

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



Tese

**Propriedades estruturais e eletrônicas de novos sistemas de perovskitas
calcogênicas com potencial para aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas**

Cristiane Schwartz Venzke

Pelotas, 2023

Cristiane Schwartz Venzke

**Propriedades estruturais e eletrônicas de novos sistemas de perovskitas
calcogênicas com potencial para aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas**

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: Mario Lucio Moreira

Co-Orientador (es): Mateus Meneghetti Ferrer

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

V562p Venzke, Cristiane Schwartz

Propriedades estruturais e eletrônicas de novos sistemas de Perovskitas calcogênicas com potencial para aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas / Cristiane Schwartz Venzke ; Mario Lucio Moreira, orientador ; Mateus Meneghetti Ferrer, coorientador. — Pelotas, 2023.

105 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Densidade - Teoria. 2. Perovskitas de calcogênios. 3. Crystal17. 4. Substituição total. 5. Propriedades eletrônicas. I. Moreira, Mario Lucio, orient. II. Ferrer, Mateus Meneghetti, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Cristiane Schwartz Venzke

**Propriedades estruturais e eletrônicas de novos sistemas de perovskitas
calcogênicas com potencial para aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas**

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: 31/03/2023

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr. Mario Lucio Moreira (Orientador) – Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos

.....
Prof. Dr. Mateus Meneghetti Ferrer (Coorientador) – Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos

.....
Prof^a. Dra. Cristiane Wienke Raubach Ratmann – Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos

.....
Prof. Dr. Robson da Silva Oliboni – Doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina

.....
Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim – Doutor em Ciências-Física experimental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

.....
Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (Suplente) – Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

.....
Prof. Dr. Mario Luiz Lopes da Silva (Suplente) – Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Dedico este trabalho à minha família;
aos meus pais Arlei e Rosemeri,
aos meus irmãos João Luís e Juliano
e ao meu noivo Ivan Carlo.**

Agradecimentos

Aos meus pais, Arlei e Rosemeri, grandes incentivadores para que eu não desistisse dos meus objetivos. Nunca deixaram de acreditar que eu conseguiria concluir essa etapa. Especificamente, ao meu pai já doutor, que foi minha inspiração nos momentos difíceis, para dar continuidade e finalizar este trabalho; me espelhei muito na sua força e persistência. E a minha mãe guerreira que nunca mediu esforços para me ajudar nesse processo todo, sempre prestativa, auxiliando das mais diversas formas. Sem o apoio de vocês, seria impossível.

Aos meus irmãos, por todo carinho de sempre. Ao meu irmão mais velho, João Luís, gratidão por ser aquela pessoa que me ensinou que dividindo é que o amor se multiplica. Sei que está comigo para simplesmente tudo e esse sentimento é recíproco. Obrigada por querer me ver feliz, realizada e sempre torcer por mim. Ao meu irmão mais novo, Juliano, que nasceu trazendo grandes desafios à minha família, mas que são superados com doses elevadas de amor incondicional. Sou grata porque ele venceu ainda bebezinho na UTI só para compartilhar a vida comigo e me transformar numa pessoa muito mais evoluída e batalhadora.

Ao meu noivo, Ivan Carlo, pela paciência nos momentos em que estive concentrada, trancada no quarto estudando, sacrificando momentos da nossa relação. E também pelos momentos vividos de descontração, me fazendo rir um pouco em meio às adversidades. Muito obrigada pelos sorrisos dados e também arrancados de mim e pelas fotografias tiradas desse processo todo.

Amo vocês. São a razão da minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mario Lucio Moreira, por todo auxílio prestado com muita dedicação e empenho; pela calma que me transmitia, sempre disposto a fazer dar certo. Além de todos ensinamentos, é claro.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Mateus Meneghetti Ferrer, por sanar a grande maioria das minhas dúvidas e contribuir com grandes aprendizados, tive muitas trocas de conhecimento com ele.

À banca examinadora por aceitar participar e contribuir nesse processo, pelo interesse e disponibilidade.

A todos que mencionei anteriormente e aos demais professores do grupo CCAF e do PPGCEM da UFPel, por acreditarem que a pesquisa e os estudos contribuem para criarmos um futuro melhor.

Às minhas colegas de doutorado, meu muito obrigada por dividirem seus conhecimentos comigo. Em especial, gratidão à minha colega e xará Cristiane por me acalmar diversas vezes e sempre dizer que tudo ia ficar bem.

Gratidão a você, leitor, e a todos demais que de uma forma ou outra contribuíram para o meu crescimento e para o desenvolvimento desta pesquisa.

E a Deus, por ter me dado uma vida, saúde e o privilégio de poder estudar numa universidade pública e concluir mais esta etapa que foi um grande desafio.

Meu muito obrigada.

RESUMO

Perovskitas calcogênicas são materiais propostos para aplicações eletrônicas e ópticas devido a sua estrutura eletrônica. O estudo de sistemas de perovskitas não óxidas foi abordado neste trabalho visando explorar propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais destes sistemas, tendo por objetivo analisar qual material seria promissor para futuras aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas. Além do sistema baseado em oxigênio, também foram estudados sistemas com substituições totais no ânion O partindo do composto MgTiO_3 (MTO), uma perovskita óxida muito conhecida na literatura. Para isso, escolheu-se outros elementos da família dos calcogênios presentes na tabela periódica; criando os sistemas MgTiS , MgTiSe , MgTiTe . Sendo a escolha destes derivada de sistemas similares. As propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de tais sistemas foram tratadas usando simulações mecânico quânticas baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (TFD), combinada com o funcional de troca e correlação PBE. Todos os sistemas investigados foram tratados computacionalmente por meio do pacote computacional Crystal17, utilizando bases pseudopotenciais e *all electron*, com intuito de melhorar a precisão dos dados obtidos.

Os resultados mostraram ser positivas as substituições com a criação de novos sistemas que apresentaram menores valores de banda proibida, mais propícios a aplicações que envolvam conversão de energia solar. No caso do MgTiS , o gap foi reduzido para 1,58eV, para o MgTiSe o gap foi reduzido para 0,89eV e para o MgTiTe o gap chegou a 0,09eV. Assim a substituição de oxigênio por enxofre mostra-se a mais favorável para a aplicação desejada.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade. Perovskitas de calcogênios. Crystal17. Substituição total. Propriedades eletrônicas.

ABSTRACT

Chalcogenic perovskites are proposed materials for electronic and optical applications due to their electronic structure. The study of non-oxide perovskite systems was addressed in this work in order to explore structural, electronic and vibrational properties of these systems, with the aim of analyzing which material would be promising for future photovoltaic/optoelectronic applications. In addition to the oxygen-based system, systems with total substitutions in the O anion starting from the compound MgTiO_3 (MTO), an oxide perovskite well known in the literature, were also studied. For this, other elements of the chalcogen family present in the periodic table were chosen; creating the MgTiS , MgTiSe , MgTiTe systems. The choice of these being derived from similar systems. The structural, electronic and vibrational properties of such systems were treated using quantum mechanical simulations based on the Density Functional Theory (DFT), combined with the PBE exchange and correlation functional. All investigated systems were computationally treated using the computational package Crystal17, using pseudopotential and all electron bases, in order to improve the accuracy of the data obtained.

The results showed positive replacements with the creation of new systems that presented lower bandgap values, more conducive to applications involving solar energy conversion. In the case of MgTiS , the gap was reduced to 1.58eV, for MgTiSe the gap was reduced to 0.89eV and for MgTiTe the gap reached 0.09eV. Thus, the replacement of oxygen by sulfur is the most favorable for the desired application.

Keywords: Density Functional Theory, Chalcogen perovskites. Crystal17. Full replacement. Electronic properties.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática da estrutura de bandas de um semicondutor. Fonte: Elaborada pela autora.	17
Figura 2: Classificação do material quanto às bandas. Fonte: Adaptado de CORREIA et al. (CORREIA; DANTAS; ANDRADE, 2017).	18
Figura 3: Representação esquemática da estrutura cristalina romboédrica do MgTiO_3 . Fonte: Elaborada pela autora.	28
Figura 4: Valores de band gaps calculados com TFD para perovskitas calcogênicas. Fonte: (SUN et al., 2015)	39
Figura 5: Band gaps calculados de uma série de compostos mistos $\text{SrSnS}_x\text{Se}_{3-x}$ com estrutura de perovskita distorcida, usando HSE06. Fonte: (JU et al., 2017)	40
Figura 6: Comparação dos valores de <i>band gaps</i> (considerando a energia de Fermi de cada sistema como a base de cada uma das colunas) dos sistemas investigados com TFD+PBE em Crystal17. Fonte: Elaborada pela autora.	48
Figura 7: Estrutura de bandas do MgTiO_3 correspondente ao caminho dos pontos-k descritos na figura. Fonte: Elaborada pela autora.	49
Figura 8: Estrutura de bandas do MgTiS_3 . Fonte: Elaborada pela autora.	51
Figura 9: Estrutura de bandas do MgTiSe_3 . Fonte: Elaborada pela autora.	51
Figura 10: Estrutura de bandas do MgTiTe_3 . Fonte: Elaborada pela autora.	52
Figura 11: Densidade de estados (DOS) do MTO. Fonte: Elaborada pela autora. ...	53
Figura 12: DOS do MgTiS_3 . Fonte: Elaborada pela autora.	54
Figura 13: DOS do MgTiSe_3 . Fonte: Elaborada pela autora.	55
Figura 14: DOS do MgTiTe_3 . Fonte: Elaborada pela autora.	56
Figura 15: Espectros Raman dos sistemas MgTiO_3 , MgTiS_3 , MgTiSe_3 e MgTiTe_3 . Fonte: Elaborada pela autora.	57

Figura 16: Célula primitiva do MTO. Fonte: Elaborada pela autora.....	64
Figura 17: Célula primitiva do MTS. Fonte: Elaborada pela autora.	64
Figura 18: Célula primitiva do MTSe. Fonte: Elaborada pela autora.	65
Figura 19: Célula primitiva do MTTe. Fonte: Elaborada pela autora.	65

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Dados de band gaps de perovskitas calcogênicas obtidos por método da TFD, conforme artigos de alguns autores que já foram mencionados.	39
Tabela 2 – Valores de parâmetros de rede, ângulos e volumes da célula unitária após otimização e band gaps calculados com TFD+PBE no programa Crystal17, para todos os sistemas explicados conforme coluna 1 da própria Tabela 2.	46
Tabela 3 – Modos vibracionais Raman calculados com TFD+PBE no programa Crystal17, referentes aos sistemas MgTiO ₃ , MgTiS ₃ , MgTiSe ₃ e MgTiTe ₃	58
Tabela 4 – Dados de modos vibracionais Raman ativos do composto MTO retirados da literatura e calculados por Wang et al. (WANG <i>et al.</i> , 2008) tanto experimentais como teóricos.	59
Tabela 5 – Dados topológicos calculados em unidades atômicas (u.a.) de pontos críticos de ligação MTO obtidos com TOPOND em Crystal17.	61
Tabela 6 – Dados topológicos calculados em unidades atômicas (u.a.) de pontos críticos de ligação MTS obtidos com TOPOND em Crystal17.	61
Tabela 7 – Dados topológicos calculados em unidades atômicas (u.a.) de pontos críticos de ligação de MTSe obtidos com TOPOND em Crystal17.	62
Tabela 8 – Dados topológicos calculados em unidades atômicas (u.a.) dos pontos críticos de ligação do MTTe obtidos com TOPOND no Crystal17.	62

Lista de Esquemas

Esquema 1: Resolução das Equações de Kohn-Sham por meio do método auto consistente.	36
--	----

LISTA DE ABREVIACES

AT	Análise Termogravimétrica
CASTEP	<i>Cambridge Serial Total Energy Package</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DOS	<i>Density of States</i> (Densidade de Estados)
DRX	Difraco de Raios X
eV	Elétron-volts
FL	Fotoluminescência
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> (Aproximao do Gradiente Generalizado)
HF	Hartree-Fock
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximao da Densidade Local)
LYP	<i>Lee-Yang-Parr</i>
KS	Kohn-Sham
Mg	Magnésio
MgTiO ₃ ou MTO	Titanato de Magnésio
MR	Espectroscopia de Micro-Raman
O	Oxigênio
Pb	Chumbo
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PCs	Pontos Críticos
S	Enxofre
SCF	<i>Self-Consistent Field</i> (Campo Auto Consistente)
Se	Selnio
Te	Telúrio
TFD	Teoria do Funcional da Densidade
Ti	Titânio
TiO ₂	Diido de Titânio
UV-vis	Espectroscopia de Absoro na Regio do Ultravioleta-Visível
VASP	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>
XANES	Espectroscopia de Absoro de Raios X
RRO	Reao de Reduo de Oxigênio
QTAIM	Teoria Quântica de átomos em Moléculas

LISTA DE SINÔNIMOS – “TRADUÇÕES”

<i>Band Gap</i>	Banda Proibida
<i>Bulk</i>	Rede Periódica Tridimensional
<i>BCP</i> , do inglês <i>Bond Critical Point</i>	Pontos Críticos de Ligação
<i>RMS</i> , do inglês <i>Root-mean-square</i>	Raiz quadrada média
<i>Input</i>	Arquivo de entrada

APÊNDICE A - Lista de Figuras

Figura A - 1: DOS MTO – Orbital Mg. Fonte: Elaborada pela autora.	77
Figura A - 2: DOS MTO – Orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.	77
Figura A - 3: DOS MTO – Orbital O. Fonte: Elaborada pela autora.	78
Figura A - 4: DOS MgTiS – Orbital Mg. Fonte: Elaborada pela autora.	78
Figura A - 5: DOS MgTiS – Orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.	79
Figura A - 6: DOS MgTiS – Orbital S. Fonte: Elaborada pela autora.	79
Figura A - 7: DOS MgTiSe – Orbital Mg. Fonte: Elaborada pela autora.	80
Figura A - 8: DOS MgTiSe - Orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.	80
Figura A - 9: DOS MgTiSe – Orbital Se. Fonte: Elaborada pela autora.	81
Figura A - 10: DOS MgTiTe – Orbital Mg. Fonte: Elaborada pela autora.	81
Figura A - 11: DOS MgTiTe - Orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.	82
Figura A - 12: DOS MgTiTe – Orbital Te. Fonte: Elaborada pela autora.	82

APÊNDICE B - Lista de Figuras

Figura B - 1: Estrutura de bandas do MgTiO_2S_1 . Fonte: Elaborada pela autora.	85
Figura B - 2: Estrutura de bandas do $\text{MgTiO}_2\text{Se}_1$. Fonte: Elaborada pela autora.	85
Figura B - 3: Estrutura de bandas do $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$. Fonte: Elaborada pela autora.	86
Figura B - 4: DOS MgTiO_2S_1 . Fonte: Elaborada pela autora.	88
Figura B - 5: DOS MgTiO_2S_1 – relativa ao orbital S. Fonte: Elaborada pela autora.	88
Figura B - 6: DOS MgTiO_2S_1 – relativa ao orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.	89
Figura B - 7: DOS $\text{MgTiO}_2\text{Se}_1$. Fonte: Elaborada pela autora.	89
Figura B - 8: DOS $\text{MgTiO}_2\text{Se}_1$ – relativa ao orbital Se. Fonte: Elaborada pela autora. .	90
Figura B - 9: DOS $\text{MgTiO}_2\text{Se}_1$ – relativa ao orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.	91
Figura B - 10: DOS $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$. Fonte: Elaborada pela autora.	91
Figura B - 11: DOS $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$ – relativa ao orbital Te. Fonte: Elaborada pela autora. .	92
Figura B - 12: DOS $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$ – relativa ao orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora. .	93
Figura B - 13: Célula unitária do MgTiO_2S_1 . Fonte: Elaborada pela autora.	94
Figura B - 14: Célula unitária do $\text{MgTiO}_2\text{Se}_1$. Fonte: Elaborada pela autora.	95
Figura B - 15: Célula unitária do $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$. Fonte: Elaborada pela autora.	95

Sumário

1 Introdução	17
2 Objetivos e Metas	23
2.1 Objetivo Geral	23
2.2 Objetivos Específicos	23
3 Revisão Bibliográfica	24
3.1 Métodos Computacionais	30
4 Metodologia	41
5 Resultados e discussão	46
6 Conclusão	66
7 Trabalhos Futuros	68
Referências	69
Apêndice A – Imagens DOS separadas com relação aos orbitais de cada elemento em cada um dos sistemas analisados	77
Apêndice B – Tentativas de dopagens no material MTO	83
Apêndice C – <i>Inputs</i> para cálculos de otimização estrutural dos sistemas abordados	96

1 Introdução

A ciência dos materiais é um campo de grande importância para toda a sociedade, pois por meio do estudo das características/propriedades de um determinado material, surge a possibilidade de avanço da civilização em vários aspectos e a evolução da humanidade e da tecnologia/nanotecnologia. Com base na ciência de um material, posteriormente esse material pode vir a ser utilizado na engenharia de materiais, se tornando um candidato para alguma aplicação específica que necessite daquelas propriedades físico/químicas que este possui.

Logo, justifica-se a ampla utilização dos nanomateriais em diversas áreas tecnológicas, tais como eletrônica, catálise, fotodetectores, sensores, células solares, entre outras (MAYRINCK *et al.*, 2014).

Dentre os nanomateriais, destacam-se os materiais semicondutores, os quais possuem uma banda proibida intermediária “*band gap*”, localizada entre as bandas de condução e de valência. Estas bandas têm origem na superposição das funções de onda dos elétrons individuais, onde pelas bases da mecânica quântica podem superpor-se apenas em condições específicas. A banda de condução é o local onde se forma a corrente elétrica ao sofrer ação de um campo elétrico proveniente de uma excitação fotônica, por exemplo, a qual promove um elétron da banda de valência. Na Figura 1, tem-se a representação esquemática da estrutura de bandas de um semicondutor.

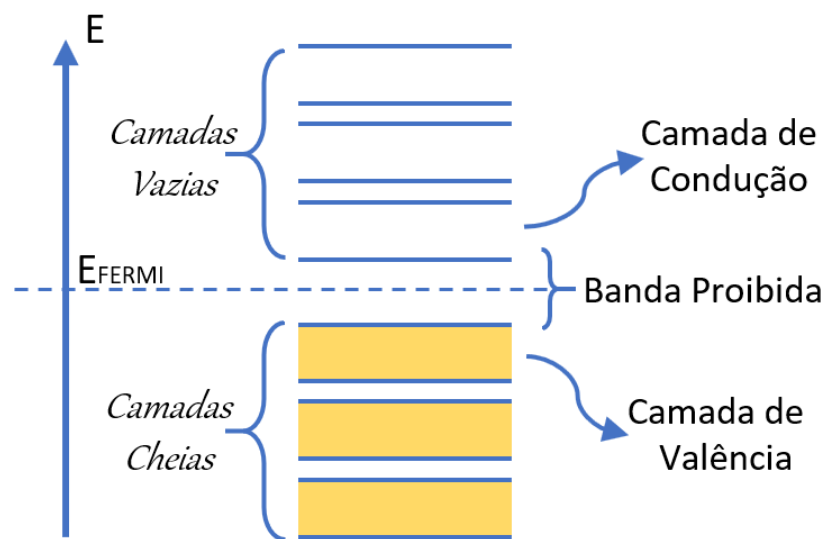


Figura 1: Representação esquemática da estrutura de bandas de um semicondutor. Fonte: Elaborada pela autora.

Para determinar se um sólido será isolante, semicondutor ou condutor, precisa-se calcular a quantidade de energia necessária para retirar um elétron da banda de valência e colocá-lo na banda de condução. Esta energia, ou melhor, a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, deve ser menor que 4 elétron-volts (4eV) nos semicondutores (BACCARO; GUTZ, 2018).

Na Figura 2, pode-se observar esta classificação do material como condutor, semicondutor ou isolante segundo o tamanho das bandas, em particular, o da banda proibida, a qual deve ser bem dimensionada para aplicações fotovoltaicas.

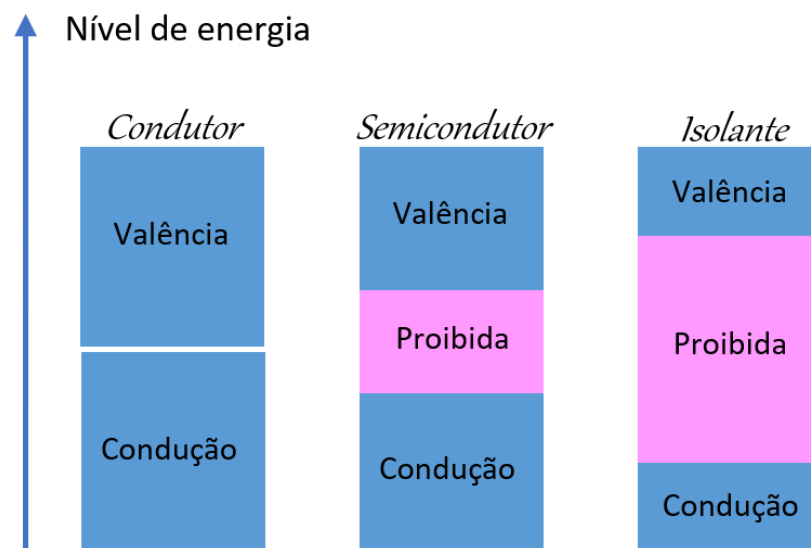


Figura 2: Classificação do material quanto às bandas. Fonte: Adaptado de CORREIA et al. (CORREIA; DANTAS; ANDRADE, 2017).

Porém, a condutividade dos semicondutores não se deve somente aos elétrons (cargas negativas) que foram excitadas para a banda de condução; as lacunas que os mesmos deixaram na banda de valência, também chamadas de buracos (dotadas de cargas positivas), têm forte contribuição para a condutividade elétrica como condutores protônicos.

Compostos do tipo perovskitas são conhecidos como semicondutores que possuem uma estrutura cristalina especial. As perovskitas são amplamente utilizadas em diversas aplicações tecnológicas e científicas, e atualmente, são muito empregadas na conversão de energia, como condutores protônicos em células combustíveis (CAO; JI; SHAO, 2022) e aplicações fotovoltaicas em células solares (RAPHAEL *et al.*, 2017).

O titanato de magnésio (MgTiO_3 ou ainda MTO) é um óxido cerâmico semicondutor que possui propriedades ópticas, elétricas e estruturais interessantes e

pode ser utilizado em vasta gama de aplicações ((NEGISHI; FUJIWARA; TSUKAZAKI, 2021)(MAZZO *et al.*, 2019)(BHAGWAT *et al.*, 2019)(WANG; YAN, 2021)). Sua estrutura é do tipo ilmenita, conhecida como geikeilite e pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}$, cuja célula unitária é romboédrica/trigonal, dependendo do processo de síntese.

Além disso, o MgTiO_3 também pode ser considerado como um composto perovskita, cuja fórmula química geral ABO_3 (HWANG *et al.*, 2017), onde A é um cátion relativamente grande localizado em um sítio cúbico octaédrico, B um cátion menor localizado em um sítio octaédrico, compensado com ânions oxigênio O; sendo o caso do material estudado. Sabe-se da literatura que, em geral, materiais semicondutores com gap de energia entre 0,5eV e 2eV possuem propriedades adequadas para aplicações fotovoltaicas (LIMA *et al.*, 2020). No entanto, o titanato de magnésio possui um *gap* relativamente alto, em torno de 3,53eV (se sintetizado pelo método hidrotérmico e posterior calcinação) (ZHANG *et al.*, 2016) e apesar de ser um semicondutor, esse *band gap* ligeiramente alto dificulta sua aplicação na conversão de energia, necessitando de elementos adicionais para tais aplicações, assim como o TiO_2 (AGNALDO *et al.*, 2006).

Assim, visando encontrar um composto que apresente um valor menor de *band gap* para utilizá-lo em conversão da luz visível, teve-se a proposta de realizar substituição total no ânion O por outro composto da mesma classe dos calcogênios porém com maior densidade eletrônica e verificar o que ocorre em relação às propriedades eletrônicas desses novos materiais criados.

Com isso, explorou-se outro grupo de perovskitas, as não óxidas, com fórmula química ABX_3 . Neste grupo encontram-se também perovskitas de haleto, mas não será o foco do trabalho. A vantagem que se considera na escolha dos compostos com calcogênios é evitar toxicidade e agressão ao meio ambiente em oposição às perovskitas de halogeneto à base de Pb (chumbo), por exemplo, e ainda serem candidatos promissores na conversão de energia.

Atualmente na literatura existem estudos sobre perovskitas visando aplicações ópticas e eletrônicas, sendo a grande maioria focada nas perovskitas ABX_3 , com X pertencente geralmente ao grupo dos haletos ou sendo o ânion O (oxigênio), ABO_3 . Além disso, de forma mais restrita há alguns estudos que investigaram propriedades de perovskitas com ânions de S ou Se. Porém nenhum estudo partiu de uma investigação da perovskita óxida, de MTO, e utilizou

substituição total do ânion O por S, Se ou Te, criando e analisando os sistemas MgTiS, MgTiSe e MgTiTe, de forma sistemática, principalmente relativo ao sistema MgTiTe.

Assim, a ideia é investigar propriedades estruturais e eletrônicas do próprio grupo dos calcogênios substituindo o ânion O na perovskita MgTiO₃ e, conseqüentemente, abordando perovskitas MgTiX₃, onde X = S, Se ou Te, tendo em vista encontrar materiais promissores para aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas.

A escolha por elementos do grupo dos calcogênios se deu por serem pouco explorados até então nas perovskitas e porque apresentam propriedades eletrônicas e semicondutoras interessantes.

O enxofre (S) pode ser encontrado na natureza e como elemento incorporado no carvão mineral, no gás natural, no petróleo e em sulfatos minerais. Já o selênio (Se) e o telúrio (Te) apresentam propriedades semicondutoras se mostrando candidatos para aplicações fotovoltaicas. O Se geralmente é utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos e processos químicos industriais, como tintas. O Te é utilizado em ligas metálicas, inseticidas, catalisadores, montagem de painéis solares, além de ser usado na fabricação de borrachas e vidros, assim como o Se.

Logo, no presente trabalho optou-se por realizar uma substituição no oxigênio (O) explorando o grupo dos calcogênios; já que, como será visto nos resultados, o oxigênio (O) é quem mais contribui na banda de valência do material MTO inicialmente estudado e deseja-se encontrar um novo material que apresente diminuição no valor do *band gap*, e assim, um material versátil e promissor para processos de conversão de energia luminosa em elétrica.

Há, no entanto, duas formas possíveis de se tratar este tema, uma com viés experimental e outra sob a ótica da mecânica quântica. Quando há limitações do campo experimental para investigar um determinado composto, opta-se por introduzir um trabalho teórico e a partir dele conseguir obter dados significativos acerca do material estudado e que possa vir a auxiliar num futuro estudo experimental deste material. Assim, a simulação computacional é extremamente importante dentro da ciência dos materiais para o entendimento de processos físicos e químicos, predizendo as características estruturais e eletrônicas dos compostos e sendo um procedimento fundamental para compreensão de vários fenômenos (RODRIGUES *et al.*, 2021)(GOMES *et al.*, 2019).

Além disso, a modelagem computacional permite analisar sistemas periódicos partindo de uma célula unitária, replicando infinitamente esta célula. O estudo das bandas eletrônicas, a otimização estrutural, o estudo de modos vibracionais, de defeitos/vacâncias, de dopagens e de superfícies também pode ser analisado por meio da modelagem computacional. A realização de estudos teóricos sobre os materiais é de grande valia para se compreender todas características do composto que se deseja explorar (ROGL; PODLOUCKY; WOLF, 2014).

A escolha dos métodos computacionais se deu porque permitem investigar e obter respostas mesmo quando não é possível obter respostas suficientes na prática ou quando não há dados experimentais disponíveis. Até o presente momento não foi identificado na literatura dados computacionais e/ou experimentais para esses compostos específicos, os quais serão explorados aqui; a modelagem computacional servirá de guia para analisar as formas mais adequadas de se trabalhar com os três sistemas abordados, em trabalhos futuros, de forma experimental.

Sendo então, objeto deste trabalho analisar a influência da substituição total do ânion O do material MgTiO_3 utilizando enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te) com o desenvolvimento de novos sistemas de perovskitas não óxidas. Através de simulação computacional, realizar uma estimativa sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais desses compostos, a fim de obter conhecimento e propor metodologias de possível controle sobre essas propriedades e, por consequência, candidatos promissores em diversas aplicações, como para conversão de energia de fótons em processos fotovoltaicos/optoeletrônicos.

O presente trabalho encontra-se dividido em mais 7 seções. A próxima seção abordará os objetivos a serem alcançados com este estudo; a terceira seção trará a revisão bibliográfica realizada abrangendo as aplicações tecnológicas e estudos existentes acerca das perovskitas não óxidas (que abranjam os elementos S, Se e Te) e do composto MgTiO_3 (perovskita óxida), bem como uma breve explanação histórica e técnico/científica sobre o método do funcional da densidade (TFD), o qual irá ser utilizado durante o trabalho na investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais que o material irá exibir.

A quarta seção será dedicada ao esclarecimento da metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, com uma descrição sobre o software Crystal17 e a quinta seção abrangerá os resultados obtidos e discussões. A sexta

seção mostrará as conclusões relativas aos resultados desenvolvidos; a sétima seção indicará propostas de trabalhos futuros que serão seguidos da seção de referências bibliográficas. Por último, encontram-se os apêndices.

2 Objetivos e Metas

2.1 Objetivo Geral

Deseja-se estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de compostos perovskitas não óxidos, partindo da substituição total no ânion O do composto perovskita óxido titanato de magnésio (MgTiO_3) por S, Se ou Te, através de simulação realizada via TFD (Teoria do Funcional da Densidade) utilizando o pacote computacional Crystal17.

2.2 Objetivos Específicos

Calcular as estruturas eletrônicas da rede periódica tridimensional de MgTiO_3 usando o funcional PBE, via TFD;

Desenvolver novos sistemas periódicos a partir deste inicial, com substituição total no ânion O, sendo este compensado por outros calcogênios (S, Se e Te);

Compreender as propriedades estruturais, eletrônicas, frequências vibracionais desses sistemas, incluindo larguras de banda proibida que serão calculadas, densidade de estados (DOS, do inglês *density of states*) e análise topológica da densidade eletrônica;

Obter uma melhor compreensão acerca dos sistemas periódicos de perovskitas não óxidas explorados e colaborar para futuras pesquisas desses compostos priorizando suas propriedades;

Comparar resultados obtidos com resultados presentes na literatura, quando e se possível;

Verificar através das propriedades estudadas destes sistemas se eles poderão ser candidatos para aplicações em conversão de energia de fótons em processos fotovoltaicos/optoeletrônicos, dentre outras possibilidades de aplicações.

3 Revisão Bibliográfica

As perovskitas têm sido exploradas por possuírem muitas propriedades interessantes mostrando grande potencial para aplicações tecnológicas. Inclusive, compostos perovskitas se tornaram referência em estudos e em aplicações fotovoltaicas, principalmente por suas propriedades serem muito mais apropriadas do que as de qualquer outro composto diferente, pesquisado anteriormente (SOPHA *et al.*, 2022).

As simetrias de rede de uma estrutura perovskita podem ser tipicamente cúbicas, tetragonais, ortorrômbicas, romboédricas ou monoclinicas.

A primeira perovskita (um mineral) foi descoberta nos montes Urais da Rússia, por Gustav Rose em 1839 e se refere ao mineral de forma titanato de cálcio (CaTiO_3). O nome dado ao grupo de cristais que possuem a mesma estrutura cristalina, perovskita, se deu em homenagem ao também mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski.

As perovskitas são materiais cristalinos com estrutura geral ABX_3 , sendo A um cátion grande divalente, B um cátion tetravalente e X, um ânion (geralmente oxigênio (O)) que se liga a ambos cátions.

A escolha do elemento A incide sobre os elementos alcalinos terrosos (grupo 2) ou elementos do grupo 14; ou também, do bloco d ou do f de transição desde que exibam um estado de oxidação 2+. Para o elemento B tetravalente, geralmente recai-se em metais de transição, ou seja, elementos do bloco d; ou ainda, algum do bloco f ou do bloco p com estado oxidação 4+.

Sendo assim, optou-se por trabalhar com o elemento alcalino terroso Mg no lugar de A e o elemento Ti, metal de transição, no lugar de B. No sítio do elemento X, geralmente utiliza-se oxigênio O de forma mais comum, originando a estrutura ABO_3 ; porém também pode-se utilizar halogênios/haleto ou outros calcogênios/calcogenetos como ânions.

Conforme será visto neste trabalho, calcogênios podem ser escolhas prósperas na composição de perovskitas não tóxicas e abundantes. Além disso, não será foco deste trabalho explorar perovskitas de haleto/halogênios, uma vez que estas se mostraram desvantajosas ao serem utilizadas na fabricação de células fotovoltaicas. As quais, por exemplo, demonstrando instabilidade ao serem expostas

ao calor, luz, umidade e campos elétricos, todos elementos presentes em painéis fotovoltaicos (XIE; LIRA-CANTU, 2020) (PHUNG; ABATE, 2018).

Além disso, a família das perovskitas de calcogênios tem-se mostrado adequada pelas características optoeletrônicas apresentadas como propriedades químicas, alta eficiência, estabilidade e luminescência (SOPHA *et al.*, 2022).

Uma vantagem em trabalhar com perovskitas não óxidas é que geralmente, materiais de perovskitas óxidas (ABO_3) possuem valor de banda proibida muito grande (lacunas de energia $> 3\text{eV}$) por causa do ânion O e desta forma, não são tão interessantes para conversão de energia e até mesmo podem ser inadequadas para aplicações optoeletrônicas na faixa de energia da luz visível.

Na literatura encontram-se alguns trabalhos experimentais relativos a perovskitas de calcogênios não óxidas, com relevância em aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas. Doravante serão apresentados trabalhos encontrados que abordam S, Se ou Te como elementos substituintes do oxigênio nas perovskitas.

Uma das perovskitas de calcogênio mais sintetizadas é BaZrS_3 (COMPAROTTO *et al.*, 2020) (COMPAROTTO *et al.*, 2022). Os autores Yu *et al.* (Yu *et al.*, 2021) conseguiram sintetizar filmes finos desta perovskita de calcogeneto, sulfeto de bário e zircônio (BaZrS_3), em temperaturas tão baixas quanto 500°C e encontraram bons resultados de difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura; colaborando assim na remoção de obstáculos para a fabricação de dispositivos de BaZrS_3 , e oferecendo bases para o estudo de outros sistemas similares.

Turnley *et al.* (TURNLEY *et al.*, 2022) propuseram um método para deposição de BaZrS_3 que combina tiolato de bário solúvel e hidreto de zircônio nanoparticulado; ao final, o BaZrS_3 pode ser obtido em temperaturas tão baixas quanto 500°C como no trabalho de Yu e colaboradores (Yu *et al.*, 2021) porém utilizando outro método. Ainda, com o mesmo método Turnley e seus colaboradores obtiveram os compostos BaHfS_3 e BaTiS_3 .

Wei *et al.* (WEI *et al.*, 2020) sintetizam filmes finos de BaZrS_3 , por sulfuração de filmes de óxido depositados por deposição a laser pulsado, garantindo bons resultados e afirmando que perovskitas de calcogenetos têm potencial para optoeletrônica, como fotodetectores ou dispositivos fotovoltaicos.

Perera *et al.* (PERERA *et al.*, 2016) estudaram perovskitas de calcogenetos, incluindo BaZrS_3 , CaZrS_3 , SrTiS_3 e SrZrS_3 . Tais compostos foram sintetizados por

sulfurização em alta temperatura de suas contrapartes de óxido. Esses semicondutores apresentaram banda proibida (*band gap*), de 1,73eV a 2,87eV se mostrando favoráveis à aplicações de captação de energia luminosa no estado sólido.

No trabalho experimental proposto por Nishigaki et al. (NISHIGAKI *et al.*, 2020) as perovskitas calcogenidas distorcidas, BaZrS_3 , SrZrS_3 , BaHfS_3 e SrHfS_3 , são encontradas exibindo coeficiente de absorção incrivelmente alto, excedendo 105cm^{-1} perto do *band gap*, valor mais alto encontrado entre todos os materiais de células solares que se tem conhecimento. Ainda, derivados de BaZrS_3 foram sintetizados, $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{S}_3$ e $\text{BaZr}(\text{S,Se})_3$, onde a liga de $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{S}_3$ se mostrou com grande potencial na elaboração de células solares.

Lelieveld and IJdo (LELIEVELD; IJDO, 1980) em 1980 investigaram a estrutura dos compostos CaZrS_3 , SrZrS_3 , BaZrS_3 , BaUS_3 , BaHfS_3 , EuZrS_3 , EuHfS_3 e CaHfS_3 e perceberam que são do mesmo tipo de estrutura da perovskita CaTiO_3 (GdFeO_3). E mais recentemente, Shaili et al. (SHAILI *et al.*, 2021) executaram a síntese de filme fino da perovskita CaSnS_3 , baseado em Sn, como material estável para aplicações optoeletrônicas.

Já os materiais PbTiS_3 , PbHfS_3 e PbZrS_3 foram explorados por Sterzel & Horn., onde as reações levaram a materiais cristalinos e em decorrência das propriedades analisadas, os autores concluem que a ligação em PbTiS_3 tem caráter mais metálico do que em PbZrS_3 e PbHfS_3 (STERZEL; HORN, 1970), indicando aplicações específicas para cada composto.

Há muitos materiais com fórmula ABS_3 , incluindo SnZrS_3 (MEETSMA; WIEGERS; DE BOER, 1993) SnHfS_3 (WIEGERS *et al.*, 1989), entre outros já apresentados, porém não trataremos aqui por questões de que não se mostram práticos em aplicações que envolvam conversão de energia da luz visível.

Ainda, é evidente que um dos maiores desafios das perovskitas com calcogênios é representado por sua síntese. Até agora, limitadas composições de sulfetos foram preparadas, sendo a maioria sintetizada por meio de reações no estado sólido, como as perovskitas distorcidas de BaZrS_3 (LI; SINGH, 2018), SrZrS_3 (LI; SINGH, 2018), BaHfS_3 (SHAILI *et al.*, 2021), SrHfS_3 (SHAILI *et al.*, 2021), $\text{BaZr}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ (LI; SINGH, 2018) e algumas outras composições que não formaram estruturas perovskitas.

No que se refere a compostos ABSe_3 , designados como selenetos conforme a literatura, são poucos compostos que foram sintetizados na fase perovskita, e a maioria destes trabalhos contém urânio ou tório na composição, o que dificulta aplicação fotovoltaica (SOPHA *et al.*, 2022). Segundo Tiwari *et al.* (TIWARI; HUTTER; LONGO, 2021), com exceção da composição mista de sulfeto e seleneto, ainda não há trabalhos dedicados à síntese de perovskitas de seleneto.

Assim devido à dificuldade em encontrar perovskitas de calcogênios apresentando uma fase estável surgiu a proposta de Jess *et al.* (JESS; YANG; HAGES, 2022) de realizar uma análise baseada em raios iônicos e eletronegatividade sobre a estabilidade de fase de compostos perovskitas com sulfeto ABS_3 e com seleneto ABSe_3 . Os autores utilizam um fator de tolerância modificado para estas perovskitas, o que implica em variações nos comprimentos de ligação dos átomos constituintes na estrutura ABX_3 devido a diferenças de eletronegatividade em relação à perovskitas de óxido. Eles acreditam que essa é uma ferramenta útil para identificar fases indesejáveis e para o desenvolvimento de mais estudos e pesquisas experimentais com perovskitas que ainda não foram exploradas.

Por outro lado, até o momento deste trabalho não há trabalhos experimentais ou teóricos conhecidos com estrutura perovskita de telureto, ABTe_3 , permanecendo assim como um grande desafio científico.

Logo, percebe-se que um olhar sobre as perovskitas não óxidas baseadas em S, Se ou Te possa estabelecer um forte potencial em aplicações fotovoltaicas sustentáveis para os próximos tempos, formando as bases de conhecimento necessárias.

Conforme já discutido, além das perovskitas não óxidas, há as perovskitas óxidas, como o caso do titanato de magnésio. O MgTiO_3 pode assumir estrutura tanto de perovskita como de geikeilite/ilmenita. Vale ressaltar que o MgTiO_3 é um óxido misto do tipo ilmenita, conhecido como geikeilite e pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}$, cuja célula unitária é romboédrica. A Figura 3 apresenta uma representação esquemática da estrutura cristalina do MgTiO_3 .

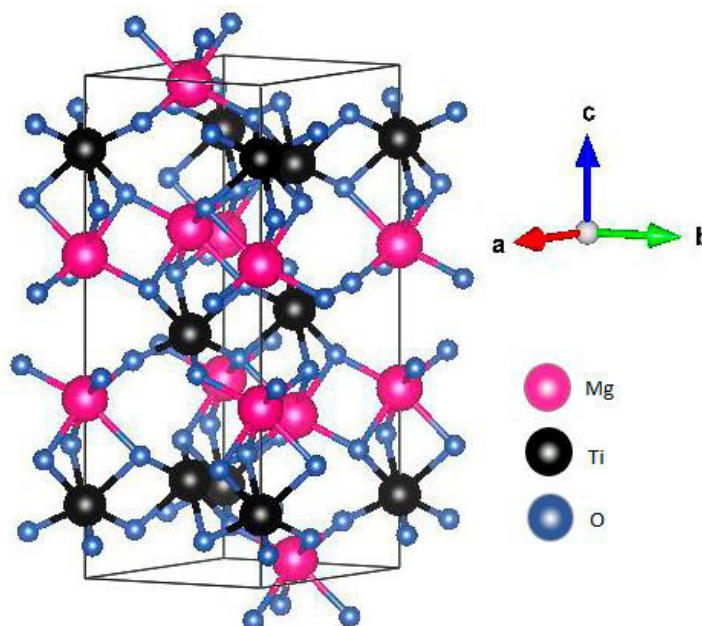


Figura 3: Representação esquemática da estrutura cristalina romboédrica do MgTiO_3 . Fonte: Elaborada pela autora.

Vários estudos sobre o composto MgTiO_3 têm sido feitos na atualidade, onde uma breve revisão bibliográfica acerca do material que se utilizou como ponto de partida neste trabalho será feita. Pode-se destacar que este material é um semiconductor que possui características que possibilitam sua utilização como fotocatalisador, apresentando enorme potencial na degradação de efluente têxtil (GIURIATTI; GANASCIM MARQUES; PEREIRA, 2015).

Misturas de $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3/\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ (ZSB/MMT-20) e $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3/\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ (BSB/MMT-20) foram analisadas como candidatas à materiais dielétricos LTCC (Cerâmica co-queimada em baixa temperatura) (JANTUNEN *et al.*, 2000). Também há indicativos que o MgTiO_3 apresenta vasto potencial tecnológico para ser empregado em filtros, antenas de comunicação, radares e outros sistemas, operando em frequências de micro-ondas (FERREIRA *et al.*, 1995). Além disso, já se investigou esse material cerâmico dopado com CaTiO_3 e ZnNb_2O_6 ; as cerâmicas sinterizadas a 1300°C apresentaram excelentes propriedades dielétricas para micro-ondas (ZHOU *et al.*, 2007).

Há uma grande variedade de métodos de síntese usados para a formação deste composto, tais como: reação de estado sólido (ABOTHU; PRASADA RAO; KOMARNENI, 1999)(STUBIČAR; TONEJC; STUBIČAR, 2004)(HIRATA; ISHIOKA; KITAJIMA, 1996), ativação mecanoquímica (CHO; KAKIMOTO; OHSATO,

2005)(LIAO; SENNA, 1995) e decomposição térmica (PARVANOV; MANEVA, 1996).

Porém foram observadas algumas desvantagens destes métodos e a fim de minimizar tais problemas surgiram os métodos de processos químicos, como, por exemplo a co-precipitação (PARTHASARATHY, 2007), o vapor químico metalorgânico (ZENG *et al.*, 1997)(HWA CHOI; LEE, 2001), o sol-gel (YANOVSKAYA *et al.*, 1998) (KOMARNENI; ABOTHU; PRASADA RAO, 1999) (MIAO *et al.*, 2006) e o semi-alcóxido (PIAGAI *et al.*, 1998). Merecendo destaque o método sol-gel pois, segundo Ferri *et al.* (FERRI *et al.*, 2009), este requer temperaturas de síntese relativamente mais baixas que o processo de estado sólido e possibilita obter materiais com homogeneidade química em escala molecular no sistema que estiver sendo estudado.

O trabalho de Kang *et al.* (KANG *et al.*, 2008) mostra propriedades fotoluminescentes (FL) do MgTiO_3 , entretanto, neste trabalho o MgTiO_3 deixou de apresentar uma estrutura romboédrica e passou a apresentar uma estrutura tetragonal, quando foi sintetizado usando o método do gel com ácido esteárico.

Ferri *et al.* (FERRI *et al.*, 2009) estudou os pós MgTiO_3 sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, utilizando técnicas como difração de raios X (DRX), espectroscopia de micro-Raman (MR), espectroscopia de absorção de raios X (XANES), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis), análise termogravimétrica (AT) e fotoluminescência (FL). Por meio destas técnicas observou-se a evolução das fases, forma e distribuição de partículas, bem como da ordem associada a desordem das amostras. Os resultados de DRX e AT mostram que o MgTiO_3 foi ordenado e que se obteve a fase pura a 600°C. Ainda, por meio das análises experimentais foi possível correlacionar as propriedades de FL, avaliando-se ordem-desordem a curto e longo alcance e a morfologia dos filmes finos.

Ainda, na literatura, em trabalhos recentes, há menção de aplicação do material MgTiO_3 em dispositivos ópticos e heteroestruturas com óxidos magnéticos (NEGISHI; FUJIWARA; TSUKAZAKI, 2021), aplicações optoeletrônicas (MAZZO *et al.*, 2019), microeletrônica (FERRI *et al.*, 2012), suportes catalíticos (WANG *et al.*, 2017) e fotocatalise (BHAGWAT *et al.*, 2019), dispositivos e sistemas de micro-ondas (JO; KIM; KIM, 2015), capacitores e ressonadores (SANTHA; RAKHI;

GANESANPOTTI, 2020)(RABHA; DOBBIDI, 2021) e filtros, antenas de comunicação, redes sem fio 5G (WANG; YAN, 2021), entre outros.

Vale ressaltar que todos estes estudos mencionados e presentes na literatura sobre perovskitas alcançaram dados de forma experimental, sendo ainda pouco e/ou nada abordado do ponto de vista da simulação computacional para obter dados e, posteriormente, compará-los com os experimentais (da literatura) caso existam tais dados; diminuindo-se a lacuna entre teoria e experimento (SIMÕES JR *et al.*, 2011).

Atualmente, com o rápido avanço tecnológico, a simulação computacional permite que diversos processos físicos e químicos possam ser tratados detalhadamente de forma bastante acurada. Além disso, ela pode fornecer informações sobre situações em que não se consegue obter resultados analíticos ou experimentais (devido à escassez de dados ou procedimentos inviáveis), tornando-se uma ferramenta fundamental para prever novos fenômenos (ANTUNES, 2015). Com ela consegue-se analisar o que ocorre com as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do composto estudado, além de ser possível investigar efeitos de dopantes, propriedades topológicas da densidade eletrônica, entre tantas outras propriedades.

A modelagem computacional permite estudar todo o sistema envolvido, determinar a influência de cada parâmetro sobre o resultado final obtido, além de investigar as propriedades dos átomos, elucidar dados observados experimentalmente, antecipar o surgimento de novas estruturas e trabalhar com materiais que possuam características peculiares.

3.1 Métodos Computacionais

Neste trabalho pretende-se realizar um estudo teórico por meio de simulações de primeiros princípios, aplicando técnicas de cálculo via TFD (Teoria do Funcional da Densidade), a fim de compreender as propriedades estruturais e eletrônicas da perovskitas óxida MgTiO_3 , bem como das propriedades dos sistemas de perovskitas não óxidas criadas a partir da substituição total do ânion O no MgTiO_3 , por S, Se e Te dando origem a novos sistemas periódicos como MgTiS , MgTiSe e MgTiTe .

Para estudar o composto em nível atômico, será empregado um tratamento quântico para sistemas diminutos, com o objetivo de analisar efeitos eletrônicos provenientes da estrutura dessas partículas. Desta forma, necessita-se encontrar

uma solução para o problema de muitos corpos. Uma metodologia muito útil neste campo é a TFD, que é um método para resolver problemas de muitos corpos usando a densidade eletrônica do sistema para se calcular o estado fundamental do mesmo. Os sistemas periódicos são um caso típico onde há uma quantidade muito elevada de elétrons a ser descrita. A TFD descreve um sistema de interação de elétrons sujeito a um potencial externo, em que a grandeza fundamental deixa de ser a função de onda, sendo substituída pela densidade eletrônica, tornando o tratamento de um sistema de muitos corpos mais factível do ponto de vista operacional.

A TFD é vista como um método bastante empregado na física da matéria condensada, na física computacional e na química quântica, porque visa explorar as propriedades de átomos, nanopartículas, clusters e diversos sistemas com elevada precisão, podendo ser aplicada a qualquer sistema com partículas que interagem sob ação de um potencial externo (CAPELLE, 2006).

Assim, entende-se que as bases para a TFD vêm da mecânica quântica onde a equação de Schrödinger, independente do tempo, é a equação central da teoria quântica que visa descrever moléculas e sólidos, dada por

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}, \vec{R}) = E\varphi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

onde $\hat{H}$ é o Hamiltoniano, E é a energia total do sistema e $\varphi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda de muitos-corpos com $\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ e $\vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M$ sendo as coordenadas dos elétrons e núcleos que compõem o sistema.

Supondo que o sistema possa ser modelado para um conjunto de N elétrons e M núcleos com uma interação coulombiana entre eles; então, o seguinte Hamiltoniano $\hat{H}$ contém termos de energia cinética dos núcleos e dos elétrons e termos de interação eletrostática entre eles; ou seja, $\hat{H}$ representa as interações que existem no sistema em questão e é considerado como

$$\hat{H} = T_{nu} + T_e + V_{nue} + V_{nunu} + V_{ee} \quad (2)$$

sendo que o índice nu indica os núcleos enquanto e se refere aos elétrons.

Ainda, observa-se que a energia cinética dos núcleos é dada por $T_{nu} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}}$. E, a energia cinética eletrônica, $T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$. A energia potencial entre os núcleos é expressa por $V_{nunu} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}$, enquanto a energia potencial

entre os elétrons, $V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ e, a energia potencial núcleo-elétron, $V_{nue} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}$.

Considerando o fato de que as massas dos núcleos são muito maiores que as massas dos elétrons, então, em um sistema de núcleos e elétrons, sabe-se que as velocidades dos elétrons são sempre maiores que as velocidades dos núcleos. A partir disso, pode-se utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, o qual sugere desacoplar o movimento eletrônico do núcleo e avaliar que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Desta forma, levando em conta que se deseja descrever os movimentos dos elétrons, as coordenadas de posição dos núcleos se tornam parâmetros nos termos do Hamiltoniano onde aparecem.

Assim, a equação de Schrödinger passa a ser escrita

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \varphi(\vec{r}, \vec{R}) = E \varphi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3)$$

na qual os três termos com somatórios representam o Hamiltoniano eletrônico, este composto pelo operador de energia cinética dos elétrons, pelo operador de energia de interação núcleo-elétron (em que Z_{α} representa o número atômico do átomo) e pelo operador de repulsão entre os elétrons.

A equação (3) é estudada durante o trabalho, empregando-se algumas metodologias para a sua aproximação/operacionalização, com a criação de um problema possível de resolver já que da forma que se encontra, a resolução da equação (3) para um sistema de milhares de átomos é um problema que exige muita capacidade de processamento; sendo inviável sua resolução de forma exata e mesmo que se encontrasse solução, a função de onda seria tão complicada que seria impossível analisá-la.

Logo, precisa-se simplificar o problema. Para isso, deve-se trabalhar com a densidade ao invés da função de onda. Assim, diversas abordagens são estudadas para se obter os autovalores da equação (3).

Um dos primeiros modelos criados para resolver problemas de muitos elétrons foi o de Thomas-Fermi, ou também conhecido como Thomas-Fermi-Dirac, já que era baseado no modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres. Porém, apesar deste modelo mostrar que, com algumas aproximações, a energia poderia ser dada como um funcional da densidade; não mostrou de fato que a energia é um funcional de densidade.

Ainda, o método de Thomas-Fermi foi considerado muito vago ao repetir a estrutura quântica de camadas dos átomos ou ligações químicas, uma vez que não descreveu ligações entre átomos, de modo que propriedades de moléculas e de sólidos não puderam ser descritas, mostrando baixa qualidade nas previsões para sistemas reais. Uma grande fonte de erro do método foi tratar a energia cinética de modo muito grosseiro visto que a energia cinética é de fundamental importância para a energia total de sistemas de muitos elétrons. Outra falha, foi ignorar os efeitos de troca e correlação; realizando uma descrição muito simples (clássica) para a interação elétron-elétron não levando em conta os efeitos quânticos.

Em sequência, surgem os métodos de Hartree e de Hartree-Fock. As equações de Hartree descrevem estados fundamentais de átomos melhor que o método de Thomas-Fermi mas apresenta algumas deficiências originadas da definição da energia potencial de Hartree. Ele não gera bons resultados para cálculos de energia em sólidos, não prevendo qualquer energia de ligação para os elétrons num sistema neutro e uniforme, por exemplo. Já o método de Hartree-Fock (HF), prevê uma certa energia de ligação para os elétrons nesses sistemas pois leva em conta os efeitos de troca. Porém, ainda deixa a desejar, por não levar em conta os efeitos de correlação, impedindo que os efeitos de troca sejam cancelados.

Os efeitos da troca surgem do fato de que caso dois elétrons mudem de posições, a função de onda deve mudar de sinal também. Já a correlação eletrônica se deve ao fato de o movimento de um elétron estar correlacionado com o movimento de todos os outros elétrons; ou seja, a posição de um elétron depende das posições dos demais elétrons.

O formalismo da TFD só foi sustentado pelos teoremas de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), estes demonstram que a energia é um funcional da densidade.

O primeiro teorema fala que a densidade eletrônica do estado fundamental, a menos de uma constante, determina unicamente o potencial externo sentido pelos elétrons. A partir deste teorema, fica claro que a função de onda dependerá apenas do potencial externo, num problema de N elétrons e, se o potencial externo for determinado pela densidade, ela é que determina a função de onda. Além disso, o conhecimento da densidade determina todas as propriedades do estado fundamental (incluindo a energia cinética dos elétrons e o potencial eletrostático de

interação entre os elétrons). Com todas estas informações pode-se garantir que a energia eletrônica total do estado fundamental é um funcional da densidade.

Entretanto, este primeiro teorema não fala sobre como deve ser esse funcional. Consequentemente, com o segundo teorema, tem-se a definição de uma propriedade interessante do funcional, ou melhor, determina-se o valor mínimo do funcional da energia. O segundo teorema diz que: A energia do estado fundamental obedece ao princípio variacional e é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ correta. A partir dele pode-se concluir que há várias densidades possíveis, mas apenas uma será a densidade do estado fundamental, que ocorrerá onde o funcional da energia total atingirá o seu valor mínimo (igual a energia do estado fundamental).

Os teoremas de Hohenberg e Kohn são exatos, mostram que a energia é um funcional da densidade, mas não apresentam o formalismo matemático referente a isso. Então, surge o método de Kohn-Sham (KS) em 1965 (KOHN; SHAM, 1965), tendo por finalidade tornar tais teoremas operacionais, ao oferecer uma forma prática para se calcular a densidade, com devida aplicação matemática.

Portanto, o método de KS combina a função de onda e a teoria baseada na densidade eletrônica para a realização dos cálculos. O método de KS consiste em trabalhar com a energia cinética de um sistema homogêneo, ou seja, que não possua elétrons interagentes, no lugar da energia cinética real do sistema. Também, o método deve considerar que a densidade do estado fundamental do sistema sem interação deva ser igual à densidade do sistema real eletrônico com elétrons interagentes.

O potencial de interação entre elétrons será visto como a soma do potencial de Hartree (interação coulombiana entre elétrons, que será dada por V_H) e a interação de troca e correlação, V_{xc} .

Logo, com a utilização do método KS, pode-se reescrever a equação de Shrödinger para partículas não interagentes, que ficará da seguinte forma:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{KS}(\vec{r})\right)\sigma_i^{KS}(\vec{r}) = E_i\sigma_i^{KS}(\vec{r}) \quad (4)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética do sistema não interagente, $V_{KS}(\vec{r})$ é o potencial efetivo de KS, E_i são os autovalores de KS (valores de energia) e $\sigma_i^{KS}(\vec{r})$ são as funções de orbitais de KS, obtidas por meio de um determinante de Slater para a função de onda de um sistema de N elétrons. Ainda, o potencial efetivo de KS é definido por:

$$\begin{aligned}
V_{KS}(\vec{r}) &= V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \\
&= V_{ext}[\rho(\vec{r})] + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}
\end{aligned} \tag{5}$$

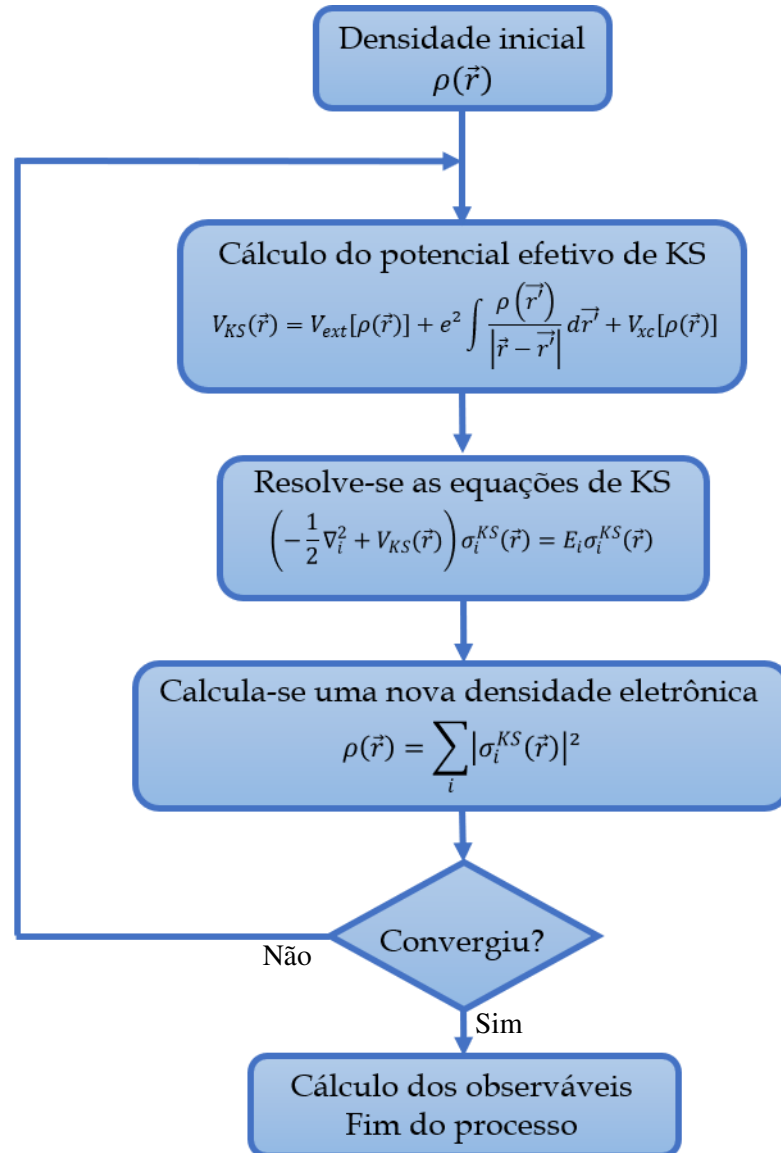
sendo então igual à soma dos potenciais externo, de Hartree e de troca-correlação (definido pela derivada funcional da energia de troca-correlação), onde $\rho(\vec{r})$ representa a densidade do estado fundamental.

Além disso, não se conhece a forma exata para o funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, expresso nas equações de KS; logo é necessário recorrer a uma aproximação para poder definir sua forma explícita. Desta forma, a TFD se torna um sucesso por apresentar várias expressões que são consideradas boas aproximações para esse termo, como os funcionais locais (exemplo, a Aproximação da Densidade Local, do inglês *Local Density Approximation* - LDA) (KOHN, 1999) e semi locais (como a Aproximação do Gradiente Generalizado, traduzido do inglês *Generalized Gradient Approximation* - GGA) (PERDEW; WANG, 1992).

Portanto, pretende-se utilizar durante o estudo, para o termo de troca e correlação, o funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), o qual irá auxiliar na convergência dos cálculos e que se encontra dentro da GGA; trata-se de uma aproximação semi local pela densidade de energia de troca e correlação (ϵ_{xc}) não depender apenas da densidade eletrônica, mas também do seu gradiente; como se vê na seguinte equação:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \tag{6}$$

Resta resolver as equações de KS, para isso, conforme ilustrado no Esquema 1, é preciso primeiramente definir uma densidade eletrônica inicial, depois calcular o potencial efetivo para utilizar na resolução das equações. Posteriormente, encontrar as funções dos orbitais de KS e, então, calcular a nova densidade eletrônica a qual será comparada com a proposta inicialmente. No caso de serem iguais, obtém-se a convergência do método pela resolução deste método auto consistente (MARTIN, 2004). Se as densidades forem distintas, pega-se esta nova densidade obtida e recomeça-se o processo.



Esquema 1: Resolução das Equações de Kohn-Sham por meio do método auto consistente.

Logo, as aplicações práticas da TFD têm por base a mecânica quântica, a função de onda e as equações de Kohn-Sham, também conhecidas como equações do tipo Schrödinger. Essas equações não possuem solução direta e devem ser resolvidas dentro de um campo auto consistente. Todo o processo para solucionar as equações é repetido várias vezes até que se atinja a convergência; isto é, até o instante em que a densidade eletrônica não sofra expressiva alteração de uma iteração para outra.

Apesar das bases do método (TFD) terem sido estabelecidas a partir do trabalho de Hohenberg e Kohn de 1964 e do trabalho de Kohn e Sham de 1965;

somente a partir da década de 1970, a tecnologia dos computadores permitiu uma melhor exploração do método.

Alguns trabalhos envolvendo a investigação do composto perovskita óxido MgTiO_3 através da TFD já foram desenvolvidos. Há um trabalho encontrado na literatura explorando cálculos teóricos dos modos vibracionais (espectros Raman ativos) do composto geikeilite MgTiO_3 via TFD através do software CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package), em comparação com estudos experimentais destes modos realizados pelos próprios autores e por outros pesquisadores (WANG *et al.*, 2008). Assim, durante o trabalho, ainda se analisa alguns espectros Raman do material encontrados por outros pesquisadores (REYNARD; GUYOT, 1994)(HIRATA; ISHIOKA; KITAJIMA, 1996)(HOFMEISTER, 1993).

Ferri et al. (FERRI *et al.*, 2012) desenvolveu um trabalho conciliando seus estudos experimentais com estudo teórico de filmes finos de MgTiO_3 . Neste estudo os filmes finos foram preparados pelo método dos precursores poliméricos com posterior deposição via *spin-coating* e a TFD foi utilizada com o funcional B3LYP para estudar a estrutura eletrônica de modelos assimétricos ordenados e desordenados; as propriedades foram discutidas na direção do comportamento de fotoluminescência do material.

O trabalho de Moraes (MORAES, 2015) aborda um estudo teórico, utilizando a TFD e também, um estudo experimental sobre as propriedades fotoluminescentes de filmes finos de MgTiO_3 e de outros dois compostos (CaMoO_4 – molibdato de cálcio e ZnMoO_4 – molibdato de zinco), porém os principais resultados não se detiveram ao composto MgTiO_3 .

Ainda, destaca-se o estudo de Persson (PROJECT, 2020), que explorou propriedades eletrônicas da rede periódica tridimensional do composto, usando o programa VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) e o funcional GGA, obtendo o intervalo de banda proibida de 1.596eV para a estrutura cúbica do material e de 3.529eV para a estrutura romboédrica.

Também, na literatura, há relatos de investigação computacional de materiais de perovskitas não óxidas de calcogênios que apresentaram propriedades optoeletrônicas favoráveis para aplicações fotovoltaicas.

No trabalho de Sun et al. (SUN *et al.*, 2015), as perovskitas CaTiS_3 , BaZrS_3 , CaZrSe_3 e CaHfSe_3 apresentaram valores de bandas proibidas favoráveis para

aplicação fotovoltaica nos cálculos de TFD realizados no programa VASP. Além disso, substituição dos cátions alcalino-terrosos por cátions moleculares foram considerados estáveis. Os autores concluem que peovovskitas de calcogênios são boas candidatas para substituírem perovskitas de haletos já que estas últimas apresentam problemas como instabilidade na umidade e problemas de toxicidade.

Bennett e colegas (BENNETT; GRINBERG; RAPPE, 2009) usaram a TFD para investigar a estrutura do estado fundamental da perovskita de sulfeto BaZrS_3 e concluíram que a perovskita de sulfeto de bário apresentou um intervalo de banda proibida menor que o material óxido do tipo BaZrO_3 , tornando o sistema a base de enxofre mais interessante para aplicações fotoativáveis.

Um estudo proposto por Brehm et al. (BREHM *et al.*, 2014) determinou a estrutura do estado fundamental dos materiais com fórmula ABS_3 ($A = \text{K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ti, Sn, Pb e Bi}$; e $B = \text{Sc, Y, Ti, Zr, V e Nb}$) sob a restrição de que B deve ter uma configuração eletrônica d^0 , utilizando TFD e a aproximação LDA. Os pesquisadores concluem que as combinações AB não geram um estado fundamental de perovskita com octaedros BS_6 de compartilhamento de canto, mas que eles preferem fases de compartilhamento de arestas ou faces. Os autores descobrem também que alguns compostos exibem múltiplas fases à medida que as temperaturas, ambiente ou de síntese, são alteradas.

Meng et al. (MENG *et al.*, 2016) utilizaram cálculos da TFD e funcionais GGA+U e HSE06 para analisar e controlar defeitos em BaZrS_3 , além de verificarem que com uma pequena substituição de Zr por Ti, explorando a liga $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_3$ ($x=0,1$) foi capaz de diminuir o valor do *band gap*.

Niu e colaboradores (NIU *et al.*, 2017) investigaram $\alpha\text{-SrZrS}_3$, $\beta\text{-SrZrS}_3$ e BaZrS_3 experimentalmente e teoricamente. Para os cálculos de primeiros princípios, usaram GGA+U com o detalhe que para cada composto analisado tiveram que usar um valor diferente para U. Os resultados obtidos se mostraram de acordo com dados experimentais gerados a partir de picos em espectros de fotoluminescência.

Recentemente, 26 perovskitas de calcogenetos com fórmula química ABX_3 onde $A=\{\text{Ba, Sr, Ca}\}$, $B=\{\text{Sn, Ge, Te}\}$ e $X=\{\text{O, S, Se}\}$, foram estudadas por Ju et al. (JU *et al.*, 2017) por meio do cálculo dos fatores de tolerância de Goldschmidt empíricos. Através de cálculos da TFD, os autores descobriram que SrSnSe_3 e SrSnS_3 se mostraram promissores para aplicações fotovoltaicas pois são semicondutores de *band gap* direto e apresentaram boas propriedades de absorção

óptica e mobilidade de portadores, além de bandas flexíveis dentro da faixa de 0,9–1,6eV.

Em 2021, Kumar et al. (KUMAR *et al.*, 2021) investigaram as propriedades eletrônicas e ópticas de perovskitas de calcogeneto $AZrS_3$ ($A=Ca, Sr, Ba$) usando TFD e teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT viz. G_0W_0 e BSE), além de realizarem uma análise excitônica para tais sistemas e sugerirem aplicabilidade em dispositivos fotovoltaicos.

Tabela 1 – Dados de *band gaps* de perovskitas calcogênicas obtidos por método da TFD, conforme artigos de alguns autores que já foram mencionados.

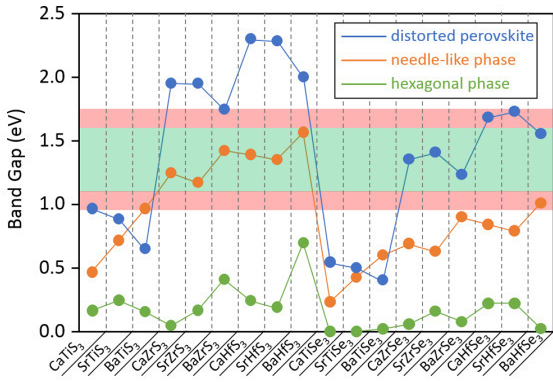
Autores	Estruturas	Band Gaps (eV)	Método Computacional
Sun et al. (SUN <i>et al.</i> , 2015)	ABX ₃ com A = Ca, Sr e Ba, B = Ti, Zr e Hf, e X = S e Se. Estudadas em 3 fases distintas: perovskita distorcida, fase de agulha e hexagonal.		DFT + funcional HSE06
Figura 4: Valores de band gaps calculados com TFD para perovskitas calcogênicas. Fonte: (SUN et al., 2015)			
Bennett e colegas (BENNETT; GRINBERG; RAPPE, 2009)	Perovskitas BaZrO ₃ e BaZrS ₃	BaZrO ₃ : 3.9eV BaZrS ₃ : 1.7eV	DFT + funcional LDA
Kumar et al. (KUMAR <i>et al.</i> , 2021)	Perovskitas AZrS ₃ (A = Ca, Sr, Ba)	CaZrS ₃ : PBE: 1.24eV HSE06: 2.04eV GoWo@PBE: 2.29eV α-SrZrS ₃ : PBE: 0.60eV HSE06: 1.40eV GoWo@PBE: 1.60eV β-SrZrS ₃ : PBE: 1.22eV HSE06: 2.05eV GoWo@PBE: 2.32eV BaZrS ₃ : PBE: 1.06eV HSE06: 1.87eV GoWo@PBE: 2.10eV	DFT + funcionais PBE, HSE06, GoWo@PBE
Meng et al. (MENG <i>et al.</i> , 2016)	Perovskita BaZrS ₃	PBE: 1.02 eV GGA+U: 1.72 eV HSE06: 1.76 eV	DFT + funcionais PBE, GGA+U, HSE06

Figura 4: Valores de band gaps calculados com TFD para perovskitas calcogênicas. Fonte: (SUN *et al.*, 2015)

Ju et al.
(JU *et al.*,
2017)

Perovskitas
 SrSnS_3 e
 SrSnSe_3

DFT +
funcional
HSE06

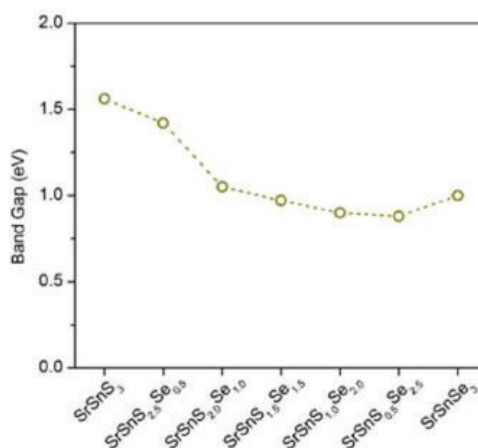


Figura 5: Band gaps calculados de uma série de compostos mistos $\text{SrSnS}_x\text{Se}_{3-x}$ com estrutura de perovskita distorcida, usando HSE06. Fonte: (JU et al., 2017)

Conforme dados dos artigos expostos na Tabela 1, pode-se notar que perovskitas calcogênicas podem ser opção viável como candidatas para aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas devido valores apresentados de *band gaps*, sendo necessário abranger mais estudos ainda sobre tais compostos a fim de expandir os limites de conhecimento.

Os resultados reportados na literatura, tanto experimentais como teóricos, são importantes e servem para motivar o desenvolvimento do trabalho em questão. Assim, pretende-se investigar as propriedades estruturais e eletrônicas computacionalmente de sistemas de perovskitas não óxidas criadas a partir do composto perovskita óxido MTO, visando obter compostos com melhores propriedades a partir da substituição do ânion O por outro calcogênio no material inicial; a fim de encontrar sistemas mais eficientes para futuras aplicações.

Como o valor do *band gap* do MTO demonstrou-se consideravelmente elevado e sabe-se que o ponto inicial de uma investigação computacional desses materiais é verificar o valor do *band gap*, sendo tal valor fundamental para assim ser possível selecionar compostos para aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas e continuar os cálculos com análise de outras propriedades computacionalmente, surgiu a ideia de explorar sistemas de perovskitas não óxidas formadas a partir da substituição total do ânion O por S, Se e Te.

4 Metodologia

A Teoria do Funcional da Densidade (TFD) (HOHENBERG; KOHN, 1964) foi utilizada para realizar os cálculos. Nesse método, as propriedades fundamentais do estado de sistemas de muitos elétrons são expressas em termos de densidade de partículas (elétrons) e essa densidade pode ser calculada.

Desta forma, após o cálculo da densidade, pode-se encontrar a função de onda e a energia potencial de interação entre os constituintes do sistema de qualquer observável de interesse.

Para a descrição desses observáveis, o método TFD faz uso do funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), que está dentro da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), sendo uma aproximação semi-local. Muitos testes de convergência para sistemas pontuais (sem deslocamentos e ou outras modificações/funcionalidades) foram realizados com funcionais diferentes, ao final o funcional PBE foi escolhido por apresentar tanto resultado de *band gap* como de frequências para o titanato de magnésio mais próximos dos encontrados na literatura científica.

Os efeitos da substituição total no ânion O pelos calcogênios S, Se e Te, com a criação de novos sistemas são estudados por meio de cálculos de otimização estrutural, energia total, *band gap*, densidade de estados (DOS) e análise de modos vibracionais Raman. Ou seja, as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos sistemas montados foram estimadas via TFD usando o pacote computacional Crystal17 (DOVESI *et al.*, 2018).

A célula unitária do sistema periódico MgTiO_3 possui 10 átomos, sendo 2 de magnésio (Mg), 2 de titânio (Ti) e 6 de oxigênio (O). Sendo 1 átomo de Mg, 1 átomo de Ti e 1 átomo de O classificados como verdadeiros (T) e 1 átomo de Mg, 1 átomo de Ti e 5 átomos de O classificados como falsos (F). Isso ocorre devido a reconstrução da estrutura primitiva com base na simetria e coordenadas internas fornecidas. Foi realizada a substituição total do oxigênio por cada um dos outros calcogênios (S, Se e Te), criando assim mais três sistemas: um com 2 átomos de Mg, 2 átomos de Ti e 6 átomos de S; outro com 2 átomos de Mg, 2 átomos de Ti e 6 átomos de Se; e, mais um, com 2 átomos de Mg, 2 átomos de Ti e 6 átomos de Te.

O programa Crystal17 foi escolhido por ele realizar de forma satisfatória simulações com cálculos de TFD para sistemas periódicos 3D (*bulks*). Para executar um cálculo através deste pacote computacional é necessário implantar um *input*, geralmente dividido por blocos. O primeiro bloco corresponde à seção de entrada da geometria; onde se insere dados sobre o composto que se quer investigar, como seu grupo espacial (no caso do MTO, número 148), parâmetros de rede (para o MTO utilizou-se $a = b = 5.05831$ e $c = 13.90858$ (FERRI *et al.*, 2009)) e coordenadas de átomos (para este trabalho, retirados da literatura, encontrados em Ferri *et al.* (FERRI *et al.*, 2009)) e palavras-chaves específicas (*keywords*) que solicitam ao programa otimizar ou calcular frequências, por exemplo, como focado neste trabalho. Assim, é necessário colocar neste primeiro bloco, além dos dados já descritos, as palavras-chaves: OPTGEOM, para otimizar a estrutura ou FREQCALC e ANALYSIS, para obter um cálculo dos modos vibracionais. Vale mencionar que a palavra-chave OPTGEOM se refere a entrada para a otimização da geometria; assim como, FREQCALC é a entrada para o cálculo das frequências vibracionais. Já ANALYSIS, é especificada para a realização da análise dos modos vibracionais; devendo ser colocada logo abaixo da palavra-chave FREQCALC.

No segundo bloco do *input* insere-se o conjunto de bases que será utilizado. Para os cálculos, optou-se por utilizar conjuntos de bases pseudopotenciais e que possuem todos os elétrons, a fim de melhorar a descrição dos sistemas, mesmo que o custo computacional seja maior. O software Crystal17 utiliza funções de base Gaussianas, as quais buscam uma descrição mais precisa para as bandas de energia, por meio da superposição das funções de onda contidas na densidade eletrônica descrita para o sistema. O conjunto de bases usado para magnésio (Mg) foi proposto por Valenzano *et al.* (VALENZANO *et al.*, 2007), Ti_86-411(d31)G_darco_unpub foi usado para titânio (Ti) (BREDOW; HEITJANS; WILKENING, 2004), O_6-31d1_corno_2006 para oxigênio (O) (CORNO *et al.*, 2006), enquanto Heyd *et al.* (HEYD *et al.*, 2005) descreveram o conjunto de bases do enxofre (S), do selênio (Se) e do telúrio (Te), todos encontrados na biblioteca de conjuntos de bases no site www.crystal.unito.it.

O programa Crystal17 também permite selecionar alguns parâmetros referentes às tolerâncias utilizadas na resolução das integrais essenciais para o cálculo de energia e estes constituem o terceiro e último bloco do arquivo de entrada (*input*).

Estes parâmetros inseridos no input são o TOLINTEG que nos diz o grau de precisão que será utilizado nos cálculos, por meio do expoente a ser aplicado a cada critério, onde um TOLINTEG 7 7 7 7 14 exige menos acurácia nos cálculos do que um TOLINTEG 8 8 8 8 16. O SCFDIR que controla o cálculo total direto do campo auto consistente (do inglês, *Self-Consistent Field* - SCF), SHRINK que serve para especificar os parâmetros de integração do espaço recíproco, além do LEVSHIFT que é usado para melhorar a convergência do cálculo, valor que separa a energia da banda de valência e banda de condução (útil para semicondutores), evitando que semicondutores de banda proibida pequena sejam considerados condutores. O MAXCYCLE que expressa o número máximo de ciclos do cálculo e FMIXING, parâmetro que atua no funcional, definindo o quanto a interação das integrais de troca e correlação é intensa.

Como partida no input, para a realização dos cálculos foram utilizados 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-9} e 10^{-30} , para os parâmetros de Coulomb e troca, ou seja, TOLINTEG = 7 7 7 9 30. Especificou-se os parâmetros de integração do espaço recíproco SHRINK com 6 e 6, o primeiro indicando uma grade de k pontos obtida com a metodologia de Monkhorst-Pack e o segundo, referente a amostragem de acordo com a rede de Gilat. No LEVSHIFT utilizou-se 15 1; quantidade máxima de ciclos MAXCYCLE = 400 e FMIXING = 50; ressaltando que tais parâmetros são elevados para aumentar a máxima precisão do resultado e que os mesmos influenciam tanto no valor da energia total calculada como na convergência dos cálculos de campo auto consistente.

Para a convergência da otimização estrutural definiu-se tolerância de 0.003a.u. na raiz quadrada média (RMS) dos componentes de gradiente e 0.0012a.u., para a raiz quadrada média (RMS) dos componentes de deslocamentos nucleares.

Os inputs que foram implementados para realização dos cálculos de otimização estrutural podem ser encontrados no Apêndice C desta tese.

Os valores dos modos vibracionais Raman ativos foram calculados com TFD+PBE no programa Crystal17 para todos os sistemas abordados, por meio do uso do comando FREQCALC associada ao comando ANALYSIS na seção inicial do *input*.

Para calcular a densidade de estados (DOS) e a estrutura de bandas (BAND), criam-se novos *inputs* que rodam com o *properties*, também no programa Crystal17.

Informações como SHRINK = 6 6, NPRO = 3 que informa o número de projeções, as densidades projetadas DOS e NPRO totais que serão calculadas, NPT = 200 que corresponde ao número de valores de energia uniformemente espaçados onde os DOS serão calculados, INZB a primeira banda considerada no cálculo e IFNB, a última banda considerada (depende do material a ser analisado), IPLO = 1 que cria o arquivo de saída para plotagem, NPOL = 15 que significa o número de polinômios de Legendre usados para expandir o DOS (≤ 25), NPR=0 número de opções de impressão e N < 0, DOS projetado no conjunto de todos os orbitais atômicos dos N átomos (varia a depender do elemento e se insere as posições dos átomos e orbitais junto); são todos dados que precisam ser colocados no novo *input* para a geração do DOS.

Quanto ao input da estrutura de bandas, BAND, é necessário inserir NLINE = 4, número de linhas no espaço recíproco a ser explorado. Fator de encolhimento, ISS = 6. NSUB = 60, número total de k pontos ao longo do caminho. INZB primeira banda e última banda IFNB, varia o intervalo considerado a depender do material a ser investigado. IPLO = 1, saída formatada para plotagem; LPR66 = 20, precisa ser diferente de zero para imprimir autovalores. Por fim, ainda são acrescentados I1,I2,I3 inteiros que definem o ponto inicial da linha e J1,J2,J3 inteiros que definem o ponto final da linha no espaço recíproco (conforme página 263 do manual Crystal17, disponível em <https://www.crystal.unito.it/manuals/crystal17.pdf>).

Ainda em relação ao DOS e BAND, após a execução dos cálculos, os dados com os resultados são transferidos e inseridos no programa Origin (HUBER-RODRIGUEZ, 2014) para a geração dos gráficos/figuras que são apresentadas na próxima seção, de Resultados e Discussão.

Para enriquecimento dos resultados, foi realizado um estudo topológico da densidade eletrônica. Para o cálculo, foi implementada no pacote Crystal17, a palavra-chave TOPO na entrada, que chama o pacote TOPOND, para realizar uma análise topológica da densidade eletrônica, de acordo com a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) desenvolvida por Bader e colaboradores. Ainda na entrada, o uso da palavra-chave TRHO mostra os pontos críticos (PCs), que são os pontos onde o gradiente de densidade se anula.

Estruturas estáveis com classificação de posto 3 foram analisadas e foram investigados pontos críticos de ligação (BCP), ou seja, com posição e assinatura (3,-1). O arquivo de saída gerado pelo *properties* no Crystal17 forneceu valores da

densidade de carga nos pontos críticos, do Laplaciano da densidade de carga nos pontos críticos, da elipticidade, da densidade de energia cinética e potencial.

Ainda, o programa Vesta (MOMMA; IZUMI, 2011) foi utilizado para visualizar as imagens das células primitivas dos *bulks* em 3D.

Todos os dados obtidos pelas simulações realizadas serão apresentados e discutidos na próxima seção.

5 Resultados e discussão

Um estudo computacional analisando propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas do titanato de magnésio foi realizado. Nesta investigação, percebeu-se que o material possui um *band gap* alto, em torno de 3,81eV (conforme apresentado na Tabela 2). O *band gap* e suas propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas foram a motivação para explorar novos sistemas de perovskitas (não óxidas), com a substituição total sobre o ânion “O” no MTO por outro calcogênio (S, Se ou Te), a fim de verificar se tais sistemas apresentariam melhores propriedades; por exemplo, como uma possível diminuição no valor do *band gap*.

Também, além das substituições totais, sistemas com substituições parciais sobre o ânion O foram criados e explorados, mas por razões específicas, estas substituições parciais constam no Apêndice B.

O conceito empregado foi buscar mudanças nas propriedades dos sistemas criados e verificar se esses novos materiais apresentam melhores propriedades para servir de candidatos a aplicações futuras; por exemplo, fotoeletrodos em células solares ou utilizada em sistemas optoeletrônicos.

A Tabela 2 apresenta valores de parâmetros de rede, ângulos e volumes da célula unitária após otimização além dos valores de *band gap* encontrados para todos os sistemas investigados através dos cálculos de TFD+PBE utilizando o programa Crystal17 para estruturas otimizadas. Esse cálculo do *gap* é importante pois o valor do *band gap* é essencial para selecionar ou não um material para aplicação fotovoltaica (SUN *et al.*, 2015).

Tabela 2 – Valores de parâmetros de rede, ângulos e volumes da célula unitária após otimização e *band gaps* calculados com TFD+PBE no programa Crystal17, para todos os sistemas explicados conforme coluna 1 da própria Tabela 2.

Material (fórmula química)	Parâmetros de rede	Ângulos	Volume da célula unitária	<i>Band gap</i> encontrado
MgTiO ₃	a = b = 5.04333953 e c = 13.82158647	90°, 90° e 120°	304.45628340 Å ³	3.81eV
MgTiS ₃	a = b = 6.22573802, e c = 17.19508468	90°, 90° e 120°	577.18712422 Å ³	1.58eV
MgTiSe ₃	a = b = 6.56178042, c = 17.90685758	90°, 90° e 120°	667.71848254 Å ³	0.89eV

MgTiTe ₃	a = b = 7.09353438, c = 19.14486620	90°, 90° e 120°	834.27325908 A ³	0.09eV (condutor)
---------------------	-------------------------------------	-----------------	-----------------------------	----------------------

Em termos das propriedades estruturais estudadas por meio do pacote computacional Crystal17 com TFD+PBE, o composto puro, MgTiO₃, pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}$, apresentando geometria romboédrica com parâmetros de rede de célula unitária a = b = 5.04333953, e c = 13.82158647, e ângulos 90°, 90° e 120°, após otimização (conforme Tabela 2). Este tipo de estrutura é significativamente mais complexa de tratar computacionalmente se comparada a estruturas de maior simetria como cúbicas e/ou tetragonais, o que resultou em uma carga de trabalho adicional para a obtenção dos resultados aqui presentes.

Vale destacar que após a otimização, a estrutura permaneceu então sendo romboédrica, como era esperado, inclusive apresentando na descrição da célula unitária, os mesmos ângulos de 90°, 90° e 120°; oriundos da rede pré-otimizada. Por outro lado, os parâmetros de rede a, b e c foram modificados com a otimização (para comparação observar parâmetros de rede iniciais descritos na seção Metodologia), fornecendo uma nova estrutura para estudo. O volume da célula unitária era 308.19409113 A³ e passou a ser 304.45628340 A³, devido à otimização.

Em relação aos três novos sistemas criados, os 6 oxigênios do MTO foram substituídos pelos demais íons, S, Se ou Te; formando MgTiS₃, MgTiSe₃ ou MgTiTe₃, respectivamente.

Por não haver relatos na literatura (até o momento da redação desta tese) de dados experimentais sobre os novos compostos explorados, este trabalho conduziu uma avaliação teórica para tais materiais e, futuramente, apoiar a realização de um trabalho experimental.

Quanto à otimização estrutural (Tabela 2), o composto MgTiS₃ apresentou parâmetros de rede de célula unitária a = b = 6.22573802, e c = 17.19508468 e ângulos 90°, 90° e 120°; volume da célula unitária = 577.18712422 A³. Já o composto MgTiSe₃, após otimização, teve um volume da célula unitária = 667.71848254 A³, parâmetros de rede da célula unitária a = b = 6.56178042, c = 17.90685758 e ângulos 90°, 90° e 120°. Bem como o composto MgTiTe₃, que exibiu parâmetros de rede de célula unitária a = b = 7.09353438, c = 19.14486620 e os mesmos ângulos que os sistemas abordados anteriormente, mas com um volume de célula unitária ainda maior, com 834.27325908 A³.

Ao comparar os valores dos *band gaps*, fica claro que o maior *band gap* é na verdade do sistema titanato de magnésio com 3,81eV e o menor *gap* obtido foi de 0,09eV (condutor) para o sistema MgTiTe_3 , mas nosso real interesse está nos valores intermediários, pois *band gaps* menores que 3eV e maiores que 1eV são geralmente desejados para aplicações óptico-eletrônicas, dentro do espectro visível, principalmente para dispositivos fotovoltaicos. É importante destacar que em um semicondutor eficiente para gerar energia, a transferência de carga é essencial.

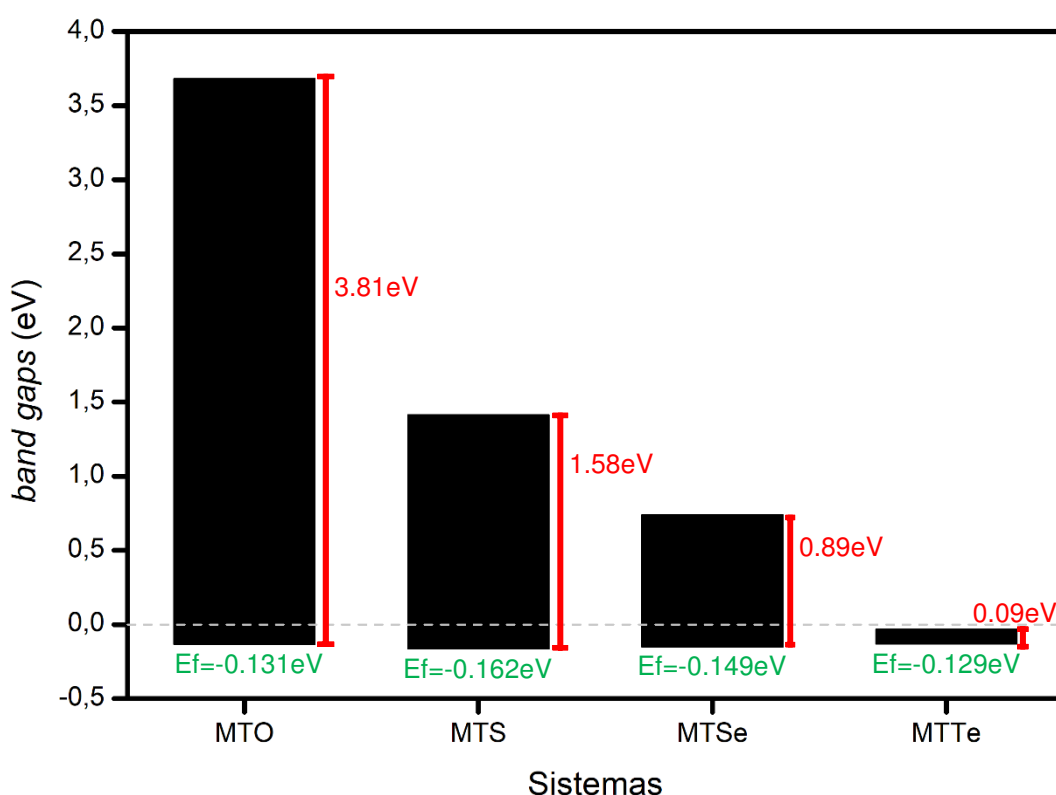


Figura 6: Comparação dos valores de *band gaps* (considerando a energia de Fermi de cada sistema como a base de cada uma das colunas) dos sistemas investigados com TFD+PBE em Crystal17. Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 6 mostra válida esta comparação visual dos valores de *band gaps* dos sistemas estudados. Onde se pode identificar os valores das bandas proibidas calculadas para cada um dos sistemas, considerando a energia de Fermi de cada sistema como a base de cada uma das colunas/barras apresentadas. Como se pode observar, com a substituição total do ânion O por S, Se ou Te, o valor do *band gap* diminui consideravelmente. Assim, compreende-se que a criação dos novos

sistemas a partir do MTO foi uma ideia adequada ao visar encontrar valores de *band gaps* mais propícios para aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas.

Muitas das propriedades físicas dos sólidos estão direta ou indiretamente relacionadas à estrutura de banda eletrônica dos materiais. Uma análise detalhada destas estruturas de bandas em materiais semicondutores torna-se muito importante para avaliar suas possibilidades de aplicação, como em dispositivos fotovoltaicos/optoeletrônicos; ou seja, é necessário elucidar seus domínios de aplicação.

O comportamento do *band gap* foi verificado através da estrutura de bandas para determinar o tipo de transição, que pode ser direta ou indireta dependendo dos pontos-k envolvidos. Pode-se observar que, para o *bulk* de MgTiO_3 , a estrutura de bandas obtida com o funcional PBE via TFD, mostrada na Figura 7, relata um *band gap* indireto da transição Γ -L com 3,81eV, conforme indicado pela seta. Onde Γ e L são pontos-k dentro da primeira zona de Brillouin da estrutura de MTO. Porém é descrita como indireta já que a transição (excitação eletrônica) ocorre entre dois pontos distintos dentro da estrutura.

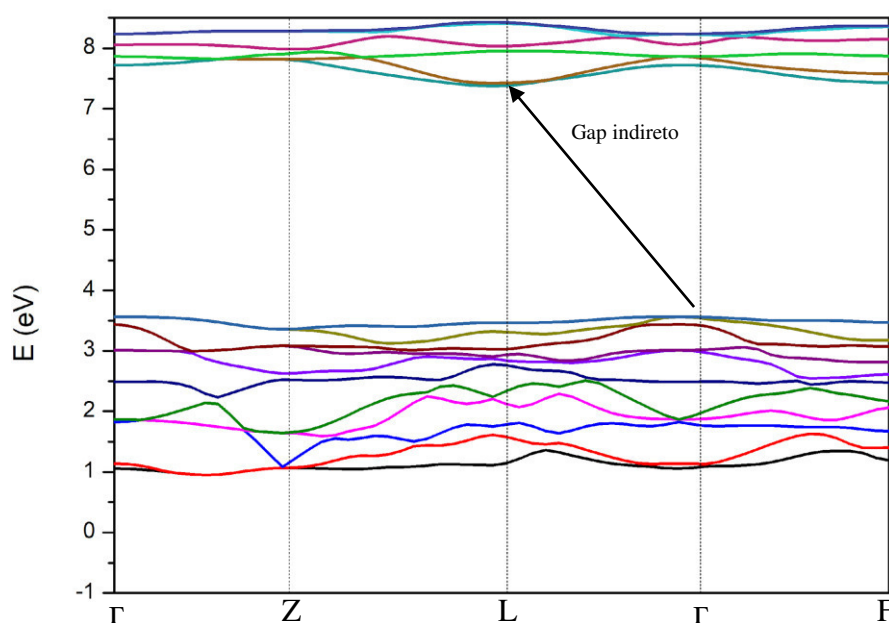


Figura 7: Estrutura de bandas do MgTiO_3 correspondente ao caminho dos pontos-k descritos na figura. Fonte: Elaborada pela autora.

Nas Figuras 8, 9 e 10 há uma estrutura de bandas obtida com TFD+PBE no programa Crystal17, respectivamente, para os compostos MgTiS_3 , MgTiSe_3 e MgTiTe_3 , onde a variação composicional correspondeu a uma substituição total dos ânions O pelo respectivos compostos S, Se ou Te, de acordo com as Figuras. A partir das Figuras 8, 9 e 10, pode-se observar uma redução no valor do *band gap* e a modificação da forma das bandas, sendo ambos esperados devido a substituição.

Em relação ao tipo de transição entre a banda de valência e condução, o perfil de transição indireta permanece para S, sendo Γ -F (Figura 8), no entanto os pontos-k envolvidos são diferentes do MTO. Neste caso, a partida segue a mesma em Γ porém a chegada na banda de condução após a excitação está em F, que apresenta a base da banda de condução ligeiramente abaixo do ponto L – indicando uma forte modificação de estrutura em relação ao MTO.

Para Se a transição apresentou um *band gap* também indireto, porém neste caso entre Γ -L (Figura 9). O mesmo tipo de comportamento foi observado em Te, com a transição Γ -L (Figura 10). Assim é identificado que ao inserir o Se ou Te no lugar do oxigênio a forma da estrutura de bandas torna-se similar à do MTO como pode ser identificado observando as Figuras 7, 9 e 10.

Isso indica que a introdução de íons com maior número de elétrons como Se = 34 e Te = 52 afeta fortemente a estrutura de bandas, infligindo uma grande redução nos valores de *band gaps*, conforme mostrado na Tabela 2. No caso do Te, sendo o menor *band gap* de todos, com 0,09eV, por apresentar um *band gap* indireto evita uma maior taxa de recombinação, o que é interessante para aplicações que envolvem transferência de energia.

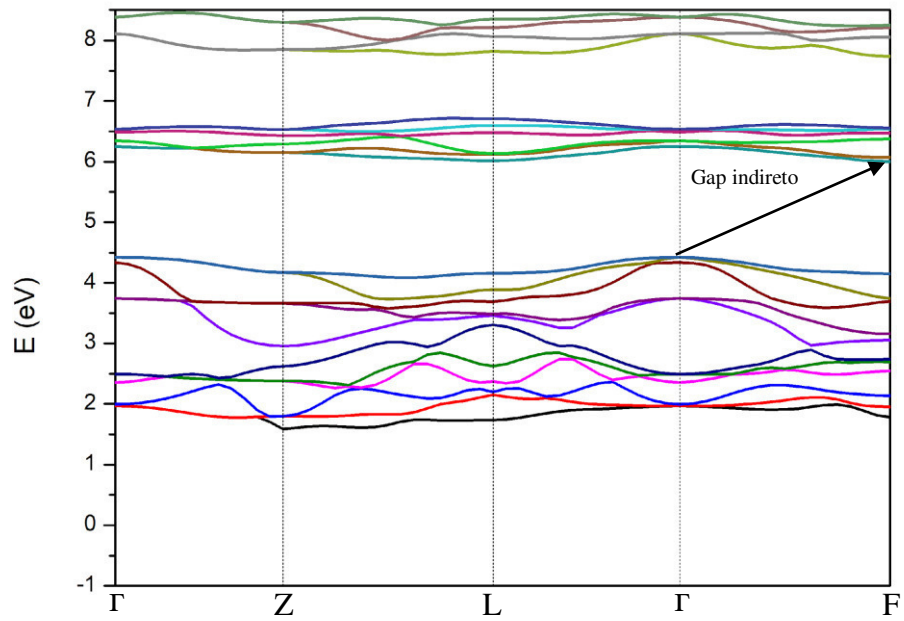


Figura 8: Estrutura de bandas do MgTiS₃. Fonte: Elaborada pela autora.

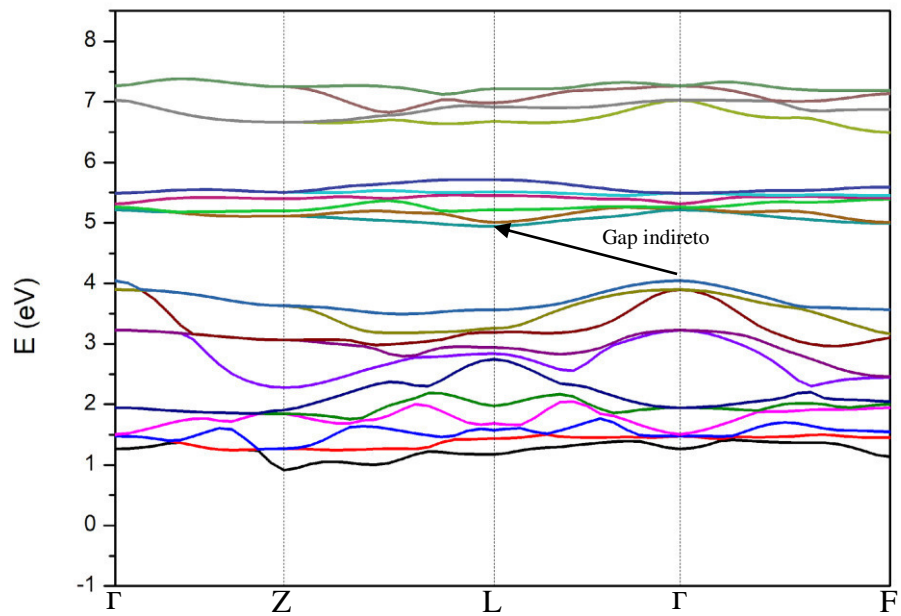


Figura 9: Estrutura de bandas do MgTiSe₃. Fonte: Elaborada pela autora.

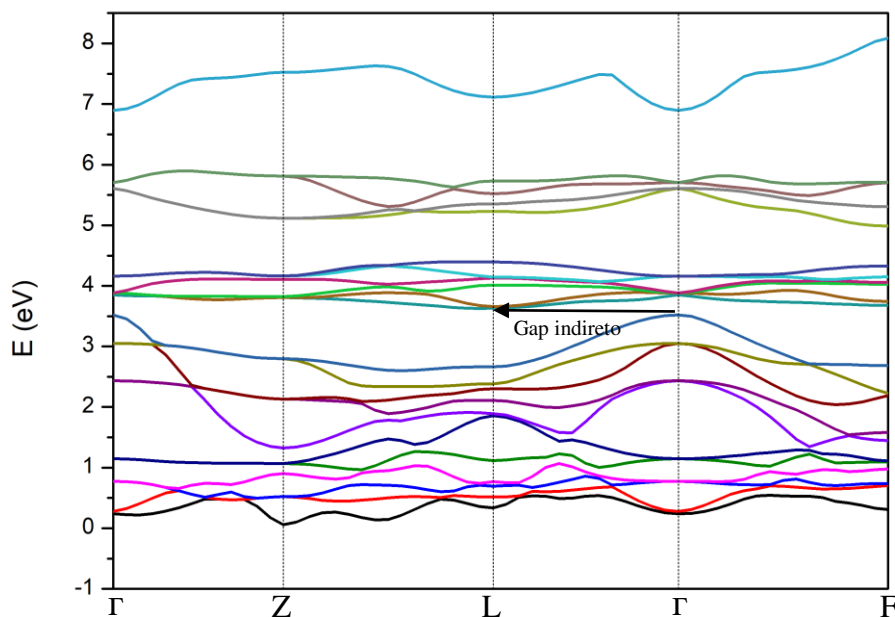


Figura 10: Estrutura de bandas do MgTiTe₃. Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, calculamos a densidade total de estados (TDOS) e a densidade parcial de estados (PDOS) para todos os sistemas criados conforme Figuras 11 a 14, que mostram as projeções das densidades de estados que compõem a banda de valência e a banda de condução.

Através da Figura 11, observa-se que a banda de valência varia aproximadamente entre 1eV a 3,6eV com predominância dos estados do “O” e pequenas contribuições do Ti e Mg. Na banda de condução, a situação se inverte e a maior contribuição vem dos orbitais de Ti, seguidos pelo do O e Mg. Assim, o processo de excitação envolve a transição entre os orbitais O-Ti, preferencialmente. Mais especificamente, a transição eletrônica ocorre entre os estados 3d de titânio situado em 7,3eV como mostra a Figura 11 (veja a Figura A - 2 no Apêndice A) e 2p (e 3p) de oxigênio (veja a Figura A - 3 no Apêndice A) que correspondem à base da banda de condução e ao topo da banda de valência, respectivamente.

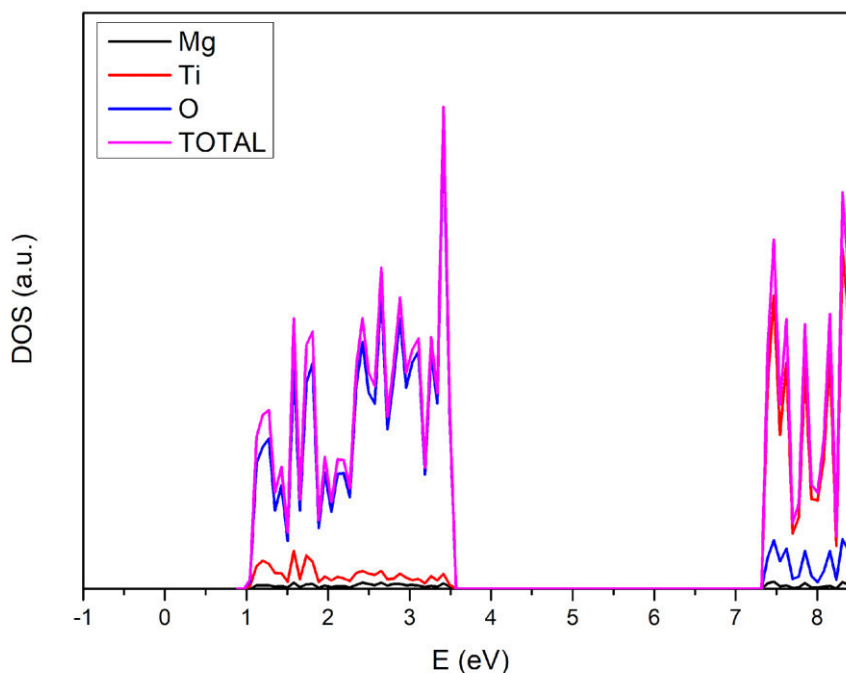


Figura 11: Densidade de estados (DOS) do MTO. Fonte: Elaborada pela autora.

Foi realizada a análise da densidade de estados (DOS) dos compostos com substituição total dos ânions de oxigênio no MTO por enxofre, selênio e telúrio; ou seja, de MgTiS_3 (DOS mostrado na Figura 12), de MgTiSe_3 (DOS mostrado na Figura 13) e de MgTiTe_3 (DOS mostrado na Figura 14). Em todas estas imagens, nas suas respectivas bandas de condução, nota-se que os maiores contribuintes foram estados de titânio 3d (na Figura 12 localizados em 6 eV), indicando um deslocamento d para mais baixas energias da banda de condução em relação ao MTO. Esse resultado pode ser confirmado ao observar as Figuras A - 5, A - 8 e A - 11 do Apêndice A.

Conforme a Figura 12, com relação à banda de valência de MgTiS_3 , a banda de valência situa-se entre 1,6eV e 4,4eV, sendo a maior contribuição proveniente dos estados de enxofre 5p seguidos pelas contribuições dos estados 6p e 4p também de S, sendo esta afirmação baseada ao analisar a Figura A - 6 do Apêndice A.

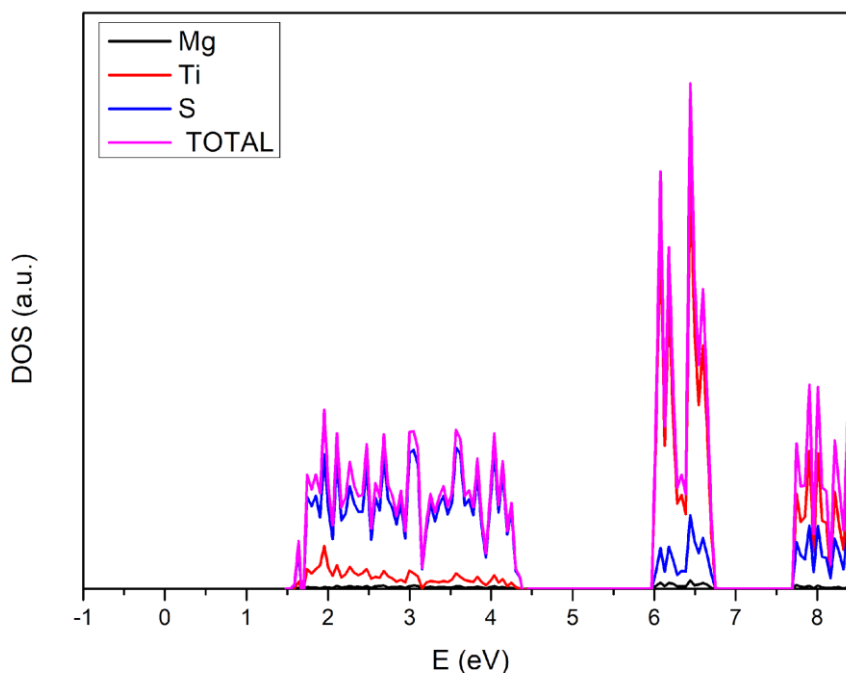


Figura 12: DOS do MgTiS₃. Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se pela Figura 13 e, mais especificamente, ao observar a Figura A - 9 do Apêndice A que os maiores contribuintes para a banda de valência do MgTiSe₃ são os estados de selênio 4p e 5p, localizados entre 1eV e 3,9eV, aproximando-se novamente da faixa de energia do MTO para a banda de valência. Já o comportamento da banda de condução novamente apresenta redução em sua posição em energia frente aos demais sistemas, indicando que este deslocamento é preponderante para a redução do valor do *band gap*, como mostra a Tabela 2.

Ao analisar a Figura 14 e também a Figura A - 12 do Apêndice A, pode-se verificar que os estados de telúrio 5p e 6p são os que mais contribuem para a banda de valência do composto, como esperado.

Já neste sistema que apresenta caráter condutor para a simulação, há novamente um deslocamento em energia para valores mais baixos, porém neste caso ambas as bandas se deslocam, com o deslocamento mais preponderante da banda de condução.

Tais deslocamentos da banda de condução podem ser relacionados com o aumento de número atômico, que eleva a recomposição das bandas, porém com maior peso sobre a banda de condução que está mais deslocada para menores energias.

Em geral, os estados mínimos da banda de condução são compostos predominantemente por orbitais d do metal de transição, Ti. Os estados máximos da banda de valência são compostos predominantemente pelos orbitais p dos calcogênios. Esses resultados corroboram com dados obtidos por Sun et al. (SUN *et al.*, 2015) para outras perovskitas calcogênicas que foram estudadas por eles.

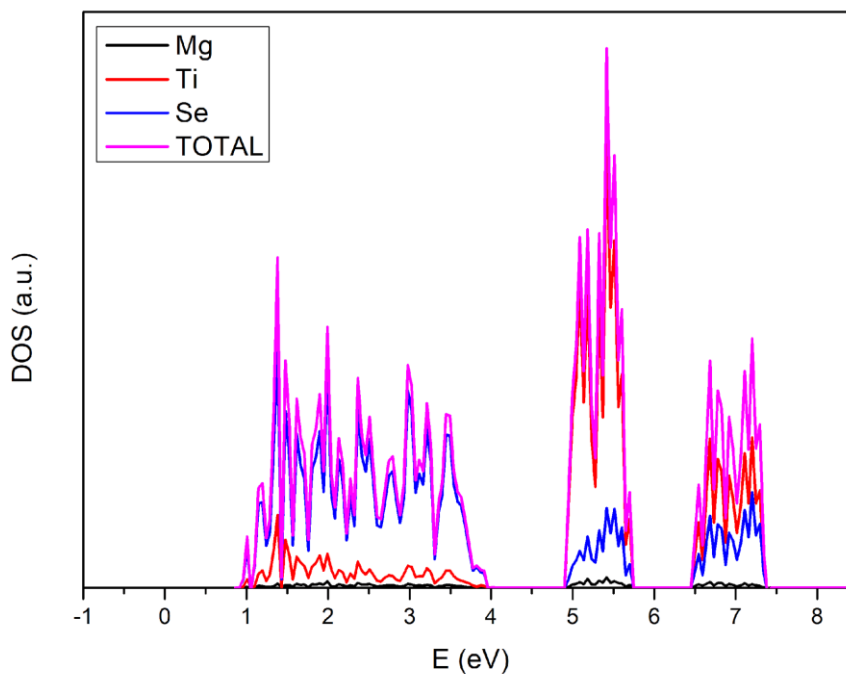


Figura 13: DOS do MgTiSe₃. Fonte: Elaborada pela autora.

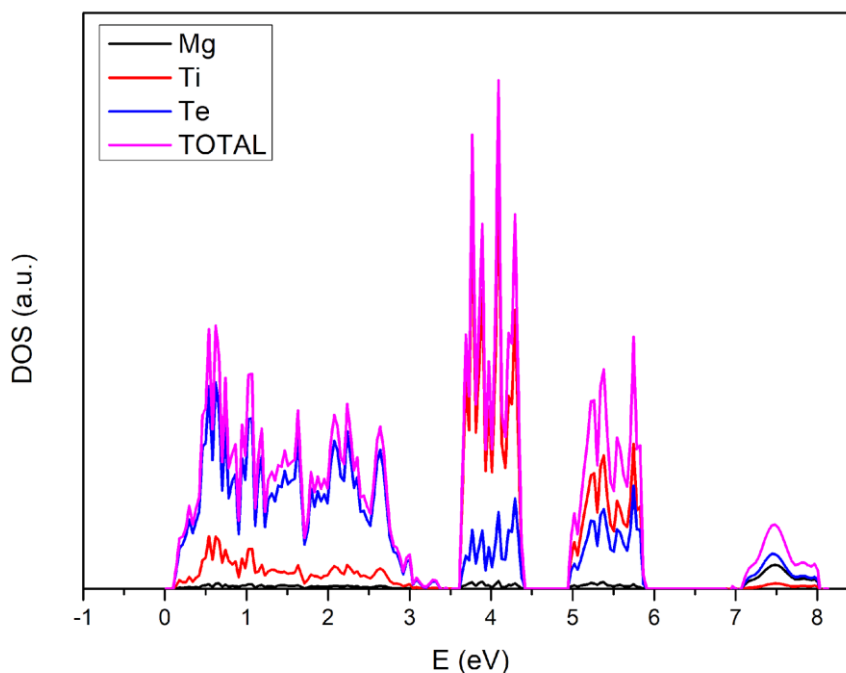


Figura 14: DOS do MgTiTe₃. Fonte: Elaborada pela autora.

Pode-se concluir, portanto, que o *band gap* muda de acordo com a modificação composicional. Em todos os casos, é determinado principalmente pela transição eletrônica entre bandas de valência com ânions $X^{(-2)}$ para bandas de condução $Y^{(+4)}$. Os ânions prevalecem nas bandas de valência, mas deve-se levar em conta que para cada sistema específico houve a contribuição de um ânion específico sendo o maior contribuinte.

Materiais com gaps entre 1,1eV e 3eV podem ser utilizados em processos envolvendo conversão de energia. Dos sistemas estudados, apenas o composto MgTiS₃, apresentou *band gap* acima de 1,1eV e ao mesmo tempo, abaixo de 3eV. Os compostos MgTiSe₃ e MgTiTe₃ possuem *band gaps* abaixo do valor considerado ótimo para aplicações envolvendo luz visível, mostrando assim que o material com enxofre parece ser mais promissor para aplicações de energia de luz visível.

Depois de explorar as propriedades estruturais e eletrônicas, buscou-se investigar o espectro Raman dos materiais, com intuito de melhor compreender as estruturas vibracionais e as respectivas estruturas cristalinas associadas a estas vibrações. A Figura 15 mostra a junção dos espectros Raman referentes ao material MTO *bulk* puro “original” e os sistemas criados com substituição total de O por S, Se e Te, conforme já descrito na metodologia.

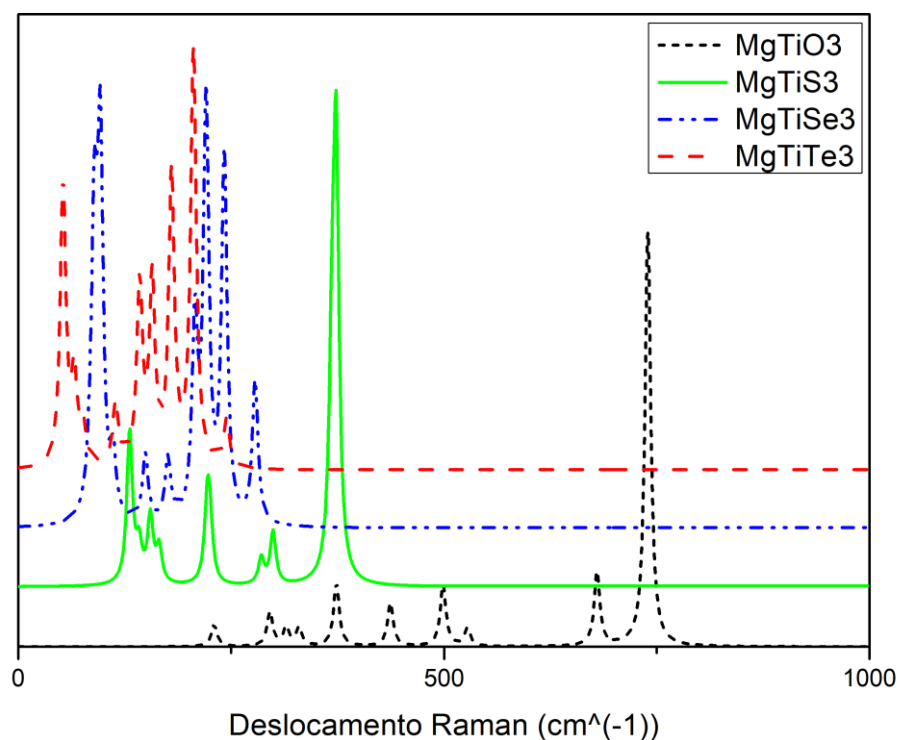


Figura 15: Espectros Raman dos sistemas MgTiO₃, MgTiS₃, MgTiSe₃ e MgTiTe₃. Fonte: Elaborada pela autora.

Da Figura 15 nota-se que o MTO exibe dez modos Raman ativos, 5 Ag e 5 Eg (duplamente degenerado). Sobre as variações composicionais implementadas no sistema *bulk* MTO puro, nota-se o deslocamento Raman para menores números de onda à medida que é realizada a substituição total dos ânions O por S, Se ou Te. Os deslocamentos para a esquerda dos modos estão diretamente relacionados com a presença de ânions mais pesados. E, apesar disso, foi possível encontrar todos os 10 modos ativos, conforme esperado e mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Modos vibracionais Raman calculados com TFD+PBE no programa Crystal17, referentes aos sistemas MgTiO₃, MgTiS₃, MgTiSe₃ e MgTiTe₃.

FREQUÊNCIAS RAMAN (cm ⁻¹)			
MgTiO ₃	MgTiS ₃	MgTiSe ₃	MgTiTe ₃
230.02 (Ag)	130.61 (Ag)	84.33 (Eg)	52.13 (Ag)
295.50 (Eg)	141.65 (Eg)	88.85 (Ag)	53.34 (Eg)
314.08 (Ag)	154.78 (Ag)	96.12 (Ag)	64.98 (Ag)
329.68 (Eg)	165.24 (Eg)	111.33 (Eg)	75.78 (Eg)
373.30 (Eg)	221.77 (Eg)	149.09 (Eg)	114.04 (Eg)
436.38 (Ag)	224.89 (Ag)	175.54 (Ag)	142.35 (Ag)
498.77 (Eg)	284.98 (Ag)	207.17 (Ag)	157.10 (Ag)
527.21 (Ag)	298.96 (Eg)	220.38 (Ag)	179.57 (Ag)
680.31 (Eg)	368.38 (Eg)	241.71 (Eg)	205.54 (Eg)
739.78 (Ag)	373.22 (Ag)	278.08 (Eg)	244.57 (Eg)

Este deslocamento Raman observado é coerente com a densidade eletrônica dos sistemas estudados, pois à medida que se eleva o número atômico do dopante de “S” para “Te” os modos tendem a surgir em menores números de onda. Isso concorda com a análise feita por Bennet et al. (BENNETT; GRINBERG; RAPPE, 2009) mas para frequências IR dos modos de fônon de BaZrS₃, que mudam para frequências mais baixas para todos movimentos, como esperado com o átomo de S por ser mais pesado do que o de oxigênio em BaZrO₃.

Ainda, este fato também é correlacionado à redução do *band gap*, que ao aumentar o número atômico (densidade eletrônica maior) o *band gap* reduz.

Na Tabela 4, mostra-se dados tanto experimentais como teóricos que foram retirados da literatura calculados e obtidos por Wang et al. (WANG *et al.*, 2008), indicando modos vibracionais Raman do MTO. Ao comparar a primeira coluna da Tabela 3 – referente aos resultados teóricos obtidos neste trabalho também para modos vibracionais Raman do material MTO porém calculados com TFD+PBE no programa Crystal17 –, com as duas colunas da Tabela 4, percebe-se que os resultados obtidos estão de acordo e em concordância com o esperado e corroboram com os dados experimentais achados na literatura. Para isto, por exemplo, é necessário fazer uma análise comparativa do valor do modo vibracional da primeira linha da coluna 1 da Tabela 3 com a primeira linha das duas colunas da Tabela 4 (e assim, sucessivamente) e observar que todos modos estão apresentando seus valores próximos uns dos outros; mesmo sabendo que podem

existir pequenas variações em decorrência do método implementado para a simulação, ainda se torna notável a proximidade entre estes valores.

Tabela 4 – Dados de modos vibracionais Raman ativos do composto MTO retirados da literatura e calculados por Wang et al. (WANG *et al.*, 2008) tanto experimentais como teóricos.

DADOS SOBRE MODOS VIBRACIONAIS RAMAN DO MTO	
FREQUÊNCIAS OBTIDAS DE MODO EXPERIMENTAL (WANG ET AL., 2008)	FREQUÊNCIAS CALCULADAS POR TFD COM CASTEP (WANG ET AL., 2008)
225cm ⁻¹	221cm ⁻¹
281cm ⁻¹	255cm ⁻¹
306cm ⁻¹	294cm ⁻¹
328cm ⁻¹	318cm ⁻¹
353cm ⁻¹	353cm ⁻¹
398cm ⁻¹	373cm ⁻¹
486cm ⁻¹	474cm ⁻¹
500cm ⁻¹	501cm ⁻¹
641cm ⁻¹	742cm ⁻¹
715cm ⁻¹	766cm ⁻¹

Para os modos vibracionais Raman ativos descobertos neste trabalho (apresentados na Tabela 3), com relação ao MTO, os modos com simetria Ag, 230.02cm⁻¹ e 314.08cm⁻¹ são compostos exclusivamente por modos de dobramento (flexão), advindos de vibrações de átomos de Mg e Ti (Mg-Mg-Ti). O modo de vibração 436.38cm⁻¹ é composto apenas por modos de dobramento do tipo O-Mg-O. O modo de vibração 527.21cm⁻¹ é constituído por modos de dobramento (O-Mg-Mg e O-Ti-O) além de modos de estiramento (alongamento) (O-Ti). E o modo de vibração 739.78cm⁻¹ também é composto por modos de flexão (Mg-O-Mg, O-Mg-O, O-Mg-Mg), mais modos de estiramento (O-Ti-O). Quanto aos modos com simetria Eg (duplamente degenerados), o modo 295.50cm⁻¹ é composto por modos de dobramento (Mg-O-Ti e O-Mg-O). Os modos de vibração 329.68cm⁻¹ e 373.30cm⁻¹ são compostos por modos de dobramento (Mg-Mg-Mg) além de modos de alongamento (Mg-Mg-Mg e Mg-Mg). O modo de vibração 498.77cm⁻¹ é constituído por modos de estiramento (Mg-O-Ti) e por modos de flexão (O-Ti-O e Ti-O-Mg). E o modo de vibração 680.31cm⁻¹ é composto somente por modos de estiramento (O-Ti).

Da mesma forma, realiza-se uma análise sobre os modos vibracionais (com simetria Ag) do MgTiS₃. Logo, o modo de vibração 130.61cm⁻¹ é composto por modos que não são descritos simplesmente por um dobramento ou um estiramento (denominados como “outros”), envolvem os átomos de S e Ti (S-Ti-S). O modo de vibração 154.78cm⁻¹, também é formado por modos que não são descritos simplesmente por um dobramento ou um estiramento (denominado “outros”), porém envolve átomos de Mg e S (S-Mg-S). Estes modos também são normalmente conhecidos como *soft modes*, sendo identificados como modos leves de vibração. Já o modo 224.89cm⁻¹ é composto apenas por modos de flexão (S-Ti-S) e o modo 284.98cm⁻¹ também, porém este último ocorre pelas vibrações de átomos de Mg e S (S-Mg-S). E o modo 373.22cm⁻¹ é composto por modos de alongamento (S-Mg-S e S-Ti-S). Tratando-se dos modos duplamente degenerados, o modo vibracional 141.65cm⁻¹ é composto somente por modos de dobramento (S-Ti-S) e o modo 165.24cm⁻¹ também, porém envolvendo Ti-S-Mg. O modo 221.77cm⁻¹ é composto por modos de estiramento (S-Ti-S e Ti-S-Ti) além de modos de dobramento (Mg-S-Ti). O modo 298.96cm⁻¹ é composto apenas por modos de estiramento (S-Mg e Mg-S-Ti) e o modo 368.38cm⁻¹ também, mas este envolve apenas átomos de S e Ti (S-Ti).

Sobre os modos vibracionais do MgTiSe₃ com simetria Ag, os modos 88.85cm⁻¹ (Se-Ti-Se) e 96.12cm⁻¹ (Se-Mg-Se), são modos rotacionais também classificados normalmente como *soft modes*. Já o modo 175.54cm⁻¹ é composto por modos de estiramento (Se-Ti-Se); e, os modos 207.17cm⁻¹ e 220.38cm⁻¹ são modos que não são descritos simplesmente por um dobramento ou um estiramento (classificados como “outros”), envolvendo Se-Mg-Se. Ao investigar a vibração dos modos duplamente degenerados, o modo 84.33cm⁻¹ é provável de ser rotacional (Se-Ti-Se e Se-Mg-Se). Além disso, o modo 111.33cm⁻¹ é constituído apenas por modos de flexão (Ti-Se-Mg e Se-Ti-Se). O modo 241.71cm⁻¹ é composto somente por modos de alongamento (Mg-Se-Ti e Se-Mg). O modo 149.09cm⁻¹, é composto por modos de estiramento (Se-Ti-Se e Ti-Se-Ti) e modos de flexão (Se-Ti-Se). E o modo 278.08cm⁻¹, por modos de estiramento (Mg-Se-Ti e Se-Mg-Se) e modos de dobramento (Mg-Se-Ti).

Ao considerar os modos vibracionais do MgTiTe₃ (com simetria Ag), pode-se expor que os modos 52.13cm⁻¹ (Ti-Te-Mg) e 64.98cm⁻¹ (Te-Ti-Te) são modos rotacionais também classificados normalmente como *soft modes*. O modo 142.35cm⁻¹

¹ é um modo de dobramento (Mg-Te-Ti); o modo 157.10cm^{-1} (Te-Ti-Te) não é descrito nem por uma flexão e nem por um estiramento (ou seja, é denominado “outro”) e o modo 179.57cm^{-1} é constituído por modos tanto de estiramento (Mg-Te-Ti) como de dobramento (Te-Mg-Te). Quanto aos modos Eg, o modo 53.34cm^{-1} (advindo de Te-Mg-Te e Te-Ti-Te) e o modo 75.78cm^{-1} (Mg-Te-Ti, Mg-Te-Mg e Te-Mg-Te) são prováveis de serem rotacionais. Já, 114.04cm^{-1} é um modo de flexão (Mg-Te-Ti, Te-Ti-Te, Ti-Te-Ti). O modo 205.54cm^{-1} é constituído por modos de estiramento (Te-Mg, Te-Ti-Te e Mg-Te-Ti) e por modos de dobramento (Te-Mg-Te e Te-Ti-Te). Por fim, o modo 244.57cm^{-1} é composto por modos de alongamento (Te-Mg-Te), de dobramento (Te-Mg-Te e Mg-Te-Ti) e de outros que não são nem estiramento e nem dobramento (Mg-Te-Ti).

Assim fomos capazes de prever os modos que devem ocorrer nestes sistemas cristalinos, permitindo que quaisquer modulações destes sejam então relacionadas a modificações estruturais se forem sintetizados e estudados por espectroscopia Raman.

Em relação à análise topológica da densidade de carga realizada através do pacote TOPOND no programa Crystal17, foi investigado o par de posição e assinatura (3, -1), que caracteriza um ponto crítico de ligação (BCP). As tabelas a seguir mostram os descritores de densidade de carga eletrônica ($\rho(\mathbf{r})$), Laplaciano da densidade de carga eletrônica ($\nabla^2\rho$), elipticidade (ϵ), densidades de energia cinética ($G(\mathbf{r})$), potencial ($V(\mathbf{r})$) e energia total ($H(\mathbf{r})$), e algumas relações entre esses parâmetros relacionadas aos pontos críticos (3, -1) de cada uma das ligações presentes na primeira coluna de cada tabela.

Tabela 5 – Dados topológicos calculados em unidades atômicas (u.a.) de pontos críticos de ligação MTO obtidos com TOPOND em Crystal17.

	ρ	$\nabla^2\rho$	G	V	H	$ V /G$	H/ρ	ϵ	G/ρ	$2G$
Mg-O1	3,39E-02	1,94E-01	4,47E-02	-4,09E-02	3,86E-03	9,14E-01	1,14E-01	3,44E-02	1,32E+00	8,95E-02
Mg-O2	4,34E-02	2,78E-01	6,33E-02	-5,71E-02	6,20E-03	9,02E-01	1,43E-01	1,44E-02	1,46E+00	1,27E-01
Ti-O1	1,26E-01	6,42E-01	1,78E-01	-1,96E-01	-1,80E-02	1,10E+00	-1,43E-01	2,68E-02	1,42E+00	3,57E-01
Ti-O2	7,55E-02	3,20E-01	8,85E-02	-9,70E-02	-8,55E-03	1,10E+00	-1,13E-01	1,77E-02	1,17E+00	1,77E-01

Tabela 6 – Dados topológicos calculados em unidades atômicas (u.a.) de pontos críticos de ligação MTS obtidos com TOPOND em Crystal17.

	ρ	$\nabla^2\rho$	G	V	H	$ V /G$	H/ρ	ϵ	G/ρ	$2G$
Mg-S1	2,91E-02	9,86E-02	2,61E-02	-2,75E-02	-1,44E-03	1,06E+00	-4,95E-02	1,97E-02	8,96E-01	5,22E-02

Mg-S2	2,09E-02	6,51E-02	1,70E-02	-1,78E-02	-7,49E-04	1,04E+00	-3,59E-02	9,57E-03	8,15E-01	3,40E-02
Ti-S1	5,58E-02	6,84E-02	3,42E-02	-5,14E-02	-1,72E-02	1,50E+00	-3,07E-01	3,36E-02	6,13E-01	6,85E-02
Ti-S2	7,71E-02	1,08E-01	5,39E-02	-8,08E-02	-2,68E-02	1,50E+00	-3,48E-01	5,54E-02	7,00E-01	1,08E-01

Tabela 7 – Dados topológicos calculados em unidades atômicas (u.a.) de pontos críticos de ligação de MTSe obtidos com TOPOND em Crystal17.

	ρ	$\nabla^2\rho$	G	V	H	$ V /G$	H/ρ	ϵ	G/ρ	$2G$
Mg-Se1	1,93E-02	4,89E-02	1,34E-02	-1,45E-02	-1,15E-03	1,09E+00	-5,92E-02	3,12E-02	6,92E-01	2,67E-02
Mg-Se2	2,70E-02	7,84E-02	2,14E-02	-2,31E-02	-1,75E-03	1,08E+00	-6,50E-02	2,67E-02	7,92E-01	4,27E-02
Ti-Se1	6,47E-02	6,44E-02	3,98E-02	-6,36E-02	-2,37E-02	1,60E+00	-3,67E-01	5,08E-02	6,15E-01	7,97E-02
Ti-Se2	5,48E-02	5,02E-02	3,07E-02	-4,89E-02	-1,82E-02	1,59E+00	-3,32E-01	4,47E-02	5,61E-01	6,14E-02

Tabela 8 – Dados topológicos calculados em unidades atômicas (u.a.) dos pontos críticos de ligação do MTTe obtidos com TOPOND no Crystal17.

	ρ	$\nabla^2\rho$	G	V	H	$ V /G$	H/ρ	ϵ	G/ρ	$2G$
Mg-Te1	2,49E-02	4,89E-02	1,56E-02	-1,90E-02	-3,40E-03	1,22E+00	-1,37E-01	2,83E-02	6,27E-01	3,12E-02
Mg-Te2	1,75E-02	2,90E-02	9,38E-03	-1,15E-02	-2,13E-03	1,23E+00	-1,22E-01	5,19E-02	5,36E-01	1,88E-02
Ti-Te1	5,06E-02	2,18E-02	2,23E-02	-3,92E-02	-1,69E-02	1,76E+00	-3,34E-01	6,06E-02	4,42E-01	4,47E-02
Ti-Te2	5,10E-02	2,82E-02	2,40E-02	-4,10E-02	-1,70E-02	1,71E+00	-3,32E-01	4,58E-02	4,70E-01	4,80E-02

No artigo de Gatti (GATTI, 2005), encontram-se critérios que foram utilizados aqui para classificar as ligações químicas. Em geral, ao analisar os dados das Tabelas 5, 6, 7 e 8 em conjunto, observam-se maiores valores de densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ nos pontos críticos de ligação (BCP) entre titânio e ânions, ou seja, esse tipo de ligação tem maior força de interação do que as ligações entre o magnésio e os ânions.

Como esperado, os valores da densidade de energia cinética ($G(\mathbf{r})$) são sempre positivos e os valores da densidade de energia potencial ($V(\mathbf{r})$) são sempre negativos.

Em todos os casos, o Laplaciano da densidade de carga ($\nabla^2\rho$) apresentou sinal positivo, indicando que a densidade eletrônica corresponde a um mínimo, ou seja, uma depleção local da densidade de carga.

O Laplaciano também auxilia na classificação dos pontos críticos, analisando o sinal de suas curvaturas e o valor do Laplaciano no ponto crítico. A partir dos valores obtidos nas tabelas, como $\nabla^2\rho > 0$, pode-se concluir que as interações são

todas não covalentes, ou seja, são ligações iônicas, ou interações dispersivas, de hidrogênio ou van der Waals.

Como $\nabla^2\rho > 0$ em toda a região de interação, a exibição espacial de $\nabla^2\rho$ é principalmente atômica, tem-se pequenas regiões dominantes ρ , $V(\rho)$ localizadas separadamente dentro dos limites dos átomos em interação e $2G > |V|$ em todos os casos analisados.

Observa-se também que, em relação ao valor de $|V|/G$, na Tabela 5, referente ao composto *bulk* puro MTO, as ligações entre Mg e O apresentam valores de $(|V|/G) < 1$ indicando puramente ligações iônicas. As ligações entre Ti e O apresentam caráter transiente, desde $1 < (|V|/G) < 2$, constituindo uma região de trânsito com formação de ligação covalente incipiente. Nas demais tabelas, que expressam as ligações Ti ou Mg com os ânions que substituem totalmente o O, além das ligações entre Ti e esses respectivos ânions S, Se ou Te, as ligações Mg com eles também constituem ligações transitórias com possível formação de ligações covalentes incipientes.

Isso também pode ser observado pelo fato das ligações Mg-O da Tabela 5 apresentarem Laplaciano $\nabla^2\rho > 0$ e densidade de energia total $H(\mathbf{r}) > 0$, indicando que o caráter da interação é eletrostático. Entretanto, todas as outras ligações expostas nas Tabelas 5, 6, 7 e 8 expressam $\nabla^2\rho > 0$ e $H(\mathbf{r}) < 0$, mostrando que as interações são parcialmente covalentes.

No MTO, a substituição dos ânions O por S, Se ou Te criando os sistemas MgTiX_3 , onde $X = \{\text{S, Se ou Te}\}$ aumentou o caráter covalente nas ligações de Mg com S, Se ou Te se comparado à ligação Mg-O. Essa característica de maior covalência também foi observada no trabalho sobre perovskitas calcogênicas desenvolvido por Bennett et al. (BENNETT; GRINBERG; RAPPE, 2009) nas ligações Ba-S e Zr-S quando em comparação com as ligações Ba-O e Zr-O; mostrando que a ligação em BaZrS_3 é mais covalente na natureza do que a ligação em BaZrO_3 .

Materiais semicondutores baseados em ligações covalentes incipientes apresentam propriedades eletrônicas e ópticas interessantes, como bandas de energia mais estreitas e mobilidade de cargas elevada, o que torna esses materiais atraentes para aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas.

A ligação Ti-Te1 da Tabela 8 teve o maior valor de elipticidade. Valores de ε próximos de 1,0 mostram deformação na distribuição “cilíndrica” da densidade na ligação. Além disso, as imagens criadas com auxílio do programa VESTA conforme

Figuras 16, 17, 18 e 19, mostram que, apesar da substituição total do ânion O por S, Se ou Te, com introdução de tamanhos diversificados de átomos, a simetria da célula se manteve.

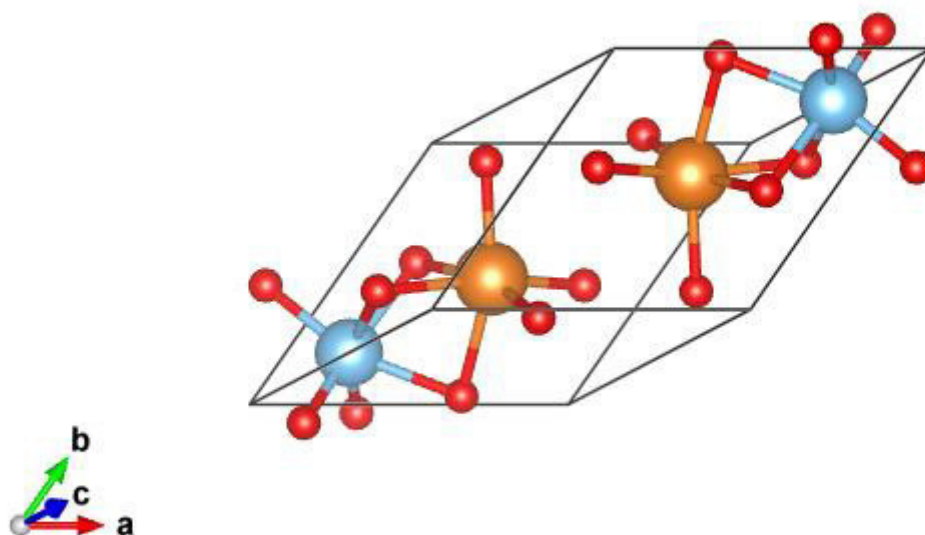


Figura 16: Célula primitiva do MTO. Fonte: Elaborada pela autora.

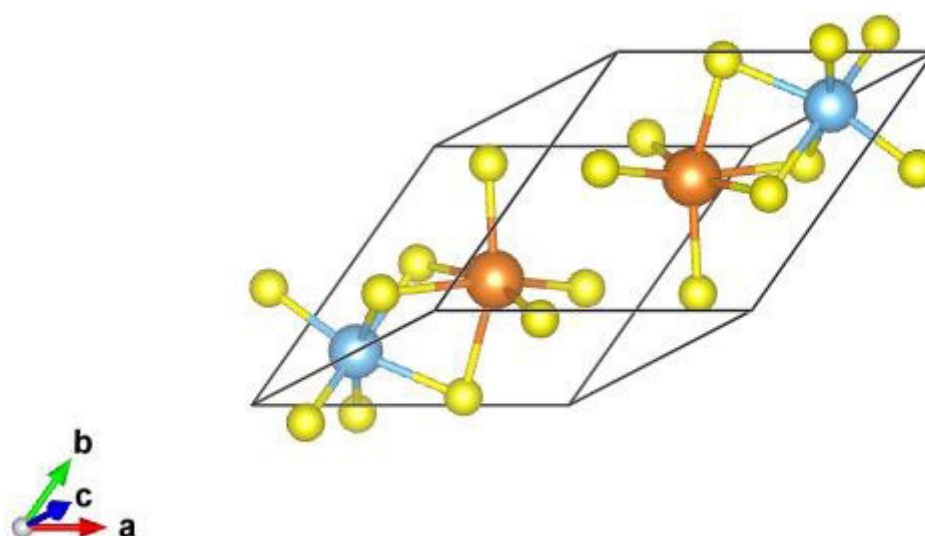


Figura 17: Célula primitiva do MTS. Fonte: Elaborada pela autora.

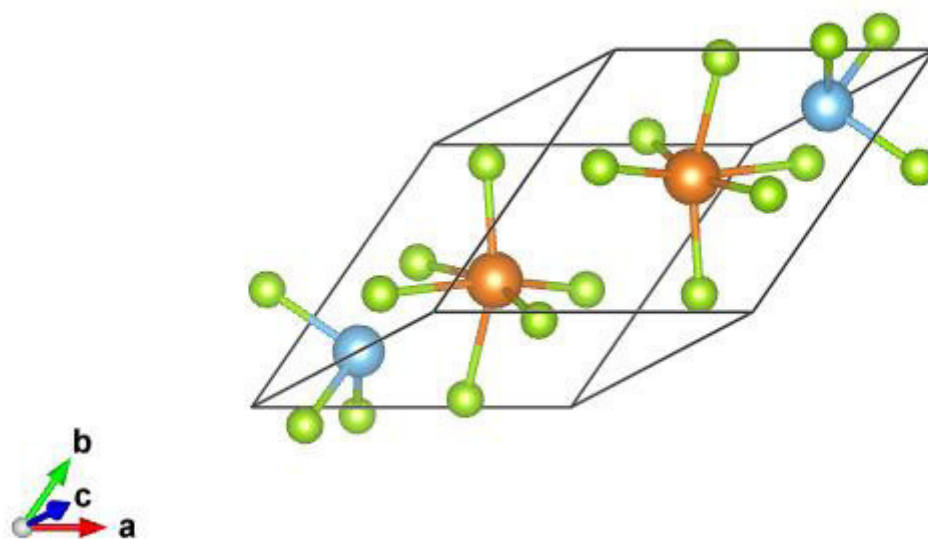


Figura 18: Célula primitiva do MTSe. Fonte: Elaborada pela autora.

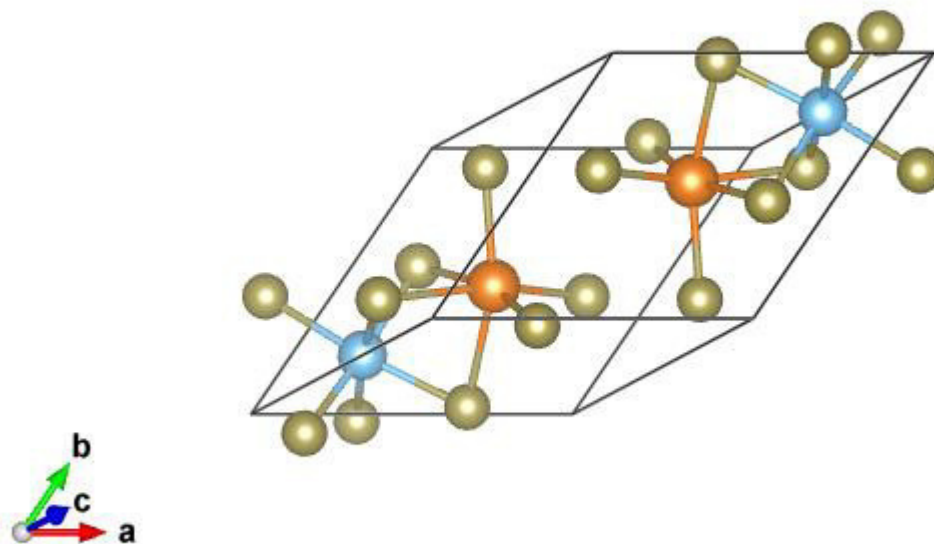


Figura 19: Célula primitiva do MTTe. Fonte: Elaborada pela autora.

6 Conclusão

Em resumo, essa tese contribuiu para uma melhor compreensão acerca das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de sistemas de perovskitas de calcogênios.

Os resultados teóricos descrevem o comportamento das ligações (por meio da investigação da topologia) e das bandas de energia. Com a substituição de O por S, Se e Te pode-se notar uma diminuição considerável do valor do *band gap*, tornando o material semiconductor muito mais propício a conduzir; sendo uma propriedade importante para diversas aplicações tais como em energia fotovoltaica/optoeletrônica.

Como foi visto neste trabalho, ao substituir O por S, Se ou Te, a banda de valência composta principalmente por orbitais mais altos 4p, 5p ou 6p dos calcogênios (S, Se ou Te) do que orbitais 2p e 3p de O, acaba reduzindo o valor do *band gap* para a faixa aplicável e visível. Vale mencionar que o comportamento da banda de condução, se deslocando para a esquerda progressivamente conforme as substituições ocorriam com a criação dos novos sistemas (MgTiS, depois MgTiSe e por último MgTiTe); reduzindo cada vez mais sua posição em energia frente ao sistema inicial MTO, sugere que este deslocamento foi fundamental para a diminuição do valor do *band gap*.

Ao analisar todos valores de *band gaps* e resultados obtidos, acredita-se que o sistema MgTiS seja o mais adequado para uso em aplicações que envolvam energia da luz visível, apresentando um gap de 1.58eV, também sendo provavelmente o mais facilmente obtido experimentalmente pois é mais similar em estrutura ao MTO já conhecido.

Importante salientar que os *bulks* criados com a substituição total de O por S, Se e Te mantiveram uma simetria do cristal, apesar da modificação do comprimento das ligações e da substituição do elemento O por S, Se ou Te.

A abrangência teórico-computacional dos modos vibracionais realizada neste trabalho pode servir como orientação e base para futuras análises experimentais que possam surgir sobre as perovskitas calcogênicas. Como já mencionado, quanto maior o tamanho dos átomos dos ânions, mais para a esquerda o pico principal dos modos vai se deslocando e conseqüentemente todos outros também. Vale ressaltar

que o número de modos se manteve com a criação dos novos sistemas de perovskitas não óxidas então, tem-se deslocamentos e intensidades diferentes devido aos ânions (S, Se e Te), com conservação da simetria, mas mudanças profundas nas vibrações, o que leva a sistemas isoestruturais com características ópticas diferentes.

Por fim, estas descobertas foram particularmente significativas no contexto de exploração das propriedades destes novos sistemas criados com perovskitas calcogênicas não óxidas e o fato de conseguir encontrar um material semiconductor com *gap* de energia mais adequado para aplicações fotovoltaicas/optoeletrônicas mostra a relevância desta pesquisa.

7 Trabalhos Futuros

Que nosso trabalho possa servir como base para trabalhos futuros e novos sobre perovskitas não óxidas; principalmente as que envolvam S, Se ou Te.

Que possa ser realizado um trabalho experimental com os compostos MgTiS , MgTiSe e MgTiTe ; talvez até mesmo com depósito desses materiais na forma de filmes finos para que seja possível investigar ainda mais suas possibilidades de aplicação.

Referências Bibliográficas

- ABOTHU, Isaac Robin; PRASADA RAO, A V; KOMARNENI, S. Nanocomposite and monophasic synthesis routes to magnesium titanate. **Materials Letters**, [s. l.], v. 38, n. 3, p. 186–189, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X98001566>.
- AGNALDO, J S *et al.* **Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante**. [S. l.]: scielo, 2006.
- ANTUNES, Florence Pereira Novais. **Determinação de propriedades e estruturas de catalisadores de sulfeto de molibdênio suportados em MgO por cálculos ab initio**. 2015. - UFJF, [s. l.], 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufjf.br/jspui/handle/ufjf/317>.
- BACCARO, Alexandre L B; GUTZ, Ivano Gebhardt Rolf. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170174> PP - São Paulo.
- BENNETT, Joseph W; GRINBERG, Ilya; RAPPE, Andrew M. Effect of substituting of S for O: The sulfide perovskite BaZrS_3 investigated with density functional theory. **Physical Review B**, [s. l.], v. 79, n. 23, p. 235115, 2009. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.235115>.
- BHAGWAT, Ujwala *et al.* Synthesis of MgTiO₃ Nanoparticles for Photocatalytic Applications. **ChemistrySelect**, [s. l.], v. 4, p. 788–796, 2019.
- BREDOW, Thomas; HEITJANS, Paul; WILKENING, Martin. Electric field gradient calculations for Li_xTiS_2 and comparison with ^7Li NMR results. **Physical Review B**, [s. l.], v. 70, n. 11, p. 115111, 2004. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.115111>.
- BREHM, John *et al.* The Structural Diversity of ABS₃ Compounds with d⁰ Electronic Configuration for the B-cation. **The Journal of chemical physics**, [s. l.], v. 140, 2014.
- CAO, Jiafeng; JI, Yuexia; SHAO, Zongping. Perovskites for protonic ceramic fuel cells: a review. **Energy & Environmental Science**, [s. l.], v. 15, 2022.
- CAPELLE, Klaus. **A bird's-eye view of density-functional theory**. [S. l.]: scielo, 2006.
- CHO, Won; KAKIMOTO, Ken-ichi; OHSATO, Hitoshi. Microwave Dielectric Properties and Low-Temperature Sintering of MgTiO₃–SrTiO₃ Ceramics with B₂O₃ or CuO. **Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials**, [s. l.], v. 121, p. 48–53, 2005.
- COMPAROTTO, Corrado *et al.* Chalcogenide Perovskite BaZrS₃: Thin Film Growth by Sputtering and Rapid Thermal Processing. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 2762–2770, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02428>.
- COMPAROTTO, Corrado *et al.* Synthesis of BaZrS₃ Perovskite Thin Films at a Moderate Temperature on Conductive Substrates. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 6335–6343, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00704>.
- CORNO, Marta *et al.* Periodic ab initio study of structural and vibrational features of hexagonal hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, [s. l.], v. 8, p. 2464–2472, 2006.

- CORREIA, Evandro de Sousa; DANTAS, Jeânderson de Melo; ANDRADE, José Elisandro de. Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia. **Scientia Plena**, [s. l.], v. 13, n. 1 SE-, 2017. Disponível em: <https://www.scientiaplena.org.br/sp/article/view/3485>.
- DOVESI, Roberto *et al.* Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **WIREs Computational Molecular Science**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. e1360, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>.
- FERREIRA, V M *et al.* Loss spectra of pure and La-doped MgTiO₃ microwave ceramics. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 10, n. 9, p. 2301–2305, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.2301>.
- FERRI, E A V *et al.* Photoluminescence behavior in MgTiO₃ powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 117, n. 1, p. 192–198, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058409003010>.
- FERRI, Elídia Aparecida Vetter *et al.* Very Intense Distinct Blue and Red Photoluminescence Emission in MgTiO₃ Thin Films Prepared by the Polymeric Precursor Method: An Experimental and Theoretical Approach. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 116, n. 29, p. 15557–15567, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp3021535>.
- GATTI, Carlo. Chemical bonding in crystals: new directions. [s. l.], v. 220, n. 5–6, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, p. 399–457, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.399.65073>.
- GIURIATTI, Gustavo; GANASCIM MARQUES, Rubiane; PEREIRA, Cíntia. ESTUDO DOS PÓS CERÂMICOS MgTiO₃ NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES TÊXTEIS. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, [s. l.], v. 11, 2015.
- GOMES, Eduardo O *et al.* Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 170, p. 109176, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025619304756>.
- HEYD, Jochen *et al.* Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. **The Journal of chemical physics**, [s. l.], v. 123, p. 174101, 2005.
- HIRATA, T; ISHIOKA, K; KITAJIMA, M. Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds Sr_{1-x}M_xTiO₃ (M= Ca, Mg; 0 ≤ x ≤ 1). **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 124, n. 2, p. 353–359, 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459696902492>.
- HOFMEISTER, Anne M. IR reflectance spectra of natural ilmenite: comparison with isostructural compounds and calculation of thermodynamic properties. **European Journal of Mineralogy**, Stuttgart, Germany, v. 5, n. 2, p. 281–296, 1993. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1127/ejm/5/2/0281>.
- HOHENBERG, P; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, [s. l.], v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- HUBER-RODRIGUEZ, Benjamin. Origin 9.1: A review. **Physics Today**, [s. l.], 2014. Disponível em: <https://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/PT.5.9008/full/>.
- HWA CHOI, Yeon; LEE, Jaichan. MgTiO₃ thin films prepared by metalorganic solution deposition and their properties. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 385, n. 1, p. 43–47, 2001. Disponível em:

- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609000018964>.
- HWANG, Jonathan *et al.* Perovskites in catalysis and electrocatalysis. **Science**, [s. l.], v. 358, p. 751–756, 2017.
- JANTUNEN, Heli *et al.* Compositions of MgTiO₃-CaTiO₃ Ceramic with Two Borosilicate Glasses for LTCC Applications. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 20, p. 2331–2336, 2000.
- JESS, Alexander; YANG, Ruiquan; HAGES, Charles J. On the Phase Stability of Chalcogenide Perovskites. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 34, n. 15, p. 6894–6901, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01289>.
- JIA, Xiaodong *et al.* Influence of B₂O₃ doping on synthesis of MgTiO₃ ceramics from recycled magnesia-hercynite materials. **Materials Research Express**, AA(University of Science and Technology Liaoning, China), AB(University of Science and Technology Liaoning, China), AC(University of Science and Technology Liaoning, China), AD(University of Science and Technology Liaoning, China), AE(University of Scienc, v. 8, p. 125901, 2021. Disponível em: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2021MRE.....8I5901J>.
- JO, Hyun Jin; KIM, Je Seong; KIM, Eung Soo. Microwave dielectric properties of MgTiO₃-based ceramics. **Ceramics International**, [s. l.], v. 41, p. S530–S536, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215005477>.
- JU, Ming-Gang *et al.* Perovskite Chalcogenides with Optimal Bandgap and Desired Optical Absorption for Photovoltaic Devices. **Advanced Energy Materials**, [s. l.], v. 7, n. 18, p. 1700216, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aenm.201700216>.
- KANG, Hongmin *et al.* Synthesis of tetragonal flake-like magnesium titanate nanocrystallites. **Journal of Alloys and Compounds - J ALLOYS COMPOUNDS**, [s. l.], v. 460, p. 160–163, 2008.
- KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter---wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, [s. l.], v. 71, n. 5, p. 1253–1266, 1999. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.71.1253>.
- KOHN, W; SHAM, L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, [s. l.], v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- KOMARNENI, Sridhar; ABOTHU, Isaac Robin; PRASADA RAO, Alamanda V. Sol-Gel Processing of Some Electroceramic Powders. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 263–270, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1008793126735>.
- KUGANATHAN, Navaratnarajah *et al.* Defects, dopants and Mg diffusion in MgTiO₃. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 4394, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40878-y>.
- KUMAR, Manish *et al.* Optoelectronic Properties of Chalcogenide Perovskites by Many-Body Perturbation Theory. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.], v. 12, n. 22, p. 5301–5307, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c01034>.
- LELIEVELD, R; IJDO, D J W. Sulphides with the GdFeO₃ structure. **Acta Crystallographica Section B**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 2223–2226, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S056774088000845X>.
- LI, Yuwei; SINGH, David J. Tunability of electronic and optical properties of the Ba–Zr–S system via dimensional reduction. **The European Physical Journal B**, [s. l.], v. 91, n. 8, p. 188, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2018-90125-6>.
- LIAO, Jiefan; SENNA, Mamoru. Crystallization of titania and magnesium titanate from

- mechanically activated $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and TiO_2 gel mixture. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 385–392, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540895000240>.
- LIMA, Ariane A. *et al.* Uma revisão dos princípios da conversão fotovoltaica de energia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s. l.], v. 42, 2020. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172020000100406&tlng=pt. Acesso em: 7 abr. 2022.
- MARTIN, R M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. [S. l.]: Cambridge Univ. Press, 2004.
- MAYRINCK, Caroline *et al.* Synthesis, Properties and Applications of Nanostructured Zinc Oxide. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 6, p. 1185–1204, 2014.
- MAZZO, Tatiana *et al.* Controlling the electronic, structural, and optical properties of novel $\text{MgTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ nanostructured films for enhanced optoelectronic devices. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 2, 2019.
- MEETSMA, A; WIEGERS, G A; DE BOER, J L. Structure determination of SnZrS_3 . **Acta Crystallographica Section C**, [s. l.], v. 49, n. 12, p. 2060–2062, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0108270193005888>.
- MENG, Weiwei *et al.* Alloying and Defect Control within Chalcogenide Perovskites for Optimized Photovoltaic Application. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 28, n. 3, p. 821–829, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04213>.
- MIAO, Ya-Mei *et al.* Low-Temperature Synthesis of Nano-Crystalline Magnesium Titanate Materials by the Sol–Gel Method. **Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials**, [s. l.], v. 128, p. 103–106, 2006.
- MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujio. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- MORAES, Eduardo de. **Photoluminescence of the CaMoO_4 , MgTiO_3 and b-ZnMoO_4 : an theoretical study**. 2015. - Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/7337>.
- NEGISHI, Masamichi; FUJIWARA, Kohei; TSUKAZAKI, Atsushi. Formation of ilmenite-type single-crystalline MgTiO_3 thin films by pulsed-laser deposition. **AIP Advances**, [s. l.], v. 11, n. 12, p. 125125, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0078021>.
- NISHIGAKI, Yukinori *et al.* Extraordinary Strong Band-Edge Absorption in Distorted Chalcogenide Perovskites. **Solar RRL**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 1900555, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/solr.201900555>.
- NIU, Shanyuan *et al.* Bandgap Control via Structural and Chemical Tuning of Transition Metal Perovskite Chalcogenides. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 29, n. 9, p. 1604733, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201604733>.
- PARTHASARATHY, G. Electrical resistivity of nano-crystalline and natural MgTiO_3 -geikielite at high-pressures up to 8 GPa. **Materials Letters**, [s. l.], v. 61, p. 4329–4331, 2007.
- PARVANOV, V; MANEVA, M. Thermal decomposition of magnesium peroxotitanate to MgTiO_3 . **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 279, p. 137–141, 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060319690074X>.
- PERDEW, John P; WANG, Yue. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, [s. l.], v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 1992. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- PERERA, Samanthe *et al.* Chalcogenide perovskites – an emerging class of ionic

- semiconductors. **Nano Energy**, [s. l.], v. 22, p. 129–135, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285516000719>.
- PHUNG, Nga; ABATE, Antonio. The Impact of Nano- and Microstructure on the Stability of Perovskite Solar Cells. **Small**, [s. l.], v. 14, n. 46, p. 1802573, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/smll.201802573>.
- PIAGAI, Robert *et al.* Microwave dielectric properties of magnesium calcium titanate ceramics prepared by semi-alkoxide methods. **JOURNAL-KOREAN PHYSICAL SOCIETY**, [s. l.], v. 32, p. S367–S370, 1998.
- PROJECT, The Materials. Materials Data on MgTiO₃ by Materials Project. [s. l.], 2020.
- RABHA, Susmita; DOBBIDI, Pamu. Structural, electrical properties and stability in microwave dielectric properties of (1-x) MgTiO₃-x SrTiO₃ composite ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 872, p. 159726, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583882101135X>.
- RAPHAEL, Ellen *et al.* CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: UMA NOVA TECNOLOGIA EMERGENTE. **Química Nova**, [s. l.], v. 41, p. 61–74, 2017. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=6678&nomeArquivo=RV20170031.pdf. Acesso em: 7 abr. 2022.
- REYNARD, B; GUYOT, F. High-temperature properties of geikielite (MgTiO₃-ilmenite) from high-temperature high-pressure Raman spectroscopy — Some implications for MgSiO₃-ilmenite. **Physics and Chemistry of Minerals**, [s. l.], v. 21, n. 7, p. 441–450, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00202274>.
- RODRIGUES, João Elias F S *et al.* Experimental and Theoretical Investigations on the Structural, Electronic, and Vibrational Properties of Cs₂AgSbCl₆ Double Perovskite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 60, n. 51, p. 18918–18928, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02188>.
- ROGL, Peter; PODLOUCKY, Raimund; WOLF, Walter. DFT Calculations: A Powerful Tool for Materials Design. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, [s. l.], v. 35, n. 3, p. 221–222, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0309-7>.
- SANTHA, N; RAKHI, M; GANESANPOTTI, Subodh. Fabrication of high quality factor cold sintered MgTiO₃-NaCl microwave ceramic composites. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 255, p. 123636, 2020.
- SHAILI, Hamza *et al.* Synthesis of the Sn-based CaSnS₃ chalcogenide perovskite thin film as a highly stable photoabsorber for optoelectronic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 851, p. 156790, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820331546>.
- SIMÕES JR, F J R *et al.* Física de plasma espacial utilizando simulação computacional de partículas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 1–14, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172011000100010&lng=pt&tlng=pt.
- SOPHA, Kostiantyn V *et al.* Chalcogenide Perovskites: Tantalizing Prospects, Challenging Materials. **Advanced Optical Materials**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 2101704, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adom.202101704>.
- STERZEL, W; HORN, J. Thiotitanat, Thiozirkonat und Thiohafnat des Bleis mit der Zusammensetzung PbMeIVS₃. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, [s. l.], v. 376, n. 3, p. 254–260, 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/zaac.19703760307>.
- STUBIČAR, N; TONEJC, A; STUBIČAR, Mirko. Microstructural evolution of some

- MgO–TiO₂ and MgO–Al₂O₃ powder mixtures during high-energy ball milling and post-annealing studied by X-ray diffraction. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 370, p. 296–301, 2004.
- SUN, Yi-Yang *et al.* Chalcogenide Perovskites for Photovoltaics. **Nano Letters**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 581–585, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl504046x>.
- SURENDRAN, Kuzhichalil P *et al.* Ni and Zn doped MgTiO₃ thin films: Structure, microstructure, and dielectric characteristics. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 107, n. 11, p. 114112, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3356938>.
- TIWARI, Devendra; HUTTER, Oliver S; LONGO, Giulia. Chalcogenide perovskites for photovoltaics: current status and prospects. **Journal of Physics: Energy**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 34010, 2021. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/2515-7655/abf41c>.
- TURNLEY, Jonathan W *et al.* Solution Deposition for Chalcogenide Perovskites: A Low-Temperature Route to BaMS₃ Materials (M = Ti, Zr, Hf). **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 144, n. 40, p. 18234–18239, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.2c06985>.
- VALENZANO, L *et al.* Ab initio vibrational spectra and dielectric properties of carbonates: magnesite, calcite and dolomite. **Theoretical Chemistry Accounts**, [s. l.], v. 117, n. 5, p. 991–1000, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00214-006-0213-2>.
- WANG, Chun-Hai *et al.* Assignment of Raman-active vibrational modes of MgTiO₃. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 104, n. 3, p. 34112, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2966717>.
- WANG, Ling *et al.* Fabrication of MgTiO₃ nanofibers by electrospinning and their photocatalytic water splitting activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 41, p. 25882–25890, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917334973>.
- WANG, Minjia; YAN, Dongming. Improved crystalline structure and sintering characteristics of nonstoichiometric MgTiO₃ ceramics by sol–gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [s. l.], v. 97, n. 2, p. 365–372, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05458-x>.
- WEI, Xiucheng *et al.* Realization of BaZrS₃ chalcogenide perovskite thin films for optoelectronics. **Nano Energy**, [s. l.], v. 68, p. 104317, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285519310249>.
- WIEGERS, G A *et al.* Structure of tin hafnium sulfide and lead hafnium sulfide. **Acta Crystallographica Section C**, [s. l.], v. 45, n. 6, p. 847–849, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0108270188014647>.
- XIE, Haibing; LIRA-CANTU, Monica. Multi-component engineering to enable long-term operational stability of perovskite solar cells. **Journal of Physics: Energy**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 24008, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/2515-7655/ab8278>.
- YANOVSKAYA, M I *et al.* Reactions of Magnesium and Titanium Alkoxides. Preparation and Characterization of Alkoxy-Derived Magnesium Titanate Powders and Ceramics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 23–29, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1008616329847>.
- YU, Zhonghai *et al.* Chalcogenide perovskite BaZrS₃ thin-film electronic and optoelectronic devices by low temperature processing. **Nano Energy**, [s. l.], v. 85, p. 105959, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285521002172>.
- ZENG, Jianming *et al.* Preparation and characterization of MgTiO₃ thin films by

atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, [s. l.], v. 178, n. 3, p. 355–359, 1997. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024896011773>.

ZHANG, Zhenbao *et al.* Anion Doping: A New Strategy for Developing High-Performance Perovskite-Type Cathode Materials of Solid Oxide Fuel Cells. **Advanced Energy Materials**, [s. l.], v. 7, p. 1700242, 2017.

ZHANG, Lihong *et al.* Attenuating metal-oxygen bond of double perovskite oxide via anion doping to enhance its catalytic activity for oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 8, 2020.

ZHANG, Ning *et al.* Synthesis of pure phase $\text{Mg}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_5$ and MgTiO_3 nanocrystals for photocatalytic hydrogen production. **Nano Research**, [s. l.], v. 9, 2016.

ZHOU, Xiaohua *et al.* Synthesis of MgTiO_3 by solid state reaction and characteristics with addition. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 42, n. 16, p. 6628–6632, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1510-4>.

Apêndices

Apêndice A – Imagens DOS separadas com relação aos orbitais de cada elemento em cada um dos sistemas analisados

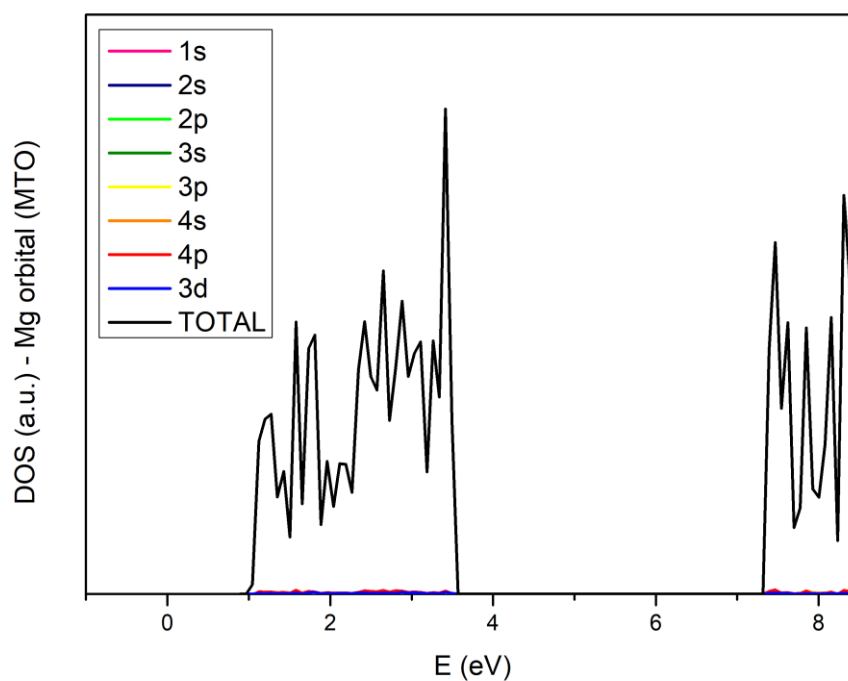


Figura A - 1: DOS MTO – Orbital Mg. Fonte: Elaborada pela autora.

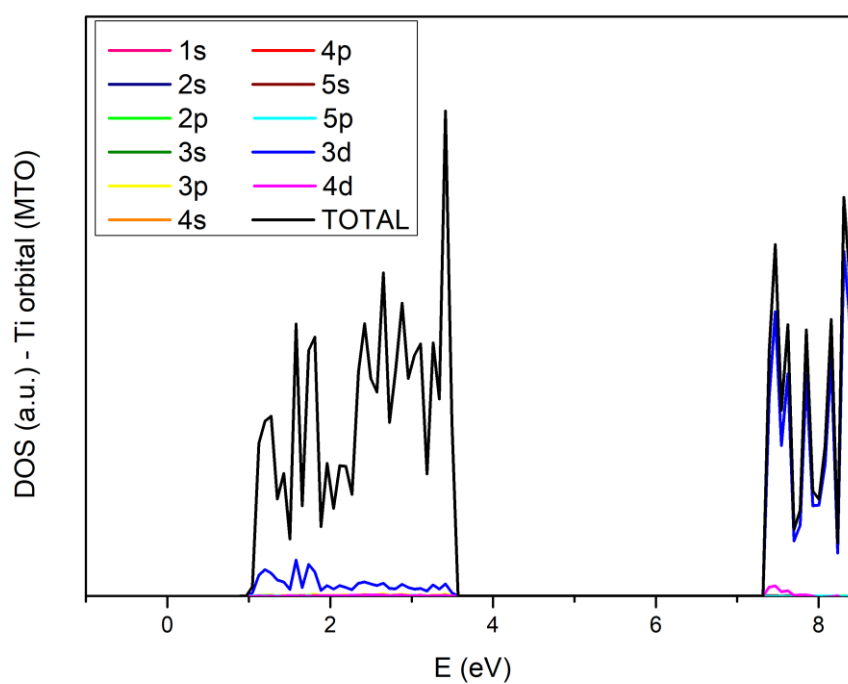


Figura A - 2: DOS MTO – Orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.

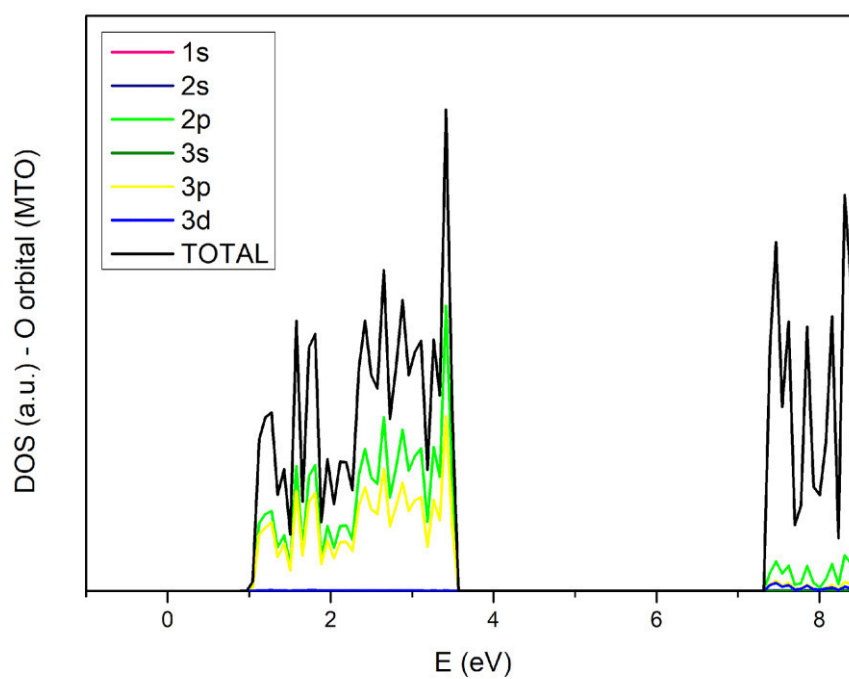


Figura A - 3: DOS MTO – Orbital O. Fonte: Elaborada pela autora.

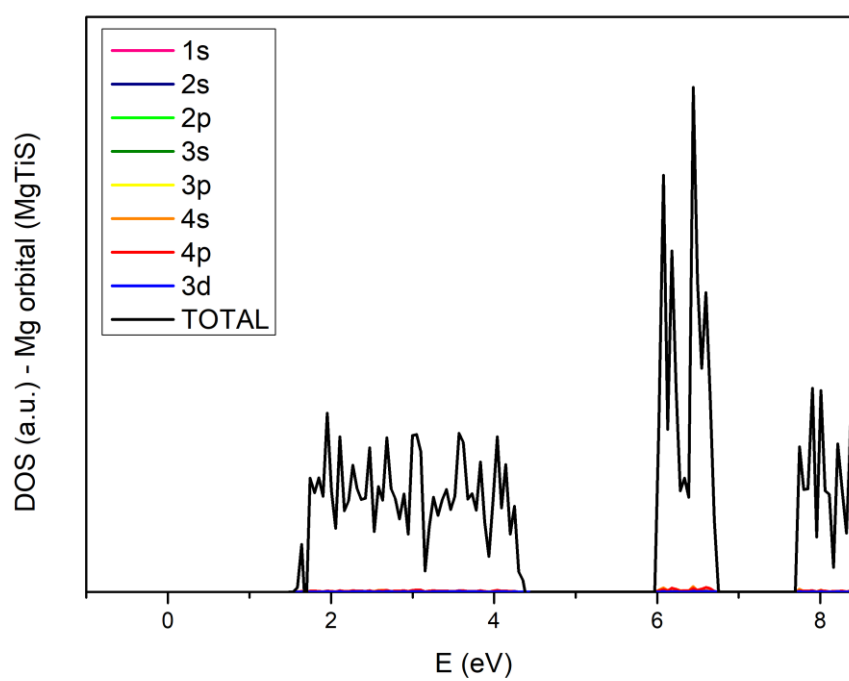


Figura A - 4: DOS MgTiS – Orbital Mg. Fonte: Elaborada pela autora.

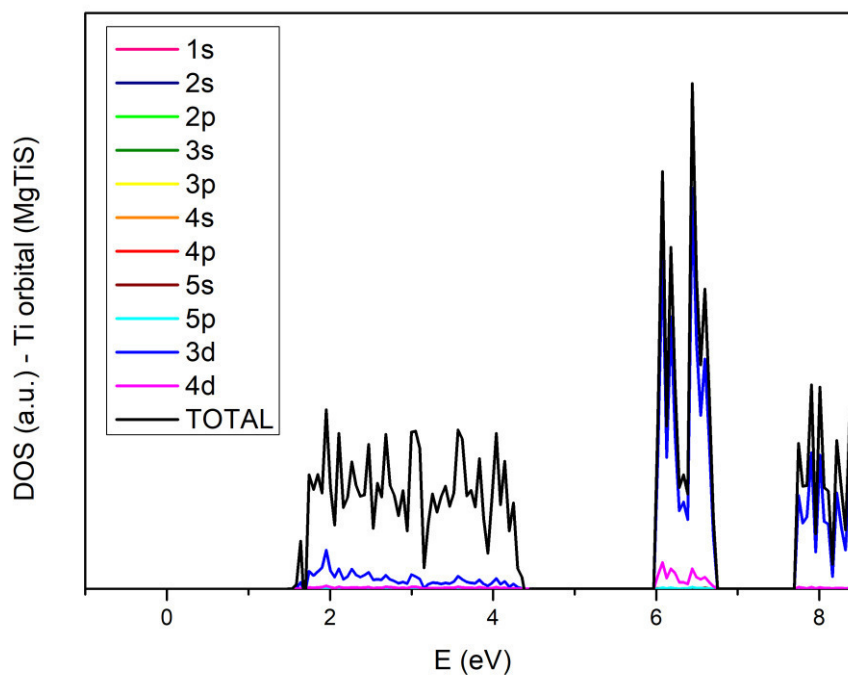


Figura A - 5: DOS MgTiS – Orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.

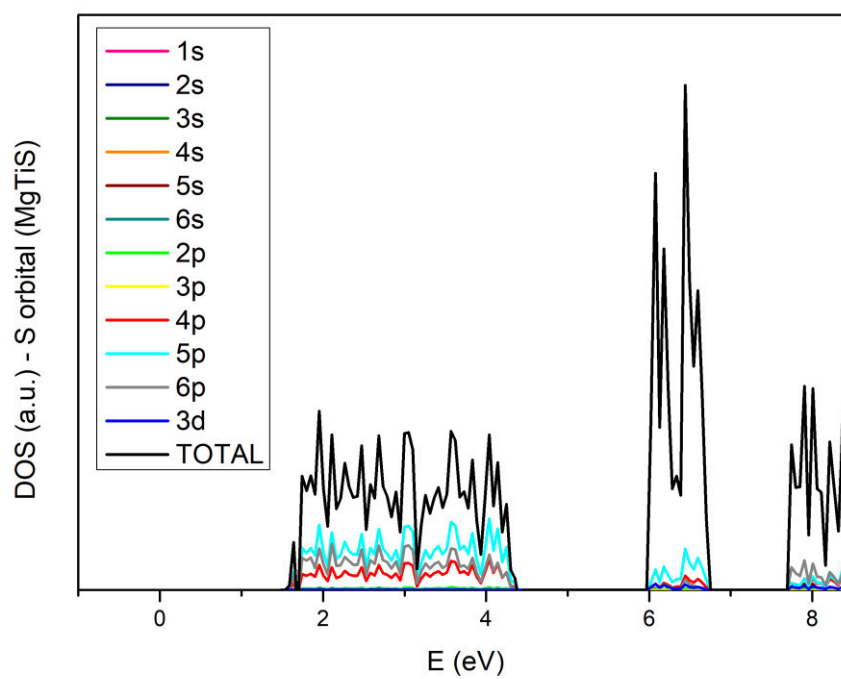


Figura A - 6: DOS MgTiS – Orbital S. Fonte: Elaborada pela autora.

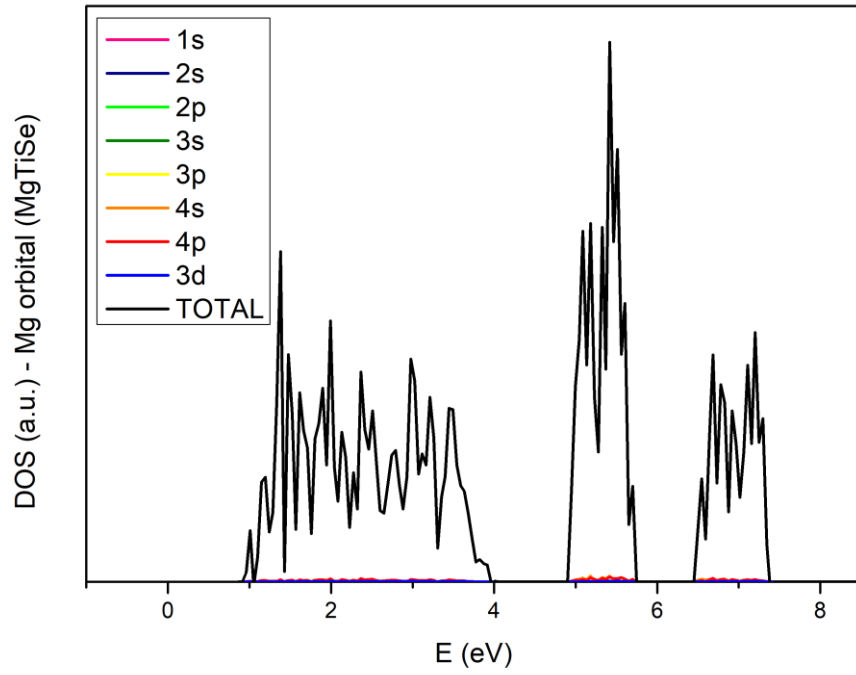


Figura A - 7: DOS MgTiSe – Orbital Mg. Fonte: Elaborada pela autora.

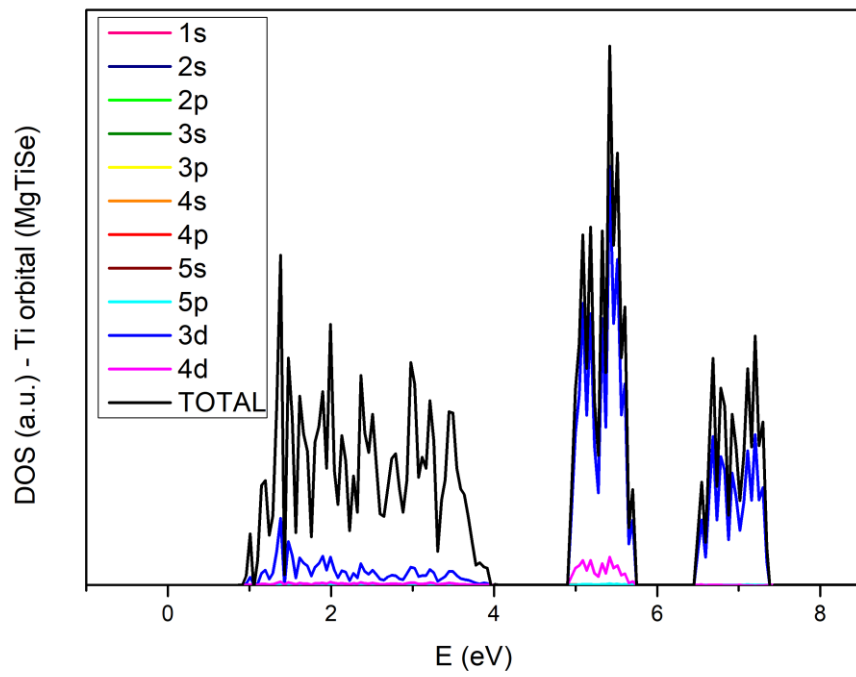


Figura A - 8: DOS MgTiSe - Orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.

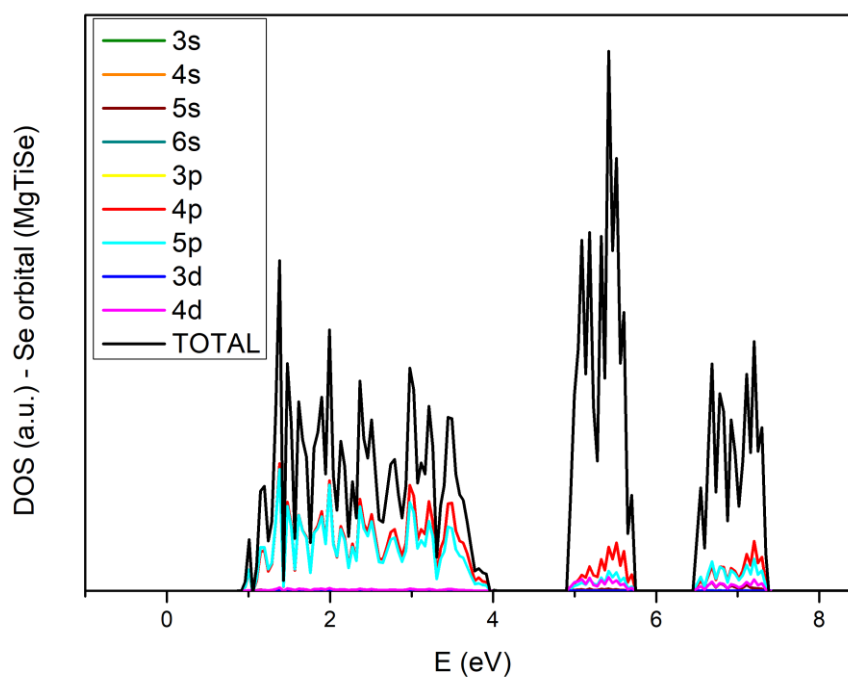


Figura A - 9: DOS MgTiSe – Orbital Se. Fonte: Elaborada pela autora.

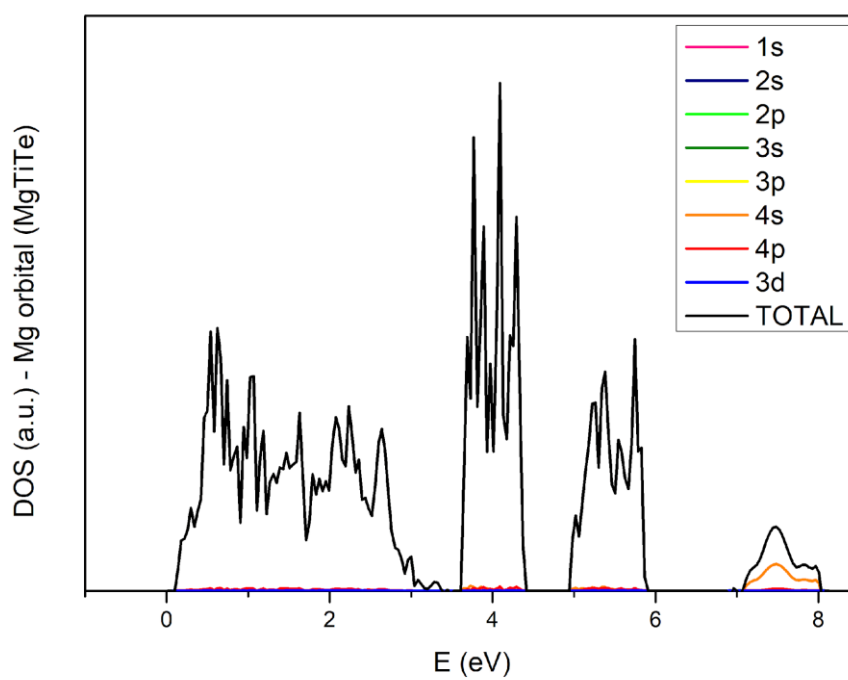


Figura A - 10: DOS MgTiTe – Orbital Mg. Fonte: Elaborada pela autora.

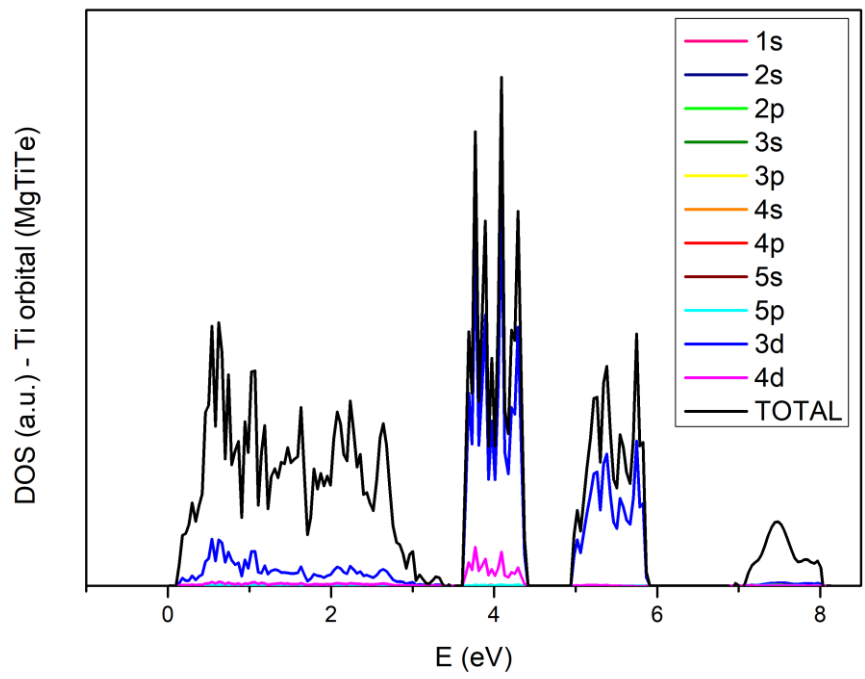


Figura A - 11: DOS MgTiTe - Orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.

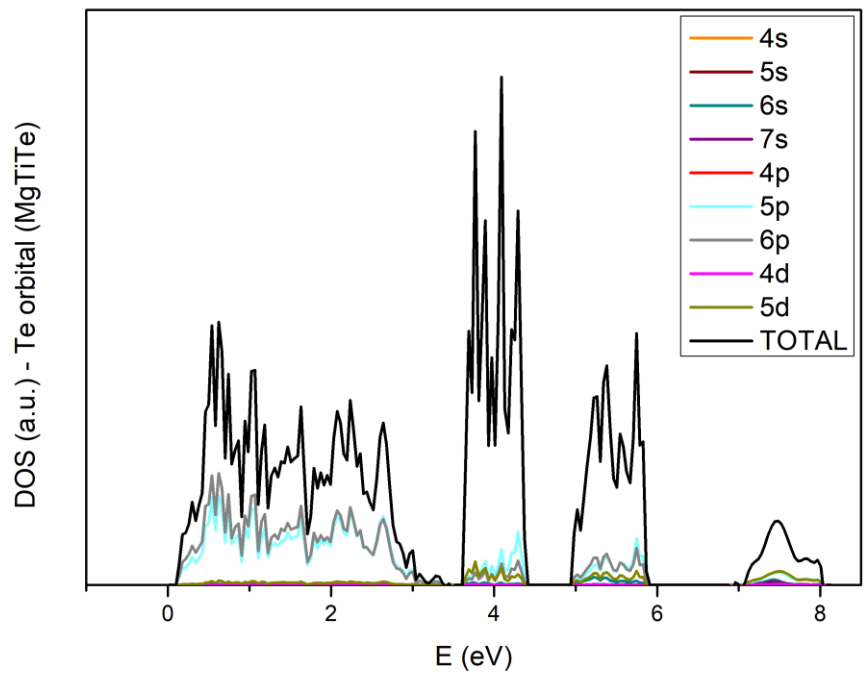


Figura A - 12: DOS MgTiTe – Orbital Te. Fonte: Elaborada pela autora.

Apêndice B – Tentativas de dopagens no material MTO

Ao longo do trabalho surgiu a ideia de realizar testes com dopagens.

Há pesquisas publicadas que mostram que a dopagem pode melhorar as propriedades de um material (Rolim et al., 2019) (S. Wang et al., 2018) (Kuganathan et al., 2019) (Azzouz et al., 2019). Tendo isso em mente, compreende-se ser viável dopar um semicondutor para refinar suas características.

Assim, visando conseguir melhorar as propriedades do material estudado, como, obter uma diminuição do valor desse *band gap*, visando o mesmo objetivo do trabalho já exposto nessa Tese, introduziu-se a ideia da dopagem do material.

Na literatura há estudos sobre dopagem com o titanato de magnésio porém nenhum explora dopagens no ânion oxigênio (O) (calcogênio) sendo substituído por outros elementos também do mesmo grupo químico dos calcogênios.

No trabalho de Surendran et al. (SURENDRAN *et al.*, 2010), dopagem com Ni e Zn de filmes de MgTiO_3 derivados de sol gel causam modificação das propriedades dielétricas do MgTiO_3 sem modificar a estrutura cristalina.

Um trabalho proposto por Kuganathan et al. (KUGANATHAN *et al.*, 2019) exibiu dopagem explorando defeitos frenkel com simulação atomística e concluiu que dopantes divalentes (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} e Zn^{2+}) apresentam baixa energia de solução no sítio de Mg e, sugere que Ge^{4+} e Si^{4+} são dopantes promissores por apresentarem energias de solução negativas no sítio Ti.

Jia et al. (JIA *et al.*, 2021) mostram que a adição de B_2O_3 na síntese de cerâmicas de MgTiO_3 a partir de materiais reciclados de magnésia-hercinita promove a melhoria de diversas propriedades como a retração, a densificação, a estabilização da rede de MgTiO_3 , aceleração na difusão do material e uma diminuição na perda dielétrica.

Ainda, alguns trabalhos sobre perovskitas com dopagem no sítio do ânion O são relatados. O trabalho de Zhang et al. (ZHANG *et al.*, 2017) explora o desempenho de materiais do tipo perovskita como eletrodos de redução de oxigênio por incorporação de ânions (F) em locais de oxigênio mostrando melhorias para atividades eletrocatalíticas. Outro trabalho, proposto por Zhang et al. (ZHANG *et al.*, 2020) também utiliza incorporação de ânions F em sítios O de um óxido de perovskita duplo melhorando propriedades físicas e químicas, como a atividade da reação de redução de oxigênio (RRO) do material catódico utilizado no trabalho.

Logo, escolheu-se realizar uma estimativa de dopagem no oxigênio (O) explorando o grupo dos calcogênios; já que, como já mencionado, o oxigênio (O) é quem mais contribui na banda de valência do material estudado como ponto de partida e deseja-se modificar e diminuir o *band gap* do composto semiconductor MgTiO_3 , obtendo um material mais fácil de ser utilizado em uma série de aplicações.

Assim, foi analisada a influência da variação composicional no sítio do ânion O do material MgTiO_3 utilizando enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te). Através da simulação computacional, realizou-se uma estimativa sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais desses compostos, a fim de obter modificações nestas propriedades e, por consequência, verificar se alguma dopagem torna o material candidato promissor em aplicações diversas.

Variou-se a composição do MTO substituindo 1 átomo de oxigênio (O) por 1 átomo de enxofre (S), obtendo assim o primeiro sistema dopado. Um segundo sistema de variação composicional foi criado, onde substitui-se 1 átomo de oxigênio (O) por 1 átomo de selênio (Se). Após, cria-se um terceiro sistema, substituindo 1 átomo de oxigênio (O) por 1 átomo de telúrio (Te).

Foram testadas substituições para o oxigênio de forma gradual, primeiramente apenas 1 oxigênio foi substituído, até que se obtivesse substituição total, ou seja, os 6 oxigênios foram substituídos pelo outro composto em questão (parte principal desta Tese, já abordada anteriormente); porém aqui trouxemos apenas a explanação da troca de 1 átomo de oxigênio por 1 de S, Se ou Te no MTO.

Os resultados foram originados através do uso de simulação computacional. Quanto ao procedimento computacional, este foi o mesmo aplicado anteriormente nos outros sistemas abordados nesta tese, então não serão descritos novamente.

Não há relatos de dados experimentais sobre o MTO com as variações composicionais envolvendo S, Se ou Te e não há tabelado no ICSD acerca disso. Então com este trabalho pretende-se encontrar uma avaliação teórica para as variações composicionais e, futuramente, realizar um trabalho experimental.

Quanto aos resultados computacionais obtidos com TFD+PBE no programa Crystal17, os valores de *band gaps* obtidos com as dopagens foram:

O composto MgTiO_2S_1 apresentou um valor de *band gap* de 2.38eV, já o $\text{MgTiO}_2\text{Se}_1$ teve um *band gap* de 1.73eV e o $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$, *band gap* de 1.90eV.

Do mesmo modo como na criação dos sistemas *bulks* de MgTiS , MgTiSe e MgTiTe , também foram realizadas investigações sobre estrutura de bandas dessas

dopagens (conforme Figuras B-1, B-2 e B-3) e análise de DOS (nas Figuras B-4, B-5 e B-6).

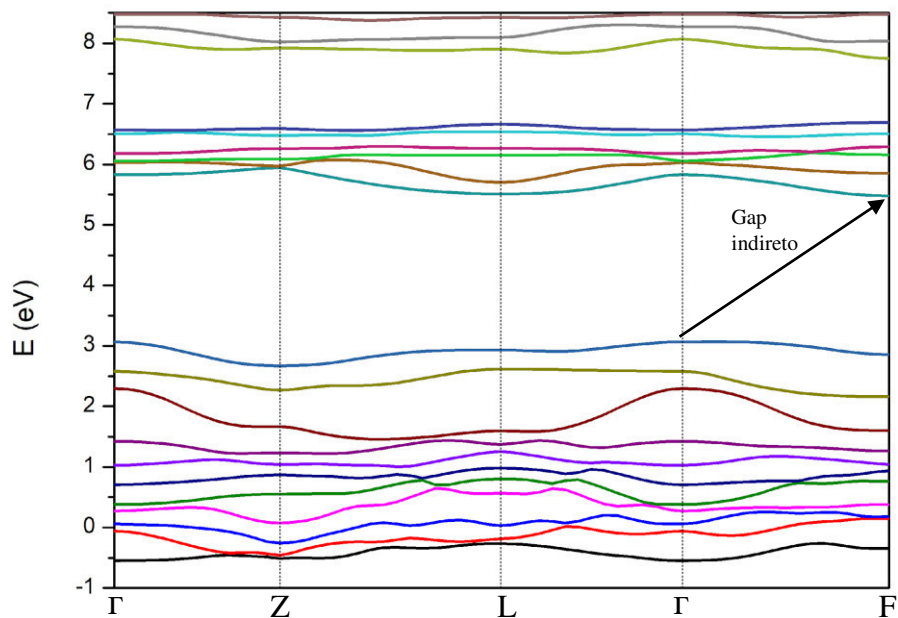


Figura B - 1: Estrutura de bandas do MgTiO₂S₁. Fonte: Elaborada pela autora.

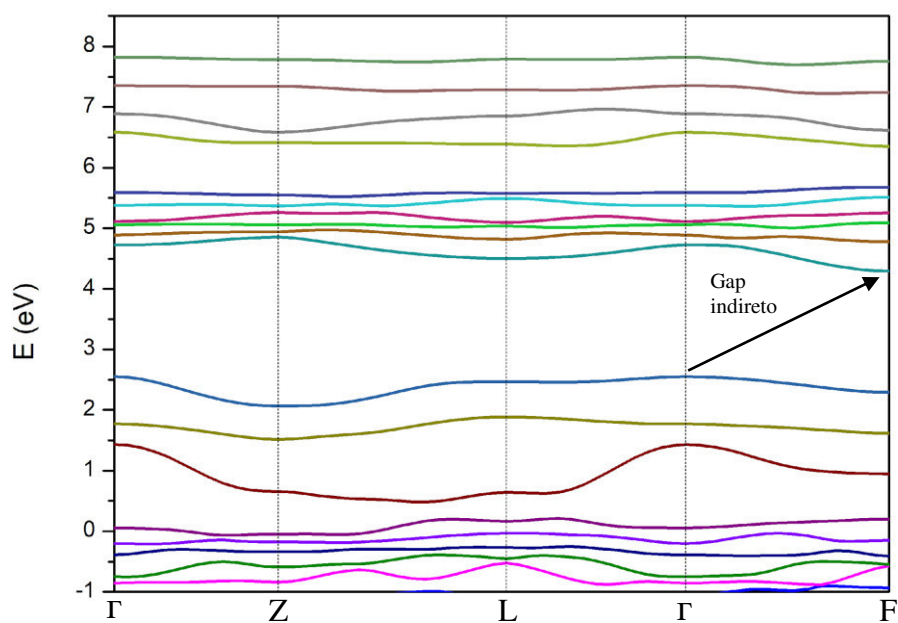


Figura B - 2: Estrutura de bandas do MgTiO₂Se₁. Fonte: Elaborada pela autora.

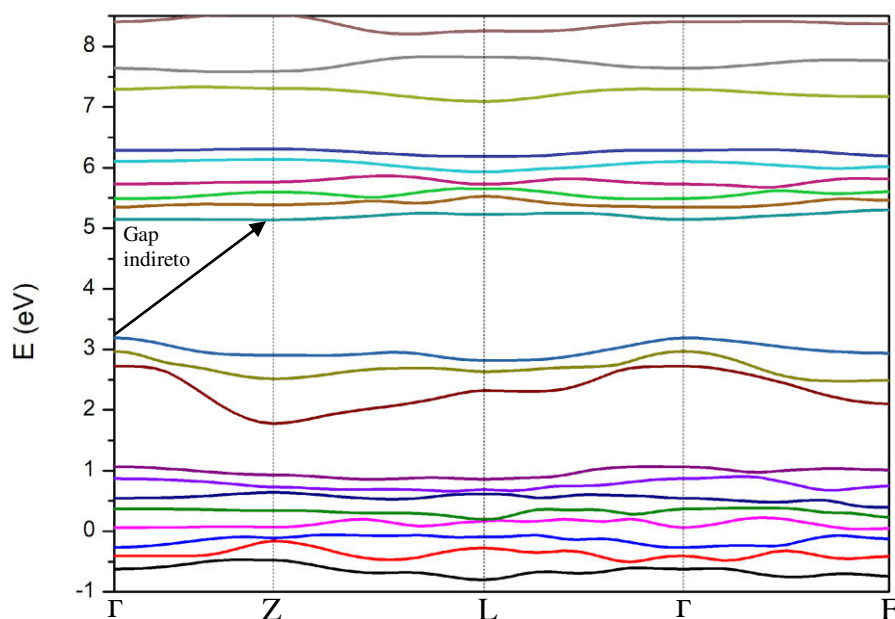


Figura B - 3: Estrutura de bandas do $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$. Fonte: Elaborada pela autora.

Nas Figuras B - 1, B - 2 e B - 3, a introdução de dopagem no material resulta em uma nova estrutura de bandas, diminuindo os valores de regiões proibidas na estrutura de bandas. Mais especificamente, na Figura B - 1, com a substituição de 1 O por 1 S, há uma maior contribuição dos estados do enxofre na banda de valência, resultando em uma diminuição do *band gap*, juntamente com uma nova configuração de transição indireta Γ -F. Na Figura B - 2, também pode ser observada uma diminuição do *band gap* devido à substituição do ânion 1 O por 1 Se, gerando também uma transição indireta entre os pontos-k Γ -F, que é semelhante à dopagem com enxofre, mas, com selênio, atinge um *band gap* menor do que o obtido com a colocação de enxofre. E, na Figura B - 3, há um gap de transição Γ -Z indireto, devido à dopagem com o íon 1 Te. Nesta etapa é importante notar que para S e Se as estruturas de bandas foram modificadas em relação ao MgTiO_3 puro, porém em ambos os casos as transições foram entre os pontos-k Γ -F, enquanto para Te foi entre os pontos-k Γ -Z. Este comportamento pode ser consequência de um maior número de elétrons, tendo Te o orbital 5p4 como externo, oferecendo uma contribuição mais extensa na reestruturação da estrutura de bandas do material

dopado. No caso de S o tipo de orbital externo é o 3p⁴, com menor densidade de elétrons do que o Se cujo orbital externo é o 4p⁴ e do que o Te. Por outro lado, os valores de *band gap* para Se e Te não estão significativamente distantes um do outro, indicando que, neste caso, os pontos-k determinam como ocorre a transição e não apenas os valores de *band gap* devem ser levados em consideração.

A Figura B - 4 mostra DOS total e parcial do MTO dopado com variação composicional de 1 ânion oxigênio (O) sendo substituído por 1 enxofre (S), ou seja, MgTiO₂S₁. Ao analisar o DOS, percebe-se que a forma de densidade dos estados foi completamente alterada em relação ao MgTiO₃ (Figura 11) e a banda de valência sobe para aproximadamente 3,1eV e, inicialmente, os maiores contribuintes ainda são os estados 2p de oxigênio (O) além da contribuição dos estados 3p de O, mas mais no topo da camada de valência percebe-se que a contribuição real ocorre pelos estados 5p de enxofre (S) seguidos por contribuições também dos estados de enxofre 6p e 4p (veja a Figura B - 5). No entanto, na banda de condução, a maior contribuição ainda vem dos estados 3d de titânio (Ti) (ver Figura B - 6). A principal contribuição dos estados do enxofre (S) para o topo da banda de valência pode justificar que as transições da estrutura da banda não foram alteradas para substituições parciais do enxofre, uma vez que o tipo de orbital é o mesmo “p” e a redução do valor do *band gap* se deve para maior densidade de elétrons.

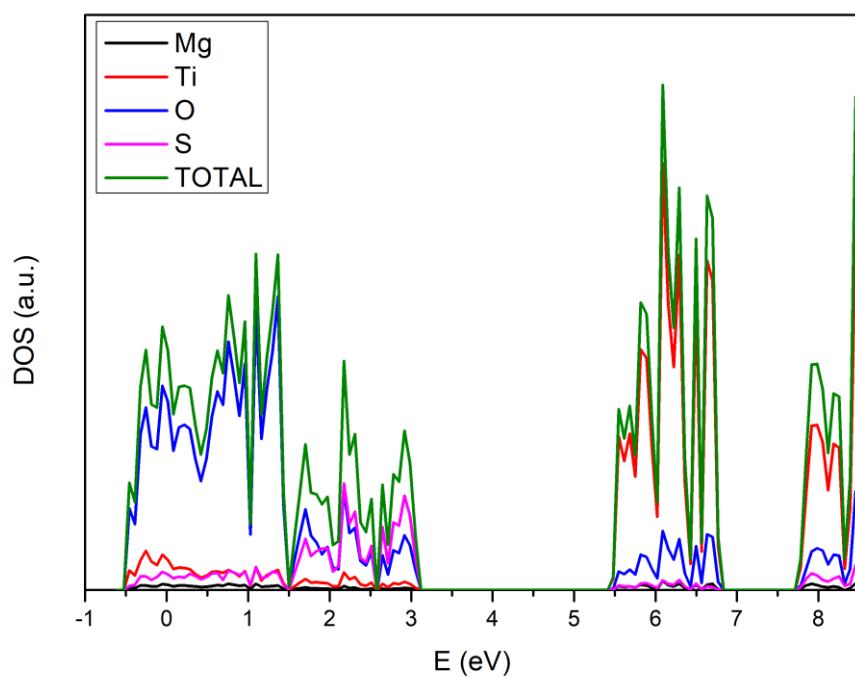


Figura B - 4: DOS MgTiO_2S_1 . Fonte: Elaborada pela autora.

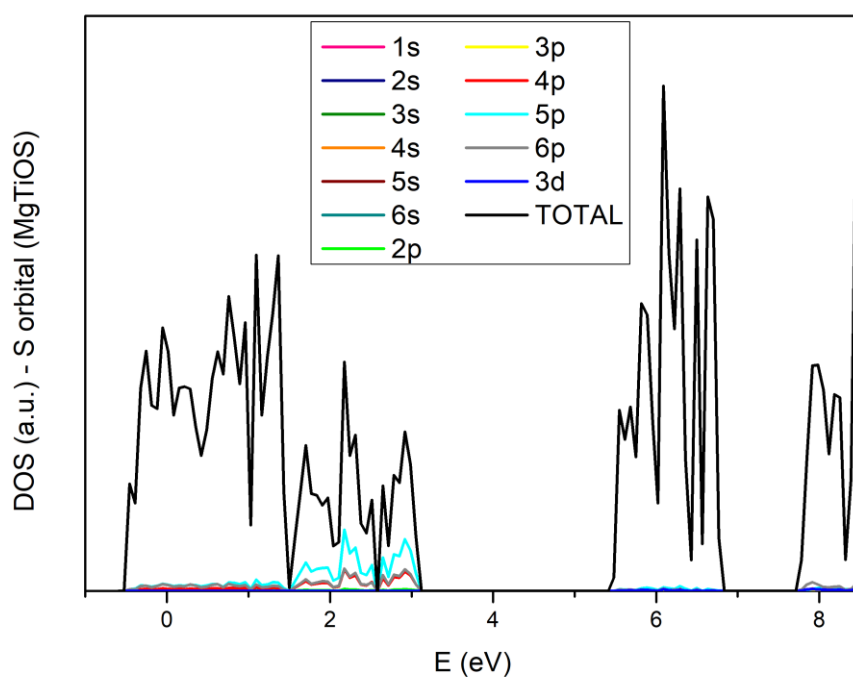


Figura B - 5: DOS MgTiO_2S_1 – relativa ao orbital S. Fonte: Elaborada pela autora.

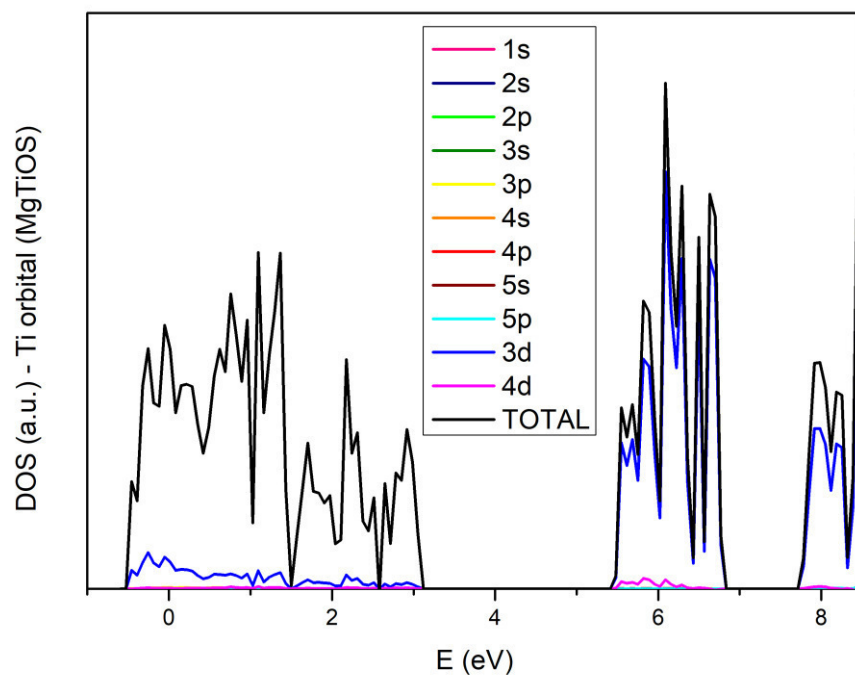


Figura B - 6: DOS MgTiO₂S₁ – relativa ao orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.

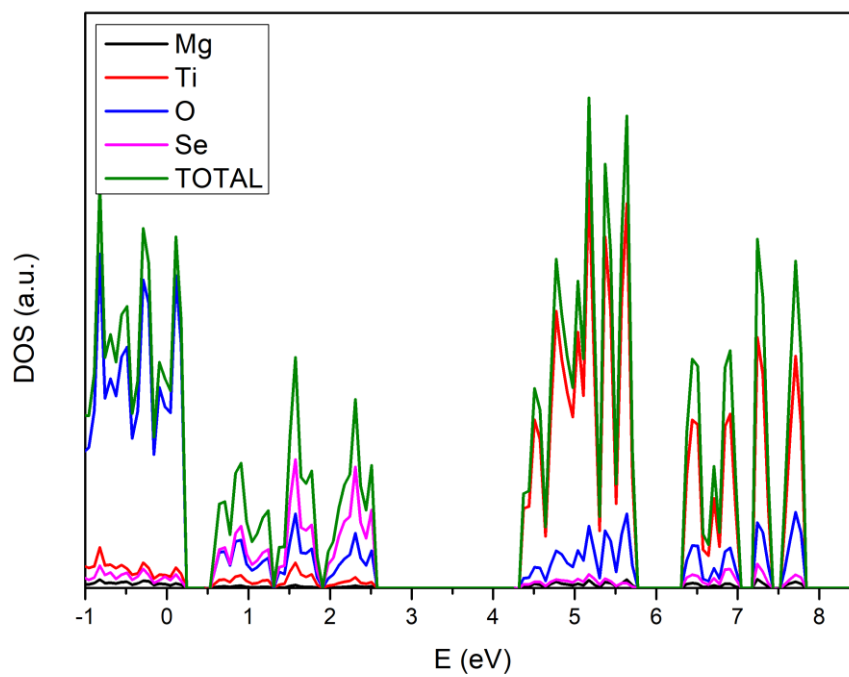


Figura B - 7: DOS MgTiO₂Se₁. Fonte: Elaborada pela autora.

Ao observar a Figura B - 7, que mostra o DOS total e parcial do MTO dopado com 1 selênio (Se) – ao invés de 1 oxigênio (O); pode-se observar que a densidade de estados foi fortemente alterada se comparada a ambos MgTiO_3 e MgTiO_2S_1 . O topo da banda de valência varia de 0,5eV para aproximadamente 2,6eV e recebe uma contribuição maior dos estados dopantes de selênio (Se), 4p e 5p (ver Figura B - 8). Na banda de condução, a maior contribuição vem dos estados 3d de titânio (Ti) (ver Figura B - 9).

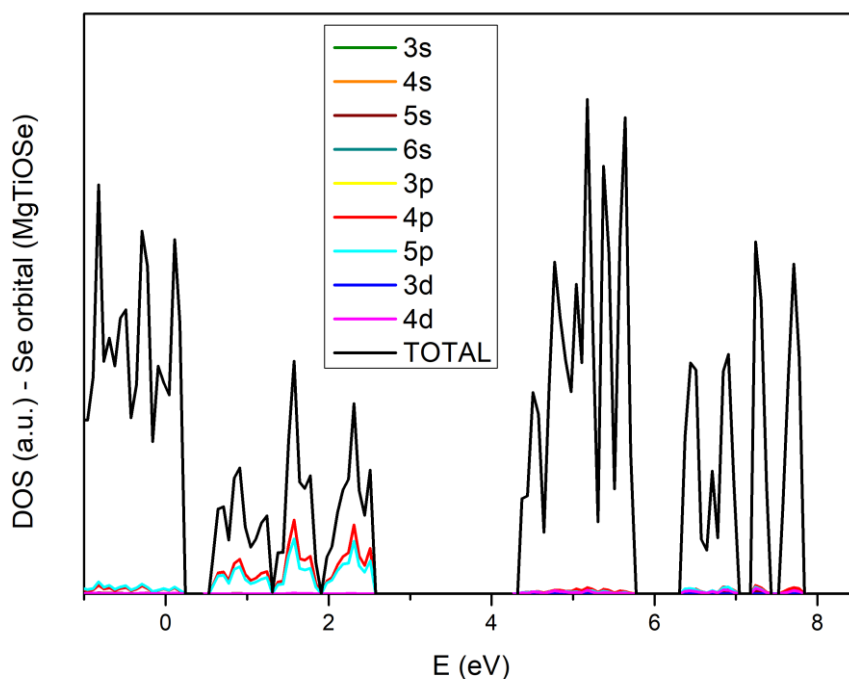


Figura B - 8: DOS $\text{MgTiO}_2\text{Se}_1$ – relativa ao orbital Se. Fonte: Elaborada pela autora.

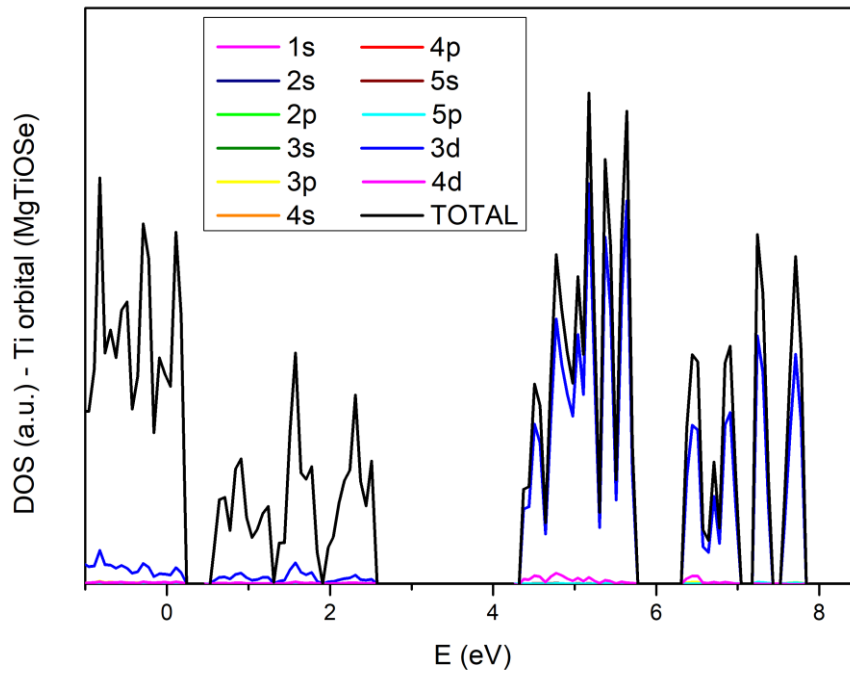


Figura B - 9: DOS $\text{MgTiO}_2\text{Se}_1$ – relativa ao orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.

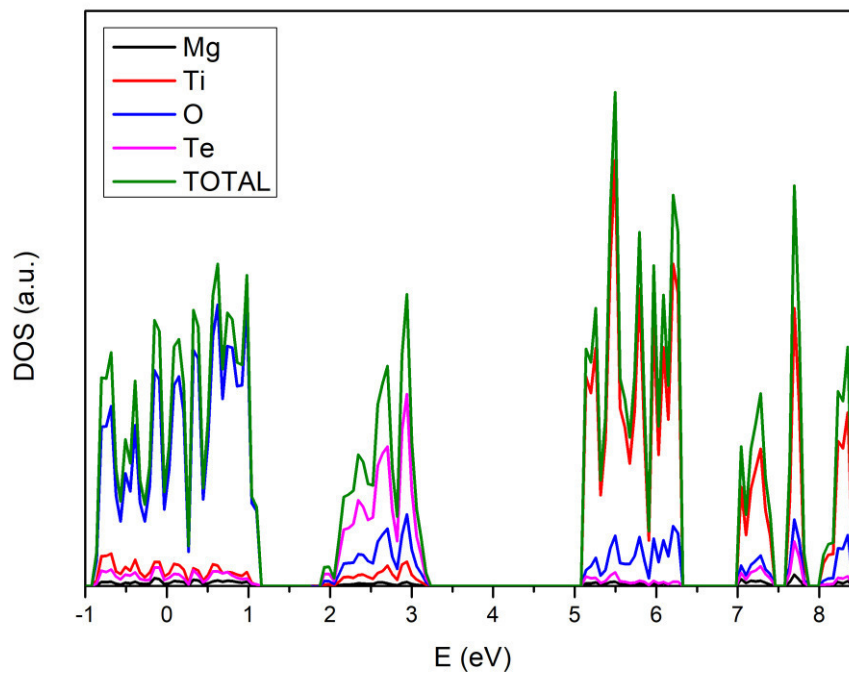


Figura B - 10: DOS $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$. Fonte: Elaborada pela autora.

Já na Figura B - 10, temos o DOS total e parcial do $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$, ou seja, a variação composicional do MTO onde 1 ânion O é substituído por 1 telúrio (Te). O topo da banda de valência varia de 1,8eV a aproximadamente 3,2eV e estados de telúrio 6p e 5p que se tornam os maiores contribuintes para essa banda (ver Figura B - 11). Na banda de condução, a maior contribuição é de estados de titânio 3d (ver Figura B - 12).

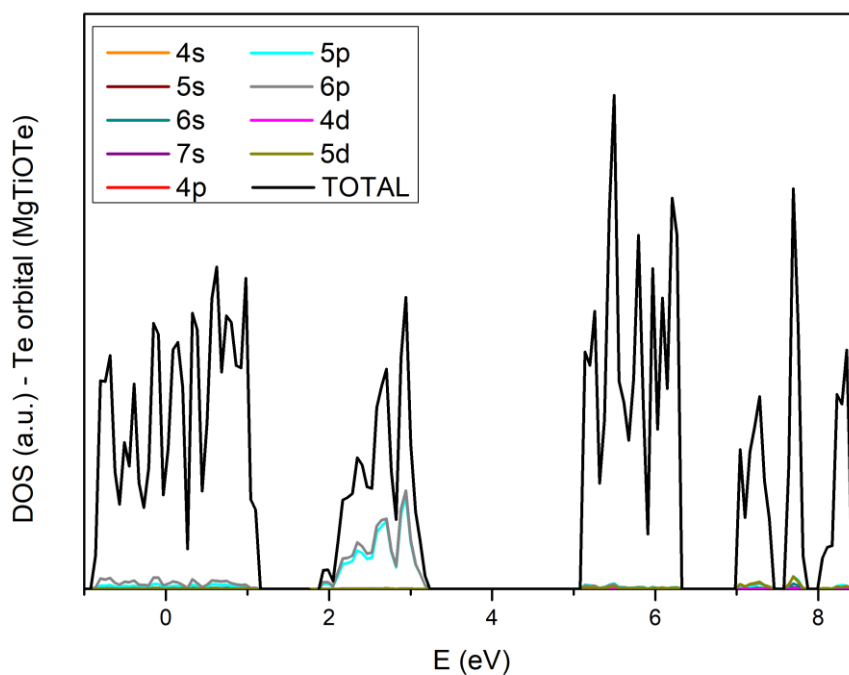


Figura B - 11: DOS $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$ – relativa ao orbital Te. Fonte: Elaborada pela autora.

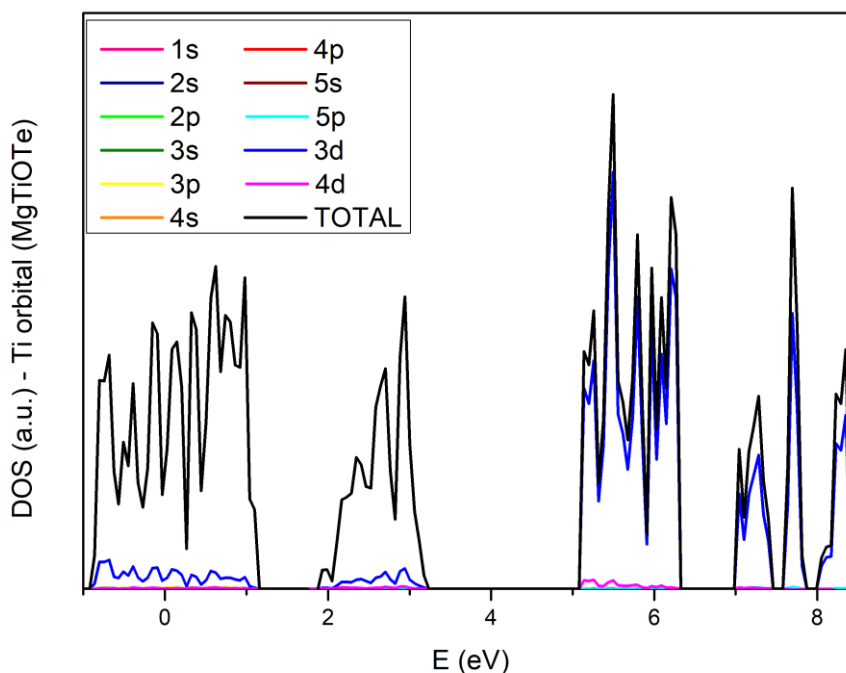


Figura B - 12: DOS $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$ – relativa ao orbital Ti. Fonte: Elaborada pela autora.

Até aqui, todos resultados foram consistentes com o esperado. Porém, uma incerteza foi encontrada ao criarmos as imagens das células unitárias destes sistemas dopados no VESTA. Pôde-se perceber através das Figuras B - 13, B - 14 e B - 15, modificações significativas nessas células apresentando quebra de simetria do cristal. Acreditamos que isso ocorra porque ao criarmos sistemas dopados, por exemplo, com substituição de apenas 1 oxigênio (dos 6) por 1 átomo do outro composto (seja ele S, Se ou Te); no momento em que ocorre quebra da simetria em relação às possíveis posições que este “novo” átomo irá ocupar, o programa Crystal17 faz uma redução da simetria do grupo espacial, e nessa redução ele permite que a célula unitária também quebre simetria, mexendo inclusive nos ângulos. Ainda, para averiguar isso, criou-se gráficos com valores de *gaps* a cada inserção/substituição de mais 1 átomo dopado e neles aparecem quebras de tendências nos valores dos *band gaps* que podem ter sido ocasionadas por esse mesmo motivo.

Ao sondarmos o manual do programa Crystal17, em busca de *keywords* que ajudassem a travar essa simetria, por mais que coloquemos átomos distintos, não conseguimos tais *keywords* que nos auxiliassem.

E assim nosso trabalho sobre esta parte está em andamento ainda com investigação visando descobrir se esta quebra de simetria também ocorreria na realidade ou se é um problema do programa utilizado. Pontuo que, precisamos averiguar, refinar os estudos e as respostas obtidas com substituições parciais. Para testes, trabalhamos também com a célula convencional, pois pensávamos que seria mais simétrica, também não conseguimos resultados sem quebra de simetria. Resumindo, como pesquisadores diligentes, estamos relutantes se o que foi obtido é totalmente factual no caso das dopagens.

Sendo assim, esta parte foi transferida para o Apêndice B da tese e continuará sendo melhor estudada/investigada.

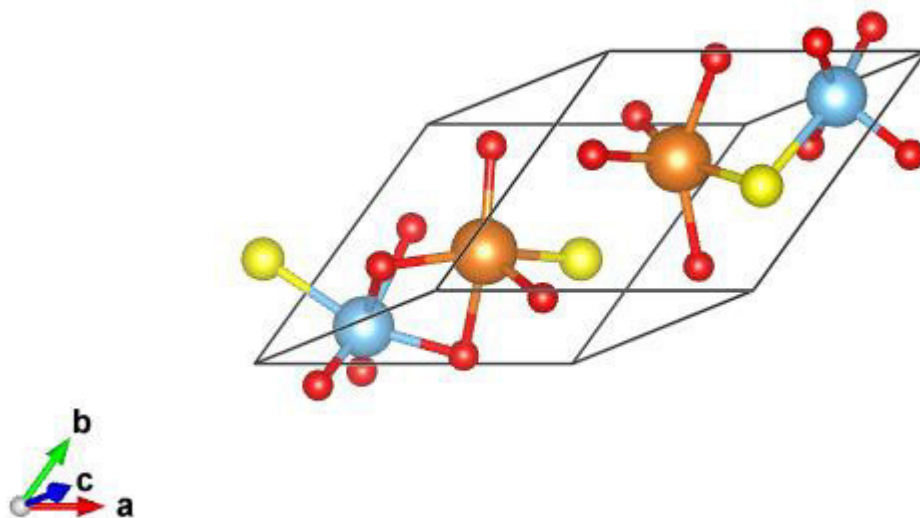


Figura B - 13: Célula primitiva do MgTiO_2S_1 . Fonte: Elaborada pela autora.

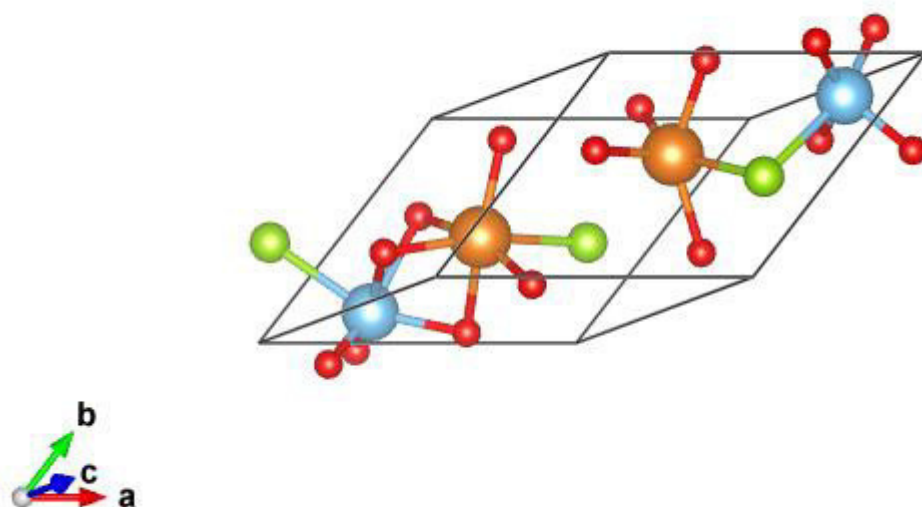


Figura B - 14: Célula primitiva do $\text{MgTiO}_2\text{Se}_1$. Fonte: Elaborada pela autora.

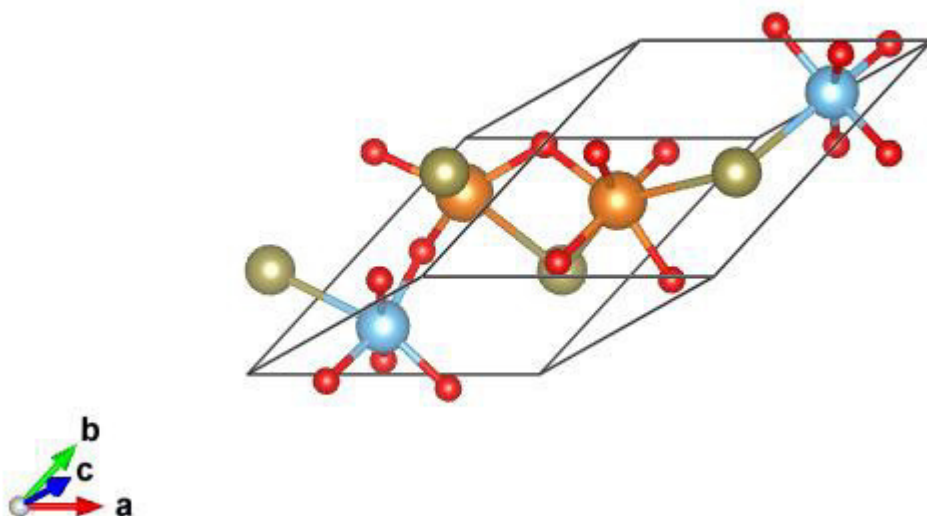


Figura B - 15: Célula primitiva do $\text{MgTiO}_2\text{Te}_1$. Fonte: Elaborada pela autora.

Apêndice C – Inputs para cálculos de otimização estrutural dos sistemas abordados

Arquivos de entrada (*inputs*) para o cálculo de otimização estrutural dos sistemas MTO, MgTiS, MgTiSe e MgTiTe realizado com DFT+PBE no programa Crystal17.

MTO *bulk*

```
CRYSTAL
0 0 0
148
5.05831 13.90858
3
12 0.0 0.0 0.35553
22 0.0 0.0 0.14467
8 0.31669 0.01764 0.24761
OPTGEOM
ENDOPT
END
12 5
0 0 8 2.0 1.0
68370.0 0.0002226
9661.0 0.001901
2041.0 0.011042
529.6 0.05005
159.17 0.1690
54.71 0.36695
21.236 0.4008
8.791 0.1487
0 1 5 8.0 1.0
143.7 -0.00671 0.00807
31.27 -0.07927 0.06401
9.661 -0.08088 0.2092
3.726 0.2947 0.3460
1.598 0.5714 0.3731
0 1 1 2.0 1.0
0.688 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.28 1.0 1.0
0 3 1 0. 1.
0.500 1.
22 7
0 0 8 2. 1.
225338.0 0.000228
32315.0 0.001929
6883.61 0.011100
1802.14 0.05
543.063 0.17010
187.549 0.369
73.2133 0.4033
30.3718 0.1445
0 1 6 8. 1.
554.042 -0.0059 0.0085
132.525 -0.0683 0.0603
43.6801 -0.1245 0.2124
17.2243 0.2532 0.3902
7.2248 0.6261 0.4097
```

```

2.4117 0.282 0.2181
0 1 4 8. 1.
24.4975 0.0175 -0.0207
11.4772 -0.2277 -0.0653
4.4653 -0.7946 0.1919
1.8904 1.0107 1.3778
0 1 1 2. 1.
0.8099 1.0 1.0
0 1 1 0. 1.
0.3242 1.0 1.0
0 3 3 2. 1.
7.6781 0.1127
1.8117 0.3927
0.463 0.5206
0 3 1 0. 1.
0.23 1.0
8 4
0 0 6 2.0 1.0 same as gatti_1994
.5484671660D+04 .1831074430D-02
.8252349460D+03 .1395017220D-01
.1880469580D+03 .6844507810D-01
.5296450000D+02 .2327143360D+00
.1689757040D+02 .4701928980D+00
.5799635340D+01 .3585208530D+00
0 1 3 6.0 1.0 same as gatti_1994
.1553961625D+02 -.1107775490D+00 .7087426820D-01
.3599933586D+01 -.1480262620D+00 .3397528390D+00
.1013761750D+01 .1130767010D+01 .7271585770D+00
0 1 1 0.0 1.0 gatti_1994 modified
.2742D+00 .1000000000D+01 .1000000000D+01
0 3 1 0.0 1.0 gatti_1994 modified
.538D+00 .1000000000D+01
99 0
ENDBS
DFT
PBE
END
SCFDIR
TOLINTEG
7 7 7 9 30
SHRINK
6 6
LEVSHIFT
15 1
MAXCYCLE
400
FMIXING
50
END

```

MgTiS *bulk*

```

CRYSTAL
0 0 0
148
5.05831 13.90858
3
12 0.0 0.0 0.35553

```

```

22 0.0 0.0 0.14467
16 0.31669 0.01764 0.24761
OPTGEOM
ENDOPT
END
12 5
0 0 8 2.0 1.0
68370.0 0.0002226
9661.0 0.001901
2041.0 0.011042
529.6 0.05005
159.17 0.1690
54.71 0.36695
21.236 0.4008
8.791 0.1487
0 1 5 8.0 1.0
143.7 -0.00671 0.00807
31.27 -0.07927 0.06401
9.661 -0.08088 0.2092
3.726 0.2947 0.3460
1.598 0.5714 0.3731
0 1 1 0.0 1.0
0.688 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.28 1.0 1.0
0 3 1 0. 1.
0.500 1.
22 7
0 0 8 2. 1.
225338.0 0.000228
32315.0 0.001929
6883.61 0.011100
1802.14 0.05
543.063 0.17010
187.549 0.369
73.2133 0.4033
30.3718 0.1445
0 1 6 8. 1.
554.042 -0.0059 0.0085
132.525 -0.0683 0.0603
43.6801 -0.1245 0.2124
17.2243 0.2532 0.3902
7.2248 0.6261 0.4097
2.4117 0.282 0.2181
0 1 4 8. 1.
24.4975 0.0175 -0.0207
11.4772 -0.2277 -0.0653
4.4653 -0.7946 0.1919
1.8904 1.0107 1.3778
0 1 1 0. 1.
0.8099 1.0 1.0
0 1 1 0. 1.
0.3242 1.0 1.0
0 3 3 0. 1.
7.6781 0.1127
1.8117 0.3927
0.463 0.5206
0 3 1 0. 1.

```

```

0.23 1.0
16 12
0 0 6 2. 1.
    93413.4000      0.743000000E-03
    13961.7000      0.579300000E-02
    3169.91000      0.299540000E-01
    902.456000      0.119028000
    297.158000      0.368432000
    108.702000      0.577299000
0 0 3 2. 1.
    108.702000      0.143186000
    43.1553000      0.624465000
    18.1079000      0.283366000
0 0 1 2. 1.
    5.56009000      1.000000000
0 0 1 0. 1.
    2.13183000      1.000000000
0 0 1 0. 1.
    0.420403000      1.000000000
0 0 1 0. 1.
    0.136045000      1.000000000
0 2 4 6. 1.
    495.040000      0.830900000E-02
    117.221000      0.640240000E-01
    37.7749000      0.277614000
    14.0584000      0.745076000
0 2 2 6. 1.
    5.56574000      0.613712000
    2.26297000      0.443818000
0 2 1 0. 1.
    0.807994000      1.000000000
0 2 1 0. 1.
    0.277460000      1.000000000
0 2 1 0. 1.
    0.120000000      1.000000000
0 3 1 0. 1.
    0.650000000      1.000000000
99 0
ENDBS
DFT
PBE
END
SCFDIR
TOLINTEG
7 7 7 9 30
SHRINK
6 6
LEVSHIFT
15 1
MAXCYCLE
400
FMIXING
50
END

```

MgTiSe bulk

```

CRYSTAL
0 0 0
148
6.05831 14.90858
3
12 0.0 0.0 0.35553
22 0.0 0.0 0.14467
234 0.31669 0.01764 0.24761
OPTGEOM
ENDOPT
END
12 5
0 0 8 2.0 1.0
68370.0 0.0002226
9661.0 0.001901
2041.0 0.011042
529.6 0.05005
159.17 0.1690
54.71 0.36695
21.236 0.4008
8.791 0.1487
0 1 5 8.0 1.0
143.7 -0.00671 0.00807
31.27 -0.07927 0.06401
9.661 -0.08088 0.2092
3.726 0.2947 0.3460
1.598 0.5714 0.3731
0 1 1 0.0 1.0
0.688 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.28 1.0 1.0
0 3 1 0. 1.
0.500 1.
22 7
0 0 8 2. 1.
225338.0 0.000228
32315.0 0.001929
6883.61 0.011100
1802.14 0.05
543.063 0.17010
187.549 0.369
73.2133 0.4033
30.3718 0.1445
0 1 6 8. 1.
554.042 -0.0059 0.0085
132.525 -0.0683 0.0603
43.6801 -0.1245 0.2124
17.2243 0.2532 0.3902
7.2248 0.6261 0.4097
2.4117 0.282 0.2181
0 1 4 8. 1.
24.4975 0.0175 -0.0207
11.4772 -0.2277 -0.0653
4.4653 -0.7946 0.1919
1.8904 1.0107 1.3778
0 1 1 0. 1.
0.8099 1.0 1.0

```

```

0 1 1 0. 1.
0.3242 1.0 1.0
0 3 3 0. 1.
7.6781 0.1127
1.8117 0.3927
0.463 0.5206
0 3 1 0. 1.
0.23 1.0
234 9
INPUT
24. 0 2 4 6 2 0
30.046990 370.122888 0
6.918688 10.456168 0
45.773014 99.135059 0
45.294642 198.292483 0
20.739648 28.338747 0
20.028601 56.749747 0
50.941768 -18.526556 0
49.594740 -28.334921 0
16.323522 -0.696089 0
14.465196 -1.167891 0
3.775330 0.041443 0
3.501953 0.235583 0
11.950867 -0.766262 0
17.810780 -2.102742 0
0 0 6 2. 1.
      2609.72040      0.1829000000E-02
      391.522800      0.9706000000E-02
      48.2893000      0.7160600000E-01
      16.8019000     -0.383980000
      3.51490000      0.691926000
      1.58940000      0.491893000
0 0 6 2. 1.
      2609.72040     -0.6940000000E-03
      391.522800     -0.3866000000E-02
      48.2893000     -0.2483900000E-01
      16.8019000      0.140207000
      3.51490000     -0.342280000
      1.58940000     -0.364598000
0 0 1 0. 1.
      0.383000000      1.000000000
0 0 1 0. 1.
      0.139900000      1.000000000
0 2 6 6. 1.
      100.019200      0.4761000000E-02
      25.8909000     -0.8489900000E-01
      6.20930000      0.428655000
      2.66130000      0.543060000
      1.09290000      0.149283000
      0.359700000      0.1071000000E-02
0 2 6 6. 1.
      100.019200     -0.1058000000E-02
      25.8909000      0.2170900000E-01
      6.20930000     -0.126243000
      2.66130000     -0.193545000
      1.09290000      0.4737300000E-01
      0.359700000      0.591806000
0 2 1 0. 1.

```

```

      0.113700000      1.00000000
0 3 6 10. 1.
      128.508000      0.110110000E-01
      41.5212000      0.778560000E-01
      15.5182000      0.232819000
      6.16082000      0.401788000
      2.41134000      0.408946000
      0.871936000      0.168093000
0 3 1 0. 1.
      0.365600000      1.00000000
99 0
ENDBS
DFT
PBE
END
SCFDIR
TOLINTEG
7 7 7 9 30
SHRINK
6 6
LEVSHIFT
15 1
MAXCYCLE
400
FMIXING
50
END

```

MgTiTe *bulk*

```

CRYSTAL
0 0 0
148
6.05831 14.90858
3
12 0.0 0.0 0.35553
22 0.0 0.0 0.14467
252 0.31669 0.01764 0.24761
OPTGEOM
ENDOPT
END
12 5
0 0 8 2.0 1.0
68370.0 0.0002226
9661.0 0.001901
2041.0 0.011042
529.6 0.05005
159.17 0.1690
54.71 0.36695
21.236 0.4008
8.791 0.1487
0 1 5 8.0 1.0
143.7 -0.00671 0.00807
31.27 -0.07927 0.06401
9.661 -0.08088 0.2092
3.726 0.2947 0.3460
1.598 0.5714 0.3731
0 1 1 0.0 1.0

```



```

0.688 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.28 1.0 1.0
0 3 1 0. 1.
0.500 1.
22 7
0 0 8 2. 1.
225338.0 0.000228
32315.0 0.001929
6883.61 0.011100
1802.14 0.05
543.063 0.17010
187.549 0.369
73.2133 0.4033
30.3718 0.1445
0 1 6 8. 1.
554.042 -0.0059 0.0085
132.525 -0.0683 0.0603
43.6801 -0.1245 0.2124
17.2243 0.2532 0.3902
7.2248 0.6261 0.4097
2.4117 0.282 0.2181
0 1 4 8. 1.
24.4975 0.0175 -0.0207
11.4772 -0.2277 -0.0653
4.4653 -0.7946 0.1919
1.8904 1.0107 1.3778
0 1 1 0. 1.
0.8099 1.0 1.0
0 1 1 0. 1.
0.3242 1.0 1.0
0 3 3 0. 1.
7.6781 0.1127
1.8117 0.3927
0.463 0.5206
0 3 1 0. 1.
0.23 1.0
252 9
INPUT
24. 0 2 4 4 2 0
16.814473 281.045843 0
8.793526 61.620656 0
14.877801 67.449464 0
14.269731 134.904304 0
8.724435 14.689547 0
8.291515 29.415063 0
15.205008 35.432057 0
15.225848 53.135687 0
6.071769 9.069802 0
5.804760 13.122304 0
15.206168 -15.745450 0
15.201702 -20.742448 0
0 0 6 2. 1.
      2111.19000      0.612000000E-03
      311.691000      0.320700000E-02
      13.8226000      0.405512000
      8.71748000     -0.932588000
      1.98303000      0.919657000

```

```

0.970377000      0.404671000
0 0 6 2. 1.
2111.19000      0.251000000E-03
311.691000      0.145700000E-02
13.8226000      0.163702000
8.71748000      -0.398455000
1.98303000      0.578074000
0.970377000      0.327124000
0 0 1 0. 1.
0.279765000      1.000000000
0 0 1 0. 1.
0.106776000      1.000000000
0 2 5 6. 1.
17.0629000      0.893400000E-01
10.8306000      -0.271168000
2.59380000      0.662023000
1.12676000      0.460744000
0.300176000      0.288090000E-01
0 2 5 6. 1.
17.0629000      -0.268610000E-01
10.8306000      0.863040000E-01
2.59380000      -0.273502000
1.12676000      -0.151390000
0.300176000      0.583976000
0 2 1 0. 1.
0.975510000E-01      1.000000000
0 3 5 10. 1.
50.9106000      0.335400000E-02
18.4647000      -0.364200000E-02
4.27617000      0.278080000
1.89770000      0.516348000
0.786480000      0.326571000
0 3 1 0. 1.
0.263800000      1.000000000
99 0
ENDBS
DFT
PBE
END
SCFDIR
TOLINTEG
7 7 7 9 30
SHRINK
6 6
LEVSHIFT
15 1
MAXCYCLE
400
FMIXING
50
END

```

De maneira semelhante, foram criados os arquivos de entrada (*inputs*) para o cálculo dos modos vibracionais Raman dos sistemas MTO, MgTiS, MgTiSe e MgTiTe com DFT+PBE, também no programa Crystal17. A única diferença se encontra no primeiro bloco do *input*, que ao invés de serem utilizadas as *keywords*

referentes à otimização estrutural, foram utilizadas *keywords* específicas para cálculo de frequência (comandos FREQCALC seguido por ANALYSIS).