

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE - **UFS** CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – **CCET** NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – **NPGFI**

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ÓPTICAS E FERROELÉTRICAS DOS COMPOSTOS MULTIFUNCIONAIS R3c AFeO3 (A=Sc OU In)

JONATHAN SILVA SOUZA

SÃO CRISTÓVÃO - SERGIPE JULHO – 2023

JONATHAN SILVA SOUZA

ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ÓPTICAS E FERROELÉTRICAS DOS COMPOSTOS MULTIFUNCIONAIS R3c AFeO3 (A= Sc OU In)

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima

SÃO CRISTÓVÃO - SERGIPE JULHO - 2023

JONATHAN SILVA SOUZA

ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ÓPTICAS E FERROELÉTRICAS DOS COMPOSTOS MULTIFUNCIONAIS R3c AFeO3 (A= Sc OU In)

Tese de doutorado apresentada como um dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física, ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe.

Aprovado em: São Cristóvão, 27 de julho de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Adilmo Francisco de Lima (Orientador) Universidade Federal de Sergipe - UFS

Roberto Rivelino de Melo Moreno Universidade Federal da Bahia - UFBA

Sérgio André Fontes Azevedo Universidade Federal da Paraíba – UFPB

Milan Lalic Universidade Federal de Sergipe – UFS

Marcos Vinícius dos Santos Rezende Universidade Federal de Sergipe – UFS

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Deus, todas as coisas foram feitas por intermédio dele, e, sem ele, nada do que foi feito se fez. (João, 1:3)

Agradeço em especial à minha querida esposa, Lívia L. Alves Souza, por me apoiar sempre, sem ela esse trabalho não seria possível. Obrigado pela compreensão, paciência, carinho e amor.

Agradeço aos meus pais, Maria José Silva Souza e Walter de Jesus Souza, aqueles que nunca desistiram de mim e me deram o possível e o impossível para conquistar meus sonhos.

Agradeço à minha pequena filha, Lisa, parte essencial desse macrocosmo.

Aos meus irmãos, Vanderlei e Vanderleia, que são aqueles que sempre estão dispostos a enfrentar o mundo comigo, eles me motivaram ao longo da minha jornada acadêmica a ser melhor.

Ao Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima, meu orientador, pois me ensinou grande parte do que sei nos dias atuais com muita dedicação, apoio e incentivo, sendo sempre exemplo de ética e competência.

Aos professores que tive nessa caminhada até aqui, e de maneira especial aos que tive a oportunidade de aprender um pouco mais nesses últimos 4 anos, obrigado pelos ensinamentos e sugestões que em muito colaboraram para a realização deste trabalho, pois sem eles não haveria conquista alguma.

Aos grandes e fieis amigos, Eurico e Gabriel, pelo apoio nesses anos que passaram. Vocês contribuíram significativamente com o incentivo e amizade verdadeira, me ajudaram em tantos aspectos que não cabem aqui.

Aos meus amigos do projeto "Além do Dojo", que todas às vezes tornavam os dias menos pesados e mais divertidos.

A todos os meus familiares e amigos pelo apoio e suporte em todos os momentos.

Aos meus avós, pois sei que mesmo não estando em vida, sempre me apoiarão em memória.

Aos colegas do DFI, pelo incentivo e suporte.

A Universidade Federal de Sergipe, CENAPAD e CAPES pelo suporte financeiro direto e indireto.

A todos que indiretamente ou diretamente contribuíram para a elaboração e realização deste trabalho.

Dedico esse trabalho à todos(as) aqueles(as) garotos(as) do Quilombo Urbano do Barro Preto que buscam incessantemente um exemplo a seguir. Vocês são mais que capazes.

DADOS DE IDENTIFICAÇÃO

Instituição:

Universidade Federal de Sergipe Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – CCET Núcleo de Pós-Graduação em Física – NPGFI UFS- Campus de São Cristóvão Av. Marechal Rondon s/n - Jardim Rosa Elze 49100-000 - São Cristóvão, SE - Brasil

Título da tese:

Estudo teórico-computacional das propriedades eletrônicas, ópticas e ferroelétricas dos compostos multifuncionais R3c AFeO₃ (A= Sc ou In)

Linha de Pesquisa:

Física da Matéria Condensada. Simulação Computacional.

Nome do Discente:

MSc. Jonathan Silva Souza

Nome da Orientador:

Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima

LISTA DE FIGURAS					
L	ISTA	DE TABELAS	10		
	•••••		10		
T.	ABEL	A DE SIGLAS			
1.	INT				
2.	OBJ	ETIVOS			
	2.1 G	eral			
~	2.2 Es	specíficos			
3.	FUNI	DAMENTAÇÃO TEORICA			
	3.1	O problema quântico de muitos corpos			
	3.2	Aproximação Born Oppenheimer			
	3.3	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)			
	3.3.	1 Teoremas de Hohenberg-Kohn			
	3.4	Formalismo de Kohn e Sham			
	3.5	Aproximações para a energia de troca e correlação eletrônica			
	3.5.	1 Aproximação da Densidade Local			
	3.5.	2 Aproximação do Gradiente Generalizado			
	3.5.	3 Método LDA (GGA)+U			
	3.6	Funções de Base			
	3.6.1	Augmented Plane Wave (APW)			
	3.6.2	Linear Augmented Plane Wave (LAPW)			
	3.6.3	LAPW+LO	35		
	3.6.	4 Método Full-Potential			
	3.7	DFT para sistemas magnéticos não-colineares			
	3.8	Cálculos das propriedades nos sólidos via DFT	40		
	3.8.	1 Otimização dos Parâmetros de Rede e das Posições Atômicas	40		
	3.8.	2 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	41		
	3.8.3	Propriedades ópticas			
	3.8.4	Massa efetiva dos portadores de carga	44		
	3.8.5	Energia de ligação dos éxcitons	45		
	3.8.6	Eficiência de fotoconversão	46		
	3.8.7	Polarização elétrica espontânea			

SUMÁRIO

4.	. RES	ULTADOS E DISCUSSÕES	50
	4.1	Detalhes computacionais dos cálculos	50
4.	2 Propri	edades do InFeO3 e ScFeO3 sem tensão/compressão	53
	4.2.1 E	strutura magnética do estado fundamental	53
	4.2.2. E	strutura de bandas	55
	4.2.4	Massa efetiva dos portadores de carga	59
	4.2.5	Propriedades ópticas	61
	4.2.6	Energia de ligação de éxcitons	65
	4.2.7 E	ficiência de fotoconversão	68
	4.3	Propriedades do InFeO3 sob tração/compressão	70
	4.3.1. E	Determinação da energia de <i>band gap</i> ideal	70
	4.3.2 E	feitos nas estruturas locais do In e do Fe	73
	4.3.3 E	strutura de bandas	75
	4.3.4 M	assa efetiva dos portadores de carga	76
	4.3.5 C	oeficiente de absorção óptica	77
	4.3.6 E	ficiência de fotoconversão para o sistema deformado	79
	4.3.7 E	nergia de ligação de éxciton	80
	4.3.8 P	plarização elétrica	80
5.	CONC	LUSÕES E PERSPECTIVAS	82
R	EFERÊ	NCIAS	94
A	PÊNDI	CE A	85
A	PÊNDI	CE B	85
A	PÊNDI	CE C	88
A	PÊNDI	CE D	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 9. Densidade total (gráfico superior) e parcial (outros gráficos abaixo) dos estados do R3c BiFeO3 obtidas com o método LSDA+Ueff com Ueff = 6.0 eV. EF denota a energia de Fermi......60

Figura 10. Espectros de absorção óptica dos compostos AFeO3 (A = Sc ou In) para polarização da luz paralela ao eixo c ($E \parallel c$) e perpendicular a ele ($E \perp c$). O espectro solar padrão AM1.5G com cores diferentes é mostrado na parte inferior das figuras... 61

 Figura 13. Dependência da eficiência de fotoconversão da luz solar com a espessura do InFeO₃ livre de deformação e sob tensão para diferentes direções de polarização da luz.

Figura 15. (a) Distâncias interatômicas para o composto $InFeO_3$ sob tensão. (b) Distâncias interatômicas experimentais para o composto $InFeO_3$ (FUJITA, et al, 2016).

Figura 16. Estrutura de bandas em torno da energia de Fermi (0,0 eV) do InFeO3 sob tensão. As linhas tracejadas marcam o topo da banda de valência (0,0 eV) e o fundo da banda de condução (1,74 eV). O *band gap* de energia é direto entre os pontos Γ e Γ ... 76

Figura 18. Dependência da eficiência de fotoconversão da luz solar com a espessura do InFeO₃ livre de deformação e sob tensão para diferentes direções de polarização da luz.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Polarização elétrica espontânea (P_S) e energia de <i>band gap</i> (E_g) para o InFeO ₃ R3c sob tensão e livre de tensão (XU <i>et al</i> , 2021)
Tabela 2. Raios das esferas de muffin-tin (RMT, em unidades atômicas) e estados devalência adotados nos cálculos para cada constituinte atômico dos compostos R3c $AFeO_3$ (A = Sc ou In).51
Tabela 3. Parâmetros de rede do InFeO ₃ e ScFeO ₃ e posições atômicas do Fe, In/Sc e O. Grupo espacial Hexagonal, R3c (No. 161), com átomos nas seguintes posições: Sc ou In 6a $(0, 0, z)$; Fe, 6a $(0, 0, 0)$; O, 18b (x, y, z)
Tabela 4. Momento magnético do átomo de Fe (μ) e da componente ferromagnético fraca (wFM) para os dois sistemas dos compostos R3c AFeO ₃ (A = Sc ou In)
Tabela 5. Autovalores (α , $\beta \in \gamma$) do tensor de massa efetiva de buraco (<i>mh</i> *) e elétron (<i>me</i> *) (em unidades de repouso de massa de elétrons, m ₀) dos compostos ScFeO ₃ e InFeO ₃ em alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin dos materiais
Tabela 6. Menores autovalores dos portadores de carga nos compostos R3c BiFeO ₃ , ScFeO ₃ e InFeO ₃ associados ao <i>band gap</i> direto. $D = me * mh *$
Tabela 7. Componentes calculados da constante dielétrica estática (ϵ s), bem como seus valores médios, ou seja, $\epsilon s = (\epsilon sxx + \epsilon syy + \epsilon szz)/3$ para o ScFeO ₃ e InFeO ₃ 66
Tabela 8. A energia de ligação dos éxcitons no ScFeO ₃ , InFeO ₃ e BiFeO ₃ (expresso em meV), calculado assumindo $\varepsilon vib = 0$ (a), e $\varepsilon vib = 44.597$ (b) para os três compostos. 67
Tabela 9. Parâmetros de rede (em Å) a e c/a razão do IFO deformado, exceto aqueles valores em destaque que estão livres de estresse
Tabela 10. Cálculo das distâncias (em Å) entre os primeiros vizinhos dos átomos de In e Fe em relação aos valores após o processo de deformação
Tabela 11. Autovalores (α , β e γ) de buracos (<i>mh</i> *) e elétrons (<i>me</i> *) para o tensor massa efetiva (em unidades de repouso de massa de elétrons, m ₀) do InFeO ₃ (livre e sob tensão) em alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin

RESUMO

A busca por materiais com propriedades ferroelétricas e fotovoltaicas adequadas é um intenso campo de pesquisa em Física dos Materiais. Empregando cálculos baseados da teoria funcional da densidade de spin não colinear, investigamos as propriedades eletrônicas, ópticas e ferroelétricas dos compostos multifuncionais R3c AFeO₃ (A = Sc ou In). O objetivo principal desse estudo é de melhor entender do ponto de vista de propriedades fundamentais o potencial desses materiais para aplicações fotovoltaicas e em especial no campo dos ferroelétricos-fotovoltaicos. Devido à falta de informações experimentais sobre essas propriedades, usamos as do composto BiFeO₃ isoestrutural que são bem documentado na literatura como referencial para a escolha do valor do U_{eff} a ser aplicado nos cálculos. Portanto, para aproximar os efeitos de troca e correlação em nossos cálculos foi empregada a aproximação da densidade de spin local incluindo a correção de Hubbard U efetiva ($U_{eff} = 6,0 \text{ eV}$) para os estados 3d do átomo de Fe. Foi determinado que o ScFeO₃ e o InFeO₃ exibem energias fr band gaps direta de 3,0 eV e 2,6 eV, respectivamente, e absorvem luz visível na parte extrema do espectro solar visível. As massas efetivas dos portadores de carga (m*) são comparáveis às dos semicondutores convencionais comerciais ($m^* \le 0.5 m_0$) e os valores das energias de dissociação dos éxcitons são baixos (< 2,0 meV). Todas essas propriedades são comparáveis às do BiFeO₃ que é um material bastante utilizado em aplicações fotovoltaicas. Portanto, os compostos ScFeO₃ e InFeO₃ apresentam grande potencial para serem utilizados para futuras aplicações fotovoltaicas. Visando um ajuste das propriedades de interesse do composto InFeO₃, foram realizados cálculos autoconsistentes do material sob tensão e compressão no volume da célula unitária. Nossos estudos revelaram que sob condições de tensão no volume da célula unitária, este material apresenta uma energia de band gap ideal para aplicações fotovoltaicas. Em outras palavras, sob tensão de 9% do volume da célula unitária do R3c InFeO₃ (a = 5,536 Å e c = 13,808 Å), foi encontrado um *band gap* de energia direta de 1,74 eV. Para essa estrutura cristalina, verificou-se ainda que o material atinge uma eficiência máxima de fotoconversão que é de 20% para uma espessura de filme fino de aproximadamente 100 nm. Esse valor é 4% a mais do que o do material livre de tensão. Também se verificou que a massa efetiva dos portadores de carga e a energia de ligação do éxciton são significativamente diminuídas em relação ao do material livre de estresse. Esses dois últimos fatos, provavelmente, provavelmente levarão a uma melhor mobilidade dos portadores de carga e mais fácil separação do par elétron-buraco no processo de fotoabsorção de luz do material. Sob esse nível de deformação, a polarização elétrica espontânea foi reduzida para 77,6 µC/cm² que consiste em um valor ainda superior ao de outros materiais ferroelétricos conhecidos.

Palavras-chave: Materiais multifuncionais, estrutura eletrônica, espectros ópticos, ferroeletricidade, cálculos DFT.

ABSTRACT

The search for materials with adequate ferroelectric and photovoltaic properties is an intense field of research in Physics of Materials. Employing calculations based on noncollinear spin density functional theory, we investigate the electronic, optical and ferroelectric properties of the multifunctional R3c AFeO3 (A = Sc or In) compounds. The main objective of this study is to better understand, from the point of view of fundamental properties, the potential of these materials for photovoltaic applications, especially in the field of ferroelectric-photovoltaics. Due to the lack of experimental information about these properties, we used those of an isostructural compound (R3c BiFeO3), which are well documented in the literature as a reference for choosing the Ueff value to be applied in the calculations. Therefore, to approximate the exchange and correlation electronic effects in our calculations, the local spin density approximation including the effective Hubbard U correction (Ueff = 6.0 eV) was used for the 3d states of the Fe atom. It was determined that the ScFeO3 and InFeO3 compound exhibit direct energy band gaps of 3.0 eV and 2.6 eV, respectively, and absorb visible light in the extreme part of the visible solar spectrum. The effective masses of the charge carriers (m^{*}) are comparable to those of conventional commercial semiconductors (m^{*} ≤ 0.5 m0) and the values of excitons dissociation energies are low (< 2.0 meV). All these properties are comparable to those of BiFeO3, which is a material widely used in photovoltaic applications. Therefore, the R3c ScFeO3 and InFeO3 compound have great potential to be used for future photovoltaic applications. Aiming at adjusting the properties of interest of the InFeO3 compound, self-consistent calculations of the material under tension and compression in the volume of the unit cell were performed. Our studies revealed that under tensile strain conditions in the unit cell volume, this material presents an ideal energy band gap for photovoltaic applications. In other words, under tensile strain of 9% of the unit cell volume of R3c InFeO3 (a = 5.536 Å and c =13.808 Å), a direct energy band gap of 1.74 eV was found. For this crystalline structure, it was also verified that the material reaches a maximum photoconversion efficiency of 20% for a thin film thickness of approximately 100 nm. This value is 4% higher than that of tension-free material. It was also found that the effective mass of the charge carriers and the exciton binding energy are significantly decreased relative to that of the stress-free material. These last two facts will probably lead to better mobility of charge carriers and easier separation of the electron-hole pair in the material's light photoabsorption process. Under this strain level, the spontaneous electrical polarization was reduced to 77.6 μ C/cm2 which is a value even higher than that of other known ferroelectric materials.

Keywords: Multifunctional materials, electronic structure, optical spectra, ferroelectricity, DFT calculations.

TABELA DE SIGLAS

- **APW** \rightarrow Augmented Plane Wave
- **PAW** \rightarrow *Projected Augmented Wave*
- $BJ \rightarrow Becke$ -Johnson
- **DFT** \rightarrow *Density Functional Theory*
- $GGA \rightarrow Generalized Gradient Approximation$
- $KS \rightarrow Kohn \ e \ Sham$
- **LAPW** \rightarrow *Linear Augmented Plane Waves*
- $\mathbf{FP} \rightarrow Full \ Potential$
- **LSDA** \rightarrow *Local spin Density Aproximation*
- $mBJ \rightarrow Modified Becke-Johnson$
- $MT \rightarrow Muffin-Tin$
- **PBE** → *Perdew-Burke-Ernzerhof*
- **PDOS** \rightarrow Partial Density of States
- $\mathbf{PP} \rightarrow Pseudopotential$
- **TDOS** \rightarrow Total Density of States
- **XC** \rightarrow *Exchange Correlation*
- $wFM \rightarrow weak$ Ferromagnetic
- $AMF \rightarrow Around Mean Field$
- **FLL** \rightarrow *Fully Localized Limit*
- **PCE** \rightarrow *Power Conversion Efficiency*

1. INTRODUÇÃO

Os materiais semicondutores que exibem a ferroeletricidade quanto o efeito fotovoltaico, conhecidos como fotoferróicos, têm sido foco de muitas pesquisas na última década devido à sua aplicação na tecnologia de células solares (BUTLER *et al*, 2015; CASTELLI *et al*, 2020; LOPEZ-VARO *et al*, 2016; YUAN *et al*, 2014).

Considerando a transformação da luz solar em eletricidade, os fotoferróicos exibem duas importantes vantagens sobre os semicondutores fotovoltaicos não polares (ou convencionais). Uma delas é que o fotoferróico pode produzir fotovoltagem bem acima do *band gap* do material devido à polarização intrínseca espontânea e à formação de parede de domínio (quebra espontânea de simetria discreta) (CASTELLI *et al*, 2020). A outra é que a polarização elétrica intrínseca do material fica como responsável pela separação dos portadores de carga. Acredita-se que essas características de células solares a base de fotoferróico levará a eficiência de fotoconversão (PCE – *Power Conversion Efficiency*) de luz solar em eletricidade acima do máximo que é obtido nos dias atuais a base de heteroestrutura de Si (NECHACHE et al, 2014).

Porém, o PCE obtido para os ferroelétricos mais conhecidos como BaTiO₃, LiNiO₃, Pb(Zr, Ti)O₃ e BiFeO₃ (BUTLER *et al*, 2015; CASTELLI *et al*, 2020; LOPEZ-VARO *et al*, 2016; YUAN *et al*, 2014) são muito baixos para serem utilizados na prática. Pesquisas mais recente mostraram avanços (CHAKRABARTTY *et al*, 2018; NECHACHE *et al*, 2015; NIE *et al*, 2017). Por exemplo, o PCE das perovskitas duplas com fórmula química ScFe_{1/3}Cr_{2/3}O₃ sob irradiação AM 1.5G atingiu um valor de 9,0% (CAI *et al*, 2017).

Apesar dos últimos avanços no campo dos fotoferróicos, eles ainda exibem valores de PCE inferiores quando comparados aos dos materiais fotovoltaicos comerciais (SHENTON *et al.* 2019; CAI *et al*, 2017). Assim, a procura de novos fotoferroicos é um tema atual e relevante na Física dos Materiais.

De um ponto de vista de propriedades fundamentais, um material fotoferróico promissor deve absorver radiação em uma faixa de luz visível (entre 1,1 e 2,0 eV) (CASTELLI *et al*, 2020; SONG *et al*, 2017), exibir polarização elétrica espontânea relativamente alta (>80 μ C/cm²) (CASTELLI *et al*, 2020; SONG *et al*, 2017), alta mobilidade dos portadores de carga (massa efetiva de elétron/buraco < 0.5 m₀) e alta eficiência de dissociação dos éxcitons (energia de ligação de éxcitons < 0.25 meV) (BAHERS *et al*, 2014; YUAN *et al*, 2014).

Os compostos ScFeO₃ e InFeO₃ com estrutura cristalina romboédrica (grupo espacial R3c) são materiais recentemente sintetizados e se destacaram por serem magnéticos e ferroelétricos acima da temperatura ambiente (FUJITA *et al*, 2016; KAWAMOTO *et al*, 2014). Eles apresentam uma polarização ferroelétrica espontânea relativamente alta ao longo do eixo hexagonal c, 107 μ C/cm² para ScFeO₃ (KAWAMOTO *et al*, 2014) e 96 μ C/cm² para InFeO₃ (FUJITA *et al*, 2016). Além disso, eles exibem ordem antiferromagnética do tipo G na sub-rede dos átomos de Fe (T_N = 545 K), ver Figura 1. Nesses materiais, foi observada uma componente ferromagnética fraca perpendicular ao eixo c (0,035 μ _B/Fe-átomo para o ScFeO₃ e 0,030 μ _B/Fe-átomo para o InFeO₃). Todas essas propriedades são semelhantes às do famoso composto multifuncional R3c BiFeO₃ (CATALAN *et al*, 2009).



Figura 1. Arranjo dos momentos magnéticos de spin dos átomos de Fe na estrutura antiferromagnético do tipo G dos compostos R3c ScFeO₃ e InFeO₃ obtida através do programa VESTA. (Fonte: O autor, 2022).

O ScFeO₃ e o InFeO₃ foram classificados como magnetoelétricos do tipo I (GIOVANNETTI *et al*, 2016). Nesses tipos de materiais, o acoplamento entre ordens magnéticas e ferroelétricas é, em geral, fraco. Foi observado que a polarização

ferroelétrica no ScFeO₃ é sensível à magnetização local dos átomos de Fe, resultando em uma interação magnetoelétrica negativa (GIOVANNETTI *et al*, 2016). Outros estudos revelaram que diferentes mecanismos eletrônicos são responsáveis pelas distorções ferroelétricas nesses dois materiais (LIMA; LALIC, 2018).

Verificou-se nos últimos trabalhos que o valor da polarização elétrica espontânea dos compostos ScFeO₃ e InFeO₃ excede o valor mínimo daquele necessário para um promissor material fotoferróico. Porém, não é conhecida qual a faixa de absorção óptica desses materiais. Até o momento, é conhecida apenas a energia de *band gap* desses materiais que foram obtidas mediante cálculos baseados na Teoria Funcional da Densidade (*Density Fuctional Theory* - DFT) usando o método *local spin density approximation* (LSDA) ou *generalized gradient approximation* (GGA) mais o termo de Hubbard U, isto é, DFT+LSDA/GGA+U (CAPELLE, 2006). Por exemplo, GIOVANNETTI *et al.* (2016), obtiveram um valor de energia de *band gap* de 1,9 eV para o InFeO₃ através do cálculo PBE+U (U_{eff} = 3,0 eV). LIU *et al* (2018), por sua vez, obteve o valor de 2,15 eV para o InFeO₃ com o GGA+U (U_{eff} = 4 eV). Nesses dois últimos trabalhos foi utilizado o método de cálculo de estrutura eletrônica denominado de *Projected Augmented Wave* (PAW) implementado no código VASP.

Uma das estratégias adotadas em alguns estudos para ajustar as propriedades fundamentais dos materiais aos seus valores desejáveis é através da aplicação de tensão/compressão nos materiais (DONG *et al*, 2013; DONG *et al*, 2018; FU XU *et al*, 2021; PETERS *et al*, 2020; SHENTON *et al*, 2019; TIWARI *et al*, 2019). Por exemplo, Dong *et al*. (2013) descobriram que a energia de *band gap* do R3c BiFeO₃ atingiu um valor de 1,4 eV sob compressão uniaxial ou tensão biaxial. Além disso, eles descobriram que ocorre uma transição de *band gap* indireto para direto, o que pode levar a um aumento significativo na absorção óptica do material próximo a faixa do espectro visível. Em outro estudo, foi mostrado que a polarização elétrica espontânea do R3c BiFeO₃ aumenta quase linearmente dentro da faixa de ±8 GPa que é também desejável para melhorar suas aplicações fotoferróicas. Shenton *et al*. (2019) aplicaram uma deformação uniforme entre -5% e +5% no composto R3c BiFeO₃ e relataram os efeitos na massa efetiva dos portadores de carga do material. Eles descobriram que sob uma tensão entre 1 e 3%, houve uma grande diminuição na massa efetiva do elétron. Dessa forma, com base nesses últimos relatos, é possível alcançar um valor da polarização elétrica, da energia de *band gap* e dos portadores de carga que podem melhorar a resposta fotoferróica em sistemas com simetria cristalina R3c.

Recentemente, foi publicado um trabalho sobre o sistema $InFeO_3$ considerando cálculos baseados em DFT e explorando os efeitos da deformação nas propriedades do composto. O método de estrutura eletrônica empregado foi o PAW e o parâmetro U de Hubbard efetivo (U_{eff}) adicionado foi de 4,0 eV (XU *et al*, 2021). Foram aplicadas compressão e tensão de 2% na célula unitária do material. Nesse estudo, foi obtido que os valores da polarização elétrica e da energia de *band gap* diminuem com a aplicação de tensão, enquanto que os valores dessas grandezas aumentam com a aplicação da compressão, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Polarização elétrica espontânea (P_S) e energia de *band gap* (E_g) para o InFeO₃ R3c sob tensão e livre de tensão (XU *et al*, 2021).

Deformação	$P_{\rm S}(\mu {\rm C/cm}^2)$	Eg(eV)
Tensão	82,8	1,91
Livre	85,9	2,06
Compressão	88,8	2,16

Nos últimos estudos baseados em DFT dos compostos ScFeO₃ e InFeO₃, foi escolhido um valor do U_{eff} nos estados 3d do Fe para a realização dos cálculos que varia entre 3 e 4 eV (GIOVANNETTI *et al*, 2016; LIU *et al*, 2018; XU *et al*, 2021). Essas escolhas são justificadas na base do fato de que são valores de U_{eff} já empregados para a realização de cálculos do R3c BiFeO₃. Entretanto, recentemente, foi mostrado que o valor da energia de *band gap* e os espectros ópticos calculados do R3c BiFeO₃ descrevem melhor os resultados experimentais quando se combina um valor de U_{eff} = 6,0 eV nos estados 3d do Fe e inclui o acoplamento spin-órbita (SO) (LIMA, 2020). Assim, como InFeO₃ e ScFeO₃ compartilham da mesma estrutura cristalina (R3c, grupo espacial 161), da mesma configuração magnética (AFM tipo G) e das mesmas características ferroelétricas (P_s ~ 90 μ C/cm² e ao longo de c) é razoável supor que um valor semelhante de U_{eff} nos cálculos deve ser determinante para fornecer uma descrição mais apropriada da estrutura eletrônica e, consequentemente, das propriedades óptica dos compostos R3c InFeO₃ e ScFeO₃.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

• Realizar cálculos baseados em spin DFT com a inclusão da interação spin-órbita e um valor de $U_{eff} = 6,0$ eV nos estados 3d do Fe para determinar as propriedades eletrônicas, ópticas e ferroelétricas dos compostos multifuncionais ScFeO₃ e InFeO₃. No caso do InFeO₃, esse estudo será realizado para o material sem e com a aplicação de tensão.

2.2 Específicos

• Obter a estrutura de bandas, a densidade de estados, a massa efetiva dos portadores de carga, a partes real e imaginária do tensor dielétrico complexo, espectro de absorção óptica e a energia de dissociação de éxcitons dos compostos ScFeO₃ e InFeO₃.

• Avaliar do ponto de vista dessas propriedades fundamentais o potencial dos compostos ScFeO₃ e InFeO₃ como possível material fotoferróico.

• Investigara o valor da energia de *band gap* do sistema $InFeO_3$ sob efeito de estresse (tensão e compressão).

• Avaliar os efeitos nas propriedades eletrônicas, ópticas e ferroelétricas do InFeO₃ quando ele está sujeito a uma tensão que resultou na energia de *band gap* dentro do intervalo ideal para aplicações fotovoltaicas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O problema quântico de muitos corpos

Um dos problemas fundamentais da mecânica quântica consiste em descrever e determinar as propriedades de um dado sistema de N partículas interagindo eletromagneticamente. Na resolução desse problema, o sistema quântico é descrito matematicamente por elétrons e núcleos atômicos interagentes. Sendo assim, como ponto de partida na obtenção das propriedades eletrônicas desse sistema, toma-se como base a equação de Schroedinger independente do tempo, representada por,

$$\widehat{H}\Psi(\vec{r}_i,\vec{R}_j,\sigma_i) = E\Psi(\vec{r}_i,\vec{R}_j,\sigma_i), \qquad (4.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano que está atuando no autoestado $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$, o qual depende de n condenadas nucleares $(R_j = R_1, R_2, ..., n)$, m coordenadas (eletrônicas) espaciais $(r_i = r_1, r_2, ..., r_m)$, as p coordenadas de spin $(\sigma_i = \sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_p)$, e E é o autovalor de energia.

O Hamiltoniano, \hat{H} , é escrito considerando todas as contribuições de energia para o sistema quântico e é representado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i} \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i} \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i\neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i\neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \qquad (4.2)$$

os dois primeiros termos representam a energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente e os três últimos termos apresentam a interação coulombiana núcleoelétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo, obedecendo essa sequência.

A resolução de um problema considerando o Hamiltoniano acima não é obtida de forma exata e, assim, algumas aproximações devem ser consideradas. A dificuldade que a resolução de um probelma com o Halmiltoniano (4.2) impõe é que os elétrons interagirem através de forças Coulombianas (aos pares) e, consequentemente, as funções de onda dependem das coordenadas espaciais e nucleares. Isso torna o problema com 3(N+M) graus de liberdade acoplados. Uma maneira de contornar essa dificuldade é adotando a aproximação desenvolvida por Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) que separa o movimento nuclear do eletrônico e permite a solução do problema da parte eletrônica que irá depender parametricamente das coordenadas nucleares.

3.2 Aproximação Born-Oppenheimer

A separação entre o movimento eletrônico e nuclear se baseia sob o pressuposto de que há uma diferença muito grande entre a massa dos elétrons e a massa dos núcleos e, consequentemente, da diferença entre suas velocidades. Em consequência disso, os elétrons respondem quase que instantaneamente (ou adiabaticamente) a qualquer movimento nuclear. Portanto, é possível resolver a parte eletrônica do problema mantendo os núcleos atômicos em posições fixas (SZABO, 1982).

Se o núcleo atômico é mantido fixo, algumas alterações acontecem na equação (4.2), como: (i) a energia cinética nuclear é zero; e (ii) o termo de repulsão internuclear pode ser tratado como uma constante. Portanto, a equação (4.2) se torna,

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i} \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_i} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i\neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V_{ext}.$$
(4.3)

Mantendo os núcleos fixos a resolução do problema na seção 4.1 é simplificada, pois ao invés de resolver o problema para todas as partículas simultaneamente, considera-se os núcleos com posições fixas e resolve a equação de Schrödinger para o sistema eletrônico sujeito ao potencial estático dos núcleos fixos. Apesar dessa simplificação, o problema de muitos corpos interagentes ainda é muito complicado de ser resolvido analiticamente, mesmo que o tratamento seja feito de forma numérica. Uma forma alternativa para resolver esse problema a partir da aproximação Born Oppenheimer é através de métodos de cálculos de estrutura eletrônica utilizando a DFT (CAPELLE, 2006).

3.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT (P. Hohenberg e W. Kohn (1964) e de W. Kohn e L. J. Sham (1965)) usa as ideias de L. H. Thomas (1927) e de E. Fermi (1927). O conceito básico dessas teorias é o de resolver os sistemas multieletrônicos utilizando a densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$ ao invés da função de onda $\Psi(\vec{r})$ como é no caso tradicional da Mecânica Quântica. No caso das teorias baseadas na densidade eletrônica do sistema, o problema de 3N variáveis (três coordenadas espaciais para cada um dos N elétrons) é transformado para N problemas de três variáveis (três coordenadas espaciais apenas) (LUNDQVIST; ANDERSSON, 1995). Essa transformação do problema levou a redução significativa do tempo computacional de cálculo quando comparada as duas abordagens.

3.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

No seu primeiro teorema, Hohenberg e Kohn estabeleceram:

Teorema 1: Existe uma correspondência unívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ de um sistema com muitos elétrons (átomo, molécula, sólido) e o seu potencial externo V_{ext} .

O potencial externo $(v_{ext}(\vec{r}))$ ao qual um sistema multieletronico esta submetido é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, alem de uma constante aditiva.

De maneira prática, por meio do primeiro teorema, é possível determinar a função de onda do estado fundamental do sistema. Na figura 2, as menores setas se referem ao processo usual da solução da equação de Schroedinger em que o potencial externo (\hat{V}_{ext}) determina todos os autoestados do sistema $\Psi_i(\vec{r})$, incluindo o estado fundamental $\Psi_0(\vec{r})$. A seta maior denota o processo de solução do problema seguindo o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, o qual estabelece a conexão direta e unívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental e o potencial externo.



Figura 2. Representação do esquema definido por Hohenberg-Kohn. (Adaptado de MARTIN, 2004).

Assim como a função de onda do estado fundamental, a densidade eletrônica deve conter as informações do sistema, ou seja, a função de onda é funcional da densidade eletrônica, ρ , ou seja, $\Psi[\rho]$. Por consequência, qualquer observável físico, Ô, e, consequentemente, o seu valor esperado, é funcional único de ρ_0 , de forma que:

$$O = \left\langle \Psi[\rho_0] \middle| \widehat{O} \middle| \Psi[\rho_0] \right\rangle = O[\rho_0] \tag{4.4}$$

Com o segundo teorema de Hohenberg-Kohn é possível obter a expressão do funcional energia, $E[\rho]$, que é a mínima possível quando a densidade eletrônica for a correta do estado fundamental de um gás de elétrons sujeito à influência de potencial externo. O enunciado do segundo teorema de Hohenberg-Kohn é descrito da forma:

Teorema 2: Dada uma função densidade eletrônica teste, $\tilde{\rho}(r)$, para a qual temos que $\tilde{\rho}(r) \ge 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, onde N é o número total de elétrons. A energia total do sistema, $E[\rho]$, atinge seu valor mínimo (igual à energia total do estado fundamental) se $\rho(r)$ for a densidade do estado fundamental.

A energia total do sistema escrita como um funcional da densidade eletrônica é:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \qquad (4.5)$$

Onde \hat{T} está relacionado à energia cinética, \hat{V} à energia potencial e \hat{U} à energia de interação elétron-elétron.

Escrevendo uma expressão para um funcional que englobasse as energias internas, obteve-se o funcional de Hohenberg-Kohn ($F[\rho]$), que pode ser escrito da seguinte forma:

$$\left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{U} \right| \Psi \right\rangle = F[\rho] \tag{4.5a}$$

Portanto, a equação (4.5) se torna:

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \qquad (4.6)$$

analogamente, para o estado fundamental temos

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle, \qquad (4.7)$$

Como ρ_0 determina Ψ_0 e ρ determina Ψ , assumindo que tanto ρ_0 quanto ρ são determinados por um potencial externo, então podemos aplicar o teorema variacional, isto é,

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \tag{4.8}$$

Sabendo que $E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, com $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, substituindo em (4.8), obtemos,

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \tag{4.9}$$

Que comparado com (4.7), fica

$$F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < F[\rho_0] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$$
(4.10)

e, dessa forma,

$$E[\rho_0] < E[\rho] \tag{4.11}$$

A conclusão é que se $F[\rho]$ for conhecido, o problema de determinar a energia do estado fundamental poderá ser resolvida. Nota-se que os teoremas de Hohenberg-Kohn não estabelecem uma maneira prática de calcular $E[\rho_0]$ sem primeiro encontrar a função de onda. Foi então que Kohn e Sham desenvolveu um formalismo tal que se pode obter $E[\rho_0]$ (KOHN; SHAM, 1965).

3.4 Formalismo de Kohn e Sham

Em 1965, Kohn e Sham (KS) estabeleceram uma maneira de resolver o problema da determinação do funcional universal com o qual seria possível calcular a energia do estado fundamental do sistema (KOHN;SHAM, 1965; MARTIN, 2004). O formalismo desenvolvido por eles consiste em substituir o sistema original por um sistema multieletrônico (N*e* elétrons) fictício (sistema não-interagente), sob a premissa de que a densidade eletrônica desse sistema fictício seja igual a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real, $\rho_{aux.}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$. Dessa forma, é possível transformar o problema de *N* partículas interagentes para um problema de *N* partículas não interagentes sujeitas a um potencial externo.

Pode-se provar (ver apêndice C) que a equação auxiliar proposta por KS é dada por:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}).$$
(4.12a)

com

$$V_{ef}(\vec{r}) = v_H + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$$
(4.12b)

onde $V_{ef}(\vec{r})$ é o potencial efetivo, ε_i é o multiplicador de Lagrange associado ao orbital ϕ_i . E a densidade eletrônica do sistema real é:

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2.$$
(4.13)

Combinando as equações (4.12) e (4.13), KS mostraram que é possível obter a densidade eletrônica de um sistema de elétrons interagentes sob um potencial $v(\vec{r})$ a partir da solução da equação de um sistema não interagente sujeito a um potencial $V_{ef}(\vec{r})$. As expressões (4.12) e (4.13) são chamadas de equações de KS e as funções ϕ_i são os orbitais de KS. O termo $v_{xc}(\vec{r})$ não é conhecido e aproximações foram elaboradas para a solução do problema na prática.

Para resolver as equações (4.12) e (4.13) considerando uma aproximação para o termo de $v_{xc}(\vec{r})$ é necessário fazer uso do método autoconsistente, uma vez que o

problema não é linear, ou seja, v_H e $v_{xc}(\vec{r})$ dependem da densidade eletrônica (ρ) que, por sua vez, depende de ϕ_i .

A Figura 3 ilustra o procedimento que é adotado para encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental usando o formalismo de KS. Primeiro, é preciso assumir uma densidade eletrônica inicial. A partir dela, calcula-se o potencial efetivo $V_{ef}(\vec{r})$. Encontrado $V_{ef}(\vec{r})$, resolve-se a equação de Kohn-Sham (4.12) e consequentemente encontram-se os autoestados ϕ_i e os autovalores ε_i . Sabendo agora dos autoestados de energia, é possível encontrar a nova densidade eletrônica por meio da equação (4.48), esta será usada como a densidade de entrada para a próxima iteração até que a autoconsistência seja atingida. Existem muitos parâmetros a serem usados como critério de convergência. Um desses parâmetros é a imposição da exigência de que a diferença entre as duas últimas densidades eletrônicas seja menor que um valor definido previamente.



Figura 3. Fluxograma para a resolução interativa das equações de Kohn-Sham.

Apesar da DFT ser formalmente exata, seu uso requer o conhecimento do termo de energia de troca-correlação eletrônica, E_{xc} , o qual não é conhecido até o momento de forma exata. (KOHANOFF, 2006; COTTENIER, 2013). Por conta disso, foram desenvolvidas diversas aproximações para este termo. Na próxima subseção, serão discutidas algumas destas aproximações.

A extensão do formalismo de Kohn-Sham para sistemas com polarização de spin deve ser empregada quando se estuda sistemas magnéticos. Em geral, isto é feito considerando a densidade eletrônica composta por duas densidades de spin independentes, $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$. Cada uma destas densidades é construída por meio dos orbitais de Kohn-Sham,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2 = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$$
(4.14)

Aqui, σ denota as projeções de *spin up* (\uparrow) ou *down* (\downarrow) e o número de orbitaisspin com projeção σ (KOHN;SHAM, 1965; KOHANOFF, 2006). Sendo assim, a dependência do potencial efetivo $V_{ef}(\vec{r})$ com o *spin* é obtida como uma extensão da equação (4.12),

$$V_{ef}^{\sigma}(\vec{r}) = v_H + v(\vec{r}) + v_{xc} \left(\rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \right)$$

$$(4.15)$$

onde,

$$v_{xc}^{\sigma} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho^{\sigma}}$$
(4.16)

Em geral, além de se expressar as propriedades do sistema em termos da densidade eletrônica total, $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$, se expressa também em termos da densidade de polarização de *spin* (ou magnetização), a qual é definida como:

$$\xi(\vec{r}) = \frac{\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$$
(4.17)

Note que a equação (4.17) fornece uma magnetização nula quando $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow}$ e um valor igual a 1 quando o sistema se encontra completamente magnetizado. A determinação da energia total $E_o = [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ segue os mesmos passos descritos no fluxograma da Figura 3.

3.5 Aproximações para a energia de troca e correlação eletrônica

Sendo o termo de energia de troca e correlação eletrônica ainda desconhecida em sua forma exata, este pode ser descrito por diversas aproximações. Nessa seção, serão descritas as algumas aproximações mais utilizadas e implementadas nos vários códigos computacionais baseados em DFT. Será abordada a denominada Aproximação da Densidade Local (LDA – *local density approximation*) (KOCH *et al*, 2001; ULLRICH, 2012, a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA – *generalized gradiente approximation*) (KOCH *et al*, 2001; MARTIN, 2004) e o método LDA (ou GGA) +U (HIMMETOGLU *et al*, 2014; WANG *et al*. 2016). Outras formas de aproximações que se tornaram bastante utilizadas nos últimos anos são aquelas baseadas em funcionais híbridos (ZHANG, 2020) e no potencial de troca modificado de Becke-Johnson (TRAN; BLAHA, 2009; LEVINE, 2009). Essa última forma de aproximação será discutida no apêndices D.

3.5.1 Aproximação da Densidade Local

A aproximação mais simples é a LDA proposta por Kohn e Sham em 1965. A ideia básica dessa aproximação é que o sistema eletrônico não homogêneo seja descrito aproximadamente como um gás localmente homogêneo de elétrons (COTTENIER, 2002). Um elétron neste sistema ocupa um volume que pode ser escrito em termos do raio de Wigner-Seitz (ULLRICH, 2012):

$$r_{S} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{-\frac{1}{3}} \tag{4.18}$$

Desse modo, assume-se que o funcional para a energia de troca e correlação eletrônica para o gás de elétrons de densidade ρ no ponto \vec{r} seja igual ao funcional de energia de troca e correlação para o gás homogêneo que tem a mesma densidade. Ainda se supõe que ρ varia lentamente nas proximidades do ponto \vec{r} . Portanto, podemos escrever a energia de troca e correlação eletrônica na aproximação LDA como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \qquad (4.19)$$

onde ε_{xc} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás homogêneo de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Na LDA, a equação (4.19) é dividida em duas contribuições, isto é:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \left[\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}))\right] d\vec{r}, \quad (4.20)$$

onde o termo E_x relaciona-se ao princípio da exclusão de Pauli (energia de troca) e o termo E_c está relacionado às correlações (energia de correlação). A energia de troca por elétron do gás homogêneo de elétrons de densidade $\rho(\vec{r})$, $\varepsilon_x(\rho(\vec{r}))$, é calculada usando a seguinte fórmula:

$$\varepsilon_{\chi}^{LDA}(\varepsilon_{\chi}(\rho(\vec{r}))) = -\frac{3}{4}e^{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}), \qquad (4.21)$$

resultando em

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})d\vec{r}.$$
 (4.22)

O termo de correlação, entretanto, não tem uma forma analítica única, exceto para altas e baixas densidades (PARR; YANG, 1989. p. 333).

A extensão da LDA para sistemas spin-polarizados (LSDA – *local spin density approximation*), isto é, para cálculos de sistemas magnéticos colineares, é dada através da seguinte expressão (BARTH; HEDIN, 1972):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r),\rho_{\downarrow}(r)] = E_{x}[\rho_{\uparrow}(r),\rho_{\downarrow}(r)] + E_{c}[\rho_{\uparrow}(r),\rho_{\downarrow}(r)], \qquad (4.23)$$

ou seja, a densidade de carga leva em consideração o momento magnético de spin da partícula.

A aplicação da aproximação L(S)DA foi bem sucedidas para a descrição de propriedades estruturais, vibracionais, elásticas e eletrônicas de muitos sistemas (CARVALHO et al, 2019; DAL CORSO, 2013). Especialmente aqueles onde a densidade eletrônica é bastante uniforme, como metais, mas também para sistemas menos uniformes como moléculas, semicondutores e cristais iônicos (COTTENIER,

2002). No entanto, ela falha na determinação das energias de *band gap* de materiais semicondutores e isolantes. Ela também não descreve bem os estados fortemente correlacionados de óxidos de metais de transição e de terras-raras (LANGRETH *et al.* 1983). Devido a essas dificuldades, foi elaborada uma nova aproximação, a GGA e suas parametrizações.

3.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Uma alternativa encontrada para a aproximação L(S)DA foi aquela que leva em conta o gradiente da densidade de carga total. Dessa forma, o funcional energia pode conter informações sobre a não uniformidade da densidade eletrônica do sistema e é dada de forma geral por (WU; COHEN, 2006):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})). \qquad (4.24)$$

Na aproximação GGA existem diversas parametrizações do funcional de troca e correlação que originam diferentes funcionais. Elas podem ser divididas em dois grupos: um que se baseia em procedimentos de ajustes numéricos desenvolvidos por Becke (BECKE; JOHNSON, 2006) (são empíricos). O outro é o que leva em consideração relações importante da mecânica quântica como a aproximação da densidade local de spin, desenvolvido por Perdew (PERDEW, 1996), ou seja, são não empíricos. Como exemplos de funcionais empíricos têm o de Perdew-Wang (PW) e de Perdew-Wang modificado (mPW). Os que seguem o segundo grupo são os de Becker 86 (B86), de Perdew 86 (P86), de Perdew-Burker-Ernzerhof (PBE) e os de Perdew-Burker-Ernzerhof modificado (mPBE).

A aproximação GGA melhorou de forma significativa resultados como a descrição das distâncias interatômicas e energias de ligação de moléculas, em relação à aproximação LDA (KOHANOFF, 2005). Como, também, descreveu corretamente o estado magnético do metal de Fe. Porém, cálculos com a aproximação GGA, assim como no caso da L(S)DA, subestimam os valores das energias de *band gaps* de isolantes e semicondutores em comparação aqueles previstos experimentalmente

(TRAN *et al.* 2009; TRAN *et al.* 2007; PERDEW *et al.* 1992). Além disso, elas não descrevem de forma correta as propriedades de sistemas denominados de fortemente correlacionados como óxidos de metais de transição e de terras-raras. Nesses matérias, os estados d e f não são completamente ocupados e fazem parte dos estados de valência dos compostos. Portanto, outros níveis de aproximações se fazem necessárias adotar para a obtenção das propriedades do sistema de forma mais apropriada.

3.5.3 Método LDA (GGA)+U

Uma alternativa aos funcionais LDA e GGA para a descrição de propriedades em compostos fortemente correlacionados é aquela baseado no método L(S)DA (GGA)+U (ANISIMOV *et al*, 1991; HIMMETOGLU *et al*, 2014; WANG *et al*. 2016). Compostos fortemente correlacionados contêm íons de metais de transição ou metais terras-raras com orbitais d (ou f) não completamente preenchidos. Uma característica importante desses orbitais é seu alto grau de localização que leva a fortes correlações que são mal descritas pelas aproximações LDA e GGA. Cálculos efetuados para estes sistemas fazendo uso das aproximações LDA ou GGA podem resultar em comportamento metálico ou *band gap* relativamente pequeno para materiais semicondutor quando comparado com o valor experimental (LIMA; LALIC, 2016; MELO *et al*, 2020).

A ideia geral do método +U é adicionar uma correção de Hubbard em orbitais do tipo d e f que estão presentes próximos ao nível de Fermi dos compostos. Dessa forma, na abordagem do funcional LDA (ou GGA) +U os orbitais deslocalizados do tipo s e p do composto são descritos pelas aproximações LDA ou GGA, enquanto que os orbitais d e f são descritos considerando adicionalmente uma interação repulsiva de Coulomb (U) e de *exchange* (J). Esses dois termos dão origem a um termo de Hubbard efetivo (U_{eff} = U – J). Ao desprezar o termo de troca, J, o funcional energia total no método LDA+U (ANISIMOV *et al*, 1991; 1993; 1997) é representado por:

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} - \frac{1}{2}UN(N-1) + \frac{1}{2}U\sum_{i\neq j}f_if_j,$$
(4.25)

onde f_i são ocupações orbitais. Este modelo produz uma divisão em sub-bandas de Hubbard inferior e superior, onde os autovalores são dados por:

$$\varepsilon_{i} = \frac{\partial E_{LDA+U}}{\partial f_{i}} = \varepsilon_{LDA} + U\left(\frac{1}{2} - f_{i}\right), \qquad (4.26)$$

de modo que a separação de energia é dada pelo U de Hubbard. A determinação do parâmetro *U* de Hubbard pode ser feita empiricamente ou estimado a partir de cálculos de LDA (ou GGA) das energias totais obtidas pela variação da ocupação dos orbitais d ou f localizados.

Há uma ambiguidade inerente no método L(S)DA+U, pois no L(S)DA (ou GGA), todas as interações elétron-elétron já foram levadas em consideração. Uma combinação simples do hamiltoniano do LDA (ou GGA) e de Hubbard leva, portanto, a dupla contagem da energia Coulomb. Para lidar com esse problema, há dois possíveis caminhos. Um deles é usando o método *Around Mean Field* (AMF) e o outro é usando o método *Fully Localized Limit* (FLL), que são descritas através das equações 4.27 e 4.28.

$$\Delta E_{LDA+U}^{AMF} = -\frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} Tr(\delta \rho^{\sigma} . \delta \rho^{\sigma}),$$

$$\Delta V_{LDA+U}^{AMF}(mm'\sigma') = -(U-J) (\rho^{\sigma}_{mm'} - n_{\sigma} \delta_{mm'}), \qquad (4.27)$$

aqui $\rho_{mm'}^{\sigma}$ é a matriz de ocupação, $\delta \rho_{mm'}^{\sigma} = \left(\rho_{mm'}^{\sigma} - n_{\sigma}\delta_{mm'}\right) e n_{\sigma} = \frac{Tr(\rho_{\sigma})}{2l+1}.$ $\Delta E_{LDA+U}^{FLL} = -\frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} [Tr(\rho^{\sigma}.\rho^{\sigma}) - (2l+1)n_{\sigma}],$ $\Delta V_{LDA+U}^{FLL}(mm'\sigma') = -(U-J) \left(\rho_{mm'}^{\sigma} - \frac{1}{2}\delta_{mm'}\right), \qquad (4.28)$

No AMF, a correção LDA+U para o potencial eletrônico (Eq. 4.27) calculado sobre todos os estados ocupados é zero. O FLL é uma teoria de campo médio que produz a energia total correta, não o potencial médio correto (PETUKOV *et al*, 2003). No AMF e FLL, se todos os números de ocupação forem todos iguais, forem todos 0 ou 1, respectivamente, é fácil mostrar que AMF sempre dá uma correção negativa (devido ao sinal do somatório ser positivo na energia total) e na FLL uma correção positiva para a energia total (pois $Tr(\rho^{\sigma}, \rho^{\sigma}) \leq (2l + 1)n_{\sigma}$ e que $n_{m\sigma} = 0$ ou 1 logo o valor em colchetes sempre será negativo ou nulo). Para a DFT, a metodologia "correta" seria a implementação de uma metodologia que implique em correção zero para a energia total. Isso pode ser alcançado usando uma interpolação linear entre os dois extremos correspondentes a AMF e FLL Para sistemas mais fortemente correlacionados o método AMF pode levar a resultados bastante irreais, pois o limite para a ocupação dos elétrons não está bem descrito. Porém, o método FLL produz o comportamento correto para esses sistemas. A maioria dos cálculos de LDA+U utiliza um desses dois funcionais, embora na realidade os números de ocupação estejam entre esses dois limites (PETUKOV *et al*, 2003). A escolha entre o uso do AMF ou FLL depende da distribuição eletrônica do sistema em questão. Por exemplo, em óxidos de metais de transição ou terras raras se aconselha o uso do FLL, enquanto que me compostos de caráter metálicos ou intermetálicos é mais recomendado o AMF. No entanto, é importante ressaltar que a escolha do método deve ser baseada em testes e comparações com dados experimentais.

3.6 Funções de Base

Para a resolução da equação de Kohn-Sham (Eq. 4.12a) os orbitais $\phi_i(\vec{r})$ são expandidos em termos de um conjunto finito de funções de bases { ϕ_{k+G} }, onde se definem matematicamente como, (AMBROSCH-DRAXL, 2006)

$$\varphi_{nk}(\vec{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} \mathcal{C}_{nk}(\boldsymbol{G}) \phi_i(\vec{r}), \qquad (4.29)$$

onde **G** e C_{nk} representam, respectivamente, um vetor do espaço recíproco e o coeficiente variacional correspondente. O coeficiente C_{nk} pode ser obtido através da substituição da equação 4.29 em 4.12a e em sequência realizar o procedimento de minimização da energia total.

Existem várias técnicas disponíveis para resolver a equação de KS. Cada uma delas difere na escolha das funções de base, nas aproximações utilizadas para descrever o potencial efetivo ou em ambos. Nesta tese, será descrita as funções de base do tipo *Augment Plane Wave* (APW), *Linear Augment Plane Wave* (*LAPW*) *e LAPW+LO* (*local orbital*). Elas levam a um método de cálculo de estrutura eletrônica baseado em DFT que tratam todos os elétrons do sistema explicitamente. Estas são as funções de base que estão implementadas no código computacional que utilizamos para a realização dos cálculos dessa tese.

Considerando as funções de base do tipo APW, LAPW ou LAPW+LO a célula unitária do sistema em estudo é dividida em uma região denominada de intersticial (I) e

das esferas de *muffin-tin*. Essas esferas não podem ser sobrepostas e são centradas no núcleo atômico. A Figura 4 traz uma ilustração da divisão do espaço cristalino no caso de uma célula unitária com dois átomos. Na região das esferas *muffin-tin*, as funções de onda eletrônicas serão expandidas em funções do tipo atômico e na região intersticial as funções de onda eletrônicas serão expandidas numa base de ondas planas. Portanto, elas assumem diferentes funções de base nas duas diferentes regiões do espaço cristalino. Maiores detalhes dessas funções de base serão descritos a seguir.



Figura 4. Representação em duas dimensões do espaço cristalino de uma célula unitária com dois átomos. Região I é a intersticial e as S_{α} e S_{β} são das esferas *muffin-tin* (Fonte: O autor).

3.6.1 Augmented Plane WaveAPW

As funções de base do tipo APW são definidas por (AMBROSCH-DRAXL, 2006),

$$\varphi_{k+G}(r) = \frac{1}{\Omega} e^{i(k+G)r}, \qquad r \in I$$
(4.30)

e

$$\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{S}_{\boldsymbol{\alpha}}+\boldsymbol{r}) = \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha} (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}) u_{l}^{\alpha}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{E}) Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}}), \qquad |\boldsymbol{r}| \leq \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{\alpha}}$$
(4.31)

onde $Y_{lm}(\hat{r})$ são os harmônicos esféricos, S_{α} representa o vetor de posição do núcleo atômico α e R_{α} é o raio da esfera de *muffin-tin* ($R_{\alpha} = R_{MT}$). Os coeficientes $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ representam parâmetros ainda indeterminados, da mesma forma que a energia *E*. E por fim, o u_l^{α} é a solução da parte radial da equação de Schrödinger para um potencial com simetria esférica.

Nesse conjunto de funções de bases, um problema bem claro é exposto, pois, a solução da parte radial da Eq. 4.31 não é conhecida sendo que a mesmo depende da energia E, ou seja, há duas variáveis a serem obtidas. Somente através de um método autoconsistente é possível contornar esse problema. Por esse motivo que instigou a criação das funções de base do tipo LAPW.

3.6.2 LAPW

A desvantagem mais grave do método APW é a dependência de energia do conjunto de base, uma maneira de linearizar o problema de autovalores é definir um valor de energia E₁ fixo. Uma maneira de obter essa linearização e considerando combinações lineares das já conhecidas funções radiais $u_l^{\alpha}(r, E_l)$ e suas derivadas $\dot{u}_l^{\alpha}(r, E_l)$ (AMBROSCH-DRAXL, 2006). Para obter a equação radial $u_l^{\alpha}(\vec{r}', E)$ sem a dependência explícita com a energia E é necessário realizar uma expansão em série de Taylor em torno de uma energia E_l , fixa. Para essa expansão, deve-se considerar apenas o termo de ordem linear (COTTENIER, 2013):

$$u_{l}^{\alpha}(\vec{r}', E) = u_{l}^{\alpha}(\vec{r}', E_{l}) + (E_{l} - E) \underbrace{\frac{\partial u_{l}^{\alpha}(\vec{r}', E)}{\partial E}}_{u_{l}^{\alpha}(\vec{r}', E_{l})} + O(E_{l} - E)^{2}.$$
(4.32)

A diferença de energia $(E_l - E)$ não é conhecida, então é possível defini-la como um coeficiente $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$, sendo assim, a função de base para a região das esferas de *muffin-tin* se tornam:

$$\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{S}_{\boldsymbol{\alpha}}+\boldsymbol{r}) = \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})u_{l}^{\alpha}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{E}_{l}) + B_{lm}^{\alpha}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\dot{\boldsymbol{u}}_{l}^{\alpha}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{E}_{l})]Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}}), \quad (4.33)$$

onde os coeficientes $A_{lm}^{\alpha} \in B_{lm}^{\alpha}$ são determinados para cada átomo combinando as duas funções de base na região de fronteira das esferas *muffin-tin*.

A equação (4.33) não corresponde à definição final da base LAPW, uma vez que a escolha apropriada do valor de E_l ainda é necessária. É recomendável selecionar E_l próximo ao centro da banda de energia de um orbital atômico específico para minimizar

o erro na linearização da energia. Para isso, E_l é expresso como $E_{1,l}^{\alpha}$, em que l é o momento angular orbital da banda correspondente (s, p, d ou f) para cada átomo. Com base nisso, a definição final da base LAPW pode ser formulada (MARTIN et al, 2004):

$$\varphi_{k+G}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+G)\cdot\vec{r}}, \qquad \vec{r} \in I.$$
(4.34*a*)

$$\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{S}_{\boldsymbol{\alpha}}+\boldsymbol{r}) = \sum_{l,m} \left[A_{lm}^{\boldsymbol{\alpha},\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}} u_{l}^{\boldsymbol{\alpha}} \big(\vec{r}', E_{1,l}^{\boldsymbol{\alpha}} \big) + B_{lm}^{\boldsymbol{\alpha},\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}} \dot{u}_{l}^{\boldsymbol{\alpha}} \big(\vec{r}', E_{1,l}^{\boldsymbol{\alpha}} \big) \right] Y_{m}^{l}(\boldsymbol{\theta}', \varphi'),$$

$$|\boldsymbol{r}| \leq \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{\alpha}}. \tag{4.34b}$$

Impondo a continuidade nas funções de onda e em suas derivadas na superfície da esfera é o suficiente para a determinação dos coeficientes $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ e $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ de igual modo que a base APW.

3.6.3 LAPW+LO

Uma maneira mais simples de aumentar a precisão e eficiência dos cálculos seria utilizar uma função de base que consiste em duas funções radiais mais uma derivada de sua energia para a função de onda dos elétrons na região das esferas muffin-tin, isto é:

$$\varphi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{S}_{\boldsymbol{\alpha}}+\boldsymbol{r}) = \sum_{l,m} \left[A_{lm}^{\alpha,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}} u_{l}^{\alpha} (\vec{r}', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}} \dot{u}_{l}^{\alpha} (\vec{r}', E_{1,l}^{\alpha}) \right] + C_{lm}^{\alpha,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}} u_{l}^{\alpha} (\vec{r}', E_{1,lo}^{\alpha}) \right] Y_{m}^{l}(\boldsymbol{\theta}', \varphi'),$$

$$(4.35)$$

aqui a energia E_1 corresponde à energia para os estados de valência e E_{lo} a energia para os estado de semicaroço. Assim, a equação acima pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\varphi_{LO}(\boldsymbol{S}_{\boldsymbol{\alpha}}+\boldsymbol{r}) = [\widetilde{\boldsymbol{A}}_{lm}^{\alpha}\boldsymbol{u}_{l}^{\alpha}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{E}_{1,l}^{\alpha}) + \widetilde{\boldsymbol{B}}_{lm}^{\alpha}\dot{\boldsymbol{u}}_{l}^{\alpha}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{E}_{1,l}^{\alpha}) + \widetilde{\boldsymbol{C}}_{lm}^{\alpha}\boldsymbol{u}_{l}^{\alpha}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{E}_{1,lo}^{\alpha})]\boldsymbol{Y}_{m}^{l}(\boldsymbol{\theta}',\boldsymbol{\varphi}').$$
(4.36)

Essa extensão da função de base do tipo LAPW eliminou todas as restrições para o uso desses em qualquer composto arbitrário, tornando-o uma das técnicas mais precisa e amplamente utilizada para o cálculo da estrutura eletrônica dos sólidos cristalinos.
3.6.4 Método Full-Potential

Nos métodos de cálculos de estrutura eletrônica cujas funções de base são do tipo APW, LAPW, ou LAPW+LO, o potencial efetivo de Kohn-Sham é expandido em diferentes bases para as regiões *muffin-tin* e intersticial do espaço cristalino, em vez de ser apenas aproximado como nos métodos de estrutura eletrônica baseados em pseudopotenciais. Isto é, o potencial é expandido em harmônicos esféricos na região das esferas *muffin-tin* e em ondas planas na região intersticial como mostra a equação abaixo,

$$V(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(\boldsymbol{r}) Y_{l,m}(\hat{\boldsymbol{r}}), & \vec{r} \in S_{\alpha} \\ \\ \sum_{K} V_{K} e^{iK\boldsymbol{r}}, & \vec{r} \in I. \end{cases}$$
(4.37)

A densidade eletrônica, por sua vez, também tem uma representação dual e é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} \rho_{l,m}(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\hat{r}) & \vec{r} \in S_{\alpha} \\ \\ \sum_{K} \rho_{K} e^{iKr}, & \vec{r} \in I. \end{cases}$$
(4.38)

3.7 DFT para sistemas magnéticos não-colineares

Muitas das aplicações da DFT são para sistemas magnéticos que possui um único eixo de quantização para o momento magnético. Nesse caso, a metodologia abordada no final da seção 4.4 é suficiente para descrevê-los (BARTH; HEDIN, 1972). Como exemplo, podemos citar os compostos com ordens ferromagnéticos ou antiferromagnéticos colineares como mostrado nas Figuras 5a e 5b. Porém, existem compostos em que seus momentos magnéticos não possuem uma direção única de quantização (ver Figura 5c) e nesse caso a abordagem da DFT para momentos magnéticos não colineares é requerida (ULLRICH, 2018; BRITO, *et al.* 2023; MELO, *et al.* 2020; LIMA, *et al.* 2016).



Figura 5. Visão esquemática de (a) tipo F, (b), tipo A, ordens magnéticas colineares que podem ser construídas em perovskitas cúbicas ABX3 (para fins de ilustração, os spins são direcionados ao longo do eixo z). E (c) mostra a ordem não colineares GxAyFz.(Fonte: BOUSQUET, 2016)

O método FPLAPW para cálculos colineares requer o uso de dois conjuntos de funções de base radial que são configurados dentro das esferas *muffin-tin* para as direções de spin. Para cada direção de spin, é usada a parte esférica do potencial correspondente $V_{\uparrow}(r)$ ou $V_{\downarrow}(r)$ juntamente com o parâmetro de energia $\varepsilon_{l\uparrow}$ ou $\varepsilon_{l\downarrow}$. Quando se trata de cálculos não colineares, ainda é possível utilizar $V_{\uparrow}(r)$ e $V_{\downarrow}(r)$, no entanto, a magnetização é restrita ao eixo de quantização local. Portanto, uma matriz de coordenadas de spin é introduzida com o eixo z paralelo ao eixo de quantização local, fazendo com que V_{\uparrow} e V_{\downarrow} girem para cima e para baixo em relação ao eixo local.

O método FPLAPW emprega ondas planas como funções de base de forma que cada uma delas é identificada exclusivamente pelo vetor de onda G e pela direção do spin. No caso da região intersticial, as funções de base são definidas de acordo com:

$$\boldsymbol{\varphi}_{\boldsymbol{G},\sigma}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}}\chi_{\sigma}^{g}, \qquad (4.39)$$

onde χ_{σ}^{g} é um espinor de dois componentes. O índice g indica que χ_{σ}^{g} é a representação deste spinor no quadro de spin "global". Neste referencial global, os χ_{σ}^{g} são apenas os espinores regulares de duas componentes $\chi_{\uparrow}^{g} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e $\chi_{\downarrow}^{g} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ usados também em cálculos colineares. Ao contrário dos cálculos colineares, em cálculos não colineares, a matriz potencial V — e, portanto, o hamiltoniano — não é mais diagonal no espaço de spin bidimensional.

O conjunto de bases utilizado no método FPLAPW é modificado apenas dentro das esferas *muffin-tin*, uma vez que é utilizado um referencial de coordenadas de spin local que é girado em relação ao referencial global. Portanto, cada função de base pode ser identificada exclusivamente por seu vetor de onda G e direção de rotação. O conjunto de bases tem a seguinte forma:

$$\boldsymbol{\varphi}_{\boldsymbol{G},\sigma}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = \begin{cases} e^{i(\boldsymbol{G}+\boldsymbol{k}).\boldsymbol{r}} \chi_{\sigma}^{g} & \text{int.} \\ \left[A_{\sigma}^{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}_{\parallel},z) + B_{\sigma}^{\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}_{\parallel})\dot{\boldsymbol{u}}_{\sigma}^{\boldsymbol{G}_{\parallel}}(\boldsymbol{k}_{\parallel},z)\right] e^{i(\boldsymbol{G}_{\parallel}+\boldsymbol{k}_{\parallel}).\boldsymbol{r}} \chi_{\sigma}^{g} & \text{vac.} \\ \sum_{\sigma^{\alpha}} \sum_{L} \left[A_{L\sigma\sigma^{\alpha}}^{\alpha\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) \, \boldsymbol{u}_{l\sigma^{\alpha}}^{\alpha}(\boldsymbol{r}) + B_{L\sigma\sigma^{\alpha}}^{\alpha\boldsymbol{G}}(\boldsymbol{k}) \dot{\boldsymbol{u}}_{l\sigma^{\alpha}}^{\alpha}(\boldsymbol{r})\right] Y_{L}(\hat{\boldsymbol{r}}) \chi_{\sigma^{\alpha}} & MT\alpha \end{cases}$$

onde **k** é o vetor de Bloch, **G** é um vetor de rede recíproca, L abrevia os números quânticos l e m e \parallel denota os componentes paralelos à superfície, se houver. Na fronteira das esferas de *muffin-tin* α , as ondas planas são combinadas com soluções da equação radial de Schrödinger (relativística) $u_{l\sigma}^{\alpha}(r)$ e sua derivada em relação à energia $\dot{u}_{l\sigma}^{\alpha}(r)$. Os coeficientes não colineares A e B podem ser expressos em termos dos coeficientes colineares:

$$A_{L\sigma\sigma^{\alpha}}^{\alpha \boldsymbol{G},\boldsymbol{k}} = \left[\left(\chi_{\sigma^{\alpha}}^{\alpha g} \right) * \chi_{\sigma} \right] A_{L\sigma}^{\alpha \boldsymbol{G},\boldsymbol{k}}, \tag{4.41}$$

de igual maneira para o coeficiente B. Com os espinores definidos como:

$$\chi_{\uparrow}^{\alpha g} = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}}\cos\frac{\vartheta}{2} \\ e^{i\frac{\varphi}{2}}\sin\frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix} \qquad e \qquad \chi_{\downarrow}^{\alpha g} = \begin{pmatrix} -e^{-i\frac{\varphi}{2}}\sin\frac{\vartheta}{2} \\ e^{i\frac{\varphi}{2}}\cos\frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix}, \tag{4.42}$$

Existem duas maneiras de expressar o funcional energia de um sistema magnético geral. Ele pode ser representado como um funcional da densidade de carga n e do campo vetorial da densidade de magnetização m que pode variar continuamente em magnitude e direção em todo espaço cristalino. Essas duas grandezas podem ser representadas como uma matriz de densidade dada por:

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{1}{2} (n \boldsymbol{I}_2 + \boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{m}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} n + m_2 & m_x - im_y \\ m_x + im_y & n - m_2 \end{pmatrix}, \quad (4.43)$$

sendo I_2 a matriz unitária no espaço de spin e σ é o vetor das matrizes de Pauli. Também se pode definir a matriz potencial da seguinte forma:

$$\boldsymbol{V} = \boldsymbol{V}\boldsymbol{I}_2 + \boldsymbol{\mu}_B\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{B}. \tag{4.44}$$

onde V contém o potencial externo, o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação descrito para as duas direções de spin onde o eixo z é paralelo ao eixo de quantização local. O vetor **B** representa o campo magnético externo e o campo de troca expresso como a diferença do potencial de correlação de troca, $1/2 [V_{xc}(\uparrow) + V_{xc}(\downarrow)]$.

O funcional da densidade de carga n e o vetor densidade de magnetização são representados matematicamente por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{i=1\\N}}^{N} \boldsymbol{\psi}_{i}^{*}(\mathbf{r}) \, \boldsymbol{I}_{2} \boldsymbol{\psi}_{i}(\mathbf{r}) \tag{4.45a}$$

$$\boldsymbol{m}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{\psi}_{i}^{*}(\boldsymbol{r}) \,\boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\psi}_{i}(\boldsymbol{r}), \qquad (4.45b)$$

Note-se que os componentes da matriz de densidade, $\rho_{\alpha\beta}$, são dados em termos das soluções da equação de Kohn-Sham $\boldsymbol{\psi}_i = (\psi_{i,1}, \psi_{i,2})$, isto é

$$\rho_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N} \psi_{i,\alpha}^* \psi_{i,\beta}, \qquad (4.46)$$

onde α , $\beta \in 1, 2$.

Fazendo uso do potencial V, a equação de Kohn-Sham para um determinado ponto k fica:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \boldsymbol{I}_2 + \boldsymbol{V}\right\}\boldsymbol{\psi}_v = \epsilon_v \boldsymbol{\psi}_v. \tag{4.47}$$

A parte da energia cinética do hamiltoniano é diagonal no espaço de spin bidimensional. Ela será não diagonal quando se acoplam as duas componentes do spinor de Pauli (ψ_v). Se o campo B for colinear, o sistema de coordenadas do spin pode ser escolhido de forma que o campo magnético aponte na direção do eixo z do spin.

3.8 Cálculos das propriedades nos sólidos via DFT

3.8.1 Otimização dos Parâmetros de Rede e das Posições Atômicas

Através da otimização dos parâmetros de rede é possível obter algumas propriedades estruturais dos sólidos. Essa metodologia é empregada obtendo a energia total do sistema, calculada de forma autoconsistente, para diferentes volumes da sua célula unitária. Sendo assim, a célula que após todo o processo corresponder ao volume de menor energia total é a que equivale aos parâmetros otimizados. Esse ajuste polinomial é realizado seguindo a formulação da equação de estado de Birch-Murnaghan (BIRCH, 1947):

$$E_{Tot}(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 - 1 \right]^2 \left[6 - 4\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 \right] \right\}, \quad (4.48)$$

onde E_0 e V_0 são a energia e o volume de equilíbrio, respectivamente, B_0 é o *bulk* modulus e B'_0 é a variação de B_0 em relação à $\left(\frac{\partial B_0}{\partial P}\right)$.

Além da otimização dos parâmetros de rede, visando à minimização da energia total do sistema, também é necessário impor que as forças interatômicas sejam mínimas. A minimização dessas forças acontece em relação às posições atômicas permitindo medir quais são as posições de equilíbrio de cada átomo da estrutura cristalina em estudo. Para o sistema estar em equilíbrio, a força sentida pelos átomos deve ser mínima (~2 mRy/Bohr), sendo essa força calculada através da seguinte expressão:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i E_{Tot} = -\frac{\partial E_{Tot}}{\partial \vec{R}_i}.$$
(4.49)

3.8.2 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

Para abordar o problema dos elétrons em um sólido é necessário considerá-lo como um problema de muitos corpos. O hamiltoniano completo do sólido é composto pelo potencial que descreve a interação dos elétrons com os núcleos, bem como pelo potencial devido à interação elétron-elétron. Na aproximação do elétron independente, essas são aproximadas por um potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$. Como os íons em um cristal estão organizados em um arranjo periódico regular, o potencial $V_{eff}(\vec{r})$ apresenta uma periodicidade espacial em relação às translações envolvendo vetores de uma das 14 redes de Bravais (MARTIN, 2004). Nas equações de Kohn-Sham, isso significa que:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}).$$
(4.50)

Os autoestados ψ do Hamiltoniano, de acordo com o teorema de Bloch, obedecem a seguinte condição:

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r}),\tag{4.51}$$

onde \vec{k} é o vetor da primeira zona de Brillouin e $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R})$ é uma função que possui a mesma periodicidade da rede. A propriedade de periodicidade da função $u_k(\vec{r})$ permite que a mesma seja expandida em termos de um conjunto especial de ondas planas,

$$u_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i\vec{G}.\vec{r}}, \qquad (4.52)$$

cuja soma é sobre todos os vetores da rede recíproca \vec{G} . Combinando as duas últimas equações:

$$\psi_{k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}.+\vec{G}} e^{i(\vec{k}.+\vec{G})\vec{r}}.$$
(4.53)

Sendo assim, a equação de Schroedinger se torna,

$$\widehat{H}u_k(\vec{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i}\vec{\nabla} + \vec{k}\right)^2 + V_{eff}(\vec{r})\right] u_k(\vec{r}) = \varepsilon_k u_k(\vec{r}).$$
(4.54)

Para cada ponto k na primeira zona de Brillouin a equação representa uma equação de um só elétron.

O vetor de onda \vec{k} aparece somente como um parâmetro no hamiltoniano, em termos do problema de autovalor especificado em (4.50). Isso ocorre porque, em um sólido, \vec{k} pode ser considerada uma variável contínua, e a relação entre $\varepsilon_k \Box$ e \vec{k} determina uma família de funções contínuas, das quais os níveis de energia são registrados. É importante notar que o conjunto de todas as funções de onda para dois valores de \vec{k} que diferem por um vetor \vec{G} devem ser correspondentes. Assim, atribuindo índices n aos níveis de energia, é possível obter autoestados e autovalores como funções periódicas de \vec{k} para um dado n (ASHCROFT, 1976), isto é, $\psi_{n,(\vec{k}.+\vec{G})} = \psi_{n,\vec{k}}$; $\varepsilon_{n,(\vec{k}.+\vec{G})} = \varepsilon_{n,\vec{k}}$.

A energia de um elétron em um sólido pode assumir diferentes valores, mesmo para um mesmo vetor de onda \vec{k} . Por essa razão, é necessário atribuir o índice de banda n às energias e funções de onda de cada elétron. As informações contidas nas funções ε_{nk} determinam a estrutura de bandas do material, e cada conjunto de níveis eletrônicos especificados por ε_{nk} é chamado de banda de energia.

Um conceito útil para a análise da estrutura de bandas dos sólidos é a densidade de estados (*Density of States* - DOS) como função da energia. A DOS é definida como (ASHCROFT, 1976),

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{V_{ZB}} \sum_{n} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}^{n}) d\vec{\kappa}, \qquad (4.55)$$

onde δ é a função delta de Dirac, V_{ZB} o volume na primeira zona de Brillouin, e a soma é feita sobre todas as energias $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ com índices de bandas *n* distintos definidas no intervalo ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. O fator 2 está relacionado a degenerescência dos estados eletrônicos devido ao *spin*. A DOS total descreve a quantidade de estados eletrônicos por unidade de volume e por unidade de energia.

3.8.3 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas de qualquer material podem ser determinadas em termos de sua função dielétrica complexa, isto é

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega),$$
 (4.56)

que é uma função da frequência da radiação incidente e dependendo do sistema cristalino ela pode ser representada por uma função escalar (sistema cristalino cúbico) ou tensorial (todos os outros). Portanto, exceto o sistema cristalino cúbico, todos os outros sistemas cristalinos exibem anisotropia óptica (FOX, 2001).

A parte imaginária da função dielétrica é diretamente proporcional ao espectro de absorção óptica do material e pode ser calculada uma vez que a estrutura da banda eletrônica seja conhecida. Por exemplo, através dos cálculos baseados em DFT. No limite da óptica linear, considerando transições eletrônica diretas, desprezando os efeitos de campos locais e os efeitos da interação elétrons-buraco, os componentes da parte imaginária podem ser obtidos pela fórmula (AMBROSCH-DRAXL et al, 2006):

$$\varepsilon_{2(\alpha\beta)}(\omega) = \frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int_f |\langle \varphi_{fk} | P_\beta | \varphi_{ik} \rangle \langle \varphi_{fk} | P_\alpha | \varphi_{ik} \rangle |\delta[E_f(k) - E_i(k) - \hbar\omega], (4.57)$$

onde $|\varphi_{ik}\rangle$ são os estados Kohn-Sham povoados com energia $E_i(k)$, enquanto $\langle \varphi_{fk}|$ são os estados Kohn-Sham vazios com energia $E_f(k)$. A frequência da radiação incidente é ω , m é a massa do elétron, P é o operador do momento e α e β representam as direções de polarização da luz incidente, que podem ser x, y ou z.

A parte real da função dielétrica (ε_1) pode ser calculada a partir da parte imaginária (ε_2) usando as transformações de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_{1(\alpha\beta)}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_{0}^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_{2(\alpha\beta)}(\omega')}{\omega'^{2} - \omega^{2}} d\omega'.$$
(4.58)

Uma vez que os valores de $\varepsilon_1(\omega)$ e $\varepsilon_2(\omega)$ são conhecidos, várias constantes ópticas podem ser determinas como o índice de refração n(ω), o coeficiente de extinção $\kappa(\omega)$ e a refletividade T(ω), isto é:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}},$$
(4.59a)

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}},$$
(4.59b)

$$T(\omega) = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}.$$
 (4.59c)

O coeficiente de absorção óptica (α), que mede até que ponto a luz incidente de uma determinada frequência penetra em um material antes de ser absorvida, foi calculado usando a fórmula,

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{c} \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}},\tag{4.60}$$

3.8.4 Massa efetiva dos portadores de carga

Uma vez que as estruturas de banda dos compostos são conhecidas, também se pode determinar a massa efetiva dos portadores de carga (m*) do material em estudo. A massa efetiva dos portadores de carga do material é uma propriedade eletrônica importante, pois está ligada a várias propriedades de transporte. Por exemplo, quanto mais leves os portadores de carga, mais mobilidade eles têm através das bandas de valência e condução do material quando são excitados. Consequentemente, um valor menor de m* é desejável em um semicondutor para aplicações fotovoltaicas. O valor de m* para um sólido pode ser calculado a partir do conhecimento da estrutura da banda em um ponto k particular no espaço recíproco. A massa efetiva (**m***) para uma banda eletrônica específica em um ponto k específico no espaço recíproco é representado por um tensor de segunda ordem, cujos componentes são dados por (HAUTIER *et al*, 2013; SHELKE *et al*, 2010; BAHERS et al, 2014):

$$m_{ij}^* = \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right]^{-1}, \qquad (4.61)$$

onde $E_n(\vec{k})$ é o autovalor de energia para a n-ésima banda eletrônica no vetor de onda \vec{k} , i e j representam os componentes x, y ou z do vetor de onda. A segunda derivada é calculada no ponto k em que a banda eletrônica possui extremo (máximo ou mínimo), caracterizando a curvatura da banda. A curvatura do máximo da banda de valência determina a massa efetiva do buraco (m_h^*) , enquanto o mínimo da banda de condução determina a massa efetiva do elétron (m_e^*) . O número de componentes diferentes de zero $(m_{ij}^* \neq 0)$ depende da anisotropia da superfície de energia em cada ponto k (KITEL, 1996).

3.8.5 Energia de ligação dos éxcitons

Durante o processo de absorção de luz por um material ocorre a criação de um par elétron-buraco também conhecido como éxciton. Os seus níveis de energia estão localizados dentro do band gap do material, isto é, perto do fundo da banda de condução (para o caso dos elétrons) e do topo da banda de valência (para o caso dos buracos). Para liberar os elétrons e buracos na banda de condução e valência, respectivamente, é preciso fornecer uma energia que seja pelo menos igual à sua energia de ligação dos éxcitons (E_b).

Em semicondutores com energia de *band gap* pequeno, a energia de ligação do éxciton pode ser estimada usando modelo de Wannier-Mott (FOX, 2001) que é dada pela fórmula:

$$E_b = \frac{1}{m_0} \frac{m_r}{\varepsilon_r^2} E_H, \tag{4.62}$$

onde m_0 , m_r , ε_r e E_H são a massa do elétron em repouso, a massa reduzida do par elétron-buraco, a constante dielétrica e a unidade de energia Rydberg (13,6 eV), respectivamente. A massa reduzida do par elétron-buraco é dada por

$$m_r = m_e^* m_h^* / m_e^* + m_h^*, (4.63)$$

enquanto que,

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_{vib}(\omega),$$
 (4.64)

onde ε_s e ε_{vib} são as contribuições eletrônica e vibracional para a constante dielétrica. O valor de ε_s é extraído da componente ε_1 do tensor dielétrico quando $\omega \rightarrow 0$. A contribuição vibracional é calculada a partir do espectro do fônon, seguindo a expressão,

$$\varepsilon_{vib} = \frac{4\pi}{V} \sum_{p} \frac{Z_p^2}{v_p^2},\tag{4.65}$$

onde v_p é a frequência do fônon no modo p, V é o volume da célula unitária e Z_p é o vetor de Born efetivo.

3.8.6 Eficiência de fotoconversão

A forte absorção óptica é fundamental para construir células solares eficientes baseadas em filmes finos ferroelétricos. Para quantificar a eficiência de absorção solar do material, podemos calcular a eficiência de fotoconversão da luz solar por (SHI *et al*, 2015; CAI *et al*,):

$$P = \frac{\int_0^{\lambda_{máx}} W(\lambda) A(\lambda) C(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} W(\lambda) d\lambda},$$
(4.66)

onde $W(\lambda)$ é a irradiação solar considerando massa de ar 1.5 obtida pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) (2007), $\lambda m \Delta x$ é o comprimento de onda mais longo que pode ser absorvido pelo material, determinado com base em seu gap de energia (E_g), $C(\lambda) = \lambda E_g/hc$ é um fator de conversão e $A(\lambda)$ é a absorbância, ou seja,

$$A(\lambda) = 1 - e^{-\alpha(\lambda)d}, \qquad (4.67)$$

onde $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção (4.56) e d é a espessura do material. Uma vez conhecido o coeficiente de absorção do material, pode-se estimar a eficiência de fotoconversão (4.66).

3.8.7 Polarização elétrica espontânea

A teoria moderna da polarização afirma que a polarização de um material não é uma propriedade claramente definida em porções atômicas. Em vez disso, as propriedades do material são determinadas pela mudança de polarização, representada por ΔP , em resposta a uma perturbação externa (AHMED *et al*, 2013):

$$\Delta \boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}^{(1)} - \boldsymbol{P}^{(0)} = \Omega^{-1} \int dt \, \int_{c \in lula} d\boldsymbol{r} \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t), \qquad (4.68)$$

onde $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ é a densidade de corrente local resultante de uma redistribuição de carga dentro da célula unitária. A polarização de um determinado estado consiste em dois componentes: iônico e eletrônico, ou seja,

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_{ion.} + \boldsymbol{P}_{el.} \tag{4.69}$$

A contribuição iônica é calculada diretamente e toma como base a posição dos núcleos atômicos e nas cargas iônicas correspondentes. Já a parte eletrônica está correlacionada com a distribuição espacial da densidade eletrônica, que pode ser expressa em termos de uma fase geométrica (RESTA, 2007).

A polarização microscópica total de tal sistema é dada por (AHMED et al, 2013):

$$\boldsymbol{P} = \frac{e}{\Omega} \sum_{s}^{\text{átomos}} Z_{s}^{\text{ion}} \boldsymbol{r}_{s} - \frac{2ei}{(2\pi)^{3}} \sum_{n}^{\text{bandas}} \int_{BZ} d\boldsymbol{k} \langle u_{n\boldsymbol{k}} | \nabla_{\boldsymbol{k}} | u_{n\boldsymbol{k}} \rangle, \qquad (4.70)$$

onde Ω é o volume da célula, *e* é a carga elementar do elétron, Z_s^{ion} é a carga iônica representada pelo número de valência elétrons no átomo s e, por fim, r_s é seu vetor posição. O fator 2 no numerador corresponde à ocupação da banda. A integração na Eq. (4.70) é realizada sobre a zona de Brillouin (BZ), e o integrando está intimamente relacionado com a mudança de fase geométrica,

$$d\varphi = -i\langle u_{nk} | \nabla_k | u_{nk} \rangle dk = -iln \langle u_{nk} | u_{n(k+dk)} \rangle.$$
(4.71)

Após a soma de todas as bandas ocupadas, a integral na Eq. (4.70) representará uma fase média adquirida pelas funções de onda do sistema, ou seja, a fase eletrônica. Este valor de fase tem a incerteza de um múltiplo inteiro de 2π .

O componente cartesiano α da polarização total de um estado pode ser expresso em termos da fase total correspondente $\Phi \alpha$ (VANDERBILT, 2000),

$$P_{\alpha} = \frac{e}{\Omega} \frac{\Phi_{\alpha}}{2\pi} \mathbf{R}_{\alpha}, \tag{4.72}$$

onde R α é o comprimento do vetor de rede do espaço real na direção α . Por analogia com a Eq. (4.71) para polarização, a fase total é dividida em dois componentes,

$$\Phi_{\alpha} = \varphi_{el,\alpha} + \varphi_{ion,\alpha},\tag{4.73}$$

onde $\varphi_{el,\alpha}$ e $\varphi_{ion,\alpha}$ são as fases eletrônica e iônica, respectivamente.

A fase iônica para uma dada estrutura é determinada pela posição espacial e carga de íons individuais através da expressão:

$$\varphi_{ion,\alpha} = 2\pi \sum_{s=1}^{N} Z_s^{ion} \rho_{s,\alpha}, \qquad (4.74)$$

onde $\rho_{s,\alpha}$ é a coordenada do íon s na direção cristalográfica α . Na prática, a fase Berry $\varphi(\mathbf{k}_{\parallel})$ é calculada para k partes individuais paralelas ao eixo α na zona de Brillouin, definidas para o intervalo de [0, 2π]. Então, a fase eletrônica total corresponde a uma média descrita como,

$$\varphi_{el,\alpha} = S_{\perp}^{-1} \int_{S_{\perp}} dS_{\perp} \,\varphi(\boldsymbol{k}_{\parallel}), \qquad (4.75)$$

onde S \perp é a área da superfície da zona de Brillouin perpendicular ao eixo α .

4. **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

4.1 Detalhes computacionais dos cálculos

Os cálculos foram realizados usando o código computacional Elk na versão 4.3.6. Nele, está implementado o método de cálculo de estrutura eletrônica abreviado por FP-LAPW (NORDSTROM *et al*, 1996; SJOSTEDT *et al*, 2002) baseado em DFT para os momentos magnéticos não colineares (KUBLER *et al*, 1988; BARTH *et al*, 1972). Esse código foi instalado no ambiente computacional do CENAPAD/SP no ambiente IBM onde os cálculos foram executados.

Os efeitos de troca e correlação eletrônica nos cálculos foram aproximados usando a metodologia LSDA + U_{eff} na abordagem do *full localized limite* (Liechtenstein *et al*, 1995; SHICK *et al*, 1999). Sendo U_{eff} = U – J, onde os parâmetros U e J são responsáveis pela repulsão de Coulomb e interação de troca entre os elétrons dentro das bandas 3d do Fe, respectivamente. Os parâmetros U e J foram escolhidos para serem 7,0 e 1,0 eV, respectivamente, que resulta em um U_{eff} = 6,0 eV. A escolha desse Ueff é baseado nas semelhanças que os sistemas ScFeO₃ e InFeO₃ compartilham com o BiFeO₃, por exemplo, mesma estrutura cristalina (R3c, grupo espacial 161), mesma configuração magnética (AFM do tipo G) e mesmas características ferroelétricas (P_s ~ 90 μ C/cm² e ao longo de c), e, recentemente, foi mostrado que cálculos das propriedades do R3c BiFeO₃ utilizando um valor de U_{eff} = 6,0 eV leva a uma melhor descrição dos resultados experimentais (LIMA, 2020).

Nos métodos APW, o espaço cristalino é dividido em esferas centradas nos sítios atômicos (conhecidas como esferas *muffin-tin* (MT)) e o espaço entre elas, conhecido como região intersticial (AMBROSCH-DRAXL, 2004). Os raios das esferas MT (RMTs) não devem se sobrepor, mas devem ser escolhidos os maiores possíveis por uma questão de eficiência computacional. A escolha conveniente dos RMTs para a realização dos cálculos é apresentada na Tabela 2. Neste trabalho, o valor máximo do vetor \vec{G} para expandir a densidade de carga intersticial e o potencial de Kohn-Sham, o corte para o momento angular do conjunto de funções de base APW e o parâmetro de corte de onda plana foram definidos como sendo 16, 10 e 7, respectivamente. Para a integração da zona de *Brillouin*, foi usada uma divisão de 4 × 4 × 2 pontos k. Com base nesses parâmetros, cálculos autoconsistentes convergiram com sucesso dentro da precisão de energia de 10⁻⁵ Ha. Foram realizados alguns cálculos utilizando uma malha

de pontos k mais refinada cuja divisão foi 6 x 6 x 3. Nesse caso, verificou-se que a energia de *band gap*, estrutura de bandas, densidade de estados e espectros ópticos não se alteraram de forma significativa. Somente alguns valores das massas efetivas mudaram consideravelmente. Nesse caso, fizemos mais um teste com a malha 9 x 9 x 6. Nesse último caso, não verificamos mais diferenças significativas. Portanto, optamos por apresentar os resultados considerando a rede de pontos cuja divisão é 6 x 6 x 3. Os estados eletrônicos considerados de valência são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Raios das esferas de muffin-tin (RMT, em unidades atômicas) e estados de valência adotados nos cálculos para cada constituinte atômico dos compostos R3c $AFeO_3$ (A = Sc ou In).

Átomo	Ζ	RMT(a.u.)	Valence states
In	49	2,286	$4p^{6}4d^{10}5s^{2}5p^{1}$
Sc	21	2,322	$3s^23p^63d^14s^2$
Fe	26	2,104	$3s^23p^63d^64s^2$
Ο	8	1,527	$2s^22p^4$

No código Elk, as equações de Kohn-Sham são resolvidas considerando os estados de caroço de uma maneira totalmente relativística, enquanto que os estados de valência são tratados de forma escalar-relativística (negligência a interação spin-órbita (SO) (KOELLING et al, 1977)). A interação spin-órbita é levada em conta em um segundo estágio do cálculo de forma opcional pelo usuário. Para estudar diferentes tipos de estruturas magnéticas, é possível fixar (ou não) a magnitude e a direção do momento magnético de cada átomo na célula unitária.

Na base da metodologia acima descrita, foi simulada a ordem AFM do tipo G na sub-rede de Fe nos compostos ScFeO₃ e InFeO₃, conforme determinado experimentalmente (KAWAMOTO *et al*, 2014; FUJITA *et al*, 2016) e mostrada na Figura 6. Os momentos magnéticos do Fe (representados por setas vermelhas) apontam ao longo do eixo a e são acoplados antiferromaneticamente ao longo da direção do eixo c cristalino. Para ser mais preciso, os momentos magnéticos do Fe formam um pequeno ângulo de 0,2º para ambos os casos em relação ao eixo a como ilustra a Figura 6(c) de forma exagerada. Portanto, a estrutura magnética resultante exibe uma componente ferromagnética fraca no plano ab cristalino.



Figura 6. (a) Estrutura antiferromagnética do tipo G colinear nos compostos R3c AFeO₃ (A = Sc ou In). As setas apontadas para o eixo a representam os momentos magnéticos do Fe, que são antiparalelos ao longo do eixo c. (b) Estruturas locais do Fe, In ou Sc. (c) Representação esquemática da projeção de dois momentos magnéticos do Fe e o momento resultante no plano ab.

Com base nos detalhes metodológicos anteriormente descritos, foram realizados cálculos de algumas propriedades eletrônicas, ópticas e ferroelétricas do ScFeO₃ e InFeO₃ em seu estado AFM do tipo G com componente ferromagnética fraca sem considerar efeitos de tensão/deformação na célula unitária do material. Para esses cálculos, adotou-se os parâmetros de rede e posições atômicas experimentais obtidas sob condição normal de pressão e a temperatura de 5 K. Esses dados estão descritos na Tabela 3. Mas no caso do InFeO₃, também foram realizados cálculos de propriedades estruturais, eletrônica, ópticas e ferroelétricas considerando tensão/deformação na célula unitária do material. Maiores detalhes serão descritos na seção de abertura dessa etapa de resultados.

Átomo		InFaO	SaFaO
Atomo		(Fujita, 2016)	(Kawamoto, 2014)
Parâmetros de rede	a /Å	5,27022(10)	5,1971(4)
ue reue	c /Å	13,9822(4)	13,9203(17)
	X	0,0293(10)	0,019(6)
Posições	У	0,3161(10)	0,307(4)
atomicas	Z	0,0992(8)	0,10271(12)

Tabela 3. Parâmetros de rede do InFeO₃ e ScFeO₃e posições atômicas do Fe, In/Sc e O. Grupo espacial Hexagonal, R3c (No. 161), com átomos nas seguintes posições: Sc ou In 6a (0, 0, z); Fe, 6a (0, 0, 0); O, 18b (x, y, z).

4.2 Propriedades do InFeO₃ e ScFeO₃ sem tensão/compressão

4.2.1 Estrutura magnética do estado fundamental

Utilizando os parâmetros de rede e posições atômicos determinados no experimento a 5 K (KAWAMOTO *et al*, 2014; FUJITA *et al*, 2016), foi simulada a estrutura AFM do tipo G (Figura 6) nos compostos ScFeO₃ e InFeO₃. Foram realizados cálculos com e sem a inclusão da interação spin-órbita e deixando a direção e a magnitude dos momentos magnéticos do Fe livres. Nos primeiros ciclos autoconsistentes um campo magnético é aplicado nas esferas *muffin-tin* do átomo de Fe na direção desejada da estrutura magnética do material, mas esse campo é retirado gradativamente em etapas subsequentes dos ciclos autoconsistentes.

Comparações entre os momentos magnéticos do Fe no cálculo convergido com e sem a interação spin-órbita mostram que a componente ferromagnética fraca é devido à inclusão da interação spin-órbita nos cálculos. Ou seja, se a interação spin-órbita não for considerada, o resultado é uma ordem AFM tipo G colinear (Fig. 6a). Se interação spinórbita é incluída, a componente ferromagnética fraca surge. A anisotropia das propriedades magnéticas de um cristal é devido a interações spin-órbita (relativística) relativamente fracas. O estado orbital de um íon magnético é obviamente afetado pelo campo elétrico produzido pelas cargas circundantes, ou seja, o chamado campo cristalino. Essa influência é ainda transferida para o seu spin via acoplamento spinórbita, dando assim origem a uma dependência da energia magnética na direção relativa do spin em relação aos eixos cristalinos. Esta dependência (local) é a chamada anisotropia de íon único (SIA) (BOUSQUET, 2016).

Verificamos por comparação das energias totais que a estrutura AFM do tipo G com componente ferromagnética fraca é a de menor energia total como previsto experimentalmente (KAWAMOTO *et al*, 2014; FUJITA *et al*, 2016). A diferença na energia total entre as estruturas colineares e não colineares é de $1470 \times 10^{-4} eV$ para o ScFeO₃ e 9750 × 10⁻⁴ eV para o InFeO₃ que são valores próximos aos encontrados na literatura (LIMA, 2018).

A Tabela 4 apresenta os valores para o momento magnético de spin (μ) do átomo de Fe e da componente ferromagnético fraca (wFM). Esses resultados são comparados com os previstos experimentalmente à temperatura de 5 K. Verifica-se que os valores calculados estão em razoável concordância com os resultados experimentais. Cálculos DFT+PAW+GGA+U com U_{eff} = 4,0 anteriores também encontram um valor para o momento magnético do Fe bem próximo do previsto neste trabalho (4,19 μ_B/Fe) (LIU et al, 2018).

Composto		LSDA ^a	LSDA+Ueff	Experimental
		(μ_B/Fe)	(μ_B/Fe)	(μ_B/Fe)
InFeO ₃	μ	3,64	4,21	3,95(3) ^b
	wFM	0,022	0,045	0,03 ^b
ScFeO ₃	μ	3,55	4,17	3,71(10) ^c
	wFM	0,048	0.094	0,035 ^c

Tabela 4. Momento magnético do átomo de Fe (μ) e da componente ferromagnético fraca (wFM) para os dois sistemas dos compostos R3c AFeO₃ (A = Sc ou In).

^aLIMA; LALIC, 2018. ^b FUJITA et al, 2016. ^c KAWAMOTO et al, 2014.

4.2.2. Estrutura de bandas

A Fig. 7 mostra a estrutura de bandas em torno do *band gap* fundamental dos compostos AFeO₃ (A = Sc ou In) ao longo de alguns caminhos da primeira zona de Brillouin. As linhas pontilhadas horizontais marcam a parte superior da banda de valência (formada por estados completamente ocupados) e a parte inferior da banda de condução (formada por estados completamente desocupados). O intervalo de energia entre essas bandas fornece a energia de *band gap* do material.



Figura 7. Estrutura de banda eletrônica em torno do *band gap* fundamental dos compostos AFeO3 (A = Sc ou In). As linhas pontilhadas marcam o topo da banda de valência (0,0 eV) e a parte inferior da banda de condução (3,0 eV para ScFeO₃ e 2,3 eV para InFeO₃).

Verifica-se na Figura 7(a) que ScFeO₃ exibe um *band gap* direto de 3,0 eV (entre os pontos M e M e entre L e L). Como a parte superior da banda de valência e a parte inferior da banda de condução consistem de bandas pouco dispersas, existem muitas outras *band gap* diretos caracterizados por energias ligeiramente superiores. O valor de 3,0 eV para o *band gap* do ScFeO₃ coincidiu com o valor obtido por CAI *et al.* (2017) que realizou cálculos DFT com o funcional híbrido HSE. Isso mostra que o valor do U_{eff} empregando no presente trabalho pode ser realístico para o sistema em estudo. Para cálculos sem o emprego do U_{eff}, são apresentados *band gap* indiretos para o ScFeO₃ com valor para E_g de 0,95 eV (LIMA; LALIC, 2018) e 2,41 eV para cálculos utilizando GGA+U (U = 4,0 eV) (KIM *et al*, 2017). A partir desses valores conseguimos visualizar o emprego dos presentes funcionais XC com adição da troca AFM dos estados Fe 3d (incluindo estados magnéticos wFM ou G-AFM) sendo suficiente para abrir uma o *band gap* para os compostos.

No caso do InFeO₃ foi obtido um *band gap* direto de 2,3 eV entre os pontos Γ e Γ (Figura 6b). Outro *band gap* direto, mas de maior energia (2,6 eV) está entre os pontos A e A. Mostraremos na subseção 5.2.5 que esse último valor de *band gap* direto é mais importante para a borda de absorção óptica do material do que o de 2,3 eV. Para cálculos puramente LSDA, esse material tem um *band gap* indireto 0,95 eV (LIMA; LALIC, 2018). Cálculos DFT+PAW+GGA+U com U_{eff} = 4,0 encontram um valor para o *band gap* do InFeO3 de 2,15 eV (LIU et al, 2018).

Verifica-se que os valores de *band gap* calculados para ambos os compostos não estão dentro do intervalo considerado ideal para aplicações fotovoltaicas que é entre 1,1 e 1,5 eV (SONG *et al*, 2017). Materiais com *band gap* nesse intervalo têm eficiência máxima de conversão de luz solar em eletricidade para semicondutores convencionais, pois é nessa faixa da energia que há maior incidência de luz visível por parte do espectro solar.

No entanto, os valores de 2,3 eV (InFeO₃) and 3,0 eV (ScFeO₃) são menores do que aqueles de outros ferroelétricos mais conhecidos como o BaTiO₃ (3,4 eV), PbZr1xTixO₃ (3,9-4,4 eV) e LiNiO₃ (3,8 eV) (CASTELLI *et al*, 2020). Além disso, o gap de energia do InFeO₃ (2,3 eV) é próximo ao do multifuncional R3c BiFeO₃ (banda de energia indireta de 2,2 eV e banda de energia direta de 2,6 eV (LIMA *et al*, 2020)), que já é utilizado em muitas aplicações fotovoltaicas (DING *et al*, 2014).

Além da diferença nos valores de *band gap* entre o ScFeO₃ e o InFeO₃, eles exibem dispersões bem diferentes de suas bandas de condução. Este fato será melhor compreendido após uma análise do caráter orbital predominante das bandas que serão apresentadas na próxima subseção.

4.2.3 Densidade de estados

Para entender as semelhanças e diferenças no comportamento dispersivo das bandas de valência e condução dos compostos ScFeO₃ e InFeO₃, analisamos a densidade total e parcial dos estados desses compostos. Esses gráficos são mostrados na Fig. 8. A densidade de estados estabelece a proporção de estados que devem ser ocupados pelo sistema em cada energia. A Densidade de Estados Projetada (PDOS - *Projected Density o States*) dá a projeção de um orbital particular do átomo na

densidade de estados, portanto, se somarmos todas essas contribuições teremos a densidade total do estado, ou simplemente, a densidade de estados (DOS).



Figura 8. Densidade total (gráfico superior) e parcial (outros gráficos abaixo) dos estados dos compostos ScFeO₃ (lado esquerdo) e InFeO₃ (lado direito). E_F denota a energia de Fermi.

Para ambos os compostos, constata-se que o topo da banda de valência é formado principalmente pelos estados ocupados 2p do O e 3d do Fe. Assim, este fato justifica o comportamento dispersivo semelhante do topo da banda de valência dos dois materiais mostrada na Figura 7. Por outro lado, na banda de condução do InFeO₃, observa-se mais dispersão nas bandas do que no ScFeO₃. Isso acontece porque a banda de condução do InFeO₃, além da existência de estados 3d do Fe, conta com a presença significativa dos estados 5s (fundo da banda de condução) e 5p (acima de 7 eV) do átomo de In. Para o ScFeO₃, a banda de condução é devido principalmente aos estados 3d do Fe (entre 3 e 4 eV) e 3d do Sc (entre 4 e 8 eV). Como se sabe, as bandas eletrônicas de caráter s e p são muito mais dispersas (menos localizadas) do que as bandas de caráter d. Essas observações vão servir também para justificar os valores das massas efetivas dos elétrons e buracos obtidas nos dois materiais mostrados na próxima subseção.

Comparando as densidade de estados parcial do $ScFeO_3$ e do $InFeO_3$ (Figura 8) com a do $BiFeO_3$ (Figura 9), verifica-se que o caráter orbital predominante no topo da

banda de valência e na parte inferior da banda de condução que determina a energia de *band gap* do material são semelhantes. Ou seja, ocorre a presença de estados 3d do Fe que se hibridizam com estados 2p do O. Essa semelhança serve como justificativa para a aplicação do mesmo valor de U_{eff} para os estados 3d do Fe nos três diferentes compostos (BiFeO₃, ScFeO₃ e InFeO₃). Lembrando que no caso do BiFeO₃ foi comprovado através de comparação dos espectros ópticos que o valor de U_{eff} = 6,0 eV é o que melhor fita o resultado experimental. Os cálculos DFT anteriores realizados com valores de U_{eff} = 4,0 eV (Liu 2018 e Kim 2017) resultaram em uma estrutura eletrônica semelhante para o ScFeO₃ e InFeO₃ como a apresentada na Figura 8. Como esperado, as posições das bandas e energia de *band gap* são diferentes, mas o caráter orbital predominante das bandas é qualitativamente parecido.



Figura 9. Densidade total (gráfico superior) e parcial (outros gráficos abaixo) dos estados do R3c BiFeO3 obtidas com o método LSDA+Ueff com Ueff = 6.0 eV. E_F denota a energia de Fermi. (LIMA; LALIC, 2020)

4.2.4 Massa efetiva dos portadores de carga

A Tabela 5 mostra os autovalores do tensor de massa efetiva dos portadores de carga (em unidades de repouso de massa do elétron, m₀) para os compostos ScFeO₃ e InFeO₃. Esses autovalores são determinados em alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin dos sistemas em estudo. Esses pontos correspondem ao máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução em cada composto, conforme mostrado na Fig. 6. Os autovalores foram nomeados de α , $\beta \in \gamma$, sendo $\alpha > \beta > \gamma$ e essa regra vale tanto para a massa efetiva dos buracos (m_h^*) como para a massa efetiva dos elétrons (m_e^*)

Tabela 5. Autovalores (α , $\beta \in \gamma$) do tensor de massa efetiva de buraco (m_h^*) e elétron (m_e^*) (em unidades de repouso de massa de elétrons, m₀) dos compostos ScFeO₃ e InFeO₃ em alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin dos materiais.

	ScFeO ₃		InFeO ₃	
	Γ	А	Γ	А
$ m_h^* /m_0$				
α	1,407	7,639	4,449	1,082
β	0,378	3,470	2,419	0,777
γ	0,276	0,387	1,834	0,542
m_e^*/m_0				
α	28,246	22,389	0,789	1,632
β	12,177	4,318	0,379	1,535
γ	1,883	0,702	0,366	1,056

Sabe-se que a mobilidade dos portadores de carga no material é inversamente proporcional às suas massas efetivas. Assim, quanto menor for m*, maior será a mobilidade dos portadores de carga no material. Bahers *et al.* (2014) comparou os valores da m* de vários semicondutores convencionais comerciais e concluiu que um material fotovoltaico promissor deve exibir m* < 0,5 m₀, em pelo menos ao longo de uma das direções cristalográficas. Considerando este limite como um compromisso para alcançar uma boa mobilidade do portador de carga em um material fotovoltaico, podese notar que tanto o ScFeO₃ quanto o InFeO₃ atendem a este critério.

No caso do ScFeO₃ verifica-se que os autovalores de m_e^* são sempre maiores do que os de m_h^* para ambos os pontos Γ e A. Assim, esse material pode ser caracterizado como um semicondutor do tipo p. Esta conclusão também pode ser inferida para o caso do InFeO3 se desprezarmos a transição eletrônica entre os pontos $\Gamma \in \Gamma$ de 2,3 eV. De fato, será verificado na subseção 5.2.5 que as transições eletrônicas entre esses pontos não são relevantes para a borda de absorção óptica do InFeO₃, pois ela só começa significativamente a partir 2,6 eV, energia essa que corresponde às transições eletrônicas entre os pontos A e A. Com base nesse fato, conclui-se que os portadores de carga no ponto A são os determinantes no processo de absorção de luz visível do material.

Comparando as massa efetivas dos portadores de carga do BiFeO₃ ($m_h^* = 1,169$ m₀ e $m_e^* = 0,864$ m₀ - no ponto k que fornece o *band gap* direto (LIMA, 2020)) com as calculadas para o ScFeO₃ e InFeO₃, pode-se concluir que esses possuem portadores de carga são mais leves do que o do BiFeO₃. Portanto, esse fato é um indicativo de que a mobilidade dos portadores de carga no ScFeO₃ e InFeO₃ deve ser maior do que no BiFeO₃.

A razão D = m_e^*/m_h^* está relacionada ao processo de recombinação dos portadores de carga, ou seja, à sua capacidade de fluir separadamente dentro do material (FOX, 2001). Quanto mais próximo o valor de D estiver de uma unidade, mais facilmente os elétrons e buracos são recombinados. Isso indica que os portadores de carga tem um tempo de vida curto, o que não é desejável. A Tabela 6 compara os valores de D para os compostos ScFeO₃, InFeO₃ e BiFeO₃, calculados com base nas menores massas efetivas envolvidas nas transições de *band gap* direto desses materiais. Como pode ser visto, tanto o ScFeO₃ quanto o InFeO₃ apresentam um desvio significativo de seus valores de D da unidade do que o BiFeO₃. Isso implica que o tempo de vida dos portadores carga no ScFeO₃ e InFeO₃ é maior do que no BiFeO₃, o que pode indicar uma maior eficiência fotovoltaica. Entre esses três materiais, InFeO₃ é o que tem a maior possibilidade de exibir maior tempo de vida dos seus portadores de carga.

Tabela 6. Menores autovalores do tensor massa efetiva nos compostos R3c BiFeO₃, ScFeO₃ e InFeO₃ associados ao *band gap* direto. $D = m_e^*/m_h^*$.

	m_e^*/m_0	$ m_h^* /m_0$	D
ScFeO ₃	0,702	0,387	1,813
InFeO ₃	1,056	0,542	1,948
BiFeO ₃	0,864	1,169	0,739

4.2.5 Propriedades ópticas

A Figura 10 mostra o espectro do coeficiente de absorção óptica dos compostos AFeO₃ (A = Sc ou In) em termos da uma luz polarizada ao longo do eixo c ($\vec{E} \parallel \vec{c}$) e perpendicular a ele ($\vec{E} \perp \vec{c}$). Nesta figura, também se mostra o espectro solar padrão AM 1.5G (ASTM, 2007). Verifica-se que ambos os materiais absorvem uma pequena parte da radiação visível. Maior parte do seu espectro está na faixa do ultravioleta que ocorre acima de 3,1 eV. Assim, para aumentar o potencial dos materiais AFeO₃ (A = Sc ou In) para aplicações fotovoltaicas que requer absorção de luz, seus intervalos de *band gap* devem ser reduzidos para que permita mais absorção de radiação na faixa do espectro visível.



Figura 10. Espectros de absorção óptica dos compostos AFeO3 (A = Sc ou In) para polarização da luz paralela ao eixo c ($\vec{E} \parallel \vec{c}$) e perpendicular a ele ($\vec{E} \perp \vec{c}$). O espectro solar padrão AM1.5G com cores diferentes é mostrado na parte inferior das figuras.

Como o InFeO₃ tem um *band gap* menor do que o ScFeO₃, sua absorção óptica começa em energias mais baixas. Porém, a borda de absorção para o InFeO₃ não é observada em 2,3 eV, conforme esperado pela descrição do *band gap* entre os pontos Γ e Γ (ver Figura 7). Verifica-se que a absorção é significativa, isto é, da ordem de 10⁵ cm⁻¹ apenas para as energias dos fótons acima de 2,6 eV que corresponde ao *band gap* entre os pontos A e A mostrado na Figura 6b. Esse fato pode ser justificado na base de que há uma pequena probabilidade de transições eletrônicas entre os estados ocupados 2p do O e os estados desocupados 5s do In que dominam respectivamente o topo da banda de valência e a parte inferior da banda de condução no InFeO₃. Assim, para ambos os compostos, a absorção óptica na parte visível do espectro desses materiais é devida principalmente às transições eletrônicas entre os estados ocupados 2p do O e os estados desocupados 3d do Fe.

Como mostrado na Figura 10, o ScFeO₃ e o InFeO₃ exibem anisotropia óptica. Isso ocorre devido à estrutura cristalográfica hexagonal desses materiais. Nesse caso, o tensor dielétrico complexo tem dois componentes diferentes de zero: $\varepsilon(zz)$ a qual descreve a resposta do cristal à luz polarizada ao longo do eixo c ($\vec{E} \parallel \vec{c}$); e $\varepsilon(xx) = \varepsilon(yy)$ que descreve uma resposta à luz polarizada ao longo de qualquer direção no plano perpendicular ao eixo c ($\vec{E} \perp \vec{c}$). Esses espectros são mostrados na Figura 11. Como pode ser notado, existem diferenças significativas de resposta a radiação incidente para as duas diferentes direções de polarização em todo o espectro mostrado.



Figura 11. Parte real (ε 1) e imaginária (ε 2) do tensor dielétrico dos compostos ScFeO₃ e InFeO₃ em função da energia do fóton incidente para polarização da luz paralela ao eixo c ($\vec{E} \parallel \vec{c}$) e perpendicular a ele ($\vec{E} \perp \vec{c}$).

Os fenômenos ópticos descritos no capítulo anterior podem ser quantificados por uma série de parâmetros que determinam as propriedades do meio no nível macroscópico. Por exemplo, a reflexão nas superfícies é descrita pelo coeficiente de reflexão ou refletividade e geralmente recebe o símbolo R. O coeficiente de transmissão ou transmissividade (T) é definido como a razão entre a potência transmitida e a potência incidente. A propagação do feixe através de um meio transparente é descrita pelo índice de refração n. A dispersão é causada por variações do índice de refração do meio em uma escala de comprimento menor que o comprimento de onda da luz (o que pode mostrar a presença de impurezas, defeitos ou falta de homogeneidade).

Podemos relacionar o índice de refração de um meio ao seu tensor dielétrico relativo utilizando as expressões 4.59. A absorção e a refração de um meio podem ser descritas por uma única quantidade chamada de índice de refração complexo, definido como \tilde{n} e matematicamente descrito como, $\tilde{n} = n + i\kappa$. A parte real de \tilde{n} , ou seja, n é igual ao índice de refração normal. A parte imaginária de \tilde{n} , ou seja, κ , é chamada de coeficiente de extinção e está diretamente relacionado ao coeficiente de absorção a do meio.

Estas equações nos mostram que o índice de refração é determinado basicamente pela parte real da constante dielétrica, enquanto a absorção é determinada principalmente pela parte imaginária. A refletividade depende tanto de n quanto de κ . Em um material transparente como o vidro, na região visível do espectro, o coeficiente de absorção é muito pequeno. Logo os valores de κ e ε_2 são desprezíveis e, portanto, tanto \tilde{n} quanto ε_r podem ser considerados números reais. É por isso que as tabelas de propriedades de materiais ópticos transparentes geralmente listam apenas as partes reais do índice de refração e da constante dielétrica.

Como mostrado nas equações 4.59, a partir do conhecimento dos componentes ε_1 e ε_2 do tensor dielétrico, pode-se calcular várias outras características ópticas de um material. A Fig. 12 mostra os espectros do índice de refração n (ω), do coeficiente de extinção κ (ω), da refletividade R (ω) e da transmissão T (ω).

A Figura 12 é mostrado o espectro de transmissão dos sistemas InFeO₃ e ScFeO₃ nas regiões do infravermelho, passando pelo visível (1,7 eV até 3,0 eV) até o ultravioleta. Os espectros de trasmissividade desses compostos mostram que a região de transparência inclui todo o espectro visível, cerca de 70% da radiação incidente não é desviada, o que pode implicar em um aspecto incolor e transparente ao olho humano. Geralmente materiais que apresentam trasmissividade altas (>95%) nas regiões entre o infravermelho e ultravioleta são particularmente úteis para fazer janelas e lentes ópticas. Podemos notar também que as componentes paralela ao eixo c ($\vec{E} \parallel \vec{c}$) e perpendicular a ele ($\vec{E} \perp \vec{c}$) apresentam basicamente o mesmo comportamento, divergindo apenas de maneira significativa para o InFeO₃ já na região do ultravioleta. Sendo assim, esses materiais não apresentam o fenômeno da birrefringência dentro do intervalo do visível (As propriedades ópticas são anisotrópicas. e o valor do índice de refração depende da direção de propagação da luz em relação aos eixos cristalográficos). Observe que o índice de refração aumenta conforme passa pela região do visível e o limite inferior da faixa de transmissão é determinado pelo pico de absorção da rede.



Figura 12. Índice de refração $n(\omega)$, coeficiente de extinção $\kappa(\omega)$, refletividade $R(\omega)$ e transmissão $T(\omega)$ dos compostos R3c ScFeO₃ e InFeO₃ para polarização da luz paralela ao eixo c ($\vec{E} \parallel \vec{c}$) e perpendicular a ele ($\vec{E} \perp \vec{c}$).

4.2.6 Energia de ligação de éxcitons

No processo de absorção de radiação por um material semicondutor ocorre a criação de um par elétron-buraco (também chamado de éxciton). Ele tem níveis de energia localizados dentro do *band gap* do material. A fim de liberar os elétrons e buracos na banda de condução e valência, onde eles irão contribuir para a fotocorrente, é necessário dissociar o éxciton fornecendo uma energia pelo menos igual à sua energia de ligação (E_b). Portanto, o valor de E_b é um parâmetro importante que descreve a capacidade do material ser utilizado em aplicações fotovoltaicas.

A metodologia utilizada nesta tese para calcular a parte imaginária do tensor dielétrico não leva em consideração a interação elétron-buraco durante o processo de absorção (ver subseção 4.10.3). Assim, não foi possível descrever os picos excitônicos nos espectros ópticos apresentados nas Figuras 10 e 11. Alternativamente, nos semicondutores, a energia de ligação do éxciton pode ser estimada usando o modelo de Wannier-Mott (Equação 4.62). Ela depende do conhecimento da massa reduzida do par

elétron-buraco e da constante dielétrica do material. Usamos então esse modelo para calcular E_b para o ScFeO₃ e o InFeO₃. Esses resultados serão comparados com os do BiFeO₃. A estratégia adotada para determinar E_b foi a seguinte:

 (1°) A massa reduzida do buraco do elétron, m_r, é calculada usando os menores autovalores da massa efetiva dos materiais mostrada na Tabela 4.

(2°) A constante dielétrica estática ε_s é aproximado por seu valor médio: $\langle \varepsilon s \rangle$ = $(\varepsilon_s^{xx} + \varepsilon_s^{yy} + \varepsilon_s^{zz})/3$. Os componentes dos εs são extraídos da Fig. 11 (como $\varepsilon_1(0)$) e apresentado na Tabela 7, juntamente com os correspondentes valores para o BiFeO₃ conforme LIMA (2020).

Tabela 7. Componentes calculados da constante dielétrica estática (ε s), bem como seus valores médios, ou seja, $\varepsilon_s = (\varepsilon_s^{xx} + \varepsilon_s^{yy} + \varepsilon_s^{zz})/3$ para o ScFeO₃ e InFeO₃

	ScFeO ₃	InFeO ₃	BiFeO ₃
XX	5,662	5,682	8,585
уу	5,662	5,682	8,585
ZZ	5,339	5,323	8,039
\mathcal{E}_{S}	5,557	5,562	8,403

(3°) A parte vibracional da constante dielétrica do ScFeO₃ e InFeO₃ não é conhecida até o momento e não podemos calculá-la usando a ferramenta computacional utilizada para este estudo (Elk versão 4.3.6). No caso do BiFeO₃, a constante dielétrica foi determinada experimentalmente ($\varepsilon r = 53$ (LU *et al*, 2010)). Assim, levando em consideração o valor de ε s apresentado na Tabela 6, foi estimado o valor de $\varepsilon_{vib} \approx 44,597$ para o composto BiFeO₃.

(4°) A fim de contornar o problema da falta de informação sobre o ε_{vib} para o ScFeO₃ e InFeO₃, realizamos dois tipos de cálculo: (a) Calculamos o E_b para todos os três compostos, negligenciando completamente o ε_{vib} , e (b) calculamos o E_b assumindo que todos os três compostos têm o mesmo $\varepsilon_{vib} \approx 44,597$ conforme determinado para o BiFeO₃. A última aproximação é baseada na suposição de que o ε_{vib} não deve diferir muito para os três compostos isoestruturais que diferem por apenas um elemento em suas fórmulas químicas. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

	(a)	(b)
ScFeO ₃	109	1,3
InFeO ₃	157	1,9
BiFeO ₃	96	2,4

Tabela 8. A energia de ligação dos éxcitons no ScFeO₃, InFeO₃ e BiFeO₃ (expresso em meV), calculado assumindo $\varepsilon vib = 0$ (a), e $\varepsilon vib = 44.597$ (b) para os três compostos.

Os valores obtidos com a aproximação (a) são maiores do que a energia de excitação térmica ($k_BT \sim 26 \text{ meV}$). Porém no caso dos resultados obtidos com a aproximação (b), verifica-se que eles são bem menores do que 26 meV. Nessas condições, os éxcitons formados nestes materiais durante o processo de absorção óptica são facilmente dissociados. De fato, as medições dos espectros ópticos do BiFeO₃, realizadas por diferentes grupos de pesquisa até o momento, não detectaram a presença de picos excitônicos em seus espectros (BASU *et al*, 2008; IHLEFELD *et al*, 2008; CHOI *et al*, 2011). Portanto, podemos considerar como uma prova indireta de que o valor estimado de E_b para o BiFeO₃ pode ser razoável. Os valores estimados usando a aproximação (a) é menos confiável, uma vez que a parte vibracional da constante dielétrica é negligenciada.

4.2.7 Eficiência de fotoconversão

Para quantificar a eficiência de fotoconversão, calculamos a quantidade relativa do espectro de absorção óptica para todo o espectro solar apresentada no denominador da Eq. 4.66, onde o W(λ) é o espectro solar. Para ScFeO₃, a eficiência calculada chega a 11% dentro do espectro do visível o que concorda plenamente com os resultados descritos no CAI (2017), enquanto que para InFeO₃ o valor é mais expressivo, entorno de 18%. Além disso, conforme demonstrado na Fig. 13, a eficiência de absorção permanece grande em uma ampla faixa de espessura (d).

As eficiências de fotoconversão (P) podem ser consideradas como o limite superior do PCE de um material solar. Observe que para uma célula solar típica, a espessura do fotoabsorvente de óxido é de cerca de 100 nm (ZHENG *et al*, 2014; YANG *et al*, 2017) porque o absorvedor é quase transparente para uma espessura abaixo 50 nm e a corrente de saída é pequena para uma espessura acima de 200 nm. É notável que, na Fig. 13, o P para InFeO₃ de aproximadamente 100 nm de espessura pode atingir até 18%, a mesma proporção que o medido para o BiFeO₃ (BASU, 2008), o que é animador pois é conhecido a relevância do BFO para aplicações fotovoltaicas.

Claramente, quanto mais espesso o absorvedor, maior a eficiência da fotoconversão. No entanto, quanto mais espesso o absorvedor, menor a fotocorrente devido à barreira mais espessa para o portador superar. Em todos os casos que estudamos, portanto, a eficiência de fotoconversão exibe um valor máximo em função da espessura. A saída de potência máxima é encontrada em torno de 100 nm, o que concorda com a observação geral para óxidos ferroelétricos.

É importante destacar que, quanto mais forte a polarização ferroelétrica e menor o gap, maior a fotovoltagem e a fotocorrente e consequentemente o η. É possível verificar tal dependência comparando os valores teóricos encontrados da Figura 13, onde podemos colocar em ordem decrescente o BiFeO₃ (LIMA, 2020), o InFeO₃, e por último o ScFeO₃. O fator limitante para o InFeO₃, apesar de sua polarização ferroelétrica esteja comparável ao BFO, é seu *band gap* acima da faixa ideal.



Figura 13. Dependência da eficiência de fotoconversão da luz solar com a espessura do InFeO₃ livre de deformação e sob tensão para diferentes direções de polarização da luz.

Sobre a existência de um limiar para a absorção com valores de "d" maiores, de maneira direta, que quanto maior a sobreposição espacial também teremos uma maior combinação de funções de onda elétron-buraco o que consequentemente aumenta a energia de ligação de éxciton levando até um "limite" que seria a situação de bulk. Esse comportamento pode ser observado em outros estudos, por exemplo, CAI *et al.* (2017) e no SHI *et al.* (2015).

4.3 Propriedades do InFeO₃ sob tração/compressão

4.3.1. Determinação da energia de band gap ideal

Como já discutido, um material fotoferróico promissor deve absorver radiação em uma faixa de luz visível. Mais precisamente, a energia de *band gap* deve ser entre 1,1 e 2,0 eV para que assim a faixa mais intensa da irradiação solar seja completamente absorvida. Dos sistemas InFeO₃ e ScFeO₃ estudados na seção anterior, o InFeO₃ é o que possui energia de *band gap* mais próximo desse valor (2,3 eV). Estudos anteriores mostraram no caso do BiFeO₃ que a energia de *band gap* do material pode ser reduzida a 1,4 eV sob efeito de compressão uniaxial ao longo do eixo c ou tensão biaxial ao longo dos eixos a e b cristalino. XU et al. 2021 aplicando tensão de 2% ao longo dos eixos a e b cristalino do InFeO3 obteve uma redução de energia de *band gap* de 2,06 para 1,96 eV.

No presente trabalho de tese, estendemos esse intervalo de tensão e compressão para até 9% na célula unitária do $InFeO_3$ a fim de verificar se seria possível obter uma energia de *band gap* menor do que o relatado no trabalho do XU et al. 2021.

Essas trações e compressões na célula unitária são obtidas em nossos cálculos realizando variações no volume seguindo a fórmula

$$\Delta V_i = \frac{V_i^{estresse} - V_0}{V_0} \times 100, \tag{5.1}$$

onde i = ±6, ±3, 0, ±3, ±6 e ±9% e diferentes razões c/a (±6, ±3, 0, ±3, ±6 e ±9%) mantendo fixo o volume da célula unitária correspondente. $V_i^{estresse}$ e V_0 são os volumes da célula unitária sob e livre de estresse, respectivamente. Cálculos autoconsistentes de células unitárias hexagonais do InFeO₃ tensionadas e comprimidas com estrutura AFM tipo G com componente ferromagnética fraca foram convergidos com sucesso dentro da precisão energética de 10^{-5} Ha. Para todas as células unitárias a simetria R3c é mantida fixa. Possíveis efeitos de transição estrutural sob tensão ou compressão não foram levados em conta nesse estudo. A Tabela 9 mostra os parâmetros de rede correspondentes (em Å) e as razões c/a do InFeO₃ sob tensão e compressão, exceto aqueles valores em negrito que estão livres de estresse (FUJITA *et al*, 2016).

	а	с	c/a
-6%	5,270	13,143	2,494 (-6%)
	5,215	13,421	2,573 (-3%)
	5,163	13,697	2,653 (0%)
	5,112	13,969	2,737 (+3%)
	5,063	14,239	2,812 (+6%)
	5,016	14,507	2,892 (+9%)
-3%	5,326	13,282	2,494
	5,270	13,563	2,573
	5,217	13,312	2,653
	5,166	14,116	2,737
	5,117	14,389	2,812
	5,069	14,659	2,892
0%	5,380	13,417	2,494
	5,324	13,701	2,573
	5,270	13,982	2,653
	5,218	14,260	2,737
	5,168	14,536	2,812
	5,120	14,809	2,892
+3%	5,433	13,550	2,494
	5,376	13,836	2,573
	5,322	14,120	2,653
	5,270	14,401	2,737
	5,220	14,679	2,812
	5,171	14,955	2,892
+6%	5,485	13,680	2,494
	5,428	13,969	2,573
	5,373	14,256	2,653
	5,320	14,540	2,737
	5,270	14,821	2,812
	5,221	15,099	2,892
+9%	5,536	13,808	2,494
	5,479	14,100	2,573
	5,423	14,389	2,653
	5,370	14,676	2,737
	5,319	14,959	2,812
	5,270	15,240	2,892

Tabela 9. Parâmetros de rede (em Å) a e c/a razão do IFO deformado, exceto aqueles valores em destaque que estão livres de estresse.

A Figura 14 mostra os valores do *band gap* de energia no ponto Γ do InFeO₃ sob compressão e tensão. Verifica-se que a energia de *band gap* do InFeO₃ diminui quando o volume da célula unitária aumenta (tensão no volume da célula unitária) de 2,65 eV para 1,74 eV. Além disso, há dependência entre o valor do gap de energia e a relação c/a mantendo fixo o volume da célula unitária. Para ΔV de +9% para todas as razões c/a, a energia de *band gpa* do material é inferior a 2,0 eV, que está dentro da faixa desejável
para materiais de aplicação fotovoltaica (SONG *et al*, 2017; LIA *et al*, 2021). O menor valor de energia de *band gap* (1,74 eV) é alcançado para um volume de célula unitária sob tensão de 9% com a = 5,536 Å e c = 13,808 Å. Esse resultado de diminuição do valor da energia de *band gap* do InFeO₃ sob aumento de tensão no volume da célula unitária confirma a tendência descrita no trabalho de XU *et al.*, 2021.



Figura 14. Energia de *band gap* obtida no ponto Γ do InFeO₃ para diferentes volumes percentuais de célula unitária (-6, -3, 0, 3, 6 e 9%) e diferentes proporções de c/a (-6, -3, 0, 3, 6, e 9%) mantendo fixo o volume correspondente. A seta indica o ΔV para a menor energia de *band gap* (1,74 eV).

Encontramos, portanto, um valor de energia de *band gap* de 1,74 eV, que está dentro da faixa de energia desejável para aplicações fotovoltaicas. De posse desse resultado, foram avaliadas outras propriedades de interesse fotovoltaico para o InFeO₃. Portanto, para a célula unitária do InFeO₃ sob tensão de 9% com a = 5,536 Å, c = 13,808 Å e c/a de - 6%) foram calculadas a estrutura de banda eletrônica em torno do nível de Fermi, a massa efetiva dos portadores de carga, o espectro de absorção óptica, a eficiência de fotoconversão, a energia de dissociação de éxciton e a polarização elétrica espontânea. Nosso objetivo principal é analisar essas propriedades do material sob e livre de tensão com foco em avaliar teoricamente seu desempenho fotovoltaico.

4.3.2 Efeitos nas estruturas locais do In e do Fe

Como mostrado na Fig. 6b e Figura 15, a estrutura cristalina hexagonal do InFeO₃ é formada por átomos de In e Fe ligados a seis oxigênios formando uma estrutura local octaédrica distorcida. Isto é, existem dois pares com três comprimentos de ligações iguais. Esses octaedros são interconectados ao longo do eixo c cristalino. A célula unitária que obtivemos com energia de *band gap* de 1,74 eV corresponde aquela com volume de +9% com a = 5,536 Å, c = 13,808 Å e c/a de - 6%. Portanto, distorções locais foram produzidas nos octaedros InO₆ e FeO₆ e nos comprimentos de ligações. A diferença percentual obtida no comprimento das ligações In-O e Fe-O foi de ~ 3 % para ambos.



Figura 15. (a) Distâncias interatômicas para o composto InFeO₃ sob tensão. (b) Distâncias interatômicas experimentais para o composto InFeO₃ (FUJITA, et al, 2016).

Podemos também avaliar essa distorção através do parâmetro de distorção intraoctaédrica dado por (FUJITA, 2016):

$$\Delta = \frac{1}{6} \sum_{i} [(d_i - \langle d \rangle) / \langle d \rangle]^2, \qquad (5.1)$$

onde d_i é o comprimento da ligação individual, e (d) é o comprimento médio da ligação.

	InFeO ₃		InFeO ₃ (def.)		
	In	Fe	In	Fe	
01	2,290	1,977	2,333	2,049	
O2	2,074	2,113	2,165	2,163	
Δ_{InO_6}	$24,5 \times 10^{-4}$		5,94 × 10	$5,94 \times 10^{-4}$	
Δ_{FeO_6}	$11,1 \times 10^{-4}$		$19,9 \times 10^{-4}$		

Tabela 10. Cálculo das distâncias (em Å) entre os primeiros vizinhos dos átomos de In e Fe em relação aos valores após o processo de deformação.

É possível observar na Tabela 10, como esperado, o R3c InFeO₃, possui octaedros de FeO₆ altamente distorcidos como resultado da descentralização do cátion central, o contrário das perovskitas ortorrômbicas (Pnma) RFeO₃ com octaedros de FeO₆ quase regulares ($\Delta \sim 10^{-5}$) (GELLER, 1956; MAREZIO, 1970), o que pode ser um dos argumentos que sustentem a ideia da não transição para fase ortorrômbica.

A distorção estrutural polar em R3c consiste em um grande deslocamento dos íons In^{3+} (d¹⁰) do sítio A e um pequeno deslocamento descentralizado dos íons Fe³⁺ (d⁵) do sítio B dentro dos octaedros de oxigênio. Tal distorção estrutural polar também acontece à temperatura ambiente e superior, como relatado por FUJITA (2016), o que pode demonstrar que esse composto representa um ímã polar em temperatura ambiente.

Uma das dúvidas levantadas na literatura diz respeito à estabilidade desses compostos submetidos a tais valores de tensão uniforme. Diversos trabalhos (SHENTON *et al*, 2019; DONG *et al*, 2013) descobriram que a fase R3c do BiFeO₃ é estável ao longo de uma grande variedade de deformações epitaxiais de -2,6 a + 1,2%, e que a polarização espontânea é relativamente insensível aos valores de deformação de até \pm 3%. Shenton (2019) e Dong (2013) afirmam que, sob compressão uniaxial, é muito provável que o BiFeO₃ permaneça com a simetria R3c. Dessa forma, o processo de aplicação de tensão como forma de ajustar as propriedades eletrônicas de materiais é completamente viável. Em contrapartida, Dong *et al.* (2018), mesmo afirmando que a estrutura romboédrica do BiFeO₃ permanece estável sob o sistema uniaxial em relação aos cálculos de rigidez elástica e os coeficientes de complacência elástica, a estabilidade do sistema não é uma certeza absoluta pois, a matriz do coeficiente elástico não atende aos critérios de estabilidade de Born e os coeficientes de complacência elástica divergem, o que pode implicando em uma transição de fase. A transformação provável é a da fase R3c para a fase Pm3m, pois envolve uma mudança isotrópica nas constantes de rede. Essa dúvida sobre as transições do sistema sob tensão ainda não foram completamente exploradas e possivelmente serão discutidas em trabalhos futuros.

4.3.3 Estrutura de bandas

A Figura 16 mostra a estrutura das bandas eletrônicas em torno da energia de *band gap* do InFeO3 sob tensão de 9% com a = 5,536 Å e c = 13,808 Å. Nesta condição, o material tem um *band gap* direto de 1,74 eV entre os pontos $\Gamma \in \Gamma$. Nota-se também que o band gap direto no ponto A também é mantido, mas agora em menor energia que quando o material está livre de estresse. Assim, verificou-se uma redução significativa da energia de *band gap* em relação ao do sistema livre de estresse (2,3 eV) e sem alterar sua natureza (direto). Esses dois fatos são desejáveis para aplicações de células solares fotovoltaicas (SONG *et al*, 2017; CASTELLI *et al*, 2020). A redução na energia de *band gap* permite que o material tenha maior absorção de luz visível como é mostrado na Figura 17. Além disso, como será verificado, esse fato leva a um aumento de 4% na eficiência de fotoconversão do material (ver Figura 18).



Figura 16. Estrutura de bandas em torno da energia de Fermi (0,0 eV) do InFeO3 sob tensão. As linhas tracejadas marcam o topo da banda de valência (0,0 eV) e o fundo da banda de condução (1,74 eV). O *band gap* de energia é direto entre os pontos Γ e Γ .

4.3.4 Massa efetiva dos portadores de carga

A Tabela 11 mostra os autovalores (indicados como $\alpha, \beta \in \gamma$, com $m_{\alpha}^* > m_{\beta}^* > m_{\gamma}^*$) para a massa efetiva dos portadores de carga do InFeO₃ livre de deformação e sob tensão de 9% com a = 5,536 Å e c = 13,808 Å. Os valores das massas efetivas são determinados nos pontos Γ e A, pois estes correspondem aos dois intervalos de *band gap* direto do InFeO₃ de energia mais baixa (ver Figura 16). No ponto Γ , todos os autovalores para as massas efetivas de buracos e elétrons diminuem sob tensão, o que é altamente desejável para fins de aplicações fotovoltaicas, pois a mobilidade dos portadores de carga ocorre de forma mais eficiente. Além disso, com os menores autovalores encontrados, o material satisfaz o critério que limita a massa efetiva a ser inferior a 0,5 m₀, pelo menos ao longo de uma direção (BAHERS *et al*, 2014). Este critério foi obtido a partir de uma comparação das massas efetivas de semicondutores convencionais empregados para construção de células solares. Essa diminuição nos valores dos portadores de carga quando o material está sujeito tensão também foi observada no BiFeO₃ (SHENTON *et al*, 2019).

	Livre de te	Livre de tensão		Sob tensão	
	Γ	А	Γ	А	
$ m_{h}^{*} /m_{0}$)				
α	4,449	1,082	2,069	1,720	
β	2,419	0,777	1,953	1,476	
γ	1,834	0,542	0,389	0,800	
m_e^*/m_0					
α	0,789	1,632	0,320	0,450	
β	0,379	1,535	0,263	0,436	
γ	0,366	1,056	0,260	0,067	

Tabela 11. Autovalores (α , $\beta \in \gamma$) de buracos (m_h^*) e elétrons (m_e^*) para o tensor massa efetiva (em unidades de repouso de massa de elétrons, m_0) do InFeO₃ (livre e sob tensão) em alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin.

4.3.5 Coeficiente de absorção óptica

A Figura 17 mostra o espectro do coeficiente de absorção óptica para duas direções de polarização da radiação incidente $(\vec{E} \parallel \vec{c} \in \vec{E} \perp \vec{c})$ para o material sob tensão (curva azul) e livre dela (curva vermelha). Como pode ser visto, picos intensos adicionais de absorção óptica surgem dentro da faixa visível quando o material está sujeito à tensão. Além de ocorrer o deslocamento da borda de absorção óptica do material para energias mais baixas. Assim, a redução da energia de *band gap* para 1,74 eV levou a novas transições eletrônicas permitidas no material (principalmente de estados ocupados 2p do O para estados desocupados 3d do Fe), resultando em uma maior abrangência de absorção de luz do material no espectro de visível. Esse fato deve acarretar em um aumento da eficiência de fotoconversão do material sob essa condição de estresse como será apresentado a seguir.



Figura 17. Coeficiente de absorção óptica (α) do InFeO3 livre de tensão (curva vermelha) e sob tensão de tração (curva azul) para duas direções de polarização da radiação incidente. $\vec{E} \parallel \vec{c} \in \vec{E} \perp \vec{c}$ significam luz polarizada paralela ao eixo c e perpendicular a ele, respectivamente. O espectro solar padrão AM1.5G com cores diferentes é mostrado na parte inferior das figuras.

4.3.6 Eficiência de fotoconversão para o sistema deformado

A Figura 18 mostra a eficiência de fotoconversão da luz solar (*P*) para InFeO₃ livre de deformação e sob tensão em função da espessura (d) do material. Foram levadas em conta as diferentes direções de polarização da absorção de luz, isto é, para $\vec{E} \parallel \vec{c}$ e e para $\vec{E} \perp \vec{c}$. O valor P pode ser considerado como o limite superior no PCE para um material empregado para fabricação de célula solar (SHI *et al*, 2015; CAI *et al*, 2017).



Figura 18. Dependência da eficiência de fotoconversão da luz solar com a espessura do InFeO₃ livre de deformação e sob tensão para diferentes direções de polarização da luz.

Verifica-se que a eficiência de fotoconversão do InFeO₃ aumenta com o valor da espessura até um certo limite onde a eficiência se torna independente do valor de d. Os valores de P são sempre maiores para o material sob tensão do que para o material livre desse estresse. Em aproximadamente 100 nm da espessura do filme do material absorvedor, a eficiência de fotoconversão atinge um valor máximo de 20%. É importante comentar que esse valor de eficiência de fotoconversão teórica é maior ou igual à eficiência de conversão de energia de semicondutores convencionais de *band gaps* semelhante, como o Si amorfo (cerca de 10%) e do (Ga,In)P (cerca de 18%) (GREEN, 2016). Portanto, podemos considerar que esse material sob tensão é muito promissor para essas aplicações.

4.3.7 Energia de ligação de éxciton

Para calcular o valor da energia de ligação do éxciton para o InFeO₃ sob tensão usando a Eq. 4.62, adotamos um procedimento parecido como descrito na subseção 5.2.6. Ou seja, determinamos o valor da energia de ligação do éxciton desprezando a contribuição vibracional para a constante dielétrica do material e com a massa reduzida dos portadores de carga determinados a partir dos valores da Tabela 5. Nesse caso foi obtido um valor de 58 meV que é menos da metade do valor obtido quando o material livre de deformação (157 meV). Também calculamos a energia de ligação do éxciton levando em consideração a contribuição vibracional estimada a partir do valor da constante dielétrica do BiFeO3. Nesse caso, foi obtido uma energia de ligação de éxciton de apenas 0,75 meV. Este valor é muito inferior à energia de excitação térmica (k_BT ~ 26 meV). Portanto um éxciton pode ser facilmente dissociado no InFeO3 sob as condições de tensão obtidos nesta tese. Essa energia de dissociação de éxciton é bem menor do que aquela obtida para o sistema livre de tensão (1,9 meV) discutida na subseção 5.2.6.

4.3.8 Polarização elétrica

A tecnologia de células solares baseada em materiais ferroelétricos fotovoltaicos é diferente daquela que emprega uma junção p-n convencional, na qual os pares de elétrons-buracos fotogerados são separados por campos elétricos integrados que se formam em uma interface. No caso dos ferroelétricos fotovoltaicos, os pares elétronburaco são separados pela polarização intrínseca originada do material ferroelétrico. Assim, a polarização elétrica desempenha um importante papel em células solares fotoferróicas e um valor apreciável dessa grandeza é desejável (SONG *et al*, 2017; LOPEZ-VARO *et al*, 2016). Resultado de cálculos anteriores publicados na literatura indicam que a polarização elétrica do InFeO₃ é relativamente alta [86,5 μ C/cm² (LIU *et al*, 2018) e 85,9 μ C/cm² (FU *et al*, 2021)] se comparado a de outros ferroelétricos mais conhecidos na literatura como LiNbO₃ [67 μ C/cm² (HSU *et al*, 1997)], Bi₄Ti₃O₁₂ [56 μ C/cm² (WANG *et al*, 2012)], KNbO₃ [25 μ C/cm² (YAO *et al*, 2004)], etc.

Com o objetivo de verificar os efeitos da tensão no valor da polarização elétrica do InFeO₃, realizamos cálculos dessa grandeza usando a metodologia discutida na

subseção 3.8.7. Para o InFeO₃ não tensionado, encontramos um valor de 84,7 μ C/cm², que concorda com os valores dos cálculos anteriores. Sob uma tensão de 9% no volume da célula unitária do InFeO₃, o valor da polarização elétrica diminuiu para 77,6 μ C/cm². Ou seja, uma redução de aproximadamente 8%. Apesar dessa redução, o valor da polarização elétrica permanece ainda elevado se comparado com o valor de outros ferroelétricos conhecidos na literatura como o BaTiO₃ [26 μ C/cm² (KOLB *et al*, 2015)], KNbO₃ [25 μ C/cm² (YAO *et al*, 2004)], Bi₄Ti₃O₁₂ [56 μ C/cm² (WANG *et al*, 2012)], ZnSnS₃ [56 μ C/cm² (KOLB *et al*, 2015)]. Essa redução da polarização elétrica é esperada e acontece principalmente devido a deslocamentos atômicos, uma vez que as cargas efetivas de Born calculadas dificilmente mudam sob estresse (DONG, *et al*. 2018).

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese, uma série de propriedades eletrônicas, magnéticas, ferroelétricas e ópticas dos compostos multifuncionais AFeO₃ (A = Sc ou In) com estrutura cristalina R3c foram estudadas com o objetivo de avaliar o potencial desses materiais para futuras aplicações fotovoltaicas ou como ferroelétrico-fotovoltaicos. Essas propriedades foram determinadas realizando cálculos baseados na DFT para momentos magnéticos não-colineares que se encontra implementada no código Elk. Adotou-se o método LSDA+U_{eff} com U_{eff} = 6,0 eV para a aproximação dos efeitos de troca e correlação eletrônica.

Verificou-se que essa abordagem descreve a estrutura magnética do estado fundamental (AFM do tipo G com componente ferromagnética fraca) e os momentos magnéticos dos dois compostos estudados em concordância com os resultados experimentais. As várias outras propriedades determinadas neste trabalho não foram comparadas com os resultados experimentais, pois até o momento elas não se encontram publicados na literatura. Mas sempre que possível, os resultados são comparados com de outros sistemas semelhantes. Especialmente com o BiFeO₃ de mesma estrutura cristalina.

Foi obtido uma energia de *band gap* direto para o ScFeO₃ e o InFeO₃ cujos valores são de 3,0 eV e 2,3 eV, respectivamente. Esses valores são menores do que aqueles descritos em outros materiais ferroelétricos, como BaTiO₃ (3,4 eV), PbZr1xTixO₃ (3,9–4,4 eV) e LiNiO₃ (3,8 eV). Além disso, o InFeO₃ apresenta um *band gap* direto de magnitude semelhante à do composto multifuncional R3c BiFeO₃ (2,2 eV), já utilizado em aplicações fotovoltaicas.

A análise da massa efetiva dos portadores de carga do ScFeO₃ e do InFeO₃ mostram que elas são leves e comparáveis com as massas efetivas de semicondutores comerciais como Si, Ge, etc (m* $\leq 0.5 \text{ m}_0$). Eles possuem também energia de dissociação dos éxcitons muito baixa (< 25 meV) se comparada com as energias de excitações térmicas a temperatura ambiente (26 meV). Uma análise comparativa dos valores das massas efetivas dos materiais ScFeO₃, BiFeO₃ e InFeO₃ indicam que InFeO₃ é o material que tem a possibilidade de exibir o maior tempo de vida dos seus portadores de carga.

Dessa forma, verifica-se que os compostos ScFeO₃ e InFeO₃ têm diversas propriedades favoráveis para aplicações fotovoltaicas e para células solares fotoferróicas em comparação as dos outros sistemas conhecidos da literatura. No que tange as futuras aplicações desses materiais como fotoferroicos, é esperada uma redução na energia de *band gap* desses materiais para uma maior absorção de luz visível e, assim, possa melhorar a eficiência fotoconversão.

Verificamos ainda nesta tese que essa energia de *band gap* pode ser alcançada com o material sob efeito de tensão mecânica. Para ser mais preciso, sob tensão de 9% no volume da célula unitária do InFeO₃ (a = 5,536 Å e c = 13,808 Å) a energia de *band gap* direto do material se reduz para 1,74 eV. Com essa energia de *band gap* a absorção de luz visível no material cresce e a eficiência de fotoconversão do material vai para 20% considerando uma espessura de filme do material absorvedor de 100 nm.

Além da melhora na absorção de luz visível com o material sob tensão e do aumento da eficiência de fotoconversão teórica, verificamos também que as massas efetivas dos portadores de carga e a energia de ligação de éxciton são mais favoráveis para a caracterização de um eficiente material fotovoltaicos do que aquelas do material livre de tensão. A diminuição em 8% no valor da polarização elétrica do material não é muito significativa tendo em vista que o material ainda apresenta um valor de polarização elétrica elevada se comparado a muitos materiais ferroelétricos conhecidos. Portanto, o InFeO₃ sob tensão reúne um conjunto de características fundamentais que o torna um material interessante para aplicações em tecnologias de células solares baseadas em materiais fotoferróicos.

Espera-se que os resultados teóricos apresentados nesta tese estimulem futuros estudos experimentais para explorar mais os compostos ScFeO₃ e InFeO₃, livres e sob tensão mecânica. Os principais resultados deste trabalho de tese foram publicados na forma de dois artigos em revistas científicas especializadas (SOUZA, et al. 2021; SOUZA, et al. 2022). Como continuação dessa linha de estudos, pretende-se aplicar essas metodologias de cálculos para investigar possíveis transições de fase cristalina no InFeO₃ quando sujeito a estresse de tensão. No BiFeO₃, por exemplo, discute-se na literatura que a fase hexagonal R3c passa para a fase monoclínica do tipo Cc e ortorrômbico do tipo Ima2 com o aumento da tensão (DONG, et al. 2018; SANDO, *et al.* 2014). Essas transição de fases foram observadas em estudos com filmes finos do

BiFeO₃ que quando crescido, o estresse epitaxial imposto pelo substrato causa mudança de simetria cristalina.

APÊNDICE A.

Densidade eletrônica

Para calcular a probabilidade de encontrar arbitrariamente um elétron no espaço tridimensional, é necessário normalizar essa função de onda em relação a esse volume infinitesimal, ou seja,

$$P(\boldsymbol{\Psi}) = \int \left| \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, \sigma_i) \right|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3.$$
 (A.1)

Através dos fundamentos da Mecânica Quântica é possível saber que, apesar de $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, \sigma_i)$ ser assimétrico em relação a permuta de dois elétrons, a sua norma sempre será simétrica. O que revela que a expressão (A.1) dá a probabilidade de encontrar qualquer um dos elétrons do sistema no volume elementar considerado. Como existem N elétrons e estes são partículas indistinguíveis, a probabilidade de encontrar um por unidade de volume é definida como,

$$\rho(\vec{r}) = \frac{P(\boldsymbol{\Psi})}{dV} = N \int \left| \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, \sigma_i) \right|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3, \qquad (A.2)$$

 $\rho(\vec{r})$ é denominada de densidade eletrônica do sistema e depende somente das coordenadas espaciais, suas unidades usuais são elétrons/(bohr)³ (em unidades atômicas – u.a) ou elétrons/Å³ (no sistema internacional de unidades – SI).

APÊNDICE B

Demonstração teorema 1 - HK

Para provar esse teorema é necessário fazer uso do argumento da contradição, o qual atesta a veracidade da informação. Para o Hamiltoniano de um sistema de *N*-elétrons sujeito a um potencial externo $V(\vec{r})$ dado por:

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V}_{ext} \quad , \tag{B.1}$$

onde $\hat{T} = -\frac{\hbar}{2} \sum_{i} \frac{\nabla^2}{m_i}$ é o operador energia cinética, $\hat{U}_{ee} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i\neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ é o operador interação elétron-elétron, e $\hat{V}_{ext} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i\neq j} \frac{e^2 Z}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}$ o potencial externo, que é dado por:

Considerando outro operador hamiltoniano \hat{H}' (com outro potencial $V'(\vec{r})$ e com estado fundamental Ψ') agindo no sistema. Por hipótese, é possível admitir que os dois

potenciais levem à mesma densidade eletrônica ρ . Dessa maneira, usando o teorema variacional, temos que:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle, \qquad (B.2)$$

e

$$E' = \left\langle \Psi' \left| \widehat{H}' \right| \Psi' \right\rangle < \left\langle \Psi \right| \widehat{H}' \left| \Psi \right\rangle, \tag{B.3}$$

e assim,

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi' \rangle, \qquad (B.4)$$

e

$$E' = \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \Psi \rangle, \qquad (B.5)$$

Escrevendo agora,

$$\left\langle \Psi' \middle| \widehat{H} \middle| \Psi' \right\rangle = \left\langle \Psi' \middle| \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V} \middle| \Psi' \right\rangle \tag{B.6}$$

Somando 0 na expressão acima,

$$= \left\langle \Psi' \left| \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + \hat{V'} - \hat{V}' \right| \Psi' \right\rangle \tag{B.7}$$

Separando os termos,

$$= \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V'} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V'} | \Psi' \rangle$$
$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H'} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V'} | \Psi' \rangle \tag{B.9}$$

E substituindo (B.3) em (B.9) obtemos,

$$\left\langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \right\rangle < \left\langle \Psi' | \widehat{H'} | \Psi' \right\rangle + \left\langle \Psi' | \widehat{V} - \widehat{V'} | \Psi' \right\rangle \tag{B.10}$$

Escrevendo a densidade eletrônica ρ_0 da forma:

$$\rho_0(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \qquad (B.11)$$

Considerando que $\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^{N} v(\vec{r}_i)$, chega-se à expressão abaixo

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \Psi | v(\vec{r}_i) | \Psi \rangle$$

=
$$\sum_{i=1}^{N} \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N).$$
(B.12)

Escrevendo $v(\vec{r}_i) = \int d\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) v(\vec{r})$, e substituindo em (B. 12), obtemos:

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \int d\vec{r}_{1} \dots \int d\vec{r}_{N} \int d\vec{r} \,\delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}) \nu(\vec{r}) \Psi^{*} \Psi$$
$$= \sum_{i=1}^{N} \int d\vec{r} \dots \int d\vec{r}_{1} \int d\vec{r}_{i} \,\delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}) \nu(\vec{r}) \dots \int d\vec{r}_{N} \,\Psi^{*} \Psi$$
(B.13)

Como a densidade eletrônica pode ser escrita como,

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \Psi \middle| \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) \middle| \Psi \right\rangle, \qquad (B.14)$$

temos então,

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}.$$
 (B.15)

E analogamente,

$$\left\langle \Psi' \middle| \hat{V} - \hat{V}' \middle| \Psi' \right\rangle = \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \tag{B.16}$$

Agora, reproduzindo os mesmos passos para a eq. (B.8), obtemos,

$$\left\langle \Psi' \big| \widehat{H}' \big| \Psi' \right\rangle < \left\langle \Psi \big| \widehat{H} \big| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \big| \widehat{V}' - \widehat{V} \big| \Psi \right\rangle \tag{B.17}$$

Com

$$\left\langle \Psi \left| \hat{V}' - \hat{V} \right| \Psi \right\rangle = \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}.$$
 (B.18)

E, assim, as equações (B.10) e (B.17) podem ser escritas, respectivamente, como

$$E < E' + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}, \qquad (B.19)$$

$$E' < E + \int \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] d\vec{r}.$$
 (B.20)

Somando as duas equações acima, chegamos à inconsistência:

$$E + E' < E' + E. \tag{B.21}$$

Lembrando que se assumiu que a partir de dois potenciais externos diferentes gerariam a mesma densidade eletrônica, fazendo isso chegamos à contradição acima, essa é a prova por contradição do primeiro teorema de HK. Portanto, a unicidade de ρ exige que $\Psi = \Psi'$. De maneira prática, por meio do primeiro teorema, é possível determinar a função de onda do sistema.

APÊNDICE C

Equações de Kohn-Sham

O funcional energia total do sistema de partículas interagentes consiste em:

$$E[\rho] = \left\langle \Psi \middle| \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V} \middle| \Psi \right\rangle = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho], \qquad (C.1)$$

sendo \hat{T} representa operador energia cinética dos elétrons, \hat{U} o operador energia potencial de repulsão elétron-elétron e \hat{V} o operador energia potencial de interação núcleo-elétron.

O operador energia cinética, $T[\rho]$, no formalismo KS consiste em dois termos:

- (i) $T_s[\rho]$ que é a energia cinética exata do sistema de *N* elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo
- (ii) $T_c[\rho]$ que é a energia cinética que inclui os efeitos de correlação eletrônica.

O funcional $U[\rho]$, por sua vez, é formado por três termos:

- (i) $U_H[\rho]$ que é a energia de interação eletrostática clássica (também chamada de energia de Hartree);
- (ii) $U_x[\rho]$ que é a é o termo de troca eletrônica
- (iii) $U_c[\rho]$ que é o potencial devido à correlação eletrônica.

Matematicamente, os potenciais U_H e U_x são representados por:

$$U_{H}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$$
(C.2)

e

$$U_{x}[\rho] = -\frac{1}{2} \iint \frac{\phi_{j}^{*}(\vec{r})\phi_{k}^{*}(\vec{r}')\phi_{j}(\vec{r}')\phi_{k}(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \qquad (C.3)$$

na expressão (C.3) as funções $\phi_{j,k}(\vec{r})$ são os autoestados de uma partícula. Uma expressão para U_c desconhecida.

Com base na discussão precedente, a eq. (C.1) pode ser reescrita da forma:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] + U_H[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho] + V[\rho].$$
(C.4)

Agrupando os termos das energias de troca e de correlação de (C.4) temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho], \qquad (C.5)$$

onde

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho].$$
(C.6)

Na expressão (C.5), o termo de troca e correlação eletrônica é o único que não se conhece de forma exata.

Considerando a ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não interagentes como vínculo, isto é,

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}.$$
(C.7)

o processo de minimização de energia do sistema é realizado por meio de uma variação em relação aos orbitais { ϕ^* }, mantendo fixo o número de elétrons do sistema igual a *N*, isto é,

$$\frac{\delta}{\delta\phi^*(\vec{r})} \left\{ E - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = 0, \qquad (C.8)$$

onde ε_i é o multiplicador de Lagrange associado ao orbital ϕ_i . Sendo que $\phi_i^*(\vec{r}) e \phi_i(\vec{r})$ são quantidades independentes, é possível mostrar, usando as regras de derivação funcional, que o conjunto de orbitais que minimiza a expressão (C.5) satisfaz as equações de Kohn-Sham,

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi^*(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi^*(\vec{r})} + \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \phi^*(\vec{r})} \left[\frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right], \qquad (C.9)$$

com a densidade eletrônica para o sistema auxiliar sendo:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_j \phi_j^* \phi_j. \tag{C.10}$$

O termo de energia cinética do sistema de N elétrons, $T_s[\rho]$, é conhecido e dado por:

$$T_{s}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \int d\vec{r} \, \phi_{i}^{*}(\vec{r}) \nabla^{2} \phi_{i}(\vec{r}). \qquad (C.11)$$

Derivando as equações (C.10) e (C.11) obtêm-se respectivamente:

$$\frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta\phi^*(\vec{r})} = \phi_i(\vec{r}), \qquad (C.12)$$

e

$$\frac{\delta T_s(\vec{r})}{\delta \phi^*(\vec{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}). \tag{C.13}$$

Para os termos que envolvem os multiplicadores de Lagrange, temos:

$$\frac{\delta}{\delta\phi^*(\vec{r})} \left[\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \right] = \varepsilon_i \phi_i. \tag{C.14}$$

Com isso, substituindo as equações (C.14), (C.13), (C.12) e (C.9) na equação (C.8), obtém-se

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\vec{r}) + \left[\frac{\delta U_H[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})}\right]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}).$$
(C.15)

Fazendo $\frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_H(\vec{r}); \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v(\vec{r}); \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{xc}(\vec{r}), \text{ a equação anterior}$

pode ser reescrita na forma:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + [v_H + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}).$$
(C.16)

APÊNDICE D

4.5.4 Potencial de troca de Becke e Johnson (BJ)

O uso de funcionais híbridos, apesar de fornecer um melhor resultado para a energia de *gap* de semicondutores e isolantes, é computacionalmente caro. Além disso, ele não é satisfatório em todos os casos, pois notou-se que o fator α que indica os percentuais de mistura na fórmula geral dos funcionais híbridos dependem de material para material. Assim, os funcionais híbridos têm um problema semelhante ao do tipo LDA (GGA)+U. Uma alternativa computacionalmente barata foi proposta por Becke e Johnson (2006), um potencial semi-local que não possui nenhum parâmetro empírico em sua formulação, e é dada pela expressão abaixo:

$$V_{X\sigma} = V_{X\sigma}^{Slater} + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{\tau_{\sigma}}{\rho_{\sigma}}}, \qquad (D.1)$$

em que

$$V_{X\sigma}^{Slater} = -\int \frac{\rho_{X\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3 \vec{r}_2$$
(D.2)

é o potencial de Slater, τ_{σ} é a densidade de energia cinética de uma partícula com spin σ e ρ_{σ} é a densidade eletrônica. Este potencial proposto por Becke e Johnson vem gerando bons resultados, como mostra o trabalho de Tran *et al.* (2009). Os cálculos em sólidos mostram que ele leva a uma melhor descrição dos *band gaps* de semicondutores e isolantes em relação às aproximações mais utilizadas (Densidade Local – LDA, a de Gradiente Generalizado – GGA, entre outras), para o potencial de troca e correlação.

4.5.5 Potencial de troca modificado de Becke e Johnson (TB-mBJ)

Em apenas alguns anos depois, Tran e Blaha propuseram uma versão modificada do potencial de troca de Becke-Johnson (2009) ficando conhecido como TB-mBJ ou popularizado como mBJ, que gerou resultados ainda melhores e mais próximos aos resultados experimentais. O potencial de troca mBJ como proposto por Tran e Blaha, tem a seguinte forma:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = c v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}}$$
(D.3)

onde $\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$ é a densidade eletrônica, $t_{\sigma}(\vec{r}) = (1/2) \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \vec{\nabla} \psi_{i,\sigma}^* \cdot \vec{\nabla} \psi_{i,\sigma}$ é a densidade de energia cinética de uma partícula com spin σ e $v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$ é o potencial de Becke-Roussel. O coeficiente *c* é escolhido de forma que dependa linearmente da raiz quadrada da média de $\frac{|\vec{\nabla}\rho|}{\rho}$:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r})} d\vec{r}' \right)^{1/2}$$
(D.4)

sendo α e β são parâmetros ajustáveis em acordo com a energia de *band gap* experimental de um conjunto de materiais, com valores $\alpha = -0,0012$ (adimensional), $\beta = 1,023bohr^{1/2}$, e V_{cell} representa o volume da célula unitária do composto em estudo.

Nessa primeira tentativa de ajuste dos termos α e β , usou-se um grupo de famosos materiais semicondutores (Si, Ge, AsGa, etc.), isolantes (LiF, LiCl, MgO, etc.) e gases inertes (Ne, Ar, Cr, etc.). Os resultados foram satisfatórios para a obtenção da energia de gap desses materiais em relação àqueles obtidos via funcionais híbridos ou utilizando cálculos via métodos das funções de Green, conhecido na literatura como método GW (GREEN, 1972). Porém, em uma investigação mais detalhada foi verificada a possibilidade de novas parametrizações (KOLLER, 2012). Nesse novo trabalho, ficaram estabelecidas duas novas parametrizações, uma delas de aplicação mais geral e outra com foco em materiais que possuem energia de *band gap* até 7 eV.

É importante ressaltar que essas previsões sobre a parametrização que melhor se adapta ao sistema em estudo pode não acontecer. Para citar alguns casos que ocorreram no nosso grupo de pesquisa, enquanto que os compostos MWO₄ (M = Ba, Sr e Ca) com estrutura do tipo *scheelite* e energias de *gap* entre 5,08-5,56 eV (CARVALHO, 2019) foram bem descritos pela parametrização original de Tran-Blaha (VANDERBILT, 1985), outros compostos como o $Bi_4M_3O_{12}$ com estrutura cristalina do tipo *eulytine* e energias de *band gap* de 5,05 e 5,36 eV (SOUSA, 2017) foram melhor descritos pela parametrização para materiais com energia de *gap* até 7,0 eV.

Uma característica importante do potencial de troca mBJ é que ele não foi deduzido na forma de uma derivada funcional de um funcional energia. Assim, ele atua em combinação com alguma aproximação do tipo LDA ou GGA para a contribuição da correlação eletrônica e assim poder construir o potencial de troca e correlação eletrônico. Uma consequência desse fato é que essa metodologia não se aplica para a obtenção de geometrias de equilíbrio e propriedades mecânicas dos sólidos

REFERÊNCIAS

AMBROSCH-DRAXL, C., SOFO, J. O. Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.005</u>>

ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. Phys. Rev. B, v. 12(8), p. 3060–3083, 1975.

ANISIMOV, V.; ARYASETIAWAN, A.; LICHTENSTEIN. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. J. Phys.: Condens. Matter, v. 9, p. 767, 1997.

ANISIMOV, V. *et al.* Density-functional theory and NiO photoemission spectra. Phys. Review B v. 48, p. 16929, 1993.

ANISIMOV, V.; ZAANEN, J.; ANDERSEN, O. **Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner**. Phys. Review B, v. 44, p. 943, 1991.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid state physics. Philadelphia: Saunders College, 1976.

BASU, S.R.; MARTIN, L.W.; Chu, Y.H.; et al., Appl. Phys. Lett. 92 (2008), 091905, Disponível em <<u>https://doi.org/10.1063/1.2887908</u>>

BAHERS, T.L.; RERAT, M.; SAUTET, P. J. Chem. Phys. C 118 (2014) 5997. Disponível em https://doi.org/10.1021/jp409724c

BARTH, U.; HEDIN, L.J.; J. Phys. C: Solid Sate Phys. 5 (1972) 1629. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012</u>>

BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A simple effective potential for exchange. The Journal of Chemical Physics, v. 124, p. 221101, 2006.

BELIK, A. A.; YUSA, H.; HIRAO, N.; et al. Chem. Mater. 21, 3400 (2009).

BIRCH, F. Finite elastic strain of cubic crystals. Physical Review, v. 71, p. 809–824, 1947.

BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; MADSEN, G.K.H.; et al., **WIEN2k: an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties**, Vienna University of Technology, Austria, 2018.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln Ann. Phys., v. 84, p. 457, 1927.

BRITO, D.M.S. LIMA, A.F. LALIC, M.V., Photoferroic prospective of multiferroic HoMnO3 compound, evaluated on the base of the DFT study of its magnetic, electronic, and optical properties, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 177, 2023, 111301, ISSN 0022-3697, https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111301.

BUTLER, K.T.; FROST, J.M.; WALSH, A. Energy Environ. Sci. 8 (2015) 838. Disponível em https://doi.org/10.1039/C4EE03523B

CAI, T.-Y.; LIU, S.-C.; JU, S. et al., Phys. Rev. Applied 8 (2017) 034034. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.034034</u>>

CARVALHO, I.P.; LIMA A.F.; LALIC, M.V. Theoretical study of electronic and optical properties of the scheelite MWO4 (M = Ca, Sr or Ba) compounds by applying the modified Becke-Johnson exchange-correlation potential. Optical Materials, v. 92, v. 187-194, 2019.

CASTELLI, I. E.; OLSEN, T.; CHEN, Y. J. Phys.: Energy 2 (2020) 011001. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab428c</u>>

CATALAN, G.; SCOTT, J.F. Adv. Mater. 21 (2009) 2463. Disponível em https://doi.org/10.1002/adma.200802849>

CAPELLE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. *Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, December, 2006.*

CEPERLEY, D.M.; ALDER, B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. Physical Review Letters, v. 45, p. 566-569, 1980.

CHAKRABARTTY, J.; HARNAGEA, C.; CELIKIN, M. et al. Nat. Photonics 12 (2018) 271. Disponível em https://doi.org/10.1038/s41566-018-0137-0

CHOI, S.G.; YI, H.T.; CHEONG, S.-W.; et al. Phys. Rev. B 83 (2011), 10010. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.100101</u>>

COTTENIER, S. Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction. Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium, 2013.

DAUMONT, C.; REN, W.; INFANTE, I. C. et al. J. Phys.: Condens. Matter 2012, 24, 162202.

DAL CORSO, A. Journal Phys.: Condens. Matter 25 145401. 2013.

DEWHURST, K. et al. **Elk code.** Disponível em < <u>http://elk.sourceforge.net/</u>> Acesso em 09/10/2022.

DING, K.; CHEN, B.; LI, Y. et al. J. Mater. Chem. A 2 (2014) 8294. Disponível em <<u>http://dx.doi.org/10.1039/c3ta15367c</u>>

DONG, H. F.; OGANOV, A. R.; ZHU, Q. et al. Sci. Rep. (2015), 5, 9870.

DONG, H.; WU, Z.; WANG, S. et al. Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 072905. Disponível em <u>http://dx.doi.org/10.1063/1.4793397</u>

DONG, H.; WU, Z.; WU, F. et al. Phys. Status Solidi RRL 12 (2018) 1700431. Disponível em https://doi.org/10.1002/pssr.201700431

DUAN, Y. F.; LI, J. B.; LI, S. S. et al. J. Appl. Phys. 103, 083713 (2008) 103, 083713.

DUDAREV, S. L. et al., Phys. Rev. B 57, 1505. 1998.

EDERER, C.; SPALDIN, N. A. Phys. Rev. Lett. 95, 257601 (2005). **EXCITING code developed under the Research and Training Network** EXCITING funded by the EU, contract No. HPRN-CT-2002-00317.

FOX, M. Optical properties of solids, 1st edition, Oxford University Press, 2001.

FUJITA, K.; KAWAMOTO, T.; YAMADA, I. et al., Chem. Mater. 28 (2016). Disponível em https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02783

LU, J.; GUNTHER, A.; SCHRETTLE, F. et al. Eur. Phys. J. B 75 (2010) 451. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-00170-x</u>>

GELLER, S.; WOOD, E. A. Crystallographic Studies of Perovskite- Like Compounds. I. Rare Earth Orthoferrites and YFeO3, YCrO3, YAIO3. Acta Crystallogr. 1956, 9, 563–568.

GIOVANNETTI, G.; PUGGIONI, D.; BARONE, P. et al. Phys. Rev. B 94 (2016), 195116. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.195116</u>>

GREEN, S. Calculated properties for no $X^2\Pi$ and $A^2\Sigma^+$. Chem. Phys. Lett., v. 13, 1972.

GREEN, M. A. and BREMNER, S. P. Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics, Nat. Mater. 16, 23 (2016).

HAUTIER, G.; MIGLIO, A.; WAROQUIERS, D. et al., Nat. Commun. 4 (2013) 2292. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1038/ncomms3292</u>>

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Journal Chem. Phys. 118 (2003) 8207. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1063/1.1564060</u>>

HIMMETOGLU, B.; FLORIS, A.; GIONCOLI, S., *et al.* Int. J. Quantum Chem. 2014, 114, 14-49. DOI: 10.1002/qua.24521

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, v. 136, p. 864-871, 1964.

HSU, R.; *et al. X-ray Studies of LiNbO3 and LiTaO3. Acta Crystallogr.*, Sect. B: Struct. Sci. 1997, 53, 420–428.

IHLEFELD, J.F.; PODRAZA, N.J.; LIU, Z.K.; et al., Appl. Phys. Lett. 92 (2008), 142908. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1063/1.2901160</u>>

INFANTE, I. C.; LISENKOV, S.; DUPÉ, B.; et al. Physical Review Lett. 105, 057601 (2010).

JENSEN, F. Introduction to Computational Chemistry. 2^a. Ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

KAWAMOTO, T.; FUJITA, K.; YAMADA, I. et al., Journal Am. Chemistry Soc. 136 (2014), 15291. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1021/ja507958z</u>>

KING-SMITH, R.; VANDERBILT, D. Phys. Review B 47 (3) (1993) 1651. Disponível em <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.1651>

KIM, B.G.; TOYODA, M.; PARK, J. Electronic structure and phase transition in polar ScFeO3 from first principles calculations, Journal of Alloys and Compounds (2017), doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.075

KITEL, C. Introduction to Solid State Physics, 7th edition, John Wiley & Sons, 1996.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M.C. Chemistry's Guide to Density Functional Theory, 2001.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. Physical Review, v. 140, p. 1133-1138, 1965.

KOHANOFF, J. Eletronic structure calculations for solids and molecules. 1^a. ed. New York: Cambridge University Press, 2005.

KOLLER, D.; TRAN, F.; BLAHA, P. Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. Phys. Rev. B, v. 85, p. 155109, 2012

KOLLING, D.D.; HARMON, B.N. Journal. Phys. C: Solid State Phys. 10 (1977) 3107. Disponível em https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/16/019.10.1103/PhysRevB.66.014447

KOLB, B.; KOLPAK, A. M. First-Principles Design and Analysis of an Efficient, Pb-Free Ferroelectric Photovoltaic Absorber Derived from ZnSnO3. Chem. Mater. 2015, 27, 5899–5906. KUBLER, J.; HOCK, K.-H.; STICHT, J. et al. Journal of Physics. F Met. Phys. 18 (1988) 469. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/3/018</u>>

KURZ, Ph. *et al. Ab initio* treatment of noncollinear magnets with the full-potential linearized augmented plane wave method. PHYSICAL REVIEW B 69, 024415 (2004)

LANGRETH, D. C.; MEHL, M. J. **Beyond the local-density approximation in** calculations of ground-state electronic properties. Physical Review B, v. 28, p. 1809-1834, 1983.

LAZENKA, V. V.; LORENZ, M.; MODARRESI, H. et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 2013, 46, 175006.

LEVINE, I.N. Quantum Chemistry, 6th ed., Pearson Prentice Hall, 2009.

LIA, H.; LIA, F.; SHEN, Z. et al., Nano Today 37 (2021), 101062. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.101062></u>

LIECHTENSTEIN, A.I.; ANISIMOV, V.I.; ZAANEN, J. Zaanen, Phys. Rev. B 52 (1995) R5467. Disponível em https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467

LIMA, A.F. LALIC, M.V. The usefulness of the first-principles calculations of optical properties of the materials and the type of information that can be accessed by them, Optical Materials: Volume 15,2022,100185, ISSN 2590-1478

LIMA, A. F. J. Phys. Chem. Solids 144 (2020) 109484. Disponível em https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109484>

LIMA, A. F.; LALIC, M. V. Int. J. Quantum. Chem. 118 (2018) e25846. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1002/qua.25846</u>>

LIMA, A. F.; LALIC, M. Ground-state magnetic structure of hexagonal YMnO3 compound: A non-collinear spin density functional theory study, J ournal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 416, 2016, Pages 236-240, ISSN 0304-8853, https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.038.

LIU, S.; WANG, R.; WANG, C. et al. J. Phys. Chem. Solid. 122 (2018) 1. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.06.009</u>>

LOFLAND, S. E.; MCDONALD, K. F.; METTING, C. J. et al. Phys. Rev. B 73, 092408 (2006).

LOPEZ-VARO, P.; BERTOLUZZI, L.; BISQUERT, J. Phys. Report 653 (2016) 1. Disponível em https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.07.006

LU, J.; GUNTHER, A.; SCHRETTE, F. et al., Eur. Phys. J. B 75 (2010) 451. Disponível em https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-00170-x

LUNDQVIST, B.; ANDERSSON, Y. Density Functional Theory Including van der Waals Forces. Int. J. Quantum Chem, v. 56, p. 247-255, 1995.

MACDONALD, A.H.; PICKETT, W.E.; KOELLING, D.D. J. Phys. C: Solid State Phys. 13 (1980) 2675. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/14/009</u>>

MAREZIO, M.; REMEIKA, J. P.; DERNIER, P. D. *The Crystal Chemistry of the Rare Earth Orthoferrites. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1970, 26, 2008–2022.

MARTIN, R.M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, 2004.

MELO, A.T.; BRITO, D.M.S.; LIMA, A.F. *et al.* Non-collinear spin DFT study of the ground state magnetic structure, optical and electronic properties of the hexagonal LuFeO3 multiferroic, Journal of Alloys and Compounds, Volume 813, 2020, 152227, ISSN 0925-8388, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152227.

MORUZZI, V.L.; JANAK, J.F.; WILLIAMS, A.R. Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, 1978.

NIE, R.; YUN, H.-S.; PAIK, M.-J. et al. Adv. Energy Mater. 8 (2017), 1701901. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1002/aenm.201701901</u>>

NECHACHE, R.; HARNAGEA, C.; LI, S. et al. Nat. Photonics 9 (2015) 61. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.255</u>>

NORDSTROM, L.; SINGH, D.J. Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 4420. Disponível em <<u>https://doi.org/</u>10.1103/PhysRevLett.76.4420>

PARR, R.G.; YANG, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, 1th ed, Oxford University Press, New York, 1989.

PETUKHOV, A. G. *et al.* Correlated metals and the LDA+U method. PHYSICAL REVIEW B 67, 153106 (2003)

PERDEW, J. P.; BURKE, S.; ERNZERRHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PERDEW, J. *et al.* Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. Phys. Rev. Lett., v. 102, p. 039902, 2009.

PETERS, J. J. P.; BRUNIER, A. E.; IQBAL, A. N. et al. Phys. Rev. Matter. 4 (2020) 064416. Disponível em https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.064416>

RANA, D. S.; TAKAHASHI, K.; MAYANI, K. R. et al. Phys. Rev. B 75, 060405(R) (2007).

RAVINDRAN, P.; VIDYA, R.; KJEKSHUS, A. et al. Rev. B 74, 224412 (2006).

RESTA, R. (2007). Theory of polarization: a modern approach, in: Physics of Ferroelectrics, in: Topics Appl. Physics, vol. 105, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007, pp. 31–68 (Chapter).

SANDO, D.; AGBELELE, A.; RAHMEDOV, D. et al. Nat. Mater. 12, 641 (2013).

SANDO, D.; *et al.* BiFeO3 epitaxial thin films and deviecs: past, present and future. J. of Physics: Condensed Matter, Vol 26. doi:10.1088/0953-8984/26/47/473201 (2014).

SCHWARZ, K. McMasters University WIEN2k-workshop, Notas de Aula: Densityfunctional theory (DFT) and the concepts of the augmented-plane-wave plus localorbital(L)APW+lomethod.2016.Disponítvelem<hhttp://susi.theochem.tuwien.ac.at/ onlineworkshop/i>

SHELKE, V.; MAZUMDAR, D.; FALEEV, S. et al. Disponível em https://arxiv.org/abs/1010.0604

SHENTON, J.K.; BOWLER, D.R.; CHEAH, W.L. Phys. Rev. B 100 (2019) 085120. Disponível em https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.085120

SHI, G.; KIOUPAKIS, E. Nano Lett. 15 (2015) 6926. Disponível em https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02861>

SHICK, B.; LIECHTENSTEIN, A.I.; PICKETT, W.E. Phys. Rev. B 60 (1999) 10763. Disonível em https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.10763

SINGH, D. J. Planewave, pseudopotential and LAPW method. Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 1994.

SINGH, D. J., Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

SJOSTEDT, E.; NORDSTROM, L. Phys. Rev. B 66 (2002), 014447. Disponível em https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.014447

Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM). **AM 1.5 G solar spectrum.** Disponível em https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html

SONG, S.; KIM, D.; JANG, H.M. et al. Chem. Mater. 29 (2017) 7596. Disponível em https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03141>

SOUSA, O.M.; LIMA A.F.; LALIC, M.V. New insights into the electronic and optical properties of the Bi4M3O12 (M = Si or Ge) scintillators. Optical Materials, v. 73, p. 642, 2017.

SOUZA, J.S.; ALVES, L.L.; LIMA, A.F. et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids 160 (2022) 110346. Disponível em https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110346

SOUZA, J.S.; ALVES, L.L.; LIMA, A.F. *Effects of tensile strain on the electronic, optical and ferroelectric properties of a multifunctional R3c InFeO3 compound. Computational Materials Science.* 2022.

SUTTON, A.P. Electronic Structure of Materials, Clarendon Press, 1993.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. Modern Quantum Chemistry. New York: Macmillan, 1982.

TIWARI, R. P.; BIRAJDAR, B.; GHOSH, R. K. J. Phys.: Condens. Matter 31 (2019) 505502. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab4019</u>>

TRAN, F.; BLAHA, P. Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 5-8.

ULLRICH, A.C. **Time-Dependent Density-Functional Theory**, First, Oxford University Presss, New York, 2012.

ULLRICH, A.C. Density-functional theory for systems with noncollinear spin: Orbital-dependent exchange-correlation functionals and their application to the Hubbard dimer, physical review B **98**, 035140 (2018).

VANDERBILT, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. Phys. Rev. B, v. 32, p. 8412, 1985.

VANDERBILT, D.; KING-SMITH, R. Phys. Rev. B 48 (7) (1993) 4442. Disponível em https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4442

VANDERBILT, D, J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 147.

WANG, Yue-Chao; CHEN, Ze-Hua; JIANG, Hong. "The local projection in the density functional theory plus U approach: A critical assessment", J. Chem. Phys. 144, 144106 (2016) <u>https://doi.org/10.1063/1.4945608</u>.

WANG. W.; et al. Crystal Field Splitting and Optical Bandgap of Hexagonal LuFeO3 Films. Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 241907.

WU, Z.; COHEN, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. Physical Review B, v. 73, p. 235116, 2006.

XU-FU, X.; XIA LAI, G.; SU, K.-R. et al. Int. J. Mod. Phys. B 35 (2021) 2150215. Disponível em <<u>https://doi.org/10.1142/S0217979221502155</u>>

YANG, M.; LUO, Z. KIM, D. J., Bulk photovoltaic effect in monodomain BiFeO3 thin films, Appl. Phys. Lett. 110,183902 (2017).

YAO, W. F.; et al. Photocatalytic Property of Perovskite Bismuth Titanate. Appl. Catal., B 2004, 52, 109–116.

YUAN, Y.; XIAO, Z.; YANG, B. et al. J. Mater. Chem. A 2 (2014) 602. Disponível em ">https://doi.org/10.1039/C3TA14188H>

ZHANG, M-Y; CUI, Z-H; WANG, Y-C; *et al.* Hybrid functionals with systemdependent parameters: Conceptual foundations and methodological developments. WIREs Comput Mol Sci. 2020; 10:e1476. https://doi.org/10.1002/wcms.1476

ZHENG, F. et al, Above 1% efficiency of a ferroelectric solar cell based on the PbðZr; TiÞO3 film., J. Mater. Chem. A 2, 1363 (2014).

•