbf{k}}$ representa uma função envelope do potencial da rede e possui, naturalmente, a mesma periodicidade. Os vetores $\mathbf{k}$ pertencem ao espaço recíproco e definem pontos da Zona de Brillouin.

Expandindo $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ em ondas planas, obtemos pela Eq. 41:

$$u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (41)$$

Onde os vetores $\mathbf{K}$ são os vetores de translação da rede recíproca do cristal.

As ondas planas escritas em função dos vetores $\mathbf{K}$ formam uma base completa e, além disso, eles são termos da série de Fourier para funções que têm periodicidade da rede cristalina.

Expandimos o potencial externo igualmente em ondas planas. No caso das equações de Kohn-Sham, os três termos do potencial podem ser expandidos juntos (Eq. 42):

$$v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} v_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (42)$$

Substitui-se as funções $\phi_{i\mathbf{k}}$ da Eq. 40 e os potenciais da Eq. 42, na equação de Kohn-Sham, obtendo a Eq. 43:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{K}'} v_{\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{r}} \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = E_i \sum_{\mathbf{K}} c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (43)$$

Calculando o Laplaciano e eliminando o fator comum:

$$\sum_{\mathbf{K}} -\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{K}''} c_{i\mathbf{K}} v_{\mathbf{K}''-\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}''\cdot\mathbf{r}} = E_i \sum_{\mathbf{K}} c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (44)$$

Substituindo $\mathbf{K}' = \mathbf{K}'' - \mathbf{K}$ para resolver o segundo termo da equação:

$$\sum_{\mathbf{K}} -\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{K}''} c_{i\mathbf{K}} v_{\mathbf{K}''-\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}''\cdot\mathbf{r}} = E_i \sum_{\mathbf{K}} c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (45)$$

Trocando os índices da soma para manter o fator $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ em todos os termos:

$$\sum_{\mathbf{K}} -\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{K}'} \sum_{\mathbf{K}} c_{i\mathbf{K}'} v_{\mathbf{K}-\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = E_i \sum_{\mathbf{K}} c_{i\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (46)$$

Os fatores $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ podem ser eliminados pela ortogonalidade de ondas planas:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 c_{i\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} c_{i\mathbf{K}'} v_{\mathbf{K}-\mathbf{K}'} = E_i c_{i\mathbf{K}} \quad (47)$$

A equação pode ser colocada na forma matricial:

$$H_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} = v_{\mathbf{K}-\mathbf{K}'} + \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} \quad (48)$$

$$\sum_{\mathbf{K}'} H_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} c_{i\mathbf{K}'} = E_i c_{i\mathbf{K}} \quad (49)$$

A Eq. 49 é uma equação de autovalores, sendo H a matriz a ser diagonalizada para obter-se os autovalores E_i do sistema e os coeficientes $c_{i\mathbf{k}}$ que determinam as funções de onda e, portanto a densidade eletrônica do sistema.

O método auto-consistente repete diversas vezes essa diagonalização, atualizando a densidade a cada iteração, até que haja convergência.

Como tanto as ondas planas quanto os vetores da rede recíproca $\mathbf{K}$ são infinitos, para realizar os cálculos é necessário truncar a base para que a dimensão da matriz H seja finita e possa ser diagonalizada.

Para realizar o truncamento, é escolhida uma energia máxima denominada energia de corte (E_{cutwfc}) e inclui-se na base apenas as ondas planas com energias menores que esse valor.

Dessa maneira, o módulo para o vetor de onda também fica determinado, pois a energia de uma onda plana é dada por $E = \frac{\hbar^2 |\mathbf{K}|^2}{2m}$, logo o valor máximo para o vetor de onda será:

$$|\mathbf{K}_{max}|^2 = \frac{2mE_{cutwfc}}{\hbar^2} \quad (50)$$

O custo computacional para realizar o cálculo depende do tamanho da matriz a ser diagonalizada, que é função do número de ondas planas incluídas por uma esfera de raio $|\mathbf{K}_{max}|$ no espaço recíproco.

Logo, o número de ondas planas é proporcional a $|\mathbf{K}_{max}|^3$ e fica determinado por $(E_{cutwfc})^{3/2}$.

3.7.8 Método de Monkhorst-Pack

No processo auto-consistente, o cálculo da densidade eletrônica a partir das autofunções requer, a priori, um conhecimento de todos os estados ocupados pelo sistema.

No caso de um sólido, a soma sobre todos os estados ocupados pode ser substituída por uma integral sobre os pontos $\mathbf{k}$ da primeira zona de Brillouin, já que a densidade de pontos $\mathbf{k}$ é extremamente alta.

No entanto, este procedimento seria inviável, pois cada ponto $\mathbf{k}$ resulta em uma matriz diferente, que precisa ser diagonalizada.

Um dos métodos para solução desse problema é o procedimento de Monkhorst-Pack (Monkhorst: 1976), que consiste em aproximar essa integral por uma soma em um número relativamente pequeno de pontos $\mathbf{k}$ na zona de Brillouin.

O número de pontos pode ser variado dependendo da necessidade, sendo normalmente escolhido para atender critérios de convergência pré-determinados.

As autofunções resultantes são combinadas em uma soma ponderada para obter a densidade eletrônica, e o peso de cada ponto $\mathbf{k}$ na soma é proporcional ao número

de pontos equivalentes a ele pelas operações de grupo de simetria do cristal.

O processo para gerar os pontos $\mathbf{k}$ ocorre da seguinte forma:

(i) Gera-se uma rede de pontos igualmente espaçados na zona de Brillouin. Por exemplo, no caso de um cristal de rede cúbica, podemos usar uma rede $3 \times 3 \times 3$ pontos igualmente espaçados, totalizando 27 pontos;

(ii) Aplica-se as operações do grupo de simetria do cristal para determinar os conjuntos de pontos equivalentes por simetria na zona de Brillouin. Como exemplo, a Fig. 11 mostra uma zona de Brillouin em duas dimensões, quadrada, com os pontos equivalentes marcados por simetria.

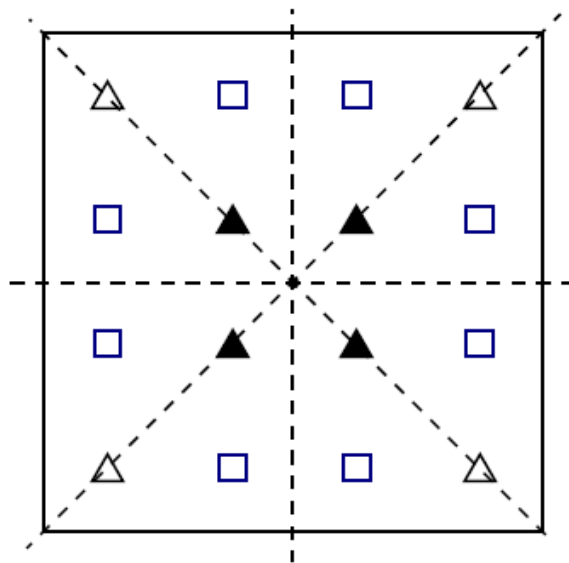


Figura 11: Zona de Brillouin em duas dimensões, quadrada, com uma rede de 4×4 pontos. As operações de simetria são rotações de 90° e espelhamentos nas linhas tracejadas. Quadrados, triângulos vazios e triângulos preenchidos representam um conjunto de pontos equivalentes por simetria. Fonte: Adaptado de SANTOS (2009).

(iii) Escolhe-se os pontos não equivalentes (um ponto a cada conjunto de pontos equivalentes por simetria). Na Fig 12 há três desses pontos.

(iv) Os pesos são definidos como o número de pontos do conjunto de pontos equivalentes, dividido pelo número total de pontos da rede. Na Fig. 12, os pontos seriam $\frac{1}{4}$ para os triângulos vazios, $\frac{1}{4}$ para os triângulos cheios e $\frac{1}{2}$ para os quadrados.

O método de Monkhorst-Pack é melhor aplicado para isolantes e semicondutores, devido ao fato de que, nesse caso, por haverem bandas completamente ocupadas ou completamente vazias, as funções a serem integradas são contínuas em $\mathbf{k}$.

No caso de metais, as bandas parcialmente ocupadas tornam a integral descontínua na superfície de Fermi, separando estados ocupados e vazios.

Devido a essa descontinuidade, a convergência torna-se lenta, mas pode ser ace-

lerada com o "alargamento" (*broadening*) das ocupações, ou seja, ao invés de se utilizar apenas ocupações 1 e 0, ou seja, ocupados e desocupados, respectivamente, são utilizadas ocupações fracionárias, como artifício computacional, na proximidade da energia de Fermi, que pode seguir uma curva gaussiana ou a distribuição de Fermi-Dirac.

3.7.9 Pseudopotenciais

As oscilações abruptas das funções de onda atômicas na proximidade do núcleo são difíceis de serem modeladas por ondas planas. Essas oscilações estão ilustradas nas curvas *all-electron* da Fig. 12.

As funções com oscilações rápidas, ao serem expandidas em ondas planas, necessitam de ondas com pequeno comprimento (grande valor de $\mathbf{K}$), para que sejam representadas corretamente.

Portanto, uma energia de corte muito alta é requerida para incluir ondas planas com grande valor de $\mathbf{K}$ e descrever o sistema.

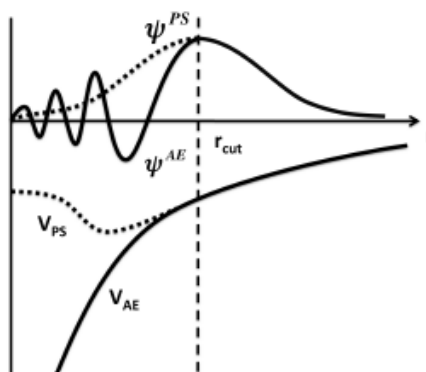


Figura 12: Ilustração do efeito de suavização da pseudo-função de onda e o pseudopotencial, comparado com as versões não reduzidas (*all-electron*). Observa-se que o pseudopotencial concorda com o modelo completo após o r_{cut} . Fonte: Adaptado de SANTOS (2009).

O uso de pseudopotenciais é uma alternativa para solucionar esse problema, pois com essa estratégia, o potencial coulombiano gerado pelo núcleo atômico, na forma $\frac{1}{r}$, é substituído por um pseudopotencial, criado previamente para que tenha determinadas características.

A geração do pseudopotencial inicia com um cálculo convencional da estrutura eletrônica do átomo isolado, obtendo os níveis de energia e as funções de onda ao considerar todos os elétrons explicitamente (cálculo *all-electron*).

O pseudopotencial é então construído sobre esses resultados de forma a apresen-

tar as seguintes propriedades:

(i) Os estados dos elétrons das camadas internas são suprimidos, pois não sofrem alteração significativa pelas ligações químicas, independente do meio em que estejam inseridos.

Uma exceção a essa regra são os elétrons de orbitais d de metais de transição, que influenciam fortemente as ligações químicas, apesar de estarem nas camadas mais internas, por esse motivo são incluídos como elétrons de valência no pseudopotencial;

(ii) Para os estados de valência, o cálculo com o pseudopotencial deve resultar nos mesmos autovalores de energia que o cálculo contendo todos os elétrons, $E_{i(PS)} = E_{i(AE)}$;

(iii) As funções de onda obtidas com o pseudopotencial devem ser idênticas às do cálculo original, para um raio maior que um certo valor, chamado *raio de corte* (r_c): $\phi_{(PS)}(r) = \phi(r)$ para $r > r_c$. Aqui ϕ representa apenas a parte radial da função de onda. Esta propriedade é importante para se tratar ligações químicas de forma correta.

Para $r > r_c$, as funções de onda obtidas com o pseudopotencial são suaves, ou seja, não possuem nós e podem ser descritas por ondas planas de pequeno $\mathbf{K}$.

Esta propriedade permite que se reduza o valor de energia de corte, o que reduz imensamente o custo computacional do cálculo, em relação a um cálculo que não faz uso de pseudopotenciais.

A norma da função de onda ao quadrado, obtida com o pseudopotencial entre 0 e r_c , é a mesma que a da função de onda original. Pseudopotenciais que têm essa propriedade, expressa pela Eq. 51, são denominados pseudopotenciais de *norma conservada*:

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \phi_{(PS)}^*(r) \phi_{(PS)}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \phi^*(r) \phi(r) \quad (51)$$

O valor de r_c é escolhido na geração do pseudopotencial e é essencial para a transferibilidade do pseudopotencial, isto é, manter sua precisão em diferentes meios, daquele em que foi produzido.

É importante ressaltar que o pseudopotencial não é um potencial na forma $v(r)$. O pseudopotencial consiste de um potencial $v_l(r)$ para cada valor do momento angular l , ou seja, um potencial para orbitais s, outro para orbitais p, e assim sucessivamente.

Isso causa certa dificuldade na implementação dos cálculos: a expressão da matriz a ser diagonalizada passa a ser muito mais complexa que aquela dada pela Eq. 48.

Na literatura, existem vários métodos disponíveis para geração dos pseudopotenciais: Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991), von Barth-Car (VON BARTH, 1984), Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) (RAPPE et al., 1990), entre outros.

A fim de tornar os pseudopotenciais mais suaves, Vanderbilt (VANDERBILT, 1990)

criou os chamados pseudopotenciais *ultrasoft*, que não possuem propriedade de conservação da norma, o que reduz a energia de corte das ondas planas.

A ausência da conservação da norma traz algumas desvantagens que afetam principalmente a flexibilidade computacional:

- (i) As funções de onda não são normalizadas;
- (ii) A expressão da densidade da carga precisa ser corrigida;
- (iii) A equação de autovalores passa a ter um termo de *overlap* não diagonal.

Na Fig. 13, onde são comparados pseudopotenciais de norma conservada e *ultrasoft*, pode-se notar que a convergência da energia total é obtida com energia de corte muito menor com o pseudopotencial *ultrasoft*.

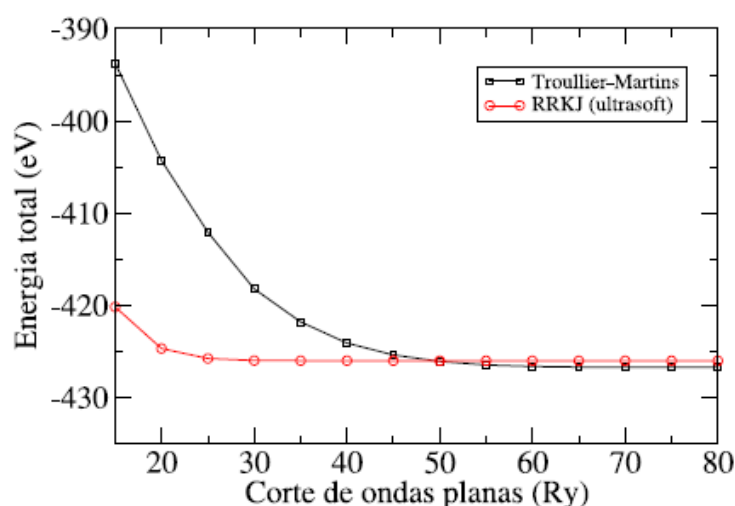


Figura 13: Comparação da convergência entre pseudopotenciais de norma conservada e *ultrasoft*. Energia total em função da energia de corte para um átomo de oxigênio isolado, com pseudopotencial de norma conservada (preto) e *ultrasoft* (vermelho). Fonte: Adaptado de SANTOS (2009).

3.7.10 Convergência do cálculo com as ondas planas

O pacote *Quantum ESPRESSO* trabalha com uma base de ondas planas, usando pseudopotenciais para representar os elétrons próximos ao núcleo e com condições de contorno periódicas tridimensionais.

O *software* permite usar pseudopotenciais de norma conservada, *ultrasoft* e bases PAW (*Projector Augmented Wave*), sendo também possível fazer relaxação da estrutura e dinâmica molecular, realizar pós-processamento dos dados do ciclo auto-consistente para gerar, por exemplo, espectro de fônons, gráficos de densidade de carga e estados, geração da estrutura de bandas e etc.

A qualidade do cálculo realizado depende de alguns parâmetros especificados no *input* do programa:

(i) Energia de corte de ondas planas (`ecutwfc`): Define o número de ondas planas usadas na expansão da função de onda;

(ii) Energia de corte de ondas planas para a densidade de carga (`ecutrho`): Determina o número de ondas planas para a expansão da densidade de carga;

Deve ser maior que a energia de `ecutwfc` e depende do tipo de pseudopotencial, sendo recomendado pela documentação do *Quantum ESPRESSO* $4 \times \text{ecutwfc}$ para pseudopotenciais de norma conservada e $8 \times \text{ecutwfc}$ para pseudopotenciais *ultrasoft*.

(iii) Rede de pontos- k (`K_POINTS`): Número de pontos- k usados na integração da zona de Brillouin selecionados pelo método Monkhorst-Pack;

(iv) Ocupações (`occupations`): O tipo de ocupação mais apropriado ao material. As opções são '*smearing*', usado para metais e mais generalista, '*tetrahedra*', usada especificamente para cálculos de curvas de DOS e '*fixed*', próprio para isolantes, ou seja, sistemas com um *gap* eletrônico grande;

(v) Alargamento de ocupações (`smearing` e `dgauss`): Promove o alargamento das ocupações próximas à energia de Fermi, pela aplicação da função de Fermi-Dirac, gaussiana ou outra.

O alargamento é necessário apenas para sistemas metálicos, não sendo usado em sistemas isolantes, mas é aconselhável no caso de possíveis estados intermediários no *band gap* ou descompensação de carga.

(vi) Método de diagonalização (`diagonalization`): O programa suporta diagonalização pelo método de David ('*davi*'), que é rápido e raramente falha, e também pelo método de banda-por-banda de gradiente conjugado ('*cg*'), que usa menos memória, mas é mais lento que o método de David;

(vii) Limiar de convergência (`conv_thr`): Limiar de convergência para o cálculo auto-consistente. As iterações terminam quando o erro estimado na energia for menor que `conv_thr`.

Observando que, assim como a energia total do sistema, o limiar de convergência é uma propriedade extensiva, isto é, varia com o tamanho do sistema, podendo ser reduzido para sistemas grandes.

Valores baixos para energia de corte e número de pontos- k produzem resultados incorretos tanto para energia total quanto para distâncias, ângulos de ligação e outras grandezas, podendo até mesmo inviabilizar a convergência dos cálculos.

Por outro lado, valores muito maiores que o necessário fazem com que o cálculo seja muito mais demorado, incrementando, desnecessariamente, o custo computacional.

Os valores ideais dependem do sistema considerado e dos pseudopotenciais utilizados e, geralmente, precisam ser determinados por meio de testes. Na seção seguinte são apresentados os testes de convergência para determinar os valores utilizados para esses parâmetros.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparação da Estrutura e Cálculos Eletrônicos

Com base no arquivo CIF (*Crystallography Information File*) das estruturas cúbicas KNbO_3 e NaNbO_3 , disponíveis em bases cristalográficas como o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (HELLENBRANDT, 2004), foi realizado o processamento das estruturas por meio de um *software* como o Vesta (MOMMA; IZUMI, 2008) ou SeeK-path (HINUMA et al., 2017), produzindo as entradas apropriadas para cálculo no pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2009).

O ICSD é um banco de dados abrangente, que coleta e faz curadoria de dados estruturais de compostos inorgânicos, como informações sobre estrutura cristalina, que incluem coordenadas atômicas, parâmetros celulares, simetria e referências bibliográficas (BROWN; MCMAHON, 2002).

Foram utilizados neste estudo os arquivos CIF “ KNbO_3 _cubic_Pm3m_ICSD_CollCode190920.cif” para a estrutura KNbO_3 e “ NaNbO_3 _cubic_Pm3m_ICSD_CollCode194207.cif” para a estrutura NaNbO_3 , disponíveis no referido banco de dados ICSD.

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados dentro do formalismo do DFT, utilizando o código Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2009), instalado no *cluster* GAUSS, do Centro de Supercomputação (CESUP) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com base de ondas planas e todos os elementos representados pelo pseudopotencial ultrasoft GBRV (PP-US) (GARRITY et al., 2014), para descrever a interação elétron-íon nos cálculos de estrutura eletrônica.

As simulações iniciaram pela testagem dos funcionais de troca e correlação LDA, PBE e PBEsol nas estruturas, de forma a avaliar suas eficiências por meio da comparação com dados experimentais de *band gap*.

Caso os valores de *band gap* fossem comparáveis, o que de fato aconteceu, o critério de escolha do funcional passou a ser a geometria, mediante o menor erro relativo percentual entre os parâmetros de rede encontrados pelos funcionais e os dados experimentais, sendo escolhido o funcional PBEsol para as simulações posteriores.

Testes de convergência apropriados também foram realizados, produzindo uma energia de corte de ondas planas de 60 Ry para as duas estruturas e uma malha de pontos k do tipo Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) de $2\pi \times 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ para o KNbO_3 e $2\pi \times 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ para o NaNbO_3 com vistas às integrações da zona de Brillouin em cálculos autoconsistentes.

Todos os íons e parâmetros da célula foram permitidos relaxar usando um algoritmo BFGS quasi-newton (SCHMIDT et al., 2009) com um limite de convergência para energia e forças definidas para 10^{-4} Ry e 10^{-4} Ry/bohr, respectivamente.

Os átomos na célula foram totalmente relaxados a uma força de Hellmann-Feynman (DI VENTRA; PANTELIDES, 2000) em cada íon de não mais que 0,01 eV/Å.

Uma vez que os parâmetros da estrutura relaxada foram encontrados, um cálculo autoconsistente seguido de um cálculo não autoconsistente usando uma malha Monkhorst-Pack mais fina de $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ foram realizados em ambas as estruturas, para obter a densidade de estados para o sistema, cujas projeções permitiram relacionar os orbitais de cada átomo com os estados observados, viabilizando a análise das interações responsáveis pelas propriedades dos materiais.

A partir do diagrama de bandas projetadas, avaliaram-se as propriedades eletrônicas, como massas efetivas e *band gap*.

Como todos os funcionais aplicados para os cálculo subestimaram o *band gap* e portanto, outras propriedades eletrônicas, evidenciou-se a necessidade de utilização da correção de Hubbard, efetuada por meio da aproximação do funcional pseudo-híbrido ACBN0.

Nesse sentido, foram montadas duas supercélulas $2 \times 2 \times 2$, com base nas células unitárias das estruturas KNbO_3 e NaNbO_3 , ambas com 40 átomos, para estudar os efeitos da dopagem com Co em um dos 8 sítios do Nb (dopagem de 12,5%), com N em um dos 24 sítios do O (dopagem de 4,17%) e simultaneamente a codopagem com Co e N, nos mesmos parâmetros e posições.

Além disso, foram efetuadas as simulações com a adição de Ba e Sr, substituindo 3 dos oito sítios de K e Na, nos centros de face e borda dos planos basais da célula unitária, o que segundo LIANG; SHAO (2019), para os casos de dopagem em estudo, é vital para equilibrar a carga e aumentar a estabilidade estrutural.

Assim, por meio da aproximação do funcional pseudo-híbrido ACBN0, foram re-feitos todas as simulações, para avaliação dos efeitos das dopagens, permitindo a obtenção de densidade de estados (DOS), bandas projetadas, análise de cargas (densidade de cargas, cargas de Bader e Lodwin), análise de geometria, massas efetivas e energias de formação.

4.2 Massas Efetivas

Fenômenos de transporte de carga são, em geral, governados pelas estruturas de bandas nas imediações da zona de Brillouin.

Dessa forma, a aproximação parabólica para a obtenção das massas efetivas dos portadores de carga é uma metodologia apropriada para a análise de propriedades eletrônicas e de transporte.

Os cálculos das massas efetivas foram efetuados por meio de um *script* que faz a interpolação de pontos, iniciando de um ponto de alta simetria na zona de Brillouin até seu vizinho, sobrepondo o caminho utilizado no cálculo de bandas projetadas e originando uma parábola de forma aproximada.

Assim, de posse do coeficiente α da equação da parábola ($ak^2 + bk + c$) e da Eq. 2, são obtidas as massas efetivas, em unidades atômicas de Hartree.

4.3 Energias de Formação

4.3.1 Energia de Formação de Defeitos Pontuais

Para realizar a análise do efeito da presença de dopantes que originam defeitos pontuais no retículo cristalino, foram simuladas todas as estruturas com 40 átomos, de modo que as supercélulas construídas possuíssem tamanho suficiente para diluir o defeito na matriz periódica.

Nesse sentido, as dimensões das supercélulas permitem que não haja interação entre defeitos de supercélulas vizinhas.

Por meio do cálculo SCF com as supercélulas, determina-se a energia de formação do defeito pontual via Eq. 52 (FREYSOLDT et al., 2014):

$$E^f[D] = E_{tot}[D] - E_{tot}[bulk] \pm \sum_i n_i \mu_i \quad (52)$$

Onde $E^f[D]$ é a energia de formação de um defeito com neutralidade de carga, $E_{tot}[D]$ é a energia total da supercélula com defeito, $E_{tot}[bulk]$ é a energia da supercélula perfeita e $\sum_i n_i \mu_i$ corresponde à soma das adições ou remoções da multiplicação entre o número de átomos n_i e seu respectivo potencial químico μ_i .

O valor do potencial químico μ_i para os elementos removidos ou adicionados à supercélula, de acordo com as dopagens propostas, foram obtidos por intermédio do cálculo SCF da estrutura de menor volume, formada somente pelo referido elemento, dividida pelo número de átomos na célula unitária utilizada no cálculo.

4.3.2 Energia de Ligação de Defeitos em Complexos

O comportamento eletrônico de um complexo é tipicamente e qualitativamente diferente de seus constituintes pontuais.

Dopantes (receptores) atraem defeitos pontuais ou impurezas, que se comportam como doadores, o que resulta num complexo de carga neutra e eletricamente inativo.

Essa característica, vista em semicondutores, tem origem na forte interação eletrostática atrativa entre defeitos de cargas opostas (FREYSOLDT et al., 2014).

Nesse contexto, introduz-se uma quantidade chave para avaliar a energia em complexos, a energia de ligação (Eq. 53):

$$E_b = E^f[A] + E^f[B] - E^f[AB] \quad (53)$$

Onde $E^f[A]$ e $E^f[B]$ são as energias de formação dos defeitos A e B isoladamente, e $E^f[AB]$ corresponde à energia de formação do complexo.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização das Estruturas Puras com DFT

5.1.1 Célula Unitária

A estrutura base para criação das supercélulas com 40 átomos é a célula unitária, pois ambas apresentam equivalência.

Nesse cenário, a Fig. 14 apresenta a célula unitária para as duas estruturas, conforme demonstra a legenda:

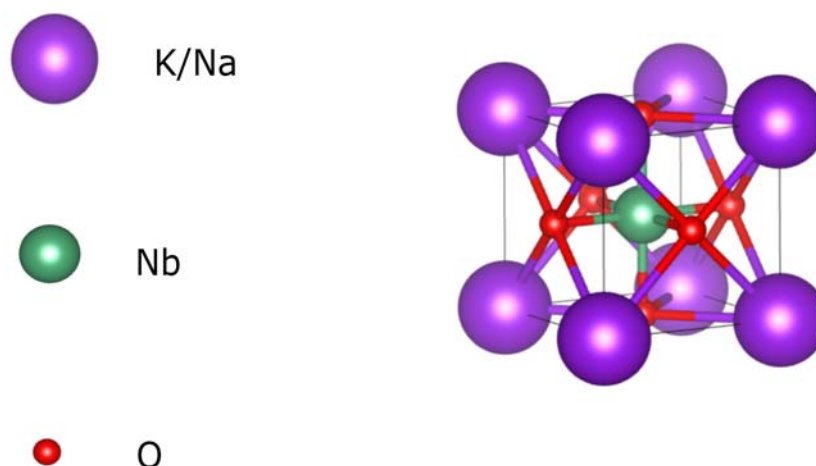


Figura 14: Célula Unitária das estruturas KNaNbO_3 .

5.1.2 Critérios de Convergência

Após a montagem das supercélulas, definiram-se as informações de energia de corte de ondas planas (*ecutwfc*) e a rede de pontos-*k* (*k-points*) convergidos, que serão utilizados nos próximos cálculos.

Dessa forma, como é visto na Fig. 15, encontrou-se *ecutwfc* de 40 Ry para as duas estruturas, 64 *k-points* para o KNbO₃ e 216 *k-points* para o NaNbO₃.

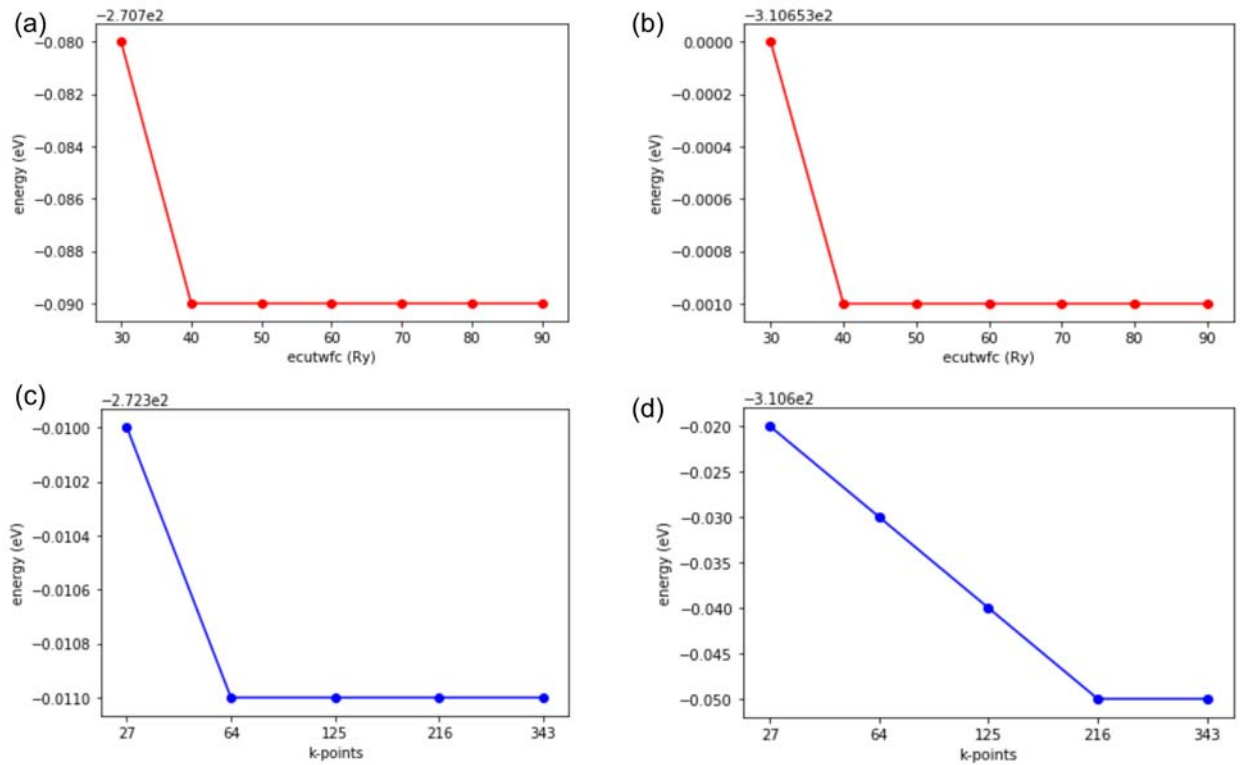


Figura 15: Convergência: *ecutwfc* (a) e *k-points* (c) para o KNbO₃; *ecutwfc* (b) e *k-points* para o NaNbO₃ (d).

5.1.3 Definição do Funcional de Troca e Correlação

A Tab. 1 apresenta um comparativo entre *band gap* (E_g) e parâmetros de rede ($a = b = c$) experimentais e os valores calculados por meio da utilização de DFT com três funcionais distintos: PBE, LDA e PBEsol, de forma a avaliá-los quanto à sua eficiência para as próximas etapas de cálculos.

Em vista disso, foram comparadas as variáveis experimentais mencionadas das estruturas cúbicas KNbO₃ e NaNbO₃ com os valores encontrados pelos três funcionais.

A forma de avaliação usada para definir o funcional que apresentou melhor desempenho e que foi utilizado para os cálculos posteriores foi a comparação entre os *band gap* encontrados por cada funcional e dados experimentais.

Como os valores de *band gap* foram semelhantes, o critério de escolha passou a ser o "erro relativo" (Er)¹ entre o parâmetro de rede obtido por cada funcional e dados experimentais.

¹O erro relativo para o parâmetro de rede a é definido por: $Er = \left| \left(\frac{a_{cal} - a_{exp}}{a_{exp}} \right) * 100 \right|$

Assim, como demonstrado na Tab. 1, em ambas as estruturas o funcional mais adequado é o PBEsol, pois apresenta os menores erros relativos entre os parâmetros de rede experimentais e calculados.

Além disso, a análise da referida tabela evidencia a necessidade da utilização de correção de Hubbard, nesse caso, da aproximação pseudo-híbrida do funcional ACNB0, para incrementar a subestimação dos *band gap* vistos em todos os outros funcionais avaliados.

Tabela 1: Comparação entre as variáveis experimentais e calculadas.

Variáveis Experimentais			Variáveis Calculadas			
Estrutura	E_g (eV)	$a = b = c$ (Å)	Funcional	E_g (eV)	$a = b = c$ (Å)	Er (%)
KNbO ₃ (Pm-3m)	3.330	4.057	PBE	1.507	4.099	1.03
			LDA	1.446	3.985	2.44
			PBEsol	1.511	4.026	0.76
NaNbO ₃ (Pm-3m)	3.420	3.906	PBE	1.458	3.976	1.79
			LDA	1.405	3.923	0.44
			PBEsol	1.679	3.946	1.02

5.1.4 Densidade de Estados e Bandas Projetadas

As figuras 16 e 17 apresentam os gráficos de densidade de estados (DOS) e bandas projetadas respectivamente, das estruturas puras KNbO₃ e NaNbO₃ usando o funcional PBEsol.

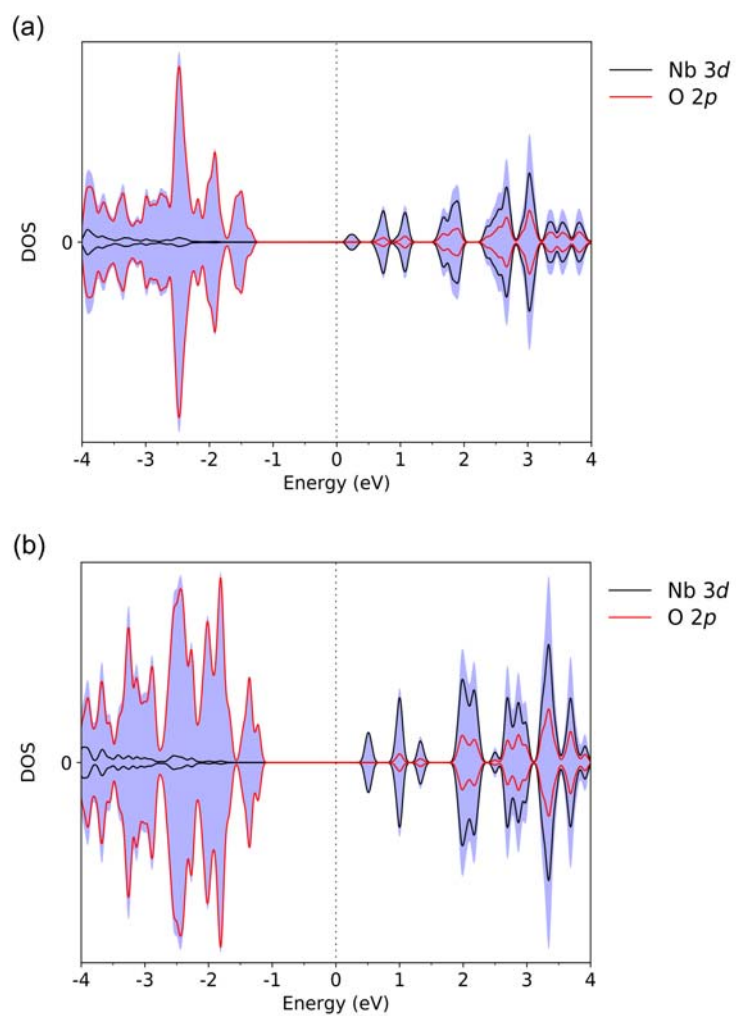


Figura 16: Gráficos de densidade de estados das estruturas puras: KNbO_3 (a) e NaNbO_3 (b) usando o funcional PBEsol.

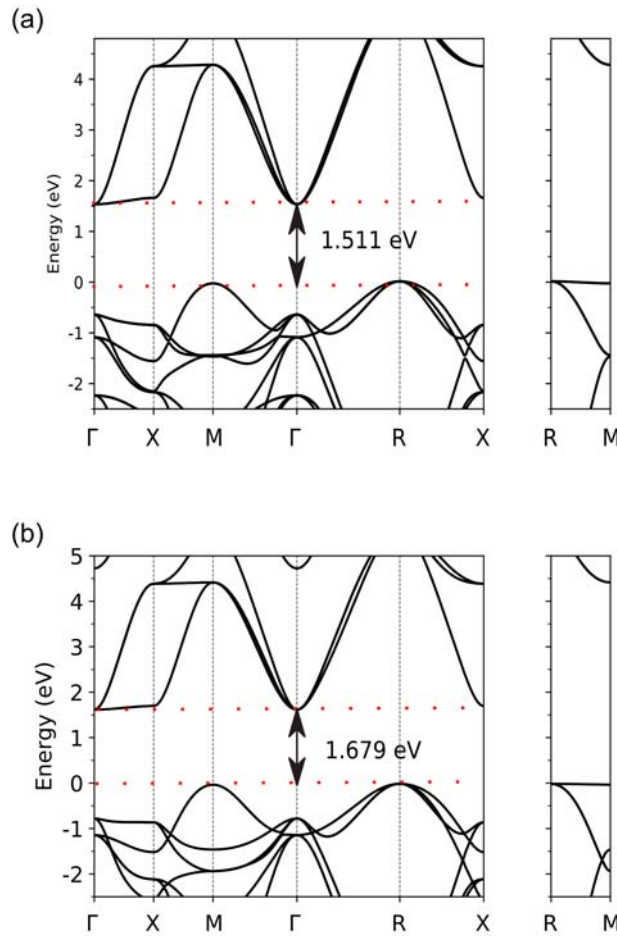


Figura 17: Gráficos de bandas projetadas das estruturas puras: KNbO₃ (a) e NaNbO₃ (b) usando o funcional PBEsol.

Verificando-se os gráficos de densidade de estados (DOS) vistos na Fig. 16 (a-b), é possível notar que na banda de valência (BV), o orbital 2p do oxigênio apresenta maior contribuição no DOS total, em relação ao orbital 3d do nióbio.

Já na banda de condução (BV), esta característica inverte-se, ou seja, o orbital 3d do nióbio predomina na contribuição do DOS total, comparativamente ao orbital 2p do oxigênio.

Além disso, a simetria dos gráficos de DOS acima e abaixo da abscissa zero, indica a ausência de polarização de *spin*, ou seja, estados de *spin-up* são compensados por estados de *spin-down*, resultando na inexistência de magnetismo.

Ainda torna-se necessário mencionar que a linha pontilhada vista na ordenada zero, delimita a energia de Fermi, a qual será vista em todos os gráficos de DOS.

Com relação aos gráficos de bandas projetadas observados na Fig. 17 (a-b),

identifica-se a existência de *band gaps* indiretos de 1.511 eV e 1.679 eV, evidenciando a característica do DFT de subestimar o *band gap*, visto que os valores experimentais das referidas perovskitas são 3.330 eV (XU et al., 2017) e 3.420 eV (FRITSCH et al., 2018), respectivamente.

Band gap indiretos são interessantes por proporcionarem menores taxas de recombinação de cargas, mas apresentam a desvantagem de exigirem mais energia para estabelecer a dissociação do par elétron-buraco.

Adicionalmente, a acentuada curvatura das bandas, principalmente na BC, entre os pontos-*k* M- Γ -R, indica uma alta mobilidade de portadores de carga, devido a redução de suas massas efetivas.

Essa característica, segundo WU et al. (2023), é extremamente importante, particularmente no que tange ao desempenho da conversão de energia nas células solares, pois está associada a um maior tempo de vida útil dos portadores de cargas, ou seja, massas efetivas menores ocasionam maior mobilidade, que por sua vez representa menores taxas de recombinação, maximizando a eficiência da célula.

5.2 Caracterização das Estruturas Puras com Ba e Sr e o funcional ACBN0

5.2.1 Célula Unitária

Da mesma forma que executado para estruturas puras (KNbO_3 e NaNbO_3), foi efetuado para as estruturas com Ba e Sr, ou seja, a criação das supercélulas com 40 átomos com base nas células unitárias, conforme mostrado na Fig. 18.

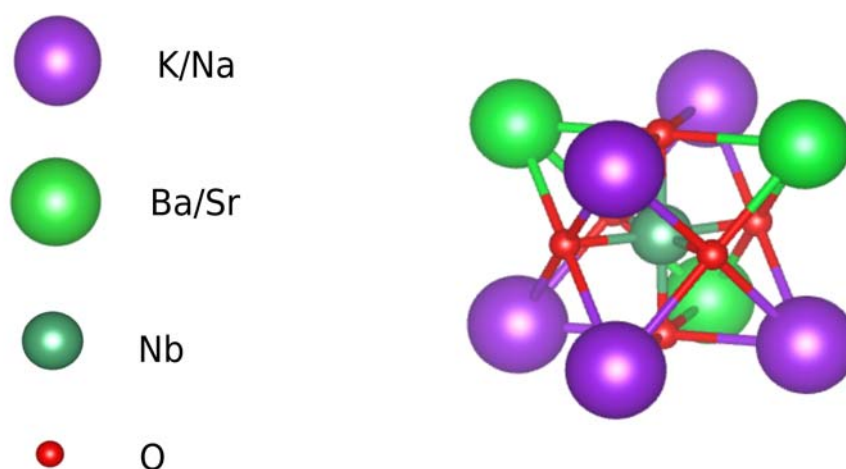


Figura 18: Célula unitária das estruturas com Ba e Sr: K/NaBa/SrNbO_4 .

5.2.2 Densidade de Estados e Bandas Projetadas

As figuras 19 e 20 mostram os gráficos de densidade de estados (DOS) e bandas projetadas respectivamente, das estruturas puras com Ba/Sr, utilizando a aproximação pseudo-híbrida do funcional ACBN0.

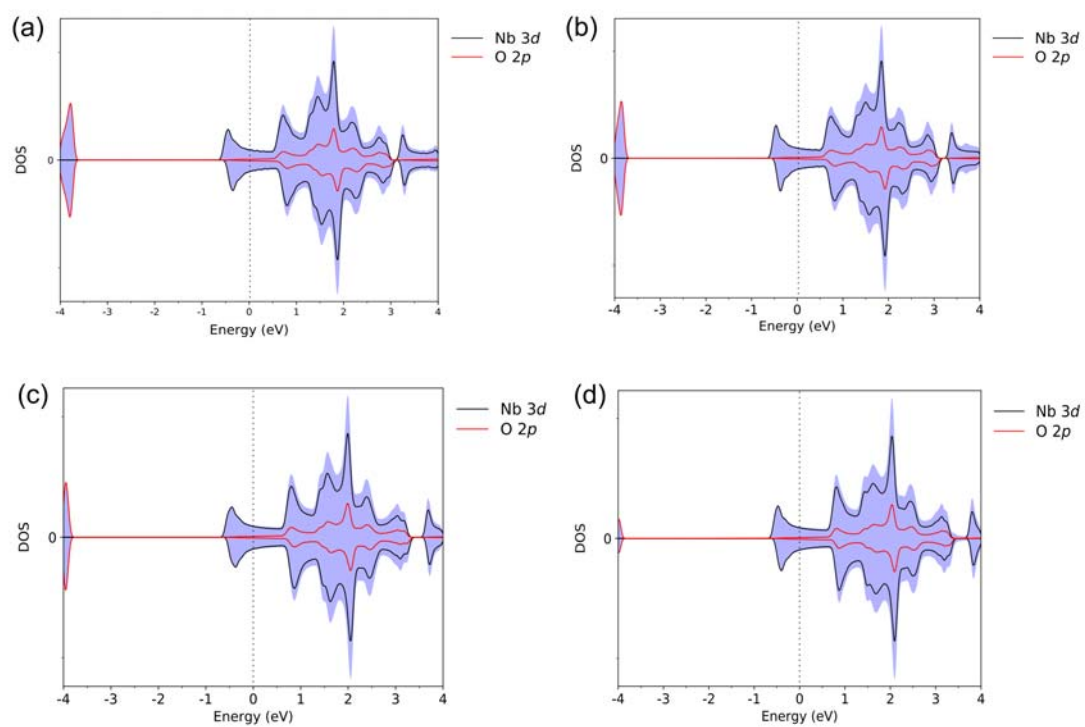


Figura 19: Gráficos de densidade de estados das estruturas puras com Ba e Sr: KBaNbO_4 (a), NaBaNbO_4 (b), KSrNbO_4 (c) e NaSrNbO_4 (d) usando ACBN0.

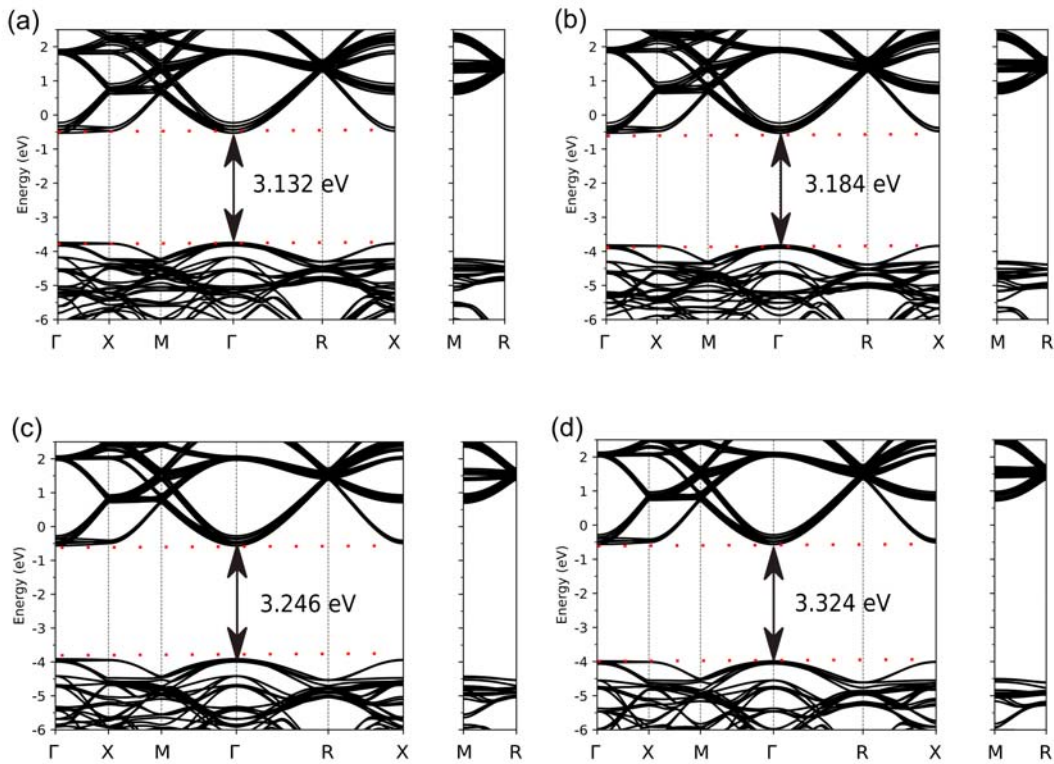


Figura 20: Gráficos de bandas projetadas das estruturas puras com de Ba e Sr: KBaNbO_4 (a), NaBaNbO_4 (b), KSrNbO_4 (c) e NaSrNbO_4 (d) usando ACBN0.

A análise dos gráficos de DOS (Fig. 19 a-d), permite observar que, da mesma forma que nas estruturas puras, na BV, o orbital 2p do oxigênio apresenta maior contribuição no DOS total, em relação ao orbital 3d do nióbio, e que na BC esta ordem de contribuição inverte-se, vindo o orbital 3d do nióbio a se sobressair no DOS total, comparativamente ao orbital 2p do oxigênio.

Ainda é possível notar a manutenção da simetria dos gráficos de DOS acima e abaixo da abscissa zero, indicando a ausência de polarização de *spin*, mantendo a inexistência de magnetismo.

Relativamente às bandas projetadas (Fig. 20 a-d), é possível verificar que os *band gaps* tornam-se diretos, além de apresentarem incrementos ocasionados pela utilização do funcional ACBN0.

Complementarmente, ao comparar-se com as estruturas puras, nota-se a redução da curvatura das bandas evidenciada na BV, o que indica um aumento das massas efetivas dos portadores de carga nessa região, denotando possível redução da mobilidade dos portadores de carga, acarretando uma tendência de perda de eficiência na conversão de energia.

5.3 Caracterização das Estruturas com Ba e Sr Dopadas com o funcional ACBN0

5.3.1 Células Unitárias

De posse das supercélulas das estruturas puras com Ba e Sr, seguiu-se para a caracterização das estruturas dopadas com Co, N e codopadas (Co e N), cujas células unitárias são apresentadas na Fig. 21.

Ainda na referida figura, torna-se necessário mencionar o detalhamento dos sítios em que foram realizadas as dopagens, ou seja, onde foram feitas as substituições dos átomos de Nb por Co (a), O por N (b) e simultaneamente Nb por Co e O por N (c).

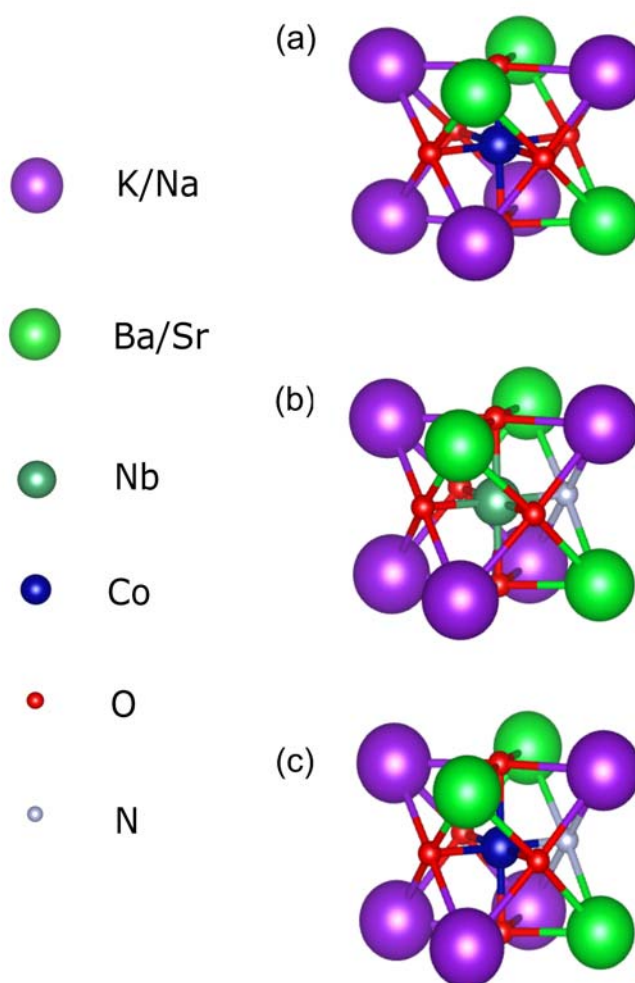


Figura 21: Células unitárias das estruturas com Ba/Sr dopadas com Co (a) $K_2/Na_2Ba/SrNbCoO_6$, N (b) $K/NaBa/SrNbON_2$, Co e N (c) $K/NaBa/SrNbCoON_3$.

5.3.2 Densidade de Estados e Bandas Projetadas

As figuras 22-25 apresentam os gráficos de densidade de estados (DOS) das estruturas com Ba/Sr dopadas e codopadas com Co e N, utilizando a aproximação pseudo-

híbrida do funcional ACBN0.

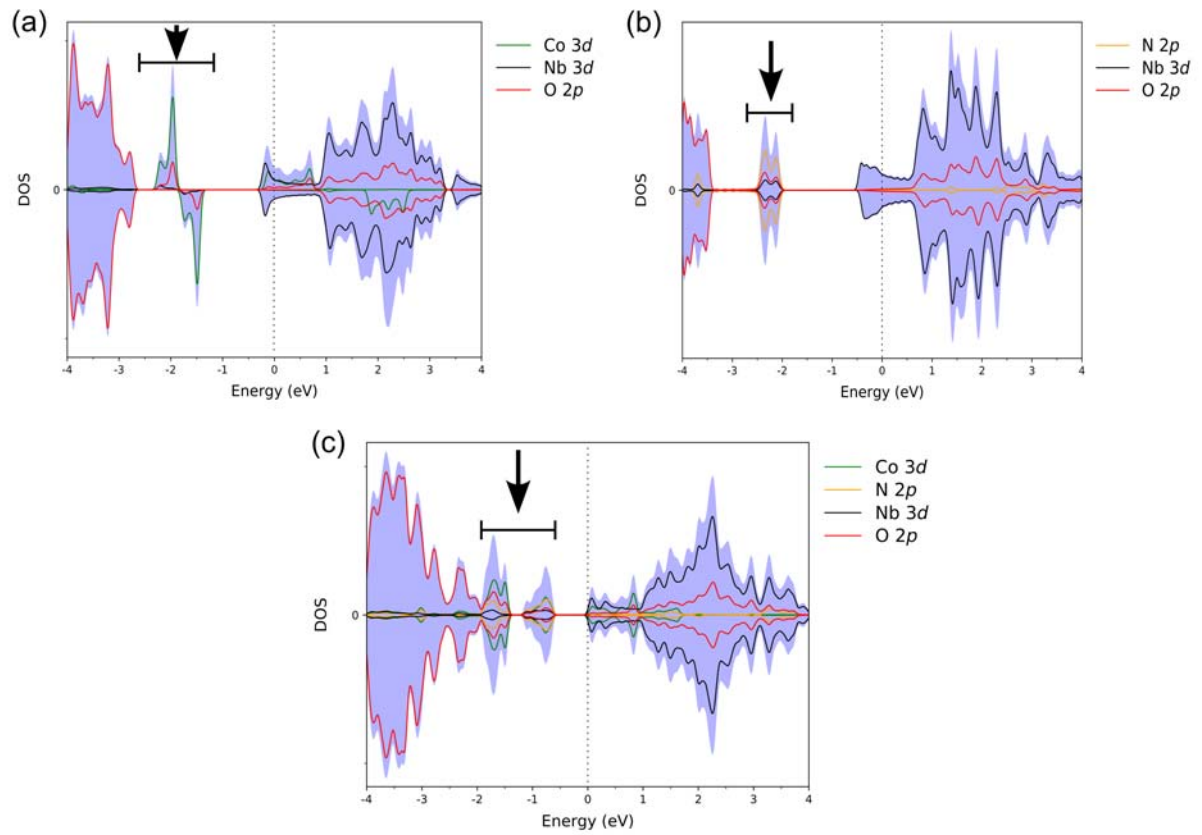


Figura 22: Gráficos de densidade de estados da estrutura KNaNbO_4 dopada: $\text{K}_2\text{NaNbCoO}_6$ (a), KNaNbON_2 (b) e KNaNbCoON_3 (c) usando ACBN0.

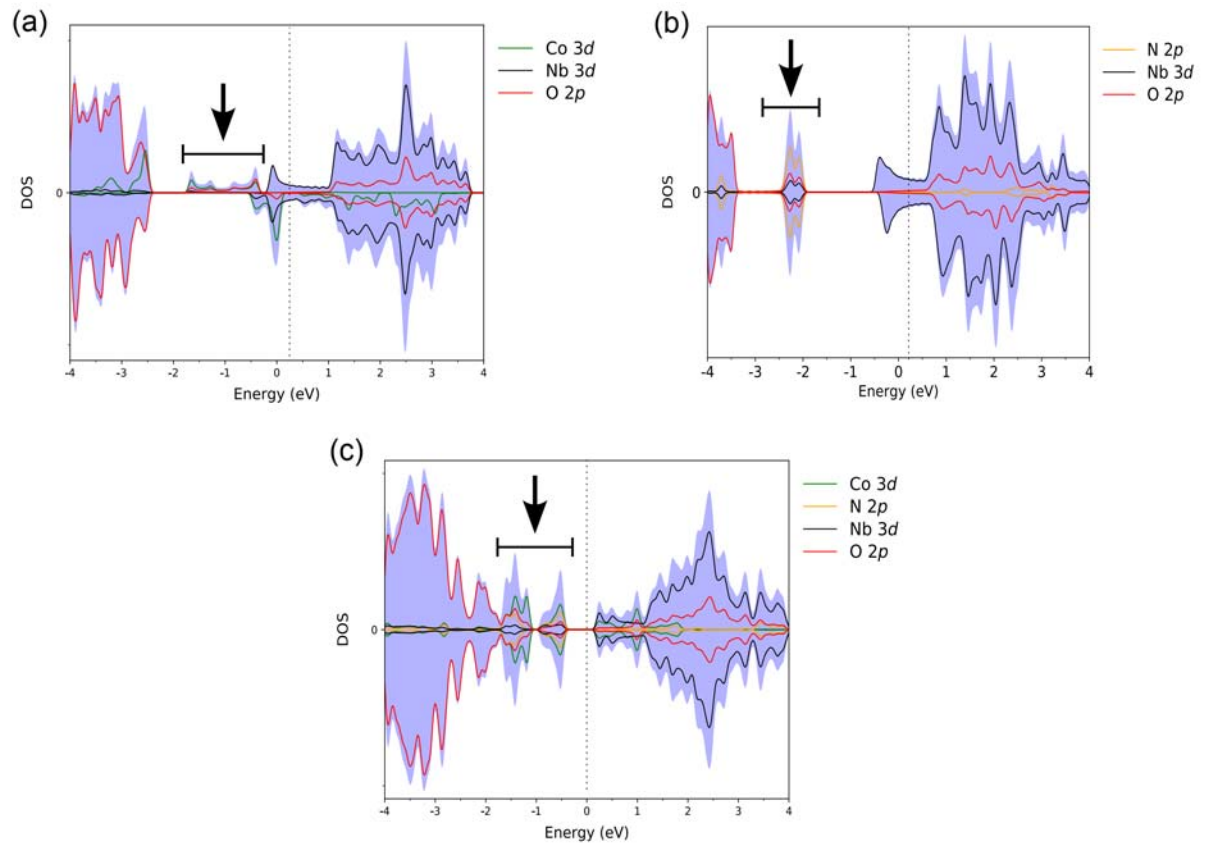


Figura 23: Gráficos de densidade de estados da estrutura NaBaNbO₄ dopada: Na₂BaNbCoO₆ (a), NaBaNbON₂ (b) e NaBaNbCoON₃ (c) usando ACBN0.

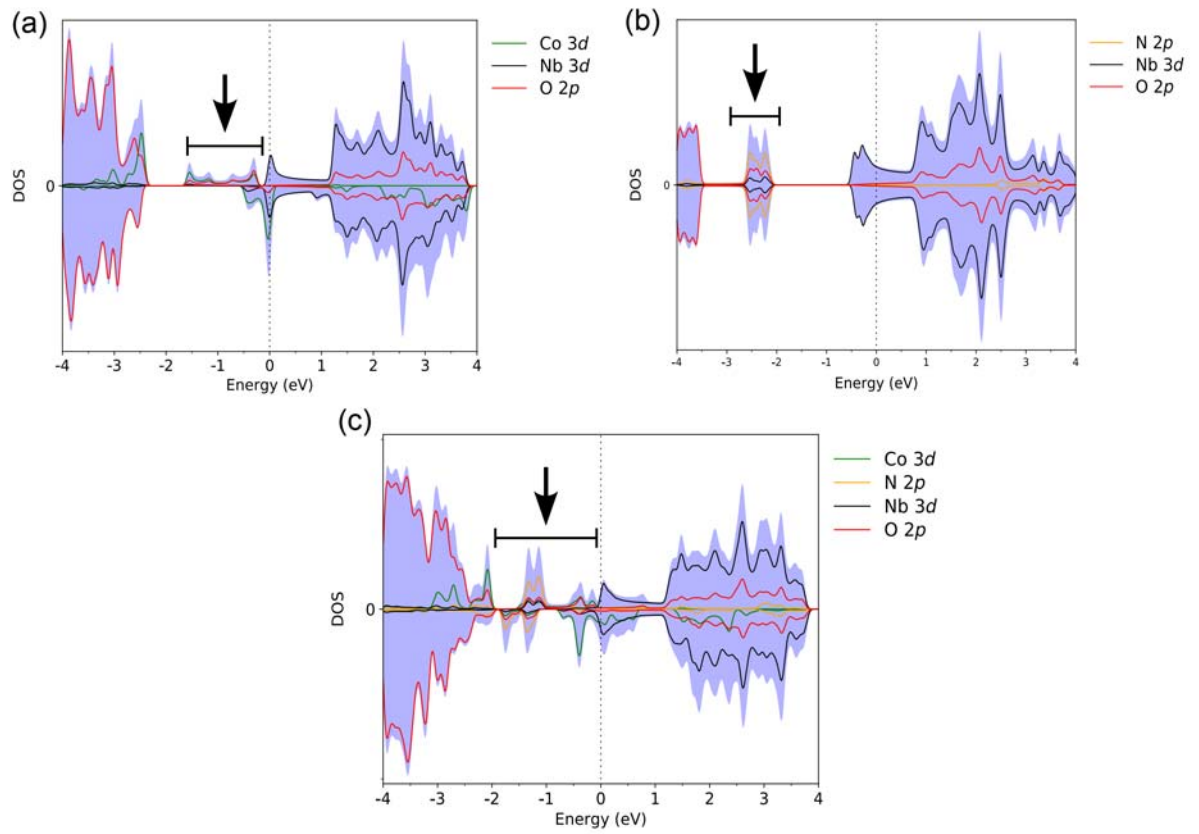


Figura 24: Gráficos de densidade de estados e bandas projetadas da estrutura K SrNbO_4 dopada: $\text{K}_2\text{SrNbCoO}_6$ (a), K SrNbON_2 (b) e K SrNbCoON_3 (c) usando ACBN0.

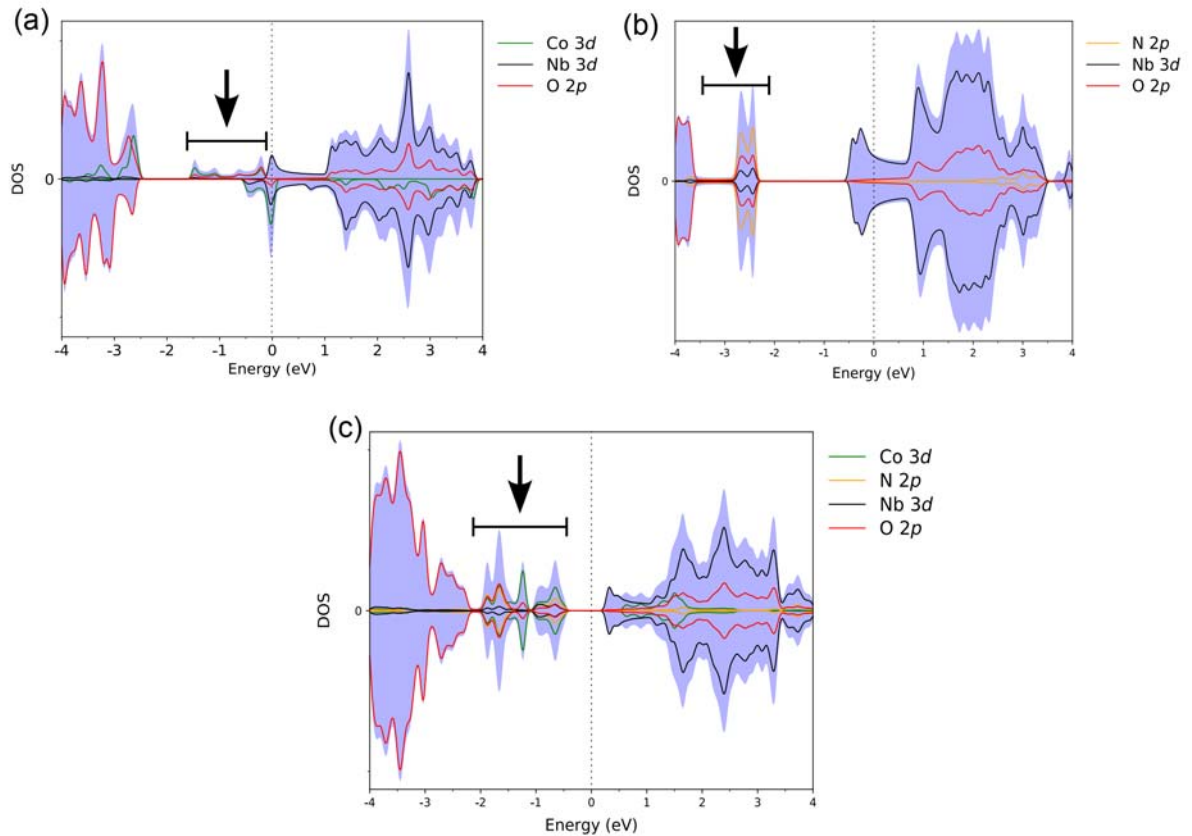


Figura 25: Gráficos de densidade de estados e bandas projetadas da estrutura NaSrNbO_4 dopada: $\text{Na}_2\text{SrNbCoO}_6$ (a), NaSrNbON_2 (b) e NaSrNbCoON_3 (c) usando ACBN0.

Observando-se os gráficos de DOS das estruturas com Ba/Sr dopadas com Co (Fig. 22-25 (a)), evidenciam-se alterações em comparação às estruturas puras com Ba/Sr, ou seja, surgem estados intermediários (indicados nos gráficos pela setas) entre a BV e BC, vinculados principalmente ao orbital 3d do Co.

Com exceção a esses estados intermediários, o comportamento do DOS assemelha-se ao verificado nas estruturas puras com Ba/Sr, diferenciando-se apenas no que tange a uma pequena contribuição do elemento dopante (orbital 3d do Co).

Ainda com relação aos estados intermediários, evidencia-se a assimetria acima e abaixo da abscissa zero, o que revela a existência de polarização de *spin* e, por conseguinte de possível magnetismo.

Tal magnetismo pode ser um indicativo de perda de desempenho da célula, por criar barreiras adicionais que dificultam a mobilidade dos portadores de carga (MENG; GUO; SUN, 2023).

Salienta-se também um avanço da BC para além da energia de Fermi, como visto nas estruturas puras com Ba e Sr (sem dopagem), mas diferente das estruturas puras.

Com relação aos gráficos de DOS das estruturas com Ba/Sr dopadas com N (Fig. 22-25 (b)), mantêm-se o aparecimento dos estados intermediários, mas agora vinculados, principalmente ao orbital 2p do N.

Excetuando-se os referidos estados (indicados nos gráficos pelas setas), o comportamento do DOS é similar ao das estruturas puras com Ba/Sr, a não ser pela também pequena contribuição do elemento dopante (orbital 2p do N).

Não existem assimetrias relevantes nos gráficos de DOS desta dopagem com N, não indicando polarização de *spin* e, em consequência disso, inexistente magnetismo, nesse caso.

O avanço da BC para além da energia de Fermi também é caracterizado nesta dopagem, como nas estruturas puras com Ba/Sr, mas diferente das estruturas puras.

No que se refere aos gráficos de DOS das estruturas codopadas com Co e N (Fig. 22-25 (c)), explicita-se a manutenção dos estados intermediários, desta vez associados aos orbitais dos dopantes (2p do N e 3d do Co).

De forma semelhante às outras dopagens, o comportamento do DOS fora dos estados intermediários também é similar ao das estruturas puras com Ba/Sr, salvo pela pequena contribuição dos elementos dopantes (orbitais 2p do N e 3d do Co).

Apenas a codopagem da estrutura KSrNbO_4 resultante em KSrNbCoON_2 , reflete assimetria nos estados intermediários, acima e abaixo da abscissa zero, denotando que somente nessa codopagem podem haver efeitos magnéticos ocasionados pela existência de polarização de *spin*.

Fica explícito o crescimento da BV inclusive nesse caso de codopagem, da mesma forma que nas estruturas puras com Ba/Sr, mas diferente das estruturas puras.

As figuras 26-29 apresentam os gráficos de bandas projetadas das estruturas com Ba/Sr dopadas e codopadas com Co e N, utilizando a aproximação pseudo-híbrida do funcional ACBN0.

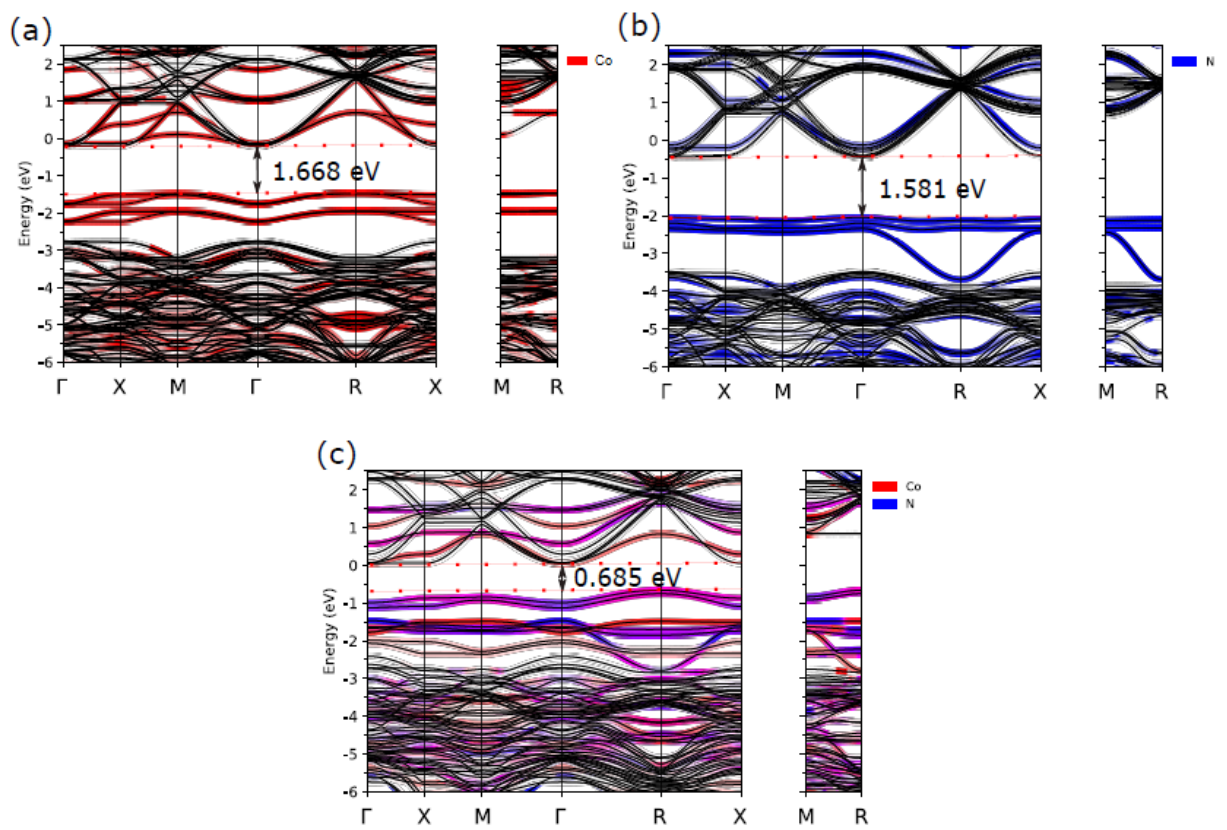


Figura 26: Gráficos de bandas projetadas da estrutura KBaNbO_4 dopada: $\text{K}_2\text{BaNbCoO}_6$ (a), KBaNbON_2 (b) e KBaNbCoON_3 (c e f) usando ACBN0.

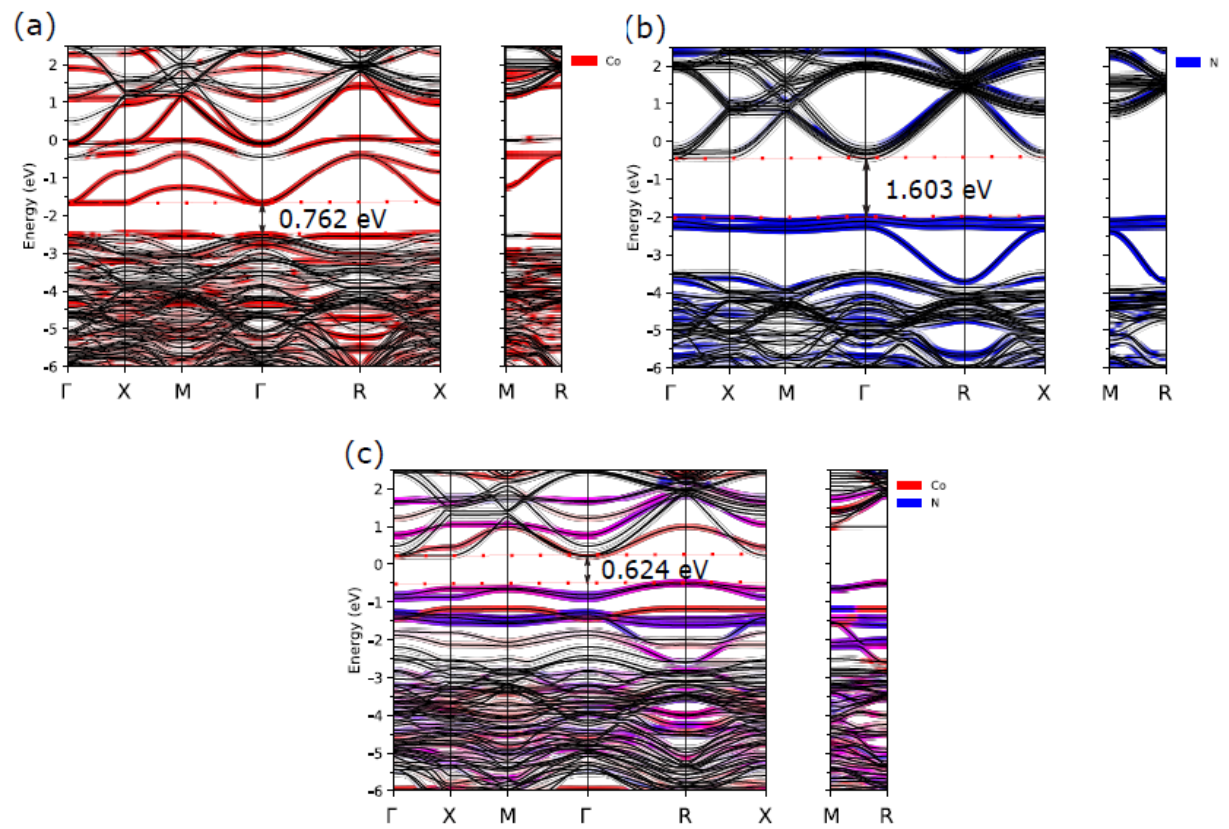


Figura 27: Gráficos de bandas projetadas da estrutura NaBaNbO₄ dopada: Na₂BaNbCoO₆ (a), NaBaNbON₂ (b) e NaBaNbCoON₃ (c) usando ACBN0.

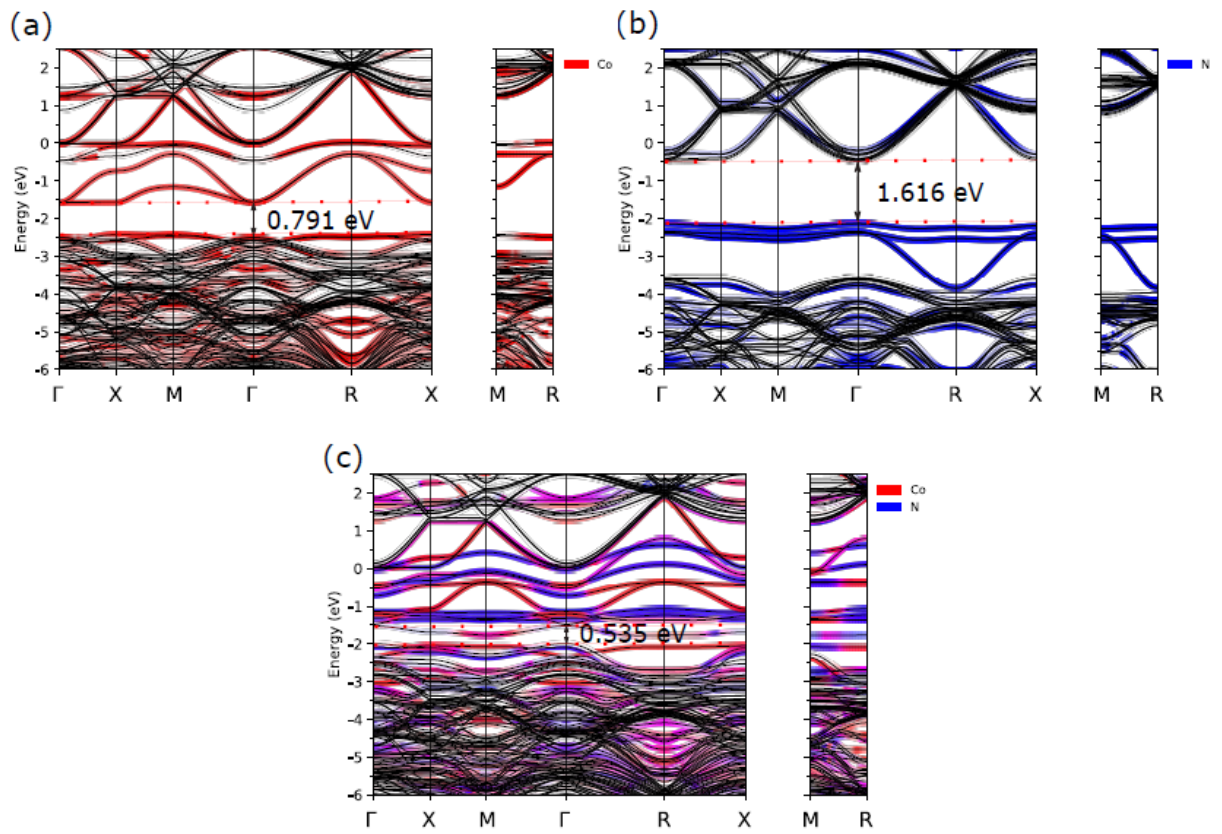


Figura 28: Gráficos de bandas projetadas da estrutura KSrNbO_4 dopada: $\text{K}_2\text{SrNbCoO}_6$ (a), KSrNbON_2 (b) e KSrNbCoON_3 (c) usando ACBN0.

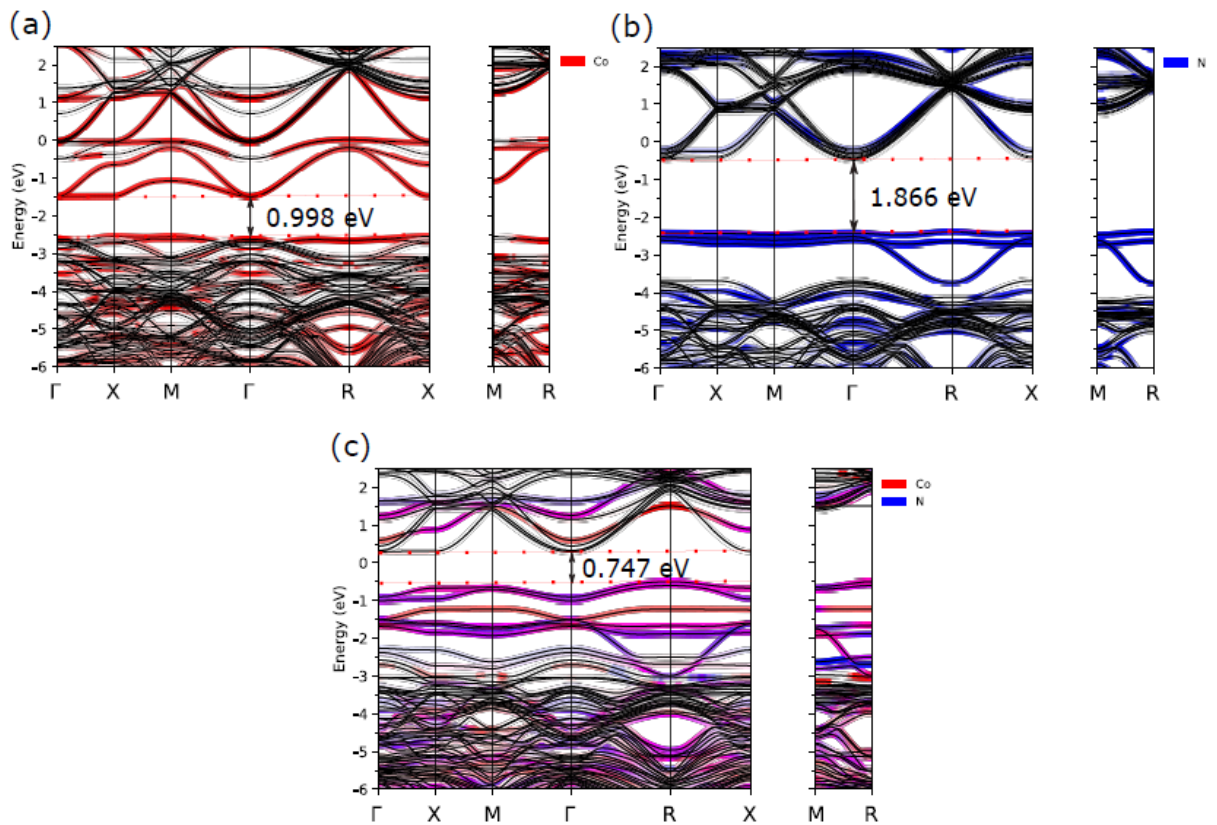


Figura 29: Gráficos de densidade de estados e bandas projetadas da estrutura NaSrNbO_4 dopada: $\text{Na}_2\text{SrNbCoO}_6$ (a), NaSrNbON_2 (b) e NaSrNbCoON_3 (c) usando ACBN0.

A apreciação dos gráficos de bandas projetadas das estruturas com Ba/Sr dopadas com Co (Fig. 26-29 (a)), revela que apenas a estrutura $\text{K}_2\text{BaNbCoO}_6$ (Fig. 26 (a)) apresenta *band gap* indireto, como ocorre nas estruturas puras. As outras estruturas seguem o padrão das estruturas puras com Ba/Sr, apresentando *band gap* diretos.

Além disso, verifica-se reduções dos valores de *band gap*, em comparação tanto com as estruturas puras, quanto com as estruturas puras com Ba/Sr, o que se deve ao surgimento dos estados intermediários evidentes nos gráficos, entre BV e BC.

Tais estados, além de reduzirem o *band gap*, o que é uma característica importante pela redução da banda proibida, são também responsáveis pela diminuição da mobilidade dos portadores de carga na BV, devido à quase ausência da curvatura da banda, o que provoca um acréscimo da massa efetiva dos referidos portadores de carga.

Na BC, os referidos estados não geram tanto impacto, mantendo as curvaturas acentuadas, refletindo boa mobilidade em função de baixa massa efetiva dos portadores de carga.

Relativamente às bandas projetadas das estruturas com Ba/Sr dopadas com N (Fig. 26-29 (b)), todos os *band gaps* são diretos, como ocorre nas estruturas puras

com Ba/Sr e diferentemente das estruturas puras.

Ainda observa-se reduções de *band gap*, em relação às estruturas puras com Ba/Sr, mas mantendo-se superiores aos *band gap* das estruturas puras.

Tais reduções, igualmente ocasionadas pela presença dos estados intermediários entre BV e BC, da mesma forma que na dopagem anterior, são responsáveis pela baixa mobilidade dos portadores de carga na BV (ausência de curvatura da banda), mas mantêm-se com baixo impacto na BC, pela manutenção das curvaturas da banda.

Finalmente, no que diz respeito às bandas projetadas das estruturas com Ba/Sr codopadas com Co e N (Fig. 26-29 (c)), apenas a estrutura KSrNbCoON_3 (Fig. 29 (c)) apresenta *band gap* direto, da mesma forma que na estruturas puras com Ba/Sr. As outras estruturas codopadas seguem o padrão das estrutura puras, de *band gap* indireto.

A ocorrência de estados intermediários acentua-se na codopagem, estabelecendo grandes decréscimos de *band gap*, permanecendo em patamares inferiores aos das estruturas puras e puras com Ba/Sr.

De forma análoga às dopagens, os estados intermediários têm maior efeito na BV, com redução da mobilidade dos portadores, pelos motivos já elencados e com ação praticamente nula na BC.

Cabe salientar que os referidos estados intermediários originam um aspecto dicotômico em relação a análise da eficiência da célula, pois apesar de serem benéficos, por reduzirem a magnitude da banda proibida (*band gap*) maximizando a característica semicondutora, inferem também na perda da mobilidade dos portadores de carga na BV, o que acarreta em incrementos na taxa de recombinação de cargas.

5.4 Análise de Cargas

5.4.1 Densidade de carga

A Fig. 30 expõe os gráficos de densidade de carga e mapas de contorno das estruturas puras com Ba/Sr e das estruturas com Ba/Sr dopadas e codopadas com Co e N, utilizando a aproximação pseudo-híbrida do funcional ACBN0. Evidencia-se ainda que, a referência para os gráficos é delimitada pela direção do plano de corte declarada na Fig. 30 (a).

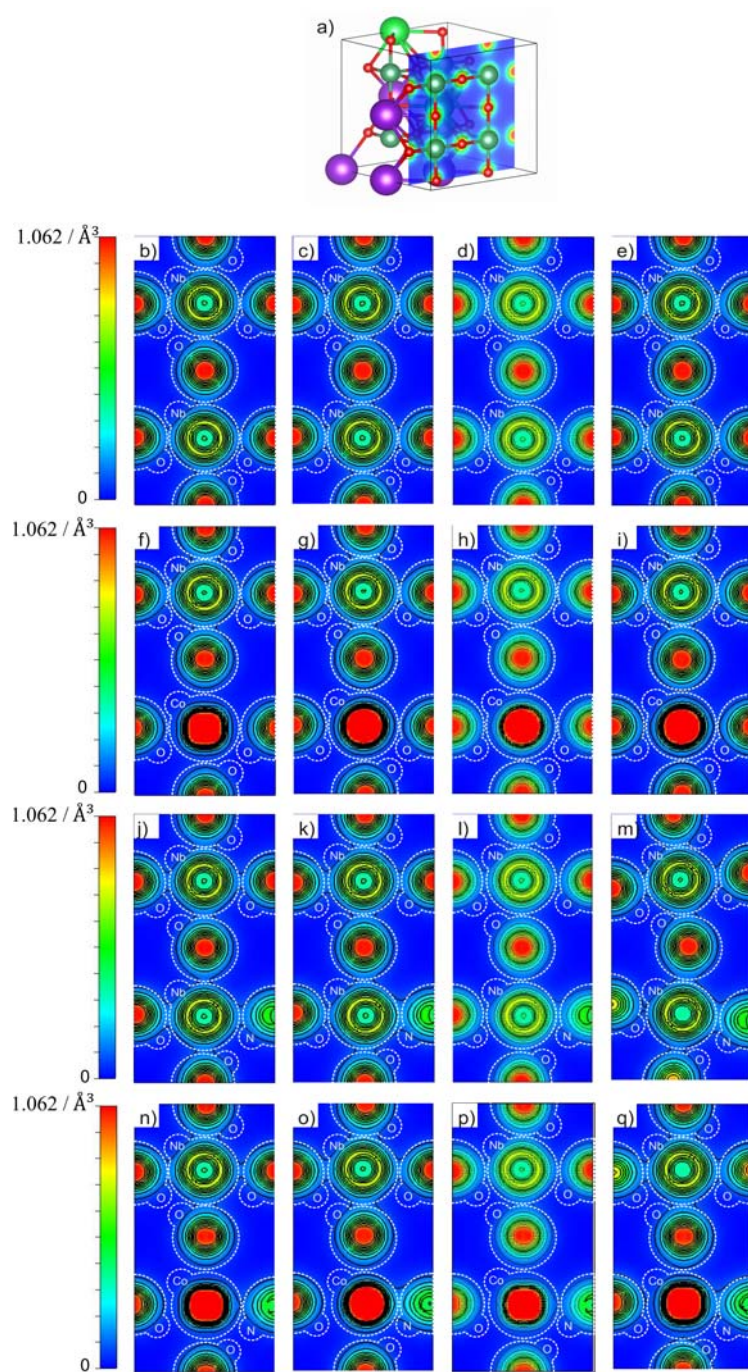


Figura 30: Densidade de carga e mapa de contornos das estruturas puras com Ba e Sr: (b) KBaNbO_4 , (c) NaBaNbO_4 , (d) KSrNbO_4 , (e) NaSrNbO_4 e estruturas dopadas: com (f) $\text{K}_2\text{BaNbCoO}_6$, (g) $\text{Na}_2\text{BaNbCoO}_6$, (h) $\text{K}_2\text{SrNbCoO}_6$, (i) $\text{Na}_2\text{SrNbCoO}_6$, (j) KBaNbON_2 , (k) NaBaNbON_2 , (l) KSrNbON_2 , (m) NaSrNbON_2 , (n) KBaNbCoON_3 , (o) NaBaNbCoON_3 , (p) KSrNbCoON_3 , (q) NaSrNbCoON_3 na direção do plano de corte (a).

As plotagens de densidade de carga e mapas de contorno consistem em uma

forma eficiente de representação eletrônica em termos bidimensionais, denotando que, nas estruturas puras com Ba e Sr, os átomos de O apresentam maior densidade eletrônica, por serem mais eletronegativos que o Nb.

Nas estruturas dopadas com Co e codopadas com Co e N, o Co passa a apresentar densidades importantes, além do O.

Já nas estruturas dopadas com N, o O se mantém com maiores densidades, por ser mais eletronegativo que o N e Nb.

É necessário comentar ainda, que há uma distorção na rede cristalina causada pela dopagem com N, evidente entre as plotagens (j-m) da Fig. 30, principalmente no que se refere ao posicionamento dos átomos de O.

A codopagem Co e N, visualmente tende a amenizar as referidas distorções, bastando avaliar as plotagens (n-q) da mesma figura, o que já representa um indicativo de que a codopagem tende a maximizar a estabilidade da estrutura, ou seja, um aspecto considerável no que diz respeito ao desempenho da célula.

5.4.2 Cargas de Bader

A Tab. 2 destaca as cargas médias de Bader das estruturas puras com Ba/Sr e estruturas com Ba/Sr dopadas e codopadas com Co e N, fazendo o uso da aproximação pseudo-híbrida do funcional ACBN0.

Tabela 2: Cargas médias de Bader.

Estrutura	Cargas média (e)							
	K	Na	Nb	O	Ba	Sr	Co	N
KBa ₂ NbO ₄	-0.8386	-	-2.6818	+1.2664	-1.5820	-	-	-
NaBa ₂ NbO ₄	-	-0.8996	-2.6949	+1.2838	-1.5676	-	-	-
KSrNbO ₄	-0.8312	-	-2.6712	+1.2689	-	-1.6428	-	-
NaSrNbO ₄	-	-0.8972	-2.6633	+1.2802	-	-1.6435	-	-
K ₂ Ba ₂ NbCoO ₆	-0.8338	-	-2.7630	+1.2441	-1.6073	-	-1.5261	-
Na ₂ Ba ₂ NbCoO ₆	-	-0.8953	-2.7503	+1.2553	-1.5826	-	-1.6516	-
K ₂ SrNbCoO ₆	-0.8196	-	-2.7906	+1.2588	-	-1.6432	-1.6481	-
Na ₂ SrNbCoO ₆	-	-0.8937	-2.8497	+1.2888	-	-1.6316	-1.6193	-
KBa ₂ NbON ₂	-0.8321	-	-2.6946	+1.2655	-1.5766	-	-	+1.3426
NaBa ₂ NbON ₂	-	-0.8983	-2.6944	+1.2780	-1.5659	-	-	+1.3480
KSrNbON ₂	-0.8255	-	-2.6776	+1.2634	-	-1.6311	-	+1.3816
NaSrNbON ₂	-	-0.8890	-2.8374	+1.3305	-	-1.6195	-	+1.4000
KBa ₂ NbCoON ₃	-0.8291	-	-2.7806	+1.2482	-1.5933	-	-1.4967	+1.1757
NaBa ₂ NbCoON ₃	-	-0.8974	-2.7786	+1.2617	-1.5933	-	-1.4968	+1.1977
KSrNbCoON ₃	-0.8219	-	-2.7549	+1.2486	-	-1.6246	-1.5158	+1.0654
NaSrNbCoON ₃	-	-0.8858	-2.8436	+1.2750	-	-1.6076	-1.4121	+1.2450

Por meio da análise da cargas médias de Bader, que possibilita o cálculo das cargas individuais de uma estrutura a partir de sua densidade eletrônica, apresentada na Tab. 2, obtêm-se a confirmação do que foi evidenciado na análise da densidade de cargas, ou seja, o O, por ser mais eletronegativo, recebe carga em todos os casos, seguido pelo N, enquanto os outros elementos apresentam perda de carga, atuando como doadores, por serem menos eletronegativos.

Essas relações já eram esperadas, visto o comportamento da eletronegatividade dos elementos em questão ($K < Ba < Na < Sr < Nb < Co < N < O$).

Avaliando-se especificamente as substituições (dopagens), como o Co é mais eletronegativo que o Nb, este perde menos carga, o que também ocorre entre o O e N.

Um aspecto importante, e que deve ser relacionado neste momento da discussão, refere-se à estratégia de LIANG; SHAO (2019), mencionada na seção de metodologia: de substituição de átomos de K/Na por Ba/Sr, com a finalidade de estabilização de cargas.

A referida estratégia fundamenta-se em uma compensação de cargas, adicionando-se elementos menos eletronegativos à estrutura, como forma de maximizar sua estabilidade e, por conseguinte, seu desempenho, pois esse equilíbrio tende

a minimizar taxas de recombinação dos portadores de carga.

5.4.3 Cargas de Lodwin

A Fig. 31 mostra os gráficos de polarização de *spin* das estruturas puras com Ba/Sr e estruturas com Ba/Sr dopadas e codopadas com Co e N, fazendo o uso da aproximação pseudo-híbrida do funcional ACBN0.

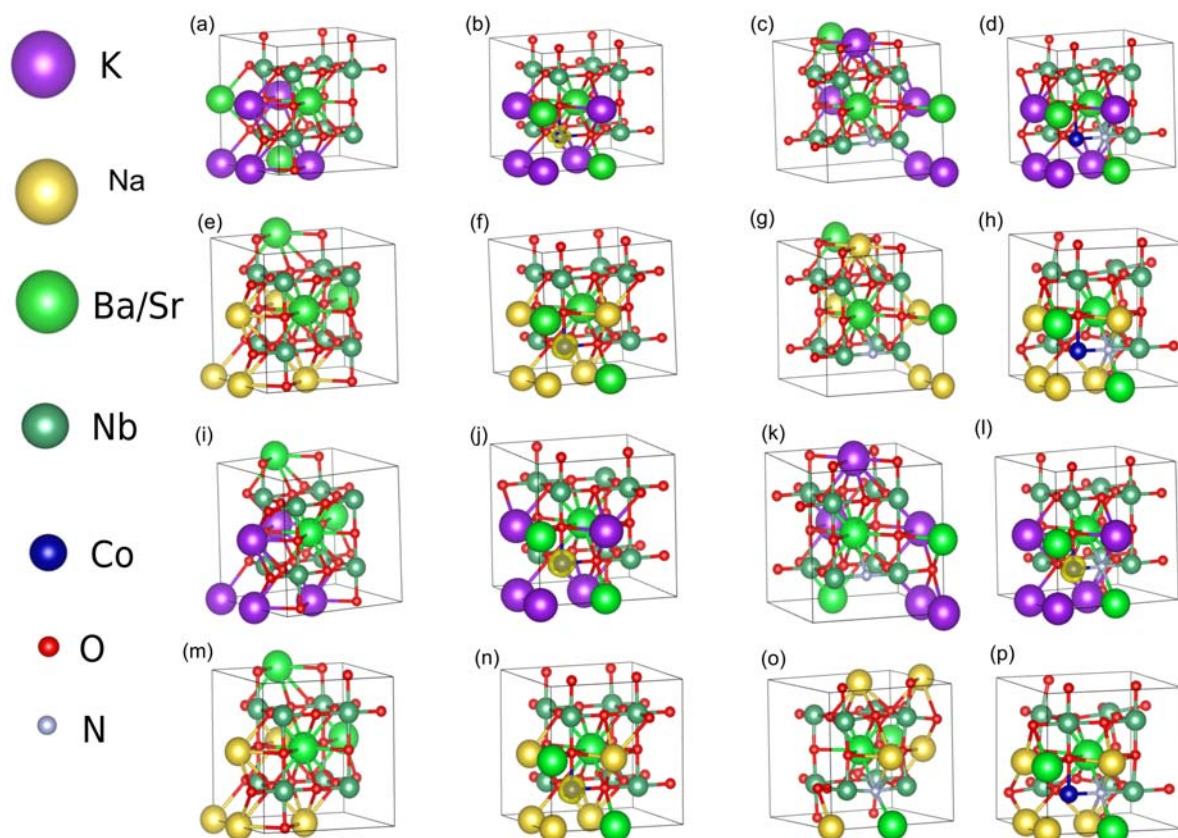


Figura 31: Densidade de polarização de *spin*: KBaNbO_4 (a), $\text{K}_2\text{BaNbCoO}_6$ (b), KBaNbON_2 (c), KBaNbCoON_3 (d), NaBaNbO_4 (e), $\text{Na}_2\text{BaNbCoO}_6$ (f), NaBaNbON_2 (g), KBaNbCoON_3 (h), KSrNbO_4 (i), $\text{K}_2\text{SrNbCoO}_6$ (j), KSrNbON_2 (k), KSrNbCoON_3 (l), NaSrNbO_4 (m), $\text{Na}_2\text{SrNbCoO}_6$ (n), NaSrNbON_2 (o), NaSrNbCoON_3 (p).

As cargas de Lodwin, que denotam a magnitude da densidade de polarização de *spin* (Fig. 31), evidenciam e confirmam a informação dos gráficos de DOS, de que existe polarização de *spin* nas estruturas dopadas com Co (b, f, j e n) e particularmente na estrutura codopada com Co e N (k).

Em todas as outras estruturas, estados de *spin up* são compensados por estados de *spin down*, resultando na ausência de polarização de *spin* e de efeitos magnéticos.

As referidas magnitudes de polarização de *spin* são de 0.6729 (b), 3.0897 (f), 2.9503 (j), 2.9698 (n) e 2.3310 (l), todas associadas ao orbital 3d do cobalto, o qual

possui um elétron em *spin down* desemparelhado. Tais características ratificam a tendência de possível surgimento de fenômenos magnéticos.

As magnitudes de polarizapolarização de *spin* evidenciadas em todas as estruturas dopadas com Co e particularmente na codopagem com Co e N da estrutura KSrNbCoON_3 podem afetar negativamente a eficiência do transporte de cargas por criar barreiras adicionais, as quais dificultam o transporte de carga e reduzem o desempenho do dispositivo fotovoltaico.

Por outro lado, a ausência de polarização de *spin* verificada em todas as estruturas dopadas com N e codopadas com Co e N (excetuando-se a estrutura KSrNbCoON_3) acarreta em melhor desempenho do referido dispositivo.

5.5 Geometria

Na Fig. 32 são apresentadas as posições dos átomos componentes das estruturas puras com Ba/Sr e estruturas com Ba/Sr dopadas e codopadas com Co e N, fazendo o uso da aproximação pseudo-híbrida do funcional ACBN0. Tal posicionamento é a base para as medições dos comprimentos das ligações declaradas na Tab. 3, para estabelecer o efeito comparativo dos octaedros em questão.

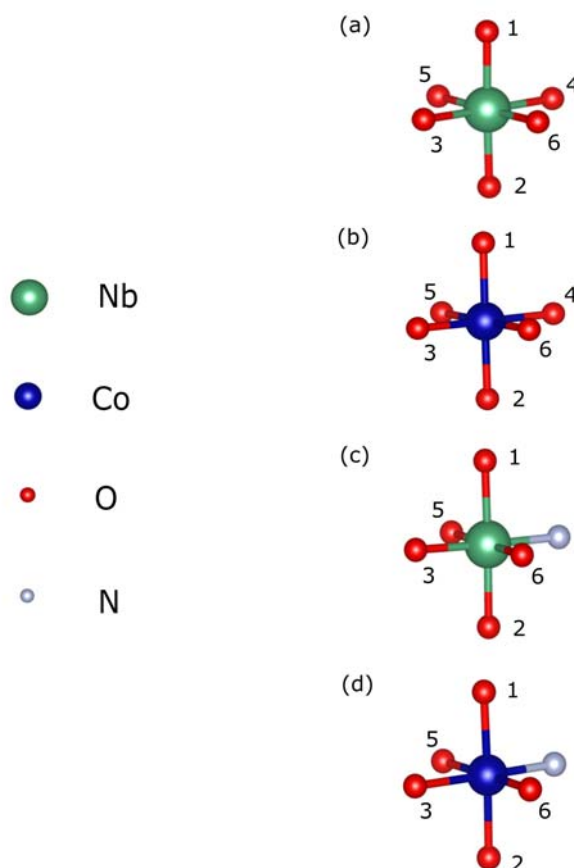


Figura 32: Posicionamento dos átomos para medição dos comprimentos das ligações: (a) octaedro NbO_6 - estrutura pura com Ba/Sr, (b) octaedro CoO_6 - estrutura com Ba/Sr dopada com Co, (c) octaedro NbO_5N - estrutura com Ba/Sr dopada com N, (c) octaedro CoO_5N - estrutura com Ba/Sr codopada com Co e N.

Tabela 3: Variação do comprimento das ligações em função dos dopantes .

Estrutura	Comprimento das Ligações (Å)					
(a)	Nb-O5	Nb-O6	Nb-O3	Nb-O4	Nb-O1	Nb-O2
KBaNbO ₄	2.0015	2.0311	2.0311	2.0015	2.0311	2.0015
NaBaNbO ₄	1.9819	2.0215	2.0215	1.9819	2.0215	1.9819
KSrNbO ₄	1.9796	1.9870	1.9870	1.9776	1.9870	1.9796
NaSrNbO ₄	1.9625	1.9787	1.9792	1.9620	1.9787	1.9625
(b)	Co-O5	Co-O6	Co-O3	Co-O4	Co-O1	Co-O2
K ₂ BaNbCoO ₆	2.0384	2.0797	2.0798	2.0383	2.0798	2.0383
Na ₂ BaNbCoO ₆	1.9661	2.0109	2.0104	1.9656	2.0104	1.9656
K ₂ SrNbCoO ₆	2.0089	1.9952	1.9951	2.0089	1.9951	2.0089
Na ₂ SrNbCoO ₆	1.9615	1.9600	1.9599	1.9617	1.9599	1.9617
(c)	Nb-O5	Nb-O6	Nb-O3	Nb-N	Nb-O1	Nb-O2
KBaNbON ₂	1.9615	2.0112	2.0583	2.0609	2.0583	2.0113
NaBaNbON ₂	2.0436	2.0031	2.0445	1.9688	2.0445	2.0031
KSrNbON ₂	2.0427	1.9980	2.0138	1.9360	2.0138	1.9982
NaSrNbON ₂	2.0358	1.9962	2.0018	1.9462	1.9969	2.0013
(d)	Co-O5	Co-O5	Co-O3	Co-N	Co-O1	Co-O2
KBaNbCoON ₃	2.0956	2.0394	2.0738	1.9878	2.0738	2.0394
NaBaNbCoON ₃	2.0955	2.0393	2.0737	1.9877	2.0737	2.0393
KSrNbCoON ₃	2.0502	2.0594	2.0585	1.8627	2.0585	2.0594
NaSrNbCoON ₃	1.9810	1.9432	1.9573	1.8684	1.9601	1.9433

A avaliação da Tab. 3 permite concluir que em geral, a dopagem de Co ocasiona um alongamento das ligações entre Co - O, quando se trata das estruturas com K, o que não se verifica no caso de estruturas com Na, onde há um encurtamento das referidas ligações.

No caso das dopagens com N e codopagem com Co e N, o comportamento dos comprimentos de ligações é diferente, apresentando incrementos, tanto nas estruturas com K como nas com Na.

Cabe aqui um destaque quanto ao incremento dos comprimentos das ligações, pois há uma relação direta entre essa característica e a maximização da estabilidade estrutural, originada pela “relaxação” das forças no interior da estrutura cristalina, que de acordo com CHOWDHURY et al. (2023), previnem quanto a defeitos estruturais, como distorções ou deformações, que podem levar à degradação do material.

Nesse contexto, a codopagem demonstra um primeiro indicativo de maximização da estabilidade estrutural, por meio do incremento do tamanho das ligações interatômicas.

5.6 Massas Efetivas

Na Tab. 4 são relacionadas as massas efetivas dos portadores de carga (elétrons e buracos) das estruturas puras com Ba/Sr e estruturas com Ba/Sr dopadas e codopadas com Co e N, utilizando o funcional pseudo-híbrido ACBN0, nas direções Γ -M, Γ -R e X-R.

Tabela 4: Variação das massas efetivas.

Estrutura	Massa Efetiva (m^*)					
	elétron	buraco	elétron	buraco	elétron	buraco
	Γ - M		Γ - R		X - R	
KBaNbO ₄	0.9205	2.2505	0.9904	1.8956	0.4711	1.0618
NaBaNbO ₄	0.8631	2.2924	0.7972	1.8846	0.5076	1.2883
KSrNbO ₄	0.8403	2.1773	0.6811	1.7511	0.4544	1.1569
NaSrNbO ₄	0.9069	2.2012	0.7460	1.9425	0.4756	1.1014
K ₂ BaNbCoO ₆	1.8154	2.5032	0.9403	2.0374	0.5527	18.1482
Na ₂ BaNbCoO ₆	1.4245	1.7496	0.5018	1.3124	0.5144	8.6351
K ₂ SrNbCoO ₆	1.4218	1.7282	0.5470	1.4094	0.3740	4.9526
Na ₂ SrNbCoO ₆	1.5318	1.9324	0.5657	1.7006	0.4106	4.5359
KBaNbON ₂	0.8296	6.6504	0.7722	4.1007	0.4612	3.9625
NaBaNbON ₂	0.8948	4.5549	0.7751	2.6520	0.4922	5.1888
KSrNbON ₂	0.8097	5.1589	0.6452	2.7623	0.4471	4.6266
NaSrNbON ₂	0.8164	11.1031	0.7002	5.5116	0.4535	5.1705
KBaNbCoON ₃	0.8252	3.1287	1.0084	2.1356	0.4772	2.7138
NaBaNbCoON ₃	0.7889	2.7103	1.0634	1.8444	0.4517	3.3101
KSrNbCoON ₃	1.4936	1.6013	1.5787	0.5664	3.9221	15.6335
NaSrNbCoN ₃	0.9519	2.0783	0.7090	1.5003	0.5014	3.8748

Em geral, a análise da Tab. 4 reflete que as massas efetivas dos elétrons (BC) das estruturas puras com Ba e Sr são maiores que as massas efetivas dos mesmos portadores de carga das estruturas dopadas, o que não ocorre com as massas efetivas dos buracos (BV), as quais são maiores nas estruturas dopadas que nas estruturas puras com Ba e Sr.

Essa característica se deve ao surgimento de estados intermediários entre BV e BC, identificados facilmente nos gráficos de DOS e bandas projetadas, avaliados anteriormente.

Tais estados produzem reduções de *band gap*, mas geram projeções de bandas menos dispersivas (com inclinações das curvaturas menos pronunciadas na BV), caracterizadas por massas efetivas maiores, ratificando as observações realizadas quanto às bandas projetadas, de que a ausência de curvatura nas bandas está asso-

ciada a massas efetivas maiores, maiores taxas de recobinação e consequentemente perda de eficiência (XIAO et al., 2021).

Uma observação importante cabe nesse momento, quanto ao método de obtenção das massas efetivas, que se revela deficitário em situações de ausência de curvatura das bandas, suscitando imprecisão e valores incompatíveis. Como exemplo, cita-se a massa do buraco na direção X-R da estrutura $K_2BaNbCoO_6$ cujo resultado é 18.1482.

As direções preferenciais para o transporte de cargas são X-R, Γ -M e Γ -R, respectivamente.

5.7 Energias de Formação e Ligação

A Tab. 5 apresenta os resultados obtidos em termos de energias de formação e ligação das dopagens e codopagens, respectivamente.

Tabela 5: Energias de formação e ligação das dopagens.

Estrutura	$E^f[D]$ (eV)	E_b (eV)
KBa ₂ NbO ₄	5.5579	-
NaBa ₂ NbO ₄	+ Co	-
KSrNbO ₄		
NaSrNbO ₄		
KBa ₂ NbO ₄		
NaBa ₂ NbO ₄	+N	-
KSrNbO ₄		
NaSrNbO ₄		
KBa ₂ NbO ₄		
NaBa ₂ NbO ₄	+Co + N	-
KSrNbO ₄		
NaSrNbO ₄		
KBa ₂ NbO ₄		

Analisando-se os resultados de energia de formação e energia de ligação mostrados na Tab. 5, é possível notar as diferenças em termos de ordens de grandezas entre as energias de formação dos defeitos individuais e a energia de ligação dos complexos, o que demonstra que apesar da utilização da supercélula com 40 átomos para diluir os defeitos, além das substituição de K/Na por Ba/Sr, a fim de estabilizar as cargas, as dopagens pontuais com Co e N, mas principalmente com Co, não originam um sistema completamente estável, o que é reproduzido pelas altas energias de formação.

No que se refere aos complexos com codopagem de Co e N, verifica-se a existência de um sistema bem mais estável e, apresentando uma tendência de neutralidade de cargas, aspecto importante no que diz respeito ao desempenho do dispositivo fotovoltaico.

Ainda com relação aos complexos, a característica de ordens negativas de energia de ligação em dois dos casos (KBaNbCoON_3 e NaSrNbCoON_3) denota que, segundo FREYSOLDT et al. (2014) o complexo está ligado espontaneamente, ou seja, é necessário menos energia para manter a ligação, acarretando em maior estabilidade.

Desta forma, o complexo codopado NaSrNbCoON_3 é o mais estável e se forma de maneira mais simples, visto ainda que as energias de formação para os dopantes na forma individual são menores que em todos os outros casos.

Já nos outros dois complexos, cujas energia de ligação são de ordem positiva, a interação entre as codopagens com Co e N não indica ser tão atrativa, por apresentar menor estabilidade.

6 CONCLUSÃO

O primeiro aspecto importante a ser citado nessa seção diz respeito à aproximação pseudo-híbrida do funcional ACBN0, a qual incorpora a correção de Hubbard da DFT+U como uma função natural da densidade eletrônica e do ambiente químico (AGAPITO; CURTAROLO; BUONGIORNO NARDELLI, 2015).

O referido funcional pseudo-híbrido mostrou-se eficiente em delimitar de forma aprimorada a estrutura eletrônica das perovskitas estudadas, obtendo *band gap* confiáveis, com um pequeno incremento do custo computacional, o que o funcional PBEsol, apesar de melhor avaliado perante outros, confirmou-se incapaz de conseguir.

Relativamente ao que se refere à estratégia de adição dos elementos Ba/Sr nas estruturas puras para receber a dopagem, o que segundo LIANG; SHAO (2019) tem a finalidade de estabilizar as cargas e aumentar a estabilidade estrutural, esta demonstrou ser eficiente, perante o balanço de cargas e ausência de distorções estruturais.

Os gráficos de DOS e estruturas de bandas das dopagens revelaram estados intermediários originados pelos dopantes, responsáveis pela redução de *band gap*, o que é interessante para aplicações fotovoltaicas.

Entretanto, os referidos estados intermediários também provocam alterações de posicionamento das bandas (principalmente na BV), tornando *band gap* indiretos em diretos, o que também favorece as aplicações fotovoltaicas e vice-versa, o que pode incrementar a taxa de recombinação de cargas.

Ainda no que tange aos estados intermediários, uma reflexão sobre os resultados das massas efetivas permite concluir que estes, proeminentemente na BV, ocasionam ganho de massa dos portadores de carga, o que reduz sua mobilidade.

Uma contribuição importante da análise das cargas, ratificando o que indicam os gráficos de DOS, diz respeito ao surgimento de polarização de *spin* nas dopagens com Co, devido à presença de um elétron desemparelhado associado ao orbital 3d do Co, sugerindo o aparecimento de efeitos magnéticos, o que representa redução de desempenho do dispositivo porque esses efeitos atuam como barreiras adicionais que reduzem a mobilidade dos portadores de carga.

E a verificação das energias de formação e ligação notabilizam a codopagem como a técnica que produz maior estabilidade, especialmente quanto à estrutura que apresenta a menor energia de ligação e onde as energias de formação das dopagens de forma individual são menores.

Finalmente, este trabalho cumpre seu objetivo geral, caracterizando as estruturas eletrônicas das perovskitas estudadas, por meio de uma estratégia eficiente e fundamentada, com base na DFT e na aproximação do funcional pseudo-híbrido ACBN0.

Essa estratégia permitiu concluir que as dopagens e codopagem com Co e N das perovskitas KNbO_3 e NaNbO_3 viabilizam o ajuste de posicionamento e reduções de *band gap*, maximizam efeitos magnéticos (dopagem com Co), minimizam as taxas de recombinação de cargas e, revela que a codopagem com Co e N, associada à adição de Sr, na perovskita NaNbO_3 , resultando em NaSrNbCoON_3 apresenta maior potencial e estabilidade.

Essas características evidenciam o potencial fotovoltaico das referidas perovskitas e potencializam seu uso em células solares de perovskitas.

REFERÊNCIAS

- ADEDAYO, H.; ADIO, S.; OBOIRIEN, B. Energy research in Nigeria: A bibliometric analysis. **Energy Strategy Reviews**, v.34, p.100629, 2021.
- AGAPITO, L. A.; CURTAROLO, S.; BUONGIORNO NARDELLI, M. Reformulation of $DFT + U$ as a Pseudohybrid Hubbard Density Functional for Accelerated Materials Discovery. **Phys. Rev. X**, v.5, p.011006, Jan 2015.
- AHMAD, I.; ABOHASHRH, M.; AFTAB, A.; AZIZ, H.; FATIMA, I.; SHAHZADI, N.; AHMAD, S.; MUHMOOD, T. Manganese and copper doped perovskites nanocrystals and their optoelectronic applications. **Applied Materials Today**, v.32, p.101827, 2023.
- AHMED, T. Y.; NOORI, D. A.; AHMED, K. K.; AZIZ, S. B. The combination of DFT and OghmaNano framework to study the heat stability and minimizing voltage losses in perovskite solar cells. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.178, p.108459, 2024.
- ALBRECHT, S.; SALIBA, M.; BAENA, J. P. C.; LANG, F.; KEGELMANN, L.; MEWS, M.; STEIER, L.; ABATE, A.; RAPPICH, J.; KORTE, L. et al. Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature. **Energy & Environmental Science**, v.9, n.1, p.81–88, 2016.
- ALHARBI, F. H.; PARK, H.; SANVITO, S.; TABET, N.; EL-MELLOUHI, F. Elucidating the Impact of Chalcogen Content on the Photovoltaic Properties of Oxychalcogenide Perovskites: $\text{NaMO}_3\text{-xQx}$ ($M = \text{Nb, Ta}$; $Q = \text{S, Se, Te}$). **ChemPhysChem**, v.19, n.6, p.703–714, 2018.
- ARAÚJO, F. L. d. **Estudo das propriedades de transporte e recombinação de cargas em células solares orgânicas: efeitos de aditivo e de degradação**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — Universidade de São Paulo.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. et al. **Solid state physics [by] Neil W. Ashcroft [and] N. David Mermin**. New York: Holt, Rinehart and Winston,, 1976.

AZAM, S.; IRFAN, M.; ABBAS, Z.; RANI, M.; SALEEM, T.; YOUNUS, A.; AKHTAR, N.; LIAQAT, B.; SHABBIR, M.; AL-SEHEMI, A. G. ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF CUBIC NaNbO_3 AND TETRAGONAL KNbO_3 CRYSTALS: FIRST PRINCIPLES STUDY. **DIGEST JOURNAL OF NANOMATERIALS AND BIOS-STRUCTURES**, v.14, n.3, p.751–760, 2019.

BAILIE, C. D.; CHRISTOFORO, M. G.; MAILOA, J. P.; BOWRING, A. R.; UNGER, E. L.; NGUYEN, W. H.; BURSCHKA, J.; PELLET, N.; LEE, J. Z.; GRÄTZEL, M. et al. Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS. **Energy & Environmental Science**, v.8, n.3, p.956–963, 2015.

BAKTASH, A.; AMIRI, O.; SAADAT, M. High efficient Perovskite solar cells base on Niobium Doped TiO_2 as a Buffer Layer. **Journal of Nanostructures**, v.10, n.1, p.119–127, 2020.

BALLIF, C.; HAUG, F.-J.; BOCCARD, M.; VERLINDEN, P. J.; HAHN, G. Status and perspectives of crystalline silicon photovoltaics in research and industry. **Nature Reviews Materials**, v.7, n.8, p.597–616, 2022.

BENNETT, J. W.; GRINBERG, I.; RAPPE, A. M. New highly polar semiconductor ferroelectrics through d 8 cation-O vacancy substitution into PbTiO_3 : A theoretical study. **Journal of the American Chemical Society**, v.130, n.51, p.17409–17412, 2008.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der physik**, v.389, n.20, p.457–484, 1927.

BROWN, I. D.; MCMAHON, B. CIF: the computer language of crystallography. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v.58, n.3, p.317–324, 2002.

CALLIGARIS, G. A.; LANG, R.; BETTINI, J.; SANTOS, A. O. dos; CARDOSO, L. P. Xenon Nanobubbles and Residual Defects in Annealed Xe-Implanted Si (001): Analysis by the Combination of Advanced Synchrotron X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy Techniques. **Advanced Materials Technologies**, p.2301621, 2024.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Callister's materials science and engineering**. John Wiley & Sons, 2020.

CALZOLARI, A.; NARDELLI, M. B. Dielectric properties and Raman spectra of ZnO from a first principles finite-differences/finite-fields approach. **Scientific reports**, v.3, p.2999, 2013.

CAMPO, J. M.; GÁZQUEZ, J. L.; TRICKEY, S.; VELA, A. Non-empirical improvement of PBE and its hybrid PBE0 for general description of molecular properties. **The Journal of chemical physics**, v.136, n.10, p.104108, 2012.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian journal of physics**, v.36, n.4A, p.1318–1343, 2006.

CASTRO, J. A. P. **Células solares de Perovskita com camadas transportadoras de elétrons à base de óxido de nióbio e anodização de titânio em meios contendo Li⁺**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical review letters**, v.45, n.7, p.566, 1980.

CHCHIYAI, Z.; EL BACHRAOUI, F.; TAMRAOUI, Y.; BIH, L.; LAHMAR, A.; EL MARSSI, M.; ALAMI, J.; MANOUN, B. et al. Effect of cobalt doping on the crystal structure, magnetic, dielectric, electrical and optical properties of PbTi1-xCoxO3- δ perovskite materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v.927, p.166979, 2022.

CHIANG, C.-H.; WU, C.-G. Bulk heterojunction perovskite–PCBM solar cells with high fill factor. **Nature Photonics**, v.10, n.3, p.196, 2016.

CHOWDHURY, T. A.; ZAFAR, M. A. B.; ISLAM, M. S.-U.; SHAHINUZZAMAN, M.; ISLAM, M. A.; KHANDAKER, M. U. Stability of perovskite solar cells: issues and prospects. **RSC advances**, v.13, n.3, p.1787–1810, 2023.

DEACON-SMITH, D. **Structure prediction of perovskite surfaces and nanoclusters**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — UCL (University College London).

DEEKSHA; KOUR, P.; AHMED, I.; SUNNY; SHARMA, S. K.; YADAV, K.; MISHRA, Y. K. Transition Metal-based Perovskite Oxides: Emerging Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. **ChemCatChem**, v.15, n.6, p.e202300040, 2023.

DI VENTRA, M.; PANTELIDES, S. T. Hellmann-Feynman theorem and the definition of forces in quantum time-dependent and transport problems. **Physical Review B**, v.61, n.23, p.16207, 2000.

DUDAREV, S.; BOTTON, G.; SAVRASOV, S.; HUMPHREYS, C.; SUTTON, A. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. **Physical Review B**, v.57, n.3, p.1505, 1998.

FAN, Z.; XIAO, J.; SUN, K.; CHEN, L.; HU, Y.; OUYANG, J.; ONG, K. P.; ZENG, K.; WANG, J. Ferroelectricity of CH₃NH₃PbI₃ perovskite. **The journal of physical chemistry letters**, v.6, n.7, p.1155–1161, 2015.

FAROOQ, U.; PHUL, R.; ALSHEHRI, S. M.; AHMED, J.; AHMAD, T. Electrocatalytic and enhanced photocatalytic applications of sodium niobate nanoparticles developed by citrate precursor route. **Scientific reports**, v.9, n.1, p.1–17, 2019.

FERNANDES, S. L.; ALBANO, L. G. S.; AFONSO, L. J.; SILVA, J. H. D. da; LONGO, E.; GRAEFF, C. F. d. O. Exploring the properties of niobium oxide films for electron transport layers in perovskite solar cells. **Frontiers in chemistry**, v.7, p.50, 2019.

FIEBIG, M.; LOTTERMOSER, T.; MEIER, D.; TRASSIN, M. The evolution of multiferroics. **Nature Reviews Materials**, v.1, n.8, p.16046, 2016.

FREYSOLDT, C.; GRABOWSKI, B.; HICKEL, T.; NEUGEBAUER, J.; KRESSE, G.; JANOTTI, A.; WALLE, C. G. Van de. First-principles calculations for point defects in solids. **Rev. Mod. Phys.**, v.86, p.253–305, Mar 2014.

FRITSCH, D. et al. Electronic and optical properties of sodium niobate: a density functional theory study. **Advances in Materials Science and Engineering**, v.2018, 2018.

FROST, J. M.; BUTLER, K. T.; BRIVIO, F.; HENDON, C. H.; VAN SCHILFGAARDE, M.; WALSH, A. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. **Nano letters**, v.14, n.5, p.2584–2590, 2015.

FROST, J. M.; BUTLER, K. T.; WALSH, A. Molecular ferroelectric contributions to anomalous hysteresis in hybrid perovskite solar cells. **Apl Materials**, v.2, n.8, p.081506, 2014.

GARRITY, K. F.; BENNETT, J. W.; RABE, K. M.; VANDERBILT, D. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. **Computational Materials Science**, v.81, p.446–452, 2014.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCCIONI, M.; DABO, I. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics: Condensed matter**, v.21, n.39, p.395502, 2009.

GRINBERG, I.; WEST, D. V.; TORRES, M.; GOU, G.; STEIN, D. M.; WU, L.; CHEN, G.; GALLO, E. M.; AKBASHEV, A. R.; DAVIES, P. K. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. **Nature**, v.503, n.7477, p.509–512, 2013.

GROOT, J. d.; MUELLER, T.; ROSENBERG, R.; KEAVNEY, D.; ISLAM, Z.; KIM, J.-W.; ANGST, M. Charge order in LuFe_2O_4 : an unlikely route to ferroelectricity. **Physical review letters**, v.108, n.18, p.187601, 2012.

GUO, Z.; YUAN, M.; CHEN, G.; LIU, F.; LU, R.; YIN, W.-J. Understanding Defects in Perovskite Solar Cells through Computation: Current Knowledge and Future Challenge. **Advanced Science**, p.2305799, 2024.

GUO, Z.; ZHAO, S.; LIU, A.; KAMATA, Y.; TEO, S.; YANG, S.; XU, Z.; HAYASE, S.; MA, T. Niobium Incorporation into CsPbI₂Br for Stable and Efficient All-Inorganic Perovskite Solar Cells. **ACS applied materials & interfaces**, v.11, n.22, p.19994–20003, 2019.

HALDER, S.; KUMAR, R. A.; MAITY, R.; SINHA, T. A tailored direct-to-indirect band structure transition in double perovskite oxides influences its photocatalysis efficiency. **Ceramics International**, v.49, n.5, p.8634–8645, 2023.

HAUG, H.; KOCH, S. W. **Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors**. World Scientific Publishing Company, 2009.

HAZEN, R. M. Perovskites. **Scientific American**, v.258, n.6, p.74–81, 1988.

HELLENBRANDT, M. The inorganic crystal structure database (ICSD)-present and future. **Crystallography Reviews**, v.10, n.1, p.17–22, 2004.

HINUMA, Y.; PIZZI, G.; KUMAGAI, Y.; OBA, F.; TANAKA, I. Band structure diagram paths based on crystallography. **Computational Materials Science**, v.128, p.140–184, 2017.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, v.136, n.3B, p.B864, 1964.

HOHENBERG, P.; KOHN, W.; SHAM, L. The beginnings and some thoughts on the future. **Advances in Quantum Chemistry**, v.21, p.7–26, 1990.

HOSSAIN, A.; ROY, S.; SAKTHIPANDI, K. The external and internal influences on the tuning of the properties of perovskites: an overview. **Ceramics International**, v.45, n.4, p.4152–4166, 2019.

HU, F.; SUN, Y.; ZHA, J.; CHEN, K.; ZOU, S.; FANG, L.; SU, X. Pre-texturing multi-crystalline silicon wafer via a two-step alkali etching method to achieve efficient nanostructured solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.159, p.121–127, 2017.

HU, H.; AN, S. X.; LI, Y.; OROOJI, S.; SINGH, R.; SCHACKMAR, F.; LAUFER, F.; JIN, Q.; FEENEY, T.; DIERCKS, A. et al. Triple-junction perovskite–perovskite–silicon solar cells with power conversion efficiency of 24.4%. **Energy & Environmental Science**, v.17, n.8, p.2800–2814, 2024.

JAFFE, J. E.; SNYDER, J. A.; LIN, Z.; HESS, A. C. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. **Physical Review B**, v.62, n.3, p.1660, 2000.

JUREČKA, P.; ŠPONER, J.; ČERNÝ, J.; HOBZA, P. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD (T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.8, n.17, p.1985–1993, 2006.

KAHANDAL, S. S.; TUPKE, R. S.; BOBADE, D. S.; KIM, H.; PIAO, G.; SANKAPAL, B. R.; SAID, Z.; PAGAR, B. P.; PAWAR, A. C.; KIM, J. M. et al. Perovskite Solar Cells: Fundamental Aspects, Stability Challenges, and Future Prospects. **Progress in Solid State Chemistry**, p.100463, 2024.

KHAN, M. S.; DIAO, Z.; OSADA, M.; SHEN, S. Nitrogen doped ultrathin calcium/sodium niobate perovskite nanosheets for photocatalytic water oxidation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.205, p.110283, 2020.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v.140, n.4A, p.A1133, 1965.

KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the american chemical society**, v.131, n.17, p.6050–6051, 2009.

LAMHANI, M.; CHCHIYAI, Z.; ELOMRANI, A.; MANOUN, B.; HASNAOUI, A. Enhanced photocatalytic water splitting of SrTiO₃ perovskite through cobalt doping: experimental and theoretical DFT understanding. **Inorganic Chemistry**, v.62, n.33, p.13405–13418, 2023.

LIANG, Y.; SHAO, G. First principles study for band engineering of KNbO₃ with 3d transition metal substitution. **RSC Advances**, v.9, n.13, p.7551–7559, 2019.

LIECHTENSTEIN, A.; ANISIMOV, V.; ZAAEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. **Physical Review B**, v.52, n.8, p.R5467, 1995.

LILIENBLUM, M.; LOTTERMOSER, T.; MANZ, S.; SELBACH, S. M.; CANO, A.; FIEBIG, M. Ferroelectricity in the multiferroic hexagonal manganites. **Nature Physics**, v.11, n.12, p.1070–1073, 2015.

LIN, Q.; ARMIN, A.; NAGIRI, R. C. R.; BURN, P. L.; MEREDITH, P. Electro-optics of perovskite solar cells. **Nature Photonics**, v.9, n.2, p.106, 2015.

LIU, J.; YAO, M.; SHEN, L. Third generation photovoltaic cells based on photonic crystals. **Journal of Materials Chemistry C**, v.7, n.11, p.3121–3145, 2019.

LUCEÑO-SÁNCHEZ, J. A.; DÍEZ-PASCUAL, A. M.; PEÑA CAPILLA, R. Materials for photovoltaics: State of art and recent developments. **International journal of molecular sciences**, v.20, n.4, p.976, 2019.

LUO, X.; LIU, X.; HAN, L. Lead-free perovskite solar cells, what's next? **Next Energy**, v.1, n.1, p.100011, 2023.

MARCO, N.; ZHOU, H.; CHEN, Q.; SUN, P.; LIU, Z.; MENG, L.; YAO, E.-P.; LIU, Y.; SCHIFFER, A.; YANG, Y. Guanidinium: a route to enhanced carrier lifetime and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells. **Nano letters**, v.16, n.2, p.1009–1016, 2016.

MAROM, N.; TKATCHENKO, A.; ROSSI, M.; GOBRE, V. V.; HOD, O.; SCHEFFLER, M.; KRONIK, L. Dispersion interactions with density-functional theory: Benchmarking semiempirical and interatomic pairwise corrected density functionals. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.7, n.12, p.3944–3951, 2011.

MENG, K.; GUO, L.; SUN, X. Strategies and applications of generating spin polarization in organic semiconductors. **Nanoscale Horizons**, 2023.

MISHRA, S.; PARIDA, S. An overview and recent progress of single and double perovskite metal oxides. **Perovskite Metal Oxides**, p.55–80, 2023.

MO, Y.; WANG, C.; ZHENG, X.; ZHOU, P.; LI, J.; YU, X.; YANG, K.; DENG, X.; PARK, H.; HUANG, F. et al. Nitrogen-doped tin oxide electron transport layer for stable perovskite solar cells with efficiency over 23%. **Interdisciplinary Materials**, v.1, n.2, p.309–315, 2022.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied crystallography**, v.41, n.3, p.653–658, 2008.

MONIRUDDIN, M.; ILYASSOV, B.; ZHAO, X.; SMITH, E.; SERIKOV, T.; IBRAYEV, N.; ASMATULU, R.; NURAJE, N. Recent progress on perovskite materials in photovoltaic and water splitting applications. **Materials Today Energy**, v.7, p.246–259, 2018.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical review B**, v.13, n.12, p.5188, 1976.

MRINALINI, M.; ISLAVATH, N.; PRASANTHKUMAR, S.; GIRIBABU, L. Stipulating Low Production Cost Solar Cells All Set to Retail. **The Chemical Record**, v.19, n.2-3, p.661–674, 2019.

NAEEM, M.; JAMAL, T.; DIAZ-MARTINEZ, J.; BUTT, S. A.; MONTESANO, N.; TARIQ, M. I.; HOZ-FRANCO, E. De-la; DE-LA-HOZ-VALDIRIS, E. Trends and future perspective challenges in big data. In: ADVANCES IN INTELLIGENT DATA ANALYSIS AND APPLICATIONS: PROCEEDING OF THE SIXTH EURO-CHINA CONFERENCE ON INTELLIGENT DATA ANALYSIS AND APPLICATIONS, 15–18 OCTOBER 2019, ARAD, ROMANIA, 2022. **Anais...** 2022. p.309–325.

NUNES, B. N.; LOPES, O. F.; PATROCINIO, A. O. T.; BAHNEMANN, D. W. Recent Advances in Niobium-Based Materials for Photocatalytic Solar Fuel Production. **Catalysts**, v.10, n.1, p.126, 2020.

PARK, H.; MALL, R.; ALHARBI, F. H.; SANVITO, S.; TABET, N.; BENSMAIL, H.; ELMELLOUHI, F. Exploring new approaches towards the formability of mixed-ion perovskites by DFT and machine learning. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.21, n.3, p.1078–1088, 2019.

PASCUAL-GONZALEZ, C. **Processing-composition-structure effects on the optical band gap of KNbO₃-based ceramics**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — Sheffield Hallam University.

PEDRAZUELA BLANCO, I. **Experimental design to study the performance of a solar cell at high altitude**. 2018. B.S. thesis — .

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, v.77, n.18, p.3865, 1996.

PERDEW J. P.; KURTH, S. **A primer in density functional theory**. Springer Science & Business Media, 2003. v.620.

PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E.; CONSTANTIN, L. A.; ZHOU, X.; BURKE, K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. **Physical review letters**, v.100, n.13, p.136406, 2008.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v.23, n.10, p.5048, 1981.

PLATA, J. J.; SUÁREZ, J. A.; CUESTA-LÓPEZ, S.; MÁRQUEZ, A. M.; SANZ, J. F. Photo-sensitizing thin-film ferroelectric oxides using materials databases and high-throughput calculations. **Journal of Materials Chemistry A**, v.7, n.48, p.27323–27333, 2019.

QIU, L.; ONO, L. K.; QI, Y. Advances and challenges to the commercialization of organic–inorganic halide perovskite solar cell technology. **Materials today energy**, v.7, p.169–189, 2018.

RAKITA, Y.; BAR-ELLI, O.; MEIRZADEH, E.; KASLASI, H.; PELEG, Y.; HODES, G.; LUBOMIRSKY, I.; ORON, D.; EHRE, D.; CAHEN, D. Tetragonal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ is ferroelectric. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.114, n.28, p.E5504–E5512, 2017.

RAPPE, A. M.; RABE, K. M.; KAXIRAS, E.; JOANNOPOULOS, J. Optimized pseudopotentials. **Physical Review B**, v.41, n.2, p.1227, 1990.

RAZYKOV, T. M.; FERKIDES, C. S.; MOREL, D.; STEFANAKOS, E.; ULLAL, H. S.; UPADHYAYA, H. M. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. **Solar energy**, v.85, n.8, p.1580–1608, 2011.

RIEDE, M.; SPOLTORE, D.; LEO, K. Organic solar cells: the path to commercial success. **Advanced Energy Materials**, v.11, n.1, p.2002653, 2021.

RIVEROLA, A.; VOSSIER, A.; CHEMISANA, D. Fundamentals of solar cells. In: **Nanomaterials for Solar Cell Applications**. Elsevier, 2019. p.3–33.

ROY, P.; SINHA, N. K.; TIWARI, S.; KHARE, A. A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. **Solar Energy**, v.198, p.665–688, 2020.

SABA, M.; QUOCHI, F.; MURA, A.; BONGIOVANNI, G. Excited state properties of hybrid perovskites. **Accounts of chemical research**, v.49, n.1, p.166–173, 2016.

SALIBA, M.; MATSUI, T.; DOMANSKI, K.; SEO, J.-Y.; UMMADISINGU, A.; ZAKEE-RUDDIN, S. M.; CORREA-BAENA, J.-P.; TRESS, W. R.; ABATE, A.; HAGFELDT, A. et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. **Science**, v.354, n.6309, p.206–209, 2016.

SANTOS, L. S. d. **Um estudo ab-initio de propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de óxido de magnésio**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — Universidade de São Paulo.

SCHMIDT, M.; BERG, E.; FRIEDLANDER, M.; MURPHY, K. Optimizing costly functions with simple constraints: A limited-memory projected quasi-newton algorithm. In: ARTIFICIAL INTELLIGENCE AND STATISTICS, 2009. **Anais...** 2009. p.456–463.

SEEWALD, T.; SCHÜTZ, E. R.; EBENHOCH, C.; SCHMIDT-MENDE, L. Curing perovskites: a way towards control of crystallinity and improved stability. **Journal of Physics: Energy**, v.2, n.2, p.021001, 2020.

SEO, J.; NOH, J. H.; SEOK, S. I. Rational strategies for efficient perovskite solar cells. **Accounts of chemical research**, v.49, n.3, p.562–572, 2016.

SHANKAR, R. **Principles of quantum mechanics**. Springer Science & Business Media, 2012.

SHOLL, D.; STECKEL, J. A. **Density functional theory: a practical introduction**. John Wiley & Sons, 2011.

SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. **Physical review**, v.81, n.3, p.385, 1951.

SUTHERLAND, B. R.; SARGENT, E. H. Perovskite photonic sources. **Nature Photonics**, v.10, n.5, p.295, 2016.

TAUER, T. A. **A First Principles Investigation of Proton Chemistry in Perovskite-Type Oxides**. 2013. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — University of Colorado.

TIWARI, R. P.; BIRAJDAR, B.; GHOSH, R. K. Strain engineering of ferroelectric KNbO₃ for bulk photovoltaic applications: an insight from density functional theory calculations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.31, n.50, p.505502, 2019.

TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. **Physical review letters**, v.102, n.7, p.073005, 2009.

TRESS, W.; MARINOVA, N.; INGANÄS, O.; NAZEERUDDIN, M. K.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRAETZEL, M. Predicting the open-circuit voltage of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells using electroluminescence and photovoltaic quantum efficiency spectra: the role of radiative and non-radiative recombination. **Advanced Energy Materials**, v.5, n.3, p.1400812, 2015.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical review B**, v.43, n.3, p.1993, 1991.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical review B**, v.41, n.11, p.7892, 1990.

VON BARTH, U. **The Electronic Structure of Complex Systems, Vol. 113 of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics**. Plenum, New York, 1984.

WETZELAER, G.-J. A.; SCHEEPERS, M.; SEMPERE, A. M.; MOMBLONA, C.; ÁVILA, J.; BOLINK, H. J. Trap-assisted non-radiative recombination in organic–inorganic perovskite solar cells. **Advanced Materials**, v.27, n.11, p.1837–1841, 2015.

WOLF, S.; HOLOVSKY, J.; MOON, S.-J.; LOPER, P.; NIESEN, B.; LEDINSKY, M.; HAUG, F.-J.; YUM, J.-H.; BALLIF, C. Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. **The journal of physical chemistry letters**, v.5, n.6, p.1035–1039, 2014.

WU, T.-H.; CHENG, H.-Y.; LAI, W.-C.; SANKAR, R.; CHANG, C.-S.; LIN, K.-H. Ultrafast carrier dynamics and layer-dependent carrier recombination rate in InSe. **Nanoscale**, v.15, n.7, p.3169–3176, 2023.

XIAO, Y.; LIU, W.; ZHANG, Y.; WANG, D.; SHI, H.; WANG, S.; JIN, Y.; QU, W.; WU, H.; DING, X. et al. Rationally optimized carrier effective mass and carrier density leads to high average ZT value in n-type PbSe. **Journal of Materials Chemistry A**, v.9, n.40, p.23011–23018, 2021.

XU, P.; CHANG, D.; LU, T.; LI, L.; LI, M.; LU, W. Search for ABO₃ type ferroelectric perovskites with targeted multi-properties by machine learning strategies. **Journal of chemical information and modeling**, v.62, n.21, p.5038–5049, 2021.

XU, W.-J.; KOPYL, S.; KHOLKIN, A.; ROCHA, J. Hybrid organic-inorganic perovskites: Polar properties and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v.387, p.398–414, 2019.

XU, Y.-Q.; WU, S.-Y.; ZHANG, L.-J.; WU, L.-N.; DING, C.-C. First-principles study of structural, electronic, elastic, and optical properties of cubic KNbO₃ and KTaO₃ crystals. **physica status solidi (b)**, v.254, n.5, p.1600620, 2017.

YANG, Z.; SURRENTE, A.; GALKOWSKI, K.; BRUYANT, N.; MAUDE, D. K.; HAGHIGHIRAD, A. A.; SNAITH, H. J.; PLOCHOCKA, P.; NICHOLAS, R. J. Unraveling the exciton binding energy and the dielectric constant in single-crystal methylammonium lead triiodide perovskite. **The journal of physical chemistry letters**, v.8, n.8, p.1851–1855, 2017.

ZETTILI, N. **Quantum mechanics**: concepts and applications. American Association of Physics Teachers, 2003.

ZWIEBACH, B. Dirac's bra and ket notation. **Quantum Physics II**, v.8, p.1–14, 2013.

7 ANEXOS

7.1 Anexo A. QEsript

```
#!/bin/bash
###VERSAO 1.1.4.0 05/04/21
## plot pdosgeral ta incluindo nspin=2, adicionei um pdos specified que permite
plotar
## os atomos separadamente e fazer somas especificas mais facil
### Plot 3d de polarizacao de spin incluido no PP. plotnum=6
### total potential in 3d incluido no pp plotnum=1
## include getGapSP.py
## include baderaverage_bonds.py
## plot_PDOS_geral.py -> plot_PDOS_geralSP.py,
## plot_PDOS_specified.py can plot individual pdos files and their sums easier

###VERSAO 1.1.3.9 28/12
## atualizei os arquivos de plot pdos e plot bands para serem produzidos

### VERSAO 1.1.3.8 22/12
## um problema com nscf e bands nao tava incluindo as bandas extras se nao
estivesse
## com o out.relax disponivel.

### VERSAO 1.1.3.7 07/12
## tinha pulado a versao 1.1.3.4

### VERSAO 1.1.3.6 30/11
## reinicializacao do relax do scf e nscf nao estavam iguais
## nscf nao estava pegando coords relaxadas

##### VERSAO 1.1.3.5 18/11
## nao estava rodando o PP no aws
##### VERSAO 1.1.3.4 02/11
## inclui flags para a AWS

##### VERSAO 1.1.3.3 11/08
## ajustei para plotar kresolved nas bandas
## nao precisa mais de degauss no DOS, ajustei o plotting e eliminei.

##### VERSAO 1.1.3.2 29/07
## ufpel e furg nao tinha pwtoolsdir
## ibrav=0 nao estava relaxando automatico desde as ultimas correcoes

##### VERSAO 1.1.3.1 26/06
## A variavel CONTROL nao estava incluida no caso kgrid para relax

##### VERSAO 1.1.3.0 25/05
## erro grave nao executava o PP

##### VERSAO 1.1.2.9 15/05
## erro do DOSplotted no PP corrigido
## shifts de kgrid no scf e nscf
# gridshift_scf=1
# gridshift_nscf=1

##### VERSAO 1.1.2.8 06/05
## correcao do diretorio do QE e pseudo para scratch no SDUMONT

##### VERSAO 1.1.2.7 25/04
# incluindo um rascunho a testar para SDUMONT
# rascunho melhorado e ibrav 11 incluido nos ibrav implementados

##### VERSAO 1.1.2.6 08/04
# chave bandshybrid incluida para fazer calculo scf com caminho de kpoints no
formato de bandas
```

7.2 Anexo B. PlotDOS

```

### edite esse arquivo com o nivel de FERMI e o nome dos arquivos para plotar
### e assim criar um grafico customizado ao seu interesse.
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import string
# import math
# import re
from matplotlib.ticker import MultipleLocator, FormatStrFormatter

from scipy.signal import convolve
from scipy.signal import gaussian

filename="AABC-PDOS" ## name to save figure in the end as filename.svg
nspin = 2 ## 2 means spin polarized # if spin polarized add label on setpdos
## directories where each projected DOS will be found for each graph.
alldir=['./AA/PP_NSCF/PDOS/', './AB/PP_NSCF/PDOS/', './AC/PP_NSCF/PDOS/',
        ]

#FERMI=[-4.275, -2.036, -2.115]
FERMI=[ 1.123, 1.123, 1.123 ]# initial fermi from file
FERMI=[ 1.423, 1.123, 1.123 ]# adjusted, sometimes we want to shift 0eV to to top
of valence instead of middle of gap.
VBcenter=[0, 0, -0.8 ] ## sometimes we want the middle of range VB and CB in
another part of the graph like top of a given state
# Ag, In, Mo, Nb, Sc
RANGE_VB=[4,4,4] ## how many eV below set fermi level
RANGE_VB=np.array(RANGE_VB)-np.array(VBcenter) ## this makes VBcenter aligned in
all graphs
RANGE_CB=[4,4,4] ## how many eV above set fermi level
RANGE_CB=np.array(RANGE_CB)+np.array(VBcenter) ## this makes VBcenter aligned in
all graphs

EnforceHeightPlots=0 ## if you want to enforce height of plots, otherwise the
script sets automatically for each one.
if EnforceHeightPlots:
    height_plots=[25,25,25]
# FERMI=[-2.042]
smoothing value=40 ## usually a good value, reduce to sharper DOS

#### code to sum specific sets of PDOS files ####
import re,os,sys
#####
### algorithm to select atoms from criteria on structure data ###
#####
# from MinFlow.special_functions import read_structure

# ## reading structure from file ##
# structure=read_structure("../CsSbBrI100.scf.in")
# positions=structure.get_positions()
# symbols=structure.get_chemical_symbols()
# symbol_positions=np.column_stack((symbols,positions))

# def glob_re(pattern, strings):
#     return filter(re.compile(pattern).match, strings)

# def get_orbitals_from_match(matchindex):
#     """ matchindex contains the matching index of the structure atoms"""
#     orbitals_list=[]
#     for index in matchindex: ## matchindex +1 is the index of atoms
#         search="CsSbBrI100.pdos_atm#"+str(index+1)+"\"(.*)"
#         for pdos_file in glob_re(search,os.listdir(alldir[0])):
#             orbitals_list.append(pdos_file.split('/')[1])
#     return orbitals_list

```

7.3 Anexo C. PlotBands

```
#!/usr/bin/env python ### matplotlib 4.3.4 needed
##### HERE CUSTOMIZATION IS NEEDED
#####
## files needed ## give in list format
PREFIX=["CSI","CSIU"]
filesdos=['./PBE/PP/'+PREFIX[0]+''.dos', './PBEU/PP/'+PREFIX[1]+''.dos'] ## dos file
from QE ## will be used only to find fermi if not given
filespdos=['./PBE/PP/out.'+PREFIX[0]+''.pdos', './PBEU/PP/out.'+PREFIX[1]+''.pdos']
## pdos output of a bandstructure calculation ## contains most of data we need
symfiles=['./PBE/PP/out.'+PREFIX[0]+''.bands', './PBEU/PP/out.'+PREFIX[1]+''.bands']
## bands output of bandstructure calculation ## contains high symmetry k points
fermis = [2.5,1.7] ## keeping 0 the script will look for fermi value in filesdos
file.
labels=["PBE","PBE+U"] ## if label "" no label will be plotted
colors=["red","blue"]

indexes=['$\\Gamma$', 'M', 'K', '$\\Gamma$', 'A', 'L', 'H', 'A', 'L', 'M',
        'H', 'K'] ## these are the indexes of the bandstructure
#  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ -A-L-H-A|L-M|H-K ## band path P-3ml trigonal
#  $\Gamma$ -Y-F0| $\Delta$ 0- $\Gamma$ -Z-B0|G0-T-Y| $\Gamma$ -S-R-Z-T ## band path hexagonal CsSbI 63/mmc
#  $\Gamma$ -X-S-Y- $\Gamma$ -Z-U-R-T-Z|X-U|Y-T|S-R ## band path ortorhombic CsSbCl

kpoint section threshold=0.2 ### this MAY REQUIRE FINE TUNING, check the number of
sections on output to see it it is correct.
### less section than expected, reduce this value, more sections than expected,
increase this value.
legendposition_tuple_lines=(1,1)
legendposition_tuple_patches=(1,1)

RANGE_VB=1.5 ## ev to plot below efermi
RANGE_CB=5 ## ev to plot above efermi
## legend positioning in the end of script as well as output options.

## sometimes we want to shift conduction band applying a scissor operation,
# define its value in here in eV ## default is 0
scissor_shift=0.0

## COLOR ASSIGNMENT
projected_bands=True ## bands will be projected with different colors in different
states.
## to fill appropriately run beforehand this script with "checkstates" argument.
## once you write down the states youre interested to color in the bandstructure
proceed.
## the numbers given are the number after # in the states list given by checkstates
run.
redstates=[] ## states colored red, you can always give range(92,96)
greenstates=[] ## states colored green
bluestates=[] ## states colored blue, no states with []
labelsprojs=["","","Mo"] ## first red, second green, third blue

## notice if there is overlapping colors will blend

maxcontrast=True ## notice if maxcontrast=0, color will be as strong as the state
proportion,
#usually this contribution is very low compared to total, therefore maxcontrast is
default.
contrast_ratios=[1,1,1] ## only if maxcontrast true # values should be in 0-1
range
#if [1,0.5,0.5], red will be 2 times more intense than highest green and blue.

##### MANUAL INDEXING #####
# maybe the script does not position the labels of high symmetry appropriately,
this section is to correct
# this problem manually, as well as few changes on plot settings
```