



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Faculdade de Ciência de Bauru

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais



Sérgio Alves de Azevedo

Bulk, superfície e nanotubos do SrTiO_3 dopado com Ag

Bauru

2023

Sérgio Alves de Azevedo

Bulk, superfície e nanotubos do SrTiO_3 dopado com Ag

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração: Modelagem e Simulação de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano

Bauru

2023

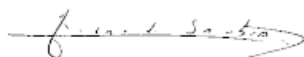
A994b Azevedo, Sérgio Alves de
Bulk, superfície e nanotubos do SrTiO_3 dopado com Ag /
Sergio Alves de Azevedo. -- Bauru, 2023
249 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Julio Ricardo Sambrano

1. Modelagem computacional. 2. SrTiO_3 . 3. dopagem com
Ag. 4. DFT. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE SÉRGIO ALVES DE AZEVEDO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 03 dias do mês de agosto do ano de 2023, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de SÉRGIO ALVES DE AZEVEDO, intitulada **Bulk, superfície e nanotubos do SrTiO_3 dopado com Ag**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências - Unesp/ Câmpus de Bauru, Prof. Dr. RICARDO GARGANO (Participação Virtual) do(a) Instituto de Física / Universidade de Brasília - UnB, Prof. Dr. ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE (Participação Virtual) do(a) Instituto de Química / Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Prof. Dr. MATEUS MENEGHETTI FERRER (Participação Virtual) do(a) Centro de Desenvolvimento e Tecnologia / UFPel, Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: Aprovado com Mérito. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO

DEDICATÓRIA

Dedico essa tese aos meus pais José J. de Azevedo e Izalda A. da Silva, por sempre me serem minha fonte de espição e apoio em todos os momentos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus, pela misericórdia e luz em todos os momentos da minha vida. De forma adicional quero expressar por meio desse agradecimento a minha profunda gratidão a todas as pessoas e instituições que tiveram papel crucial na minha jornada de conclusão do curso de doutorado.

Quero agradecer à minha família - minha mãe Izalda Alves da Silva, meu pai José Jaime de Azevedo e minhas irmãs Suellen Alves de Azevedo e Shirley Alves de Azevedo, que foram uma fonte encorajamento e apoio incondicional. Agradeço também à minha namorada, Daniela Gomes Cavalcante, por estar ao meu lado durante todo o percurso do doutorado, que foram essenciais para minha motivação e bem-estar emocional.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Júlio Ricardo Sambrano, sua sabedoria, orientação e expertise foram cruciais para o sucesso desta tese. Sua dedicação na minha orientação foram fundamentais para o meu crescimento como pesquisador. Sou grato também pela oportunidade e confiança em meu trabalho.

Agradeço também a todos os membros do Laboratório de Simulação molecular em especial aos meus colegas de laboratório, José Artigas dos Santos Laranjeira e Nicolas Ferreira Martins, pela colaboração, discussões e troca de ideias que foram inestimáveis para o meu progresso acadêmico.

Gostaria de estender meus agradecimentos ao IFMA, na pessoa da Direção Geral, representada pelo Prof. Dr. Marinete Moura da Silva Lobo. A concessão de afastamento para realização do doutorado foi essencial para que eu pudesse me dedicar integralmente a essa etapa da minha formação. Sou grato pelo apoio e compreensão em reconhecer a importância da busca por conhecimento além das fronteiras do instituto.

Agradeço ao CDMF (Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais), na pessoa do professor Elson Longo, por seu apoio e incentivo ao longo dessa jornada. Também sou grato às agências de fomento, CNPq e Fapesp, pelo apoio financeiro concedido, permitindo o desenvolvimento da tese de doutorado.

Por fim, expresso minha gratidão à Unesp (Universidade Estadual Paulista) e ao POSMAT (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) pela oportunidade de realizar meu curso de doutorado. O ambiente acadêmico estimulante e os recursos disponíveis contribuíram significativamente para minha formação e crescimento como pesquisador.

***“Mesmo desacreditado e ignorado por todos, não posso desistir,
pois para mim, vencer é nunca desistir”***

Albert Einstein

AZEVEDO, S. A. **Bulk, superfície e nanotubos do SrTiO₃ dopado com Ag.** 2023. 249 p. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2023.

RESUMO: O Titanato de Estrôncio (SrTiO₃) é um material funcional com estrutura cristalina do tipo perovskita que tem despertado o interesse da comunidade científica nos últimos 10 anos. Dessa forma essa tese teve como objetivo modelar computacionalmente o bulk, a superfície e nanotubos do SrTiO₃ puro e dopado com prata (Ag), estudando as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e térmicas, além de possíveis aplicações. As simulações computacionais por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizadas para estudar o efeito da dopagem por Ag no SrTiO₃ e suas propriedades no *bulk*, superfície e nanotubo. A dopagem com Ag no *bulk* reduz a energia de *band gap* (E_{gap}) em 0,15 eV e modifica o band gap de indireto para direto. A análise das populações hamiltonianas de orbitais cristalinos (COHP) revelou que a ligação Ag-O foi mais forte para os estados antiligantes. Os resultados vibracionais mostraram que a dopagem com Ag promoveu um distúrbio estrutural de curto alcance no SrTiO₃ com o aparecimento de modos Raman ativos (A_g , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g}). Os dados das propriedades de transporte revelaram que a dopagem modifica a natureza do semicondutor do tipo n para um semicondutor do tipo p. Os resultados para a dopagem com Ag na superfície (001) do SrTiO₃ mostram o surgimento de um estado *midgap*, levando a uma diminuição da E_{gap} , um aumento nas constantes dielétricas e na massa efetiva dos elétrons. A dopagem por Ag gera uma diminuição da condutividade elétrica e um aumento na figura de mérito, que estão associados a uma redução significativa da condutividade térmica (~5 vezes), indicando que o material pode ser usado com material termoelétrico em altas temperaturas. A dissociação da molécula água na superfície (001) de STO dopado com Ag demonstrou-se uma reação espontânea que é termodinamicamente, cineticamente favorável. A estrutura de bandas após a dissociação da água na superfície, tem diminuição do E_{gap} ~2 eV em ambas as configurações de spin, indicando a transferência de elétron para a molécula de água, quebrando assim a ligação [H-O] em H⁺ e OH⁻ e resultando em nova recombinação elétron-buraco nos estados eletrônicos. Os dados de carga de Hirshfeld revelam que a divisão da água forma OH com características radiculares. Os resultados da dopagem com Ag nos nanotubos (NT) de SrTiO₃ resultou em aumento da desordem nos clusters de [SrO] e [TiO₂], no entanto, a Ag formou clusters de [AgO₄] sem distorções. Os resultados das propriedades eletrônica mostraram que NT puro de SrTiO₃ com quiralidade *zigzag* e *armchair* apresentaram *band gap* indireto e direto respectivamente, com valores próximos aos observados no *bulk* e na superfície (001) do SrTiO₃. A dopagem com Ag reduziu significativamente o *band gap* em todos os nanotubos dopados. A mobilidade dos portadores também foi afetada pela dopagem, com aumento da mobilidade dos elétrons e redução da mobilidade dos buracos. Por fim, os resultados de dopagem com Ag no SrTiO₃, se mostraram promissores uma vez que melhora suas propriedades físico-químicas, abrindo assim novas possibilidades tecnológicas em diferentes áreas de aplicação.

Palavras-chave: SrTiO₃, dopagem com prata, Ag, DFT, modelos periódicos

AZEVEDO, S. A. **Bulk, surface and nanotubes of Ag-doping in SrTiO₃**. 2023. 249 p. Thesis (Ph.D. in Material Science) - UNESP, Bauru, 2023.

ABSTRACT: Strontium Titanate (SrTiO₃) is a functional material with a perovskite-like crystalline structure that has attracted the interest of the scientific community in the last 10 years. Thus, this thesis aimed to computationally model the bulk, surface and nanotubes of pure and silver (Ag) doped SrTiO₃, studying the structural, electronic, vibrational and thermal properties, as well as possible applications. Computational simulations using the Density Functional Theory (DFT) were performed to study the effect of Ag-doping SrTiO₃ and its properties on the bulk, surface and nanotube. Ag-doping in bulk reduces the band gap energy (E_{gap}) by 0.15 eV and changes the band gap from indirect to direct. The analysis of crystal orbital Hamilton population (COHP) revealed that the [Ag-O] bond was stronger for the antibonding states. The vibrational results showed that Ag-doping promoted a short-range structural disturbance in SrTiO₃ with the appearance of active Raman modes (A_g , B_{1g} , B_{2g} and B_{3g}). The transport property data revealed that doping changes the nature of the n-type to p-type semiconductor. The results for (001) surface of STO with Ag-doped show the emergence of a midgap state, leading to a decrease in E_{gap} an increase in dielectric constants and the effective mass of electrons. Ag-doping generates a decrease in electrical conductivity and an increase in the figure of merit, which are associated with a significant reduction in thermal conductivity (~5 times), indicating that the material can be used as a thermoelectric material at high temperatures. The water-splitting in (001) surface of SrTiO₃ with Ag-doped is a spontaneous reaction that is thermodynamically, and kinetically favorable. The band structure after the water-splitting on the surface has a decrease in the E_{gap} ~2 eV in both spin configurations, indicating electron transfer to the water molecule, thus breaking the [H-O] bond into H⁺ and OH⁻ and resulting in new electron-hole recombination in electronic states. Hirshfeld charge data reveal that the water-splitting forms OH with radical characteristics. The results of Ag-doping on SrTiO₃ nanotubes (NT) resulted in increased disorder in [SrO] and [TiO₂] clusters. However, Ag formed clusters of [AgO₄] without distortions. The results of the electronic properties showed that pristine NT with zigzag and armchair chirality presented indirect and direct band gap respectively, with values close to those observed in bulk and (001) surface of SrTiO₃. Ag-doping significantly reduced the band gap in all nanotubes. Carrier mobility was also affected by doping, with increased mobility of electrons and reduced mobility of holes. Finally, the results of Ag-doping SrTiO₃ were promising since it improves its physicochemical properties, thus opening new technological possibilities in different areas of application.

Keywords: SrTiO₃, silver doping, Ag-doped, DFT, periodic models

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estrutura perovskita ABX_3	18
Figura 1.2. Número de publicações nos últimos onze anos relacionados ao $SrTiO_3$ e dopagem com Ag ($Ag-SrTiO_3$)	20
Figura 2.1. As 14 redes cristalinas de Bravais. P é primitiva, F é de face centrada, I é de corpo centrado, C é de base centrada, R é romboédrica e T é triclínica.....	24
Figura 2.2. Índices de Miller de planos comuns na base cúbica.....	25
Figura 2.3. Primeira zona de Brillouin para a estrutura cúbica simples. O caminho de alta simetria $\Gamma - X - M - \Gamma - R - X M - R$ indicado na figura foi o utilizado para a elaboração das estruturas de bandas.....	27
Figura 2.4. Principais tipos de <i>overlaps</i> de orbitais atômicos.....	38
Figura 2.5. Fluxograma das etapas realizadas pelo método HF-SCF-LCAO praticado pelo software CRYSTAL. Fonte: adaptado de Duarte, 2020.....	41
Figura 2.6. O diagrama de banda de energia para um potencial periódico unidimensional (1D).....	42
Figura 2.7. Diagrama de orbitais cristalinos para a construção da estrutura de banda pelo método LCAO da interação metal-oxigênio.....	43
Figura 2.8. Esquema ilustrativo para descrever as posições relativas das bandas de valência e de condução em condutores, semimetais, semicondutores e isolantes.....	44
Figura 2.9. Densidade de estados para o <i>bulk</i> (3D), poço quântico (2D) e fio quântico (1D)....	47
Figura 2.10. ZT de materiais TE em função da temperatura.....	53
Figura 2.11. Célula unitária do Titanato de estrôncio (STO).....	55
Figura 3.1. Fluxograma com as etapas da pesquisa.....	58
Figura 3.2. Diferença percentual calculada para os parâmetros de rede e energia de intervalo de banda com o basis original definido para todos os funcionais híbridos testados.....	60
Figura 3.3. a) <i>Bulk</i> do STO; b) <i>supercell</i> 2x2x2 do STO dopada com Ag ($Ag-STO$).....	62
Figure 3.4. E_{sup} em função do número de camadas da superfície (001) do STO.....	65
Figure 3.5. a) Vista lateral das terminações das superfícies TiO_2 e SrO e b) Dopagem com Ag no (001)-STO ($Ag-(001)-STO$).....	66
Figura 3.6. Modelos das interações da $Ag-(001)-STO$ com a molécula de H_2O	67
Figura 3.7. a) folha do (001)-STO; nanotubos: b) <i>zigzag</i> (n,0); c) <i>armchair</i> (n,n).....	69

Figura 3.8. Convergência da a) energia de <i>strain</i> (E_{str}) e b) E_{gap} em função do diâmetro interno do nanotubo.....	70
Figura 3.9. Esquema de obtenção dos molelos de nanotubos: <i>zigzag</i> (24,0) e <i>armchair</i> (24,24) a partir da folha do Ag-(001)-STO com as camadas externas SrO e TiO ₂	71
Figura 4.1. Densidade de estados (DOS) do a) STO e b) Ag-STO.....	79
Figura 4.2. Densidade de estados projetada (PDOS) dos orbitais do Ag-STO.....	80
Figura 4.3. Mapa de densidade de cargas: a) STO e b) Ag-STO.....	82
Figura 4.4. Estrutura de bandas do a) STO; b) Ag-STO.....	83
Figura 4.5. COHP do Ag-STO: a) interações da Ag com os constituintes; e b) interações entre os orbitais da Ag–O.....	86
Figura 4.6. Espectro IR e Raman do Ag-STO.....	88
Figura 4.7. Variação da energia total e <i>bulk modulus</i> (B) em função do volume do STO e Ag-STO.....	90
Figura 4.8. Variação Entropia (S) em função da temperatura (T) do STO e Ag-STO.....	91
Figura 4.9. Coeficiente de dilatação térmica (α) e a constante de Gruneisen: a) STO e b) Ag-STO.....	92
Figura 4.10. Velocidades sísmicas direcionais longitudinal (v_l) e transversal (v_{s1} e v_{s2}) do STO e Ag-STO.....	93
Figura 5.1. Propriedades estruturais: a) STO(001) relaxado; b) SATO(001) relaxado; RDF: não relaxado: c) STO(001), d) Ag-STO(001); relaxado e) STO(001), f) Ag-STO(001).....	103
Figura 5.2. DOS das superfícies: a) (001)-STO e b) Ag-(001)-STO.....	104
Figura 5.3. PDOS dos orbitais do Ag-(001)-STO.....	105
Figura 5.4. Cargas de Hirshfeld charges e mapas de potencial eletrostático a) (001)-STO, b) Ag-(001)-STO e c) populações de sobreposição atômica.....	106
Figura 5.5. Estrutura de bandas: a) (001)-STO e b) Ag-(001)-STO; c) COHP do Ag-(001)-STO.....	108
Figura 5.6. Propriedades TE do STO (esquerda) e Ag-STO (direita), onde: a) e b) constante de Seebeck; c) e d) condutividade elétrica; e) e f) condutividade térmica.....	113
Figura 5.7. ZT _e : a) (001)-STO e c) Ag-(001)-STO; PF: b) (001)-STO e d) Ag-(001)-STO....	114
Figura 6.1. Estrutura de bandas Ag-(001)-STO e Ag-(001)-STO + H ₂ O.....	119
Figura 6.2. Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) total e projetada sobre os átomos: a) estado de transição de quebra da H ₂ O e b) após a quebra da H ₂ O pelo Ag-(001)-STO.....	120

Figura 6.3. DOS projetado do orbitais Ag-(001)-STO após a quebra da H ₂ O.....	121
Figura 6.4. a) Cargas de Hirshfeld(HIRSHFELD, 1977; VANPOUCKE; BULTINCK; VAN DRIESSCHE, 2013); b) mapa de densidade de cargas do Ag-(001)-STO após a quebra da H ₂ O.....	122
Figura 6.5. COHP: a) [OH], b)[O-OH] e c) [H-O _{surp}] das interações da H ₂ O no (001)-STO ((001)-STOH + OH) e Ag-(001)-STO(Ag-(001)-STOH + OH). (-) estados antiligantes, (+) estados ligantes.....	123
Figura 6.6. Laplaciano da densidade eletrônica: a) (001)-STOH + OH; b) Ag-(001)-STOH + OH.....	124
Figura 6.7. Mecanismos de reação e variação da entalpia e energia livre de Gibbs, vibracional ($\Delta H(T)_f$, $\Delta G(T)_f$) e total ($\Delta H(e, T)_f$, $\Delta G(e, T)_f$): a) (001)-STOH +OH e b) Ag-(001)-STOH + OH.....	125
Figura 7.1. RDF dos NT-STO e Ag-NT-STO: a) NT-TiO ₂ -(24,0), b) NT-SrO-(24,0), c) NT-TiO ₂ -(24,24) e d) NT-SrO-(24,24).....	130
Figura 7.2. Propriedades estruturais: a) Ag-NT-TiO ₂ -(24,0), b) Ag-NT-SrO-(24,0), c) Ag-NT-TiO ₂ -(24,24) e d) Ag-NT-SrO-(24,24).....	131
Figura 7.3. Estrutura de bandas, COHP e DOS do NT-TiO ₂ -(24,0), NT-TiO ₂ -(24,24), b) NT-SrO-(24,0) e NT-SrO-(24,24).....	132
Figura 7.4. Estrutura de bandas, COHP e DOS do Ag-NT-TiO ₂ -(24,0), Ag-NT-TiO ₂ -(24,24), b) Ag-NT-SrO-(24,0) e Ag-NT-SrO-(24,24).....	133
Figura 7.5. Mapa de potencial eletrostático: a) Ag-NT-TiO ₂ -(24,0), b) Ag-NT-SrO-(24,0), c) Ag-NT-TiO ₂ -(24,24) e d) Ag-NT-SrO-(24,24).....	137
Figura A1. Modo de vibração negativo calculado pelo método harmônico para TS.....	178
Figura A2. PDOS dos orbitais do STO.....	179
Figura A3. Análise vibracional do STO: a) Dispersão de fônons; b) Espectro de IR; c) modos vibracionais ativos no IR.....	180
Figura A4. Modos vibracionais ativos: I - IR, II - Raman.....	181
Figura A5. Estrutura de bandas (001)-STO, (001)-STO + H ₂ O e (001)-STOH + OH.....	182
Figura A6. Mapa de potencial eletrostático: a) NT-TiO ₂ -(24,0), b) NT-SrO-(24,0), c) NT-TiO ₂ -(24,24) e d) NT-SrO-(24,24).....	183

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Parâmetro de rede (a , Å), energia de <i>band gap</i> (E_{gap} , eV) do STO.....	61
Tabela 3.2. Parâmetros de rede (a , Å), energia de <i>band gap</i> (E_{gap} , eV) do Ag-STO.....	63
Tabela 3.3. Coeficientes externos de valência (α_p e α_d) do conjunto de bases selecionado antes e após otimização.....	64
Tabela 4.1. Massa efetiva dos elétrons (m_e^*), buracos (m_h^*) e densidade de portadores em função da temperatura dos elétrons (ρ_e) e buracos (ρ_h) (cm^{-3}) do STO e Ag-STO.....	85
Tabela 4.2. Polarizabilidade (α , bohr ⁻³), constante dielétrica (ϵ) e índice de refração (n_D) do STO e Ag-STO.....	87
Tabela 4.3. Constantes elástica C_{ij} (GPa), <i>Bulk modulus</i> (B , GPa), <i>Young modulus</i> (E , GPa) modulo de cisalhamento (G , GPa) <i>Poisson's ratio</i> (ν) e temperatura de Debye (Θ_p , K).....	94
Tabela 4.5. Tensor fotoelástico (p_{uv}) e piezo-óptico (π_{uv} , TPa^{-1}) do STO e Ag-STO.....	96
Tabela 4.6. Constante de Seebeck (S , $\mu\text{V.K}^{-1}$), condutividade térmica (σ , $\times 10^4 \text{ S.m}^{-1}$), fator de potência (PF, $\text{mW.m}^{-1}\text{K}^{-2}$), condutividade térmica eletrônica (κ_e) e da rede cristalina (κ_r) ($\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) e a figura de mérito (ZT) do STO e Ag-STO.....	98
Tabela 5.1. Energia de Fermi (E_f/eV), energia de <i>band gap</i> (E_g/eV); massa efetiva dos elétrons (m_e^*) e dos buracos (m_h^*), polarizabilidade (α/Bohr^3) e constante dielétrica (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} e ϵ_{xy}).....	110
Tabela 5.2. Propriedades TE: densidade de portadores (n , 10^{21} cm^{-3}), S ($\mu\text{V.K}^{-1}$) e número de Lorentz (L , $10^{-8} \text{ W}\Omega.\text{K}^{-2}$).....	111
Tabela 7.1. Massa efetiva dos NT-STO puros e dopados com Ag.....	134
Tabela 7.2. ICOHP dos NT-STO puros e dopados com Ag.....	135
Tabela 7.3. Cargas de Hirshfeld ($ e $) dos NT-STO puros e dopados com Ag.....	136
Tabela A1. Operadores de simetria do Ag-STO.....	179
Tabela A2. Propriedades topológicas dos BPC's do (001)-STOH + OH e Ag-(001)-STOH + OH.....	182

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ag – Prata;

Ag-ar-STO@SrO-(24,24) – ar-STO@SrO-(24,24) dopado com Ag

Ag-ar-STO@TiO₂-(24,24) – ar-STO@TiO₂-(24,24) dopado com Ag

Ag-NT-STO – NT-STO dopados com Ag

Ag-STO – *Bulk* do SrTiO₃ dopado com Ag;

Ag-z-STO@SrO-(24,0) – z-STO@SrO-(24,0) dopado com Ag

Ag-z-STO@TiO₂-(24,0) – z-STO@TiO₂-(24,0) dopado com Ag

Ag-(001)-STO – superfície (001) do SrTiO₃ dopado com Ag;

ar-STO@SrO-(24,24) – Nanotubo *armchair* de SrTiO₃ de camada externa SrO;

ar-STO@TiO₂-(24,24) – Nanotubo *armchair* de SrTiO₃ de camada externa TiO₂;

BC – Banda de condução;

BV – Banda de valência;

COHP – Populações hamiltonianas de orbitais cristalinos;

CPHF/KS – *Coupled Perturbed Hartree-Fock*;

DFT – Teoria do funcional da densidade;

DOS – Densidade de estado;

ECN – número de coordenação efetiva;

GGA – Aproximação do Gradiente generalizado;

HF – Hatree-Fock;

IR – Infravermelho;

LCAO – Combinação linear de orbitais atômicos;

LDA – Aproximação local de densidade;

NT – Nanotubo;

NT-STO – Nanotubo de SrTiO₃

PBE – Perdew-Burke-Ernzerhof;

PDOS - Densidade de estado projetada;

PF – Fator de potência;

RDF – função de distribuição radial;

SCF – Teoria do campo autoconsistente;

SrTiO₃ – Titanato de estrôncio;

STO – *Bulk* do SrTiO₃;

TE – Termoelétrica;

VASP – nome do programa *Vienna Ab initio Simulation Package*;

z-STO@TiO₂-(24,0) – Nanotubo *zigzag* de SrTiO₃ de camada externa TiO₂;

z-STO@SrO-(24,0) – Nanotubo *zigzag* de SrTiO₃ de camada externa SrO;

ZT – Figura de mérito;

(001)-STO – superfície (001) do SrTiO₃;

*STO – orbitais do tipo Slater;

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	12
CAPÍTULO 1 – Introdução e Objetivos.....	17
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS.....	21
2.1. Objetivo geral.....	21
2.2. Objetivos específicos	21
CAPÍTULO 2 – Fundamentos de química quântica e do estado sólido	22
1. FUNDAMENTOS DE QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO	22
1.1. Planos cristalinos, direções cristalográficas e índices de Miller	24
1.2. Teorema de Bloch	25
1.3. Rede Recíproca e Zona de Brillouin	26
2. FUNDAMENTOS DE QUÍMICA QUÂNTICA.....	27
2.1. Equação de Schrodinger	28
2.2. Determinante de Slater.....	28
2.3. Equação de Hartree-Fock	30
2.4. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	32
2.5. Conjunto de base atômicas e combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)	36
2.6. Teoria do Campo Autoconsistente (SCF)	39
2.7. Estrutura de bandas	41
2.7.1. Massa Efetiva	44
2.8. Densidade de estados	46
2.8.1. Densidade de portadores de carga	47
2.9. Populações hamiltonianas de orbitais cristalinos	48
2.10. Cargas de Hirshfeld	49
2.11. Coupled Perturbed Hartree-Fock (CPHF/KS)	49
2.12. Efeito termoelétrico	51
2.13. Teoria quântica de átomos, moléculas e cristais (QTAIMC).....	53
3. TITANATO DE ESTRÔNCIO (SrTiO_3 , STO).....	54
3.1. Superfície	55
3.2. Nanotubos	56
3.3. Dopagem	56

CAPÍTULO 3 – Modelo e método computacional.....	58
1. MODELO E MÉTODO COMPUTACIONAL	58
1.1. Método, escolha do funcional de densidade e funções de base do Bulk.....	59
1.2. Modelo da Superfície	64
1.3. Modelo de adsorção	66
1.4. Modelo do Nanotubo	69
1.5. Parâmetros computacionais.....	72
1.6. Propriedades eletrônicas	73
1.7. Propriedades vibracionais, mecânicas e térmicas.....	74
CAPÍTULO 4 – Propriedades eletrônicas, vibracionais, mecânicas, termodinâmicas e termoelétricas do SrTiO₃ dopado com Ag.....	75
1. INTRODUÇÃO	75
2. RESULTADOS E DISCURSÕES	78
2.1. Propriedade eletrônicas.....	78
2.2. Propriedades vibracionais.....	87
2.3. Propriedades térmicas e mecânicas.....	89
2.4. Propriedades mecânicas	92
2.5. Propriedades termoelétricas	96
3. CONCLUSÕES	99
CAPÍTULO 5 – Propriedades estruturais, eletrônicas e termoelétrica da superfície (001) do SrTiO₃ dopado com Ag.....	100
1. INTRODUÇÃO	100
2. RESULTADOS E DISCUSSÕES	102
2.1. Propriedades estruturais	102
2.2. Propriedades eletrônicas	104
2.3. Propriedades Termoelétricas.....	110
3. CONCLUSÕES	115
CAPÍTULO 6 – Dissociação da H₂O na superfície (001) do SrTiO₃ dopado com Ag....	116
1. INTRODUÇÃO	116
2. RESULTADOS E DISCURSÕES	118
2.1. Propriedades eletrônicas	118
2.2. Propriedades energética	124
3. CONCLUSÕES	126
CAPÍTULO 7 – Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de SrTiO₃ dopado com Ag.	127
1. INTRODUÇÃO	127

2. RESULTADOS E DISCURSÕES	129
2.1. Propriedades estruturais	129
2.2. Propriedade eletrônica	132
3. CONCLUSÕES	138
CAPÍTULO 8 – Considerações finais, perspectivas futuras e pesquisas publicadas durante o doutorado	139
1. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	139
2. PESQUISAS PUBLICADAS DURANTE O DOUTORADO	140
2.1. Artigos em fase de publicação.....	143
2.2. Apresentações de trabalhos em congresso científicos.....	143
REFERÊNCIAS	145
APÊNDICE 1	175
APÊNDICE 2	184

CAPÍTULO 1 – Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO

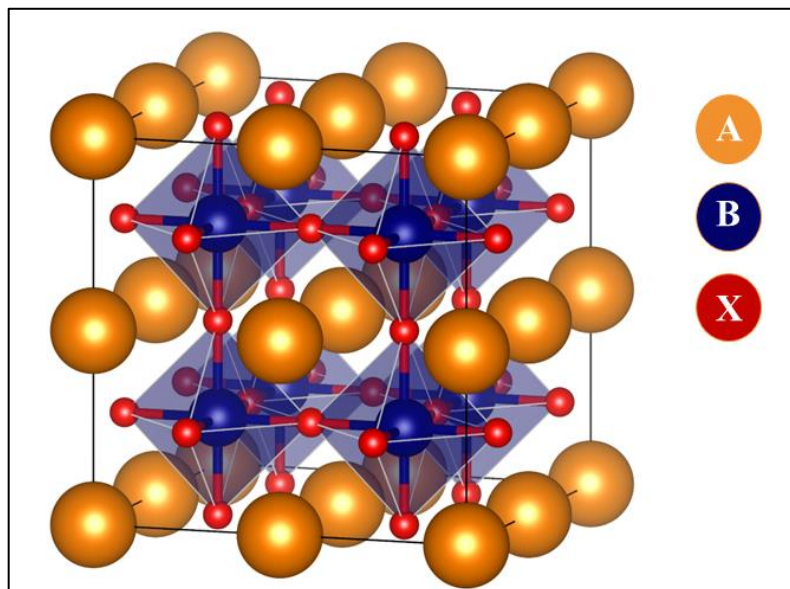
O avanço tecnológico frequentemente depende do desenvolvimento de novos materiais com propriedades físicas e químicas aprimoradas e que permitam novas aplicações e avanços na área de ciências e tecnologia dos materiais. Com o objetivo de alcançar esse propósito, busca-se avançar nas pesquisas teóricas voltadas ao estado sólido. Isso envolve a criação de modelos capazes de replicar e antecipar os resultados obtidos por meio de experimentos, utilizando como ferramenta a aplicação da mecânica quântica moderna, por meio da Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, “*Density Functional Theory*”, DFT) que é uma das mais utilizadas na física do estado sólido a qual foi desenvolvida na década de 60 pelos cientistas W. Kohn, P. Hohenberg e L. Sham, o que rendeu a W. Kohn o prêmio Nobel da química de 1998 (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHB; SHAM, 1965).

Apesar da crescente popularidade desde a década de 70, a DFT só passou a ser aplicada para cálculos de química quântica 20 anos depois, a partir do refinamento das aproximações usadas na teoria das interações eletrônicas e do desenvolvimento da informática. A aplicação da DFT resultou em uma maior acurácia e menor custo computacional quando comparada ao método Hartree-Fock e até mesmo métodos perturbativos tais como MP2, MP3, MP4 e *copled clusters* tais como por exemplo os CCSD ou CCSDT, o que possibilitou popularizar o uso da DFT. Pode-se assim, realizar cálculos mais precisos sobre as propriedades estruturais e eletrônicas, interpretação de ligações químicas, estudo de transições de fase, espectros vibracionais e ópticos, momento dipolar elétrico e magnético, potenciais de ionização, etc, quando comparada a outros métodos (EISBERG; RESNICK, 1979; LEVINE, 1999; MORGON; CUSTODIO, 1994). Assim a DFT se consolidou na colaboração entre teoria e experimento para a concepção de novos materiais funcionais com: catalisadores, sensores, células de combustível, células solares, entre outros (ATKINS; FRIEDMAN, 2005; BRITO et al., 2019; LA et al., 2020; LOWER JOHN P.; PERTERSON KIRK A., 2006).

Dentro da imensa gama de materiais que despertam interesse da comunidade científica, destaca-se a classe das perovskitas, as quais tem atraído a atenção de pesquisadores desde sua descoberta pelo mineralogista russo Perovski em 1839 com o titanato de cálcio (CaTiO_3)(TILLEY, 2016). As perovskitas tem fórmula química geral ABX_3 , onde A e B são cátions metálicos sendo considerados o formador e modificador de rede respectivamente e X

representa um ânion geralmente átomos de oxigênio ou halógenos (Figura 1.1) (KANHERE; CHEN, 2014; KING, 2004; SCHANZE et al., 2020; XU; JIANG, 2020).

Figura 1.1. Estrutura perovskita ABX_3 .



Fonte: elaborado pelo autor

Dentre as perovskitas o Titanato de estrôncio de fórmula química $SrTiO_3$ (STO) é uma das mais estudadas, sendo relatado nos últimos 10 anos uma média superior a mil artigos publicadas por ano (Figura 1.2). Este interesse científico deve-se ao fato desse composto ter um custo de produção relativamente baixo, estabilidade térmica em altas temperaturas, dentre outras características de interesse tecnológico (KHABER; BENIAICHE; HACHEMI, 2014). Nos últimos 5 anos esse material tem sido largamente estudado para diferentes aplicações, tais como, fotocatalise (KAFESHANI; MAHDIKHAH; SHEIBANI, 2022; MACOUNOVÁ et al., 2019; SCHANZE et al., 2020; SU et al., 2022), dispositivo termoelétrico (BAKHSHI et al., 2022; OKUDA et al., 2001; PARK; JU; KIM, 2019; SHI et al., 2020b), supercondutor (FUCHS et al., 2014; GASTIASORO; RUHMAN; FERNANDES, 2020; ZAROTTI et al., 2018), sensores (DONG et al., 2022; FAISAL et al., 2020; SHAN et al., 2020) e materiais luminescentes (DADGOSTAR et al., 2022; SONG; ZHAO; LIU, 2019).

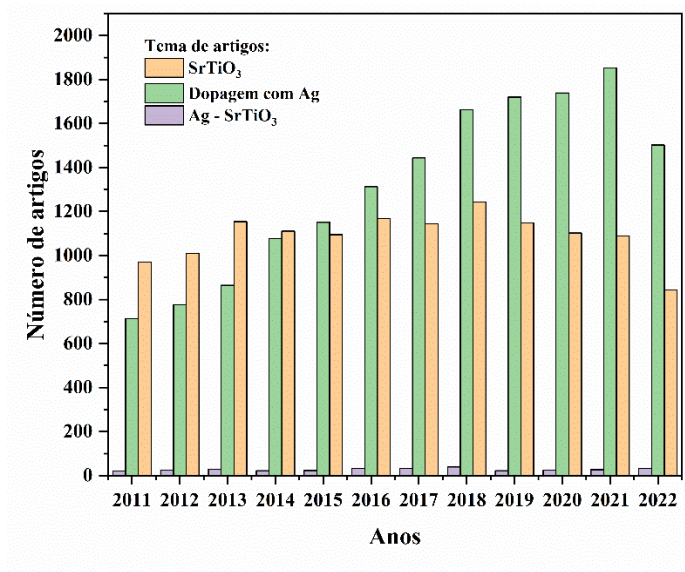
Cabe também relatar que uma das principais estratégias para desenvolvimento de novos materiais com propriedades físicas e químicas aprimoradas é a de dopagem com metais, a qual consiste na substituição estequiométrica de um ou mais metais constituintes da estrutura por um metal de transição que tenha raio compatível com a tolerância da rede cristalina do

material que se pretende dopar. Dentre os metais de transição já usados como dopantes, a Ag tem sido extensivamente estudada com média de mais de 1500 publicações nos últimos 5 anos (Figura 2) demonstrado ser um importante metal para dopagem no desenvolvimento de novos materiais com aplicação em sensor de gás(GUO et al., 2022; KÜBRA SAĞLAM et al., 2022; WANG; CHENG; OU, 2023), baterias(WORKU et al., 2022), materiais luminescentes(BOUTINAUD; BILL, 1996; DENG et al., 2014; KOMARAIHAH et al., 2020), com alta reatividade química em solução(MOHANRAJ et al., 2018), com desempenho termoelétrico(ZHANG et al., 2008), alta condutividade elétrica(GÜNEY; İSKENDEROĞLU, 2021; YÜKSEL; ŞAHİN; BAYANSAL, 2016), e propriedades antimicrobianas (LIU et al., 2019; TREMILIOSI et al., 2020).

Apesar do STO e a Ag terem sido alvo de inúmeros estudos separadamente, observa-se que o número de pesquisas teóricas acerca deste sistema ainda é escasso (Figura 1.2).

Nos últimos 10 anos só foram relatados trabalhos experimentais da dopagem Ag no STO, sendo em 2011 os últimos registros de estudos teóricos relacionados à dopagem de Ag no STO. A este respeito, destaca-se o trabalho de Yingtao et al., 2011, que utilizaram o software CRYSTAL06 para mostrar que a substituição de átomos de Sr por Ag tem menor energia de dopagem quando comparado a substituição de átomos de Ti por Ag. Além disso, Wei et al., 2011 estudaram a adsorção Ag na superfície (001) do STO com terminação SrO por meio do software VASP, demonstrando a transferência de carga do átomo de Ag para a superfície, resultando em sítios fortemente ativos para adsorver espécies aceitadoras ou doadoras de elétrons. Em adição, resultados experimentais mostram que a dopagem com Ag pode aprimorar a atividade fotocatalítica do STO (IRIE; MARUYAMA; HASHIMOTO, 2007; LIU; MA, 2019).

Figura 1.2. Número de publicações nos últimos onze anos relacionados ao SrTiO_3 puro e dopado com átomos de prata (Ag-SrTiO_3).



Fonte: elaborado pelo autor.

Apesar desses estudos, os modelos relatados subestimam a energia do *band gap* e não fornecerem dados detalhados das propriedades eletrônicas e vibracionais, além da escassez de estudos teóricos com foco em analisar propriedades termoelétricas em superfície. Dessa forma, o conhecimento detalhado das propriedades do STO dopado com Ag pode fornecer informações para a compreensão, desenvolvimento de novos materiais e possíveis aplicações tecnológicas. Portanto, teve-se como objetivo desta tese elucidar as propriedades do *bulk*, da superfície (001) e do nanotubo do SrTiO_3 dopado com átomos de Ag com foco em desenvolvimento de novos materiais.

Esta tese foi estruturada e dividido em oito capítulos: Capítulo 1 – Introdução e objetivos gerais do trabalho; Capítulo 2 – Fundamentação teórica da química quântica e do estado sólido com foco no embasamento para os resultados explanado nos capítulos seguintes; Capítulo 3 – Modelos e métodos computacionais utilizados para a obtenção dos resultados descritos nos capítulos de 4 a 7; Capítulo 4 – Estudo das propriedades eletrônicas, vibracionais, mecânica, termodinâmica e termoelétricas do *bulk* do SrTiO_3 em função da dopagem com Ag que foram publicados na revista “*Computational Material Science*”, “An accurate computational model to study the Ag-doping effect on SrTiO_3 ”, disponível no apêndice 2 e no (doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111693>); Capítulo 5 – estudo das propriedade eletrônicas e termoelétricas da dopagem de Ag na superfície (001) do SrTiO_3 que foram publicados na “*Computational Material Science*”, “Ag doping effect on electronic and

thermoelectric properties of SrTiO₃ (001) surface”, disponível no apêndice 2 e no (doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112274>).; Capítulo 6 – Estudo do Mecanismo e propriedades eletrônicas da dissociação da molécula de H₂O na superfície (001) do SrTiO₃ dopada com Ag; Capítulo 7 – Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de SrTiO₃ dopado com Ag; Capítulo 8 – considerações finais, atividades complementares desenvolvidas no período do doutorado e perspectiva futuras.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo desse trabalho é modelar computacionalmente o *bulk*, a superfície (001) e nanotubos (*zigzag* e *armchair*) do SrTiO₃ puro e dopado com Ag. Inicialmente realizando um estudo das propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e térmicas do *bulk*, expandindo para o estudo da superfície (001) e nanotubos.

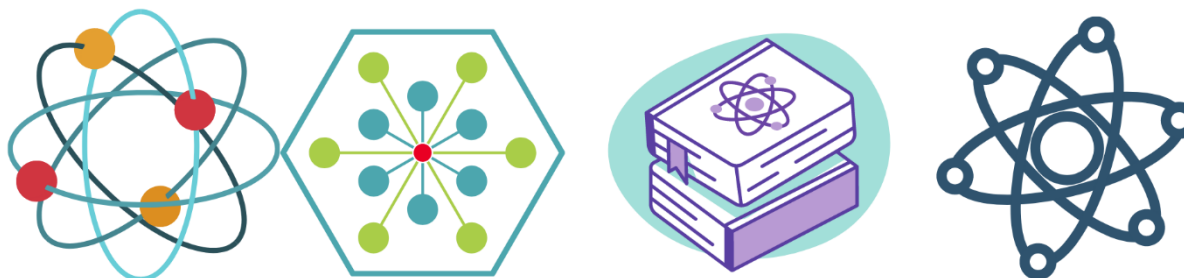
2.2. Objetivos específicos

- i. Propor o melhor nível de teoria para descrever o modelo computacional para o SrTiO₃ puro e dopado com Ag, em função do conjunto de funções de bases e do funcional utilizados em cálculos DFT;
- ii. Avaliar as propriedades, estruturais, eletrônicas, vibracionais e térmicas do *bulk* do SrTiO₃ puro e dopado com Ag;
- iii. Avaliar as propriedades, estruturais, eletrônicas e termoelétrica da superfície (001) do SrTiO₃ puro e dopado com Ag;
- iv. Avaliar as propriedades de adsorção da H₂O na superfície (001) do SrTiO₃ puro e dopado com Ag;
- v. A partir da superfície (001) do SrTiO₃ avaliar as propriedades, estruturais e eletrônicas de nanotubos com quiralidade *zigzag* e *armchair* do SrTiO₃ puro e dopado com Ag.

CAPÍTULO 2 – Fundamentos de química quântica e do estado sólido

Apresentação

Este capítulo tem como foco fornecer uma base teórica sobre os fundamentos da química quântica e do estado sólido, de forma que contribua para a compreensão dos capítulos seguinte, para detalhes mais aprofundados recomenda-se a consulta de livros da área.



1. FUNDAMENTOS DE QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO

A estrutura dos sólidos cristalinos é composta de um conjunto de átomos através de um arranjo periódico com simetria tridimensional (3D – *Bulk* de um sólido cristalino), bidimensional (2D – superfície de um sólido cristalino) e unidimensional (1D – nanotubo de sólido cristalino). Os sólidos cristalinos são classificados em covalentes, iônicos e metálicos (SMART; MOORE, 2005). Um sólido covalente consiste em uma rede de átomos mantidos juntos por uma rede de ligações covalentes e, portanto, pode ser considerado como (como um único aglomerado de átomos) uma molécula única e grande. O exemplo clássico é o diamante; outros exemplos incluem silício, quartzo e grafite. Os sólidos covalentes são geralmente duros, frágeis e não condutores de eletricidade. Um sólido iônico consiste em átomos ligados por ligações iônicas, isto é, pela atração eletrostática de cargas opostas. Entre os sólidos iônicos estão compostos formados por metais alcalinos e alcalino-terrosos em combinação com halogênios; um exemplo clássico é o cloreto de sódio. Os sólidos iônicos são geralmente moles, frágeis e bons condutores de eletricidade. Os sólidos metálicos são mantidos juntos por uma alta densidade de elétrons compartilhados e deslocalizados, resultando em ligação metálica. Exemplos clássicos são metais como cobre e alumínio.

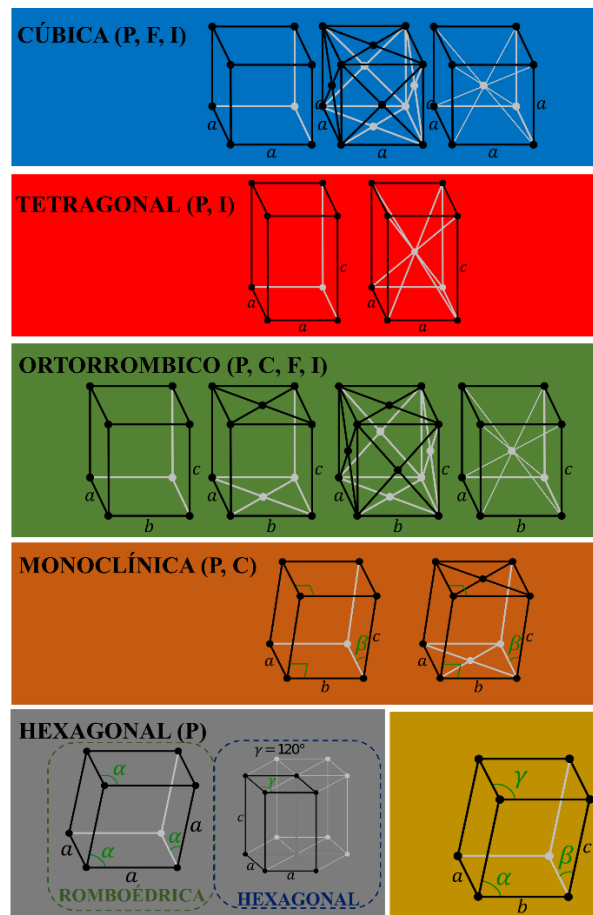
No século XIX, A. Bravais descreveu a organização espacial de um cristal a partir de uma série de pontos no espaço, chamados de nós ou pontos reticulares, que representam os átomos ou íons que formam o cristal, e em um conjunto de vetores de base, que conectam os pontos reticulares adjacentes que tem a forma (ASHCROFT; MERMIN, 2011):

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.43)$$

onde $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são três vetores de translação primitivos não coplanares e n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros que ligam dois pontos de um cristal aos quais possuem vizinhança idêntica e $\vec{r}$ representa o vetor de translacional que definem uma célula que preenche todo o espaço, sem sobreposição, comumente conhecidas com célula unitária e primitiva. Essa descrição deu origem ao que se conhece hoje como redes de Bravais. A célula unitária é a menor unidade que pode ser repetida por translações para construir uma rede cristalina tridimensional enquanto a célula primitiva é a célula unitária de menor volume e contém apenas um ponto da rede de Bravais (SIMON, 2013).

Um resultado das redes de Bravais são as células cristalinas que são as unidades básicas que formam uma rede cristalina tridimensional pelo qual e usada para identificar a geometria de um sólido cristalino até o presente momento há 14 arranjos tridimensionais para as de átomos, íons ou moléculas numa célula unitária condicionada aos parâmetros de rede tridimensional, ou seja, o comprimento da aresta da forma cristalina (Figura 2.3). A única exceção conhecida são os quasicristais de Shechtman, no entanto esses sólidos não possuem uma rede com repetição espacial uniforme.

Figura 2.1. As 14 redes cristalinas de Bravais. P é primitiva, F é de face centrada, I é de corpo centrado, C é de base centrada, R é romboédrica e T é triclínica.

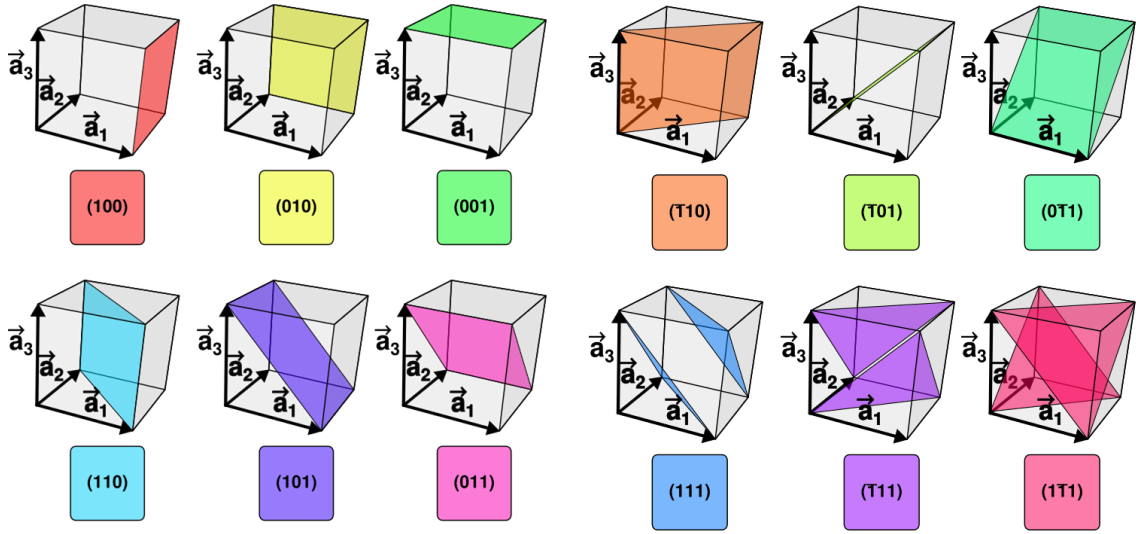


Fonte: adaptado de https://pt.wikipedia.org/wiki/Rede_de_Bravais.

1.1. Planos cristalinos, direções cristalográficas e índices de Miller

Os planos cristalinos, direções cristalográficas e índices de Miller (Figura 2.4) são importantes conceitos na descrição da estrutura cristalina dos sólidos (SMART; MOORE, 2005). Eles são usados para identificar e descrever a orientação e a simetria dos planos e direções dentro de uma célula unitária. Os planos cristalinos são definidos como superfícies infinitas dentro da célula unitária, que são formadas pela interseção de três planos cristalográficos. Cada plano cristalográfico é definido por um conjunto de três índices de Miller (hkl), que representam a interseção do plano com os eixos da célula unitária. As direções cristalográficas são vetores que conectam dois pontos em um plano cristalino e são definidas por um conjunto de três índices de Miller (uvw). Eles representam a direção da reta em relação aos eixos da célula unitária.

Figura 2.2. Índices de Miller de planos comuns na base cúbica.



Fonte: retirado e adaptado de https://en.wikipedia.org/wiki/Miller_index.

1.2. Teorema de Bloch

O teorema de Bloch formulado em 1928 por Felix Bloch afirma que as soluções da equação de Schrödinger para um elétron em um cristal periódico podem ser escritas como uma função periódica multiplicada por um fator de fase (BLOCH, 1929). Em outras palavras, as propriedades eletrônicas de um cristal são periódicas e as soluções da equação de Schrödinger têm uma forma semelhante à das ondas que se propagam através de um meio periódico. Como consequência, a função potencial de energia, $v(\vec{r})$, na equação de Schrödinger deve ser da forma:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2.44)$$

onde $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$, ($\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são os vetores unitários da rede) representando um vetor da rede de Bravais.

O teorema de Bloch estabelece que os estados $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ em um cristal podem ser representados como uma combinação linear de ondas planas moduladas por uma função periódica $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$, chamada de função de Bloch definidas por:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.44)$$

onde

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2.45)$$

as Equações (2.44) e (2.45) implicam que:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\vec{r}\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.47)$$

portanto os autoestados ψ são associados a um vetor de onda $\vec{k}$ para todo $\vec{R}$ na rede de Bravais (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

1.3. Rede Recíproca e Zona de Brillouin

A rede recíproca é uma transformação geométrica da rede cristalina, que é obtida a partir da definição de um novo conjunto de vetores de deslocamento, chamados de vetores de recíprocos (ASHCROFT; MERMIN, 2011). Esses vetores são definidos de tal forma que a distância entre pontos adjacentes na rede recíproca é proporcional ao inverso da distância entre os pontos correspondentes na rede cristalina (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Em aspectos gerais a simetria translacional ajusta as propriedades físicas de um cristal sendo descrita por, $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{l})$ onde $\vec{l}$ é um vetor da rede cristalina e que $f(\vec{r})$ seja descrita por uma onda plana, tem-se

$$f(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.48)$$

para qualquer $\vec{k}$, a função não terá a periodicidade da rede cristalina, apenas para valores particulares do vetor de onda, a onda plana irá ter a periodicidade da rede. São escolhidos então vetores de onda $\vec{G}$ por meio dos quais pode ser observada a igualdade

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{l})} \quad (2.49)$$

os vetores $\vec{G}$ definem a rede recíproca. Portanto, os vetores $\vec{l}$ descrevem uma rede cristalina no espaço real e os vetores $\vec{G}$ no espaço $\vec{k}$. A partir da Equação (2.49) é possível obter a rede recíproca associada a uma rede de Bravais, assumindo $e^{i\vec{G}\cdot\vec{l}} = 1$ a qual implica que $\vec{G}\cdot\vec{l} = 2\pi \cdot n$, onde n é um inteiro. Considerando que o vetor $\vec{l}$ é definido por

$$\vec{l} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.56)$$

é possível definir vetores geradores da rede recíproca dados por

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.57)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.58)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.59)$$

pelo qual

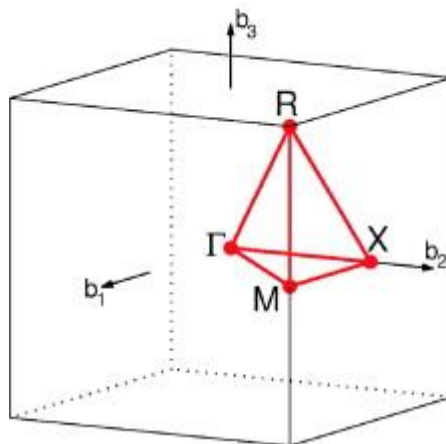
$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi, \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2 = 0 \text{ ou seja } \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.60)$$

Assim qualquer vetor da rede recíproca ($\vec{G}$) pode ser escrito como uma combinação linear de seus vetores geradores, $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ em que h, k e l são escalares números inteiros.

A célula de Wigner-Seitz é uma importante célula unitária utilizada para descrever a estrutura cristalina de sólidos. É definida como o conjunto de pontos do espaço que são equidistantes dos átomos do cristal mais próximos, sendo obtida a partir da intersecção de pontos, de tal forma que a célula envolve um átomo central e seus vizinhos mais próximos, sem se sobrepôr a nenhum outro átomo do cristal.

A célula primitiva de Wigner-Seitz no espaço recíproco é chamada de primeira Zona de Brillouin (BZ), sendo a região que contém toda a informação quântica para descrição de um sólido cristalino a qual é muito importante para o estudo da estrutura de bandas. Na Figura 2.5 ilustra a primeira zona de Brillouin para sólidos com estrutura cúbica.

Figura 2.3. Primeira zona de Brillouin para a estrutura cúbica simples. O caminho de alta simetria Γ -X-M- Γ -R-X|M-R indicado na figura foi o utilizado para a elaboração das estruturas de bandas do STO.



Fonte: retirado de (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010)).

2. FUNDAMENTOS DE QUÍMICA QUÂNTICA

O surgimento da mecânica quântica no início do século XX foi um marco fundamental na história da ciência e teve um impacto significativo em muitas áreas da física, química, biologia, engenharia, entre outras. Antes da mecânica quântica, a física era dominada pela mecânica clássica, que descrevia o movimento de objetos macroscópicos, com grande precisão. No entanto, a mecânica clássica não conseguia explicar o comportamento

microscópicos, como átomos e moléculas (ATKINS; FRIEDMAN, 2005; EISBERG; RESNICK, 1979; HOLLAUER, 2007).

2.1. Equação de Schrodinger

Sistemas não relativísticos, no caso de escala atômica, são descritos pela equação de Schrödinger (SCHRÖDINGER, 1926), cuja solução é uma função de onda:

$$\hat{H}\psi(\tau) = E\psi(\tau) \quad (2.1)$$

onde H é o hamiltoniano do sistema, que para um sistema com n -elétrons o hamiltoniano total ($\hat{H}_T$), é da forma:

$$\hat{H}_T = \sum_A \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \right\} + \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.2)$$

onde M_A é a razão da massa do núcleo A em relação ao elétron i , $\vec{R}_A$ e $\vec{R}_B$ são as posições nucleares e $\vec{r}_i$ e $\vec{r}_j$ são as coordenadas dos elétrons. O primeiro termo da equação 2.2 descreve as energias cinéticas dos núcleos e as repulsões de Coulomb entre eles. O segundo termo descreve as energias cinéticas dos elétrons e as repulsões elétron-elétron e último termo, as atrações elétron-nucleares. E Z_A é a carga do núcleo localizado em R_A , $-e$ e m é a carga e massa do elétron respectivamente.

Uma importante aproximação na química quântica é a de Born-Oppenheimer que consiste em considerar os núcleos fixos em suas posições de equilíbrio no cristal o que permiti tratar os elétrons como se estivessem em um potencial estático gerado pelos núcleos e as soluções da equação de Schrödinger para a função de onda eletrônica assume a forma da equação (2.3)(ATKINS; FRIEDMAN, 2005; LEVINE, 1999).

$$\hat{H}_T = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.3)$$

onde $\psi(\tau)$ é a função de onda de N -elétrons com τ representando as coordenadas espaciais e de spin do N -elétron. A energia eletrônica, E , é determinada por:

$$E = \frac{\int \psi^*(\tau) \hat{H} \psi(\tau) d\tau}{\int \psi^*(\tau) \psi(\tau) d\tau} \quad (2.4)$$

2.2. Determinante de Slater

Para calcular a função de onda de N -elétrons $\psi(\tau)$ definida como:

$$\psi(\tau) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N; s_1, s_2, s_3, \dots, s_N) \quad (2.5)$$

pelo qual deve ser obrigatoriamente antissimétrica em relação a um conjunto de operações que intercambiam as coordenadas de espaço e spin de qualquer par de elétrons(WOLFRAM; ELLIALTIGLU, 2006).

O determinante de Slater é uma função de onda N-elétron aproximada, construída a partir de orbitais de spin de um elétron, que satisfaz a propriedade antissimétrica. Onde

$$\psi_i(\tau) \equiv \phi_i(\vec{r})\chi_i(s) \quad (2.5)$$

em que $\phi_i(\vec{r}), i = 1, 2, 3 \dots$, é um conjunto de funções ortonormais de um elétron e $\chi_i(s)$, as funções de spin correspondentes aos spin α e β . Os orbitais $\psi_i(\tau)$ são produtos onde τ representa o espaço e as coordenadas de spin de um elétron. A condição de ortogonalidade é definida por:

$$\int \psi_i^*(\tau)\psi_j(\tau)d\tau = \delta_{ij} \quad (2.6)$$

A função de onda determinante de Slater para um sistema N-elétron é

$$\Delta_v^N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

onde v simboliza o conjunto de orbitais de spin N usados na construção Δ_v^N . O fator $1/\sqrt{N!}$ garante que a função de onda seja normalizada de modo que $\int (\Delta_v^N)^* \Delta_v^N d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N = 1$. Um determinante de Slater diferente pode ser construído a partir de cada conjunto diferente de orbitais de spin N . A função de onda de um sistema N-elétron pode ser aproximada por uma combinação linear de tais determinantes de Slater.

$$\psi = \sum_v \alpha_v \Delta_v^N \quad (2.8)$$

onde α_v são os coeficientes que especificam a amplitude de diferentes "configurações" que compreendem a função de onda total, ψ . Uso de mais de um determinante de Slater é conhecida como interação de configuração. Em muitas aplicações a sólidos e moléculas, a mistura de configuração é omitida e ψ é aproximado por um único determinante de Slater. Limitaremos essa discussão a uma única função de onda determinante de Slater.

O hamiltoniano(H), é incluído o operador de 1 elétron $f(i)$,

$$f(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.9)$$

e operador de dois elétrons g_{ij} ,

$$g_{ij} = \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.10)$$

e o valor médio da energia de uma determinada função de onda determinante de Slater N-elétron é

$$\langle E_v^N \rangle = \int (\Delta_v^N)^* H \Delta_v^N d\tau = \sum_i \int \phi(1)^* f(1) \phi(1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \psi_i(1)^* \psi_j(2)^* g_{12} (1 - P_{12}) \psi_j(2) \psi_i(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.11)$$

onde as somas são sobre todos os N-estados que aparecem no conjunto v. O operador, P_{12} é o operador de troca definido por

$$P_{12} \psi_j(2) \psi_i(1) = \psi_j(1) \psi_i(2) \quad (2.11)$$

2.3. Equação de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock, em estrutura eletrônica, busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de muitos elétrons. As equações de Hartree-Fock são obtidas pela aplicação do princípio variacional a uma função de onda de N-elétrons de Slater. Dada uma função de onda aproximada construída a partir de orbitais de spin de um elétron, as melhores escolhas de orbitais são aquelas que minimizam a energia média. Portanto, o valor mínimo de $\langle E_v^N \rangle$ com variações nas funções spin-orbita (WOLFRAM; ELLIALTIGLU, 2006). As variações são limitadas pela exigência de que os estados permaneçam ortonormais:

$$\int d\tau \psi_i^*(\tau) \psi_j(\tau) d\tau = \delta_{ij} \quad (2.12)$$

Esta restrição pode ser imposta pelo método dos multiplicadores de Lagrange, com objetivo de minimizar a função F, onde

$$F \equiv \langle E_v^N \rangle - \sum_i \sum_{j < i} \lambda_{ij}^N \{ \int \psi_i^*(\tau) \psi_j(\tau) d\tau - \delta_{ij} \} \quad (2.13)$$

as constantes λ_{ij}^N são os multiplicadores de Lagrange. Onde

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_k^*} = 0 \quad (2.14)$$

e resultando em

$$\{f(1) + [\sum_j \int d\vec{r}_2 \psi_j(2)^* g_{12} (1 - P_{12})]\} \psi_i(1) = \sum_j \lambda_{ij}^N \psi_j(1). \quad (2.15)$$

A equação (2.15) é conhecida como equações de Hartree-Fock e é conveniente transformá-las em uma representação na qual λ_{ij}^N é diagonal. O conjunto de números λ_{ij}^N forma uma matriz que pode ser diagonalizada por uma transformação unitária:

$$\varepsilon_i^N \delta_{ij} = \sum_{kl} C_{ki}^* \lambda_{kl}^N C_{lj} \quad (2.15)$$

as propriedades unitárias da transformação são expressas pelas relações:

$$C_{ik}^+ = C_{ki}^* \quad (2.16)$$

$$\sum_k C_{ki}^* C_{kj} = \delta_{ij} \quad (2.17)$$

Define-se a transformação da parte espacial dos orbitais de spin por

$$\phi_i(1) = \sum_k C_{ik} \phi'_k(1) \quad (2.18)$$

$$\phi_i(1)^* = \sum_k C_{ik}^+ \phi'_k(1)^* = \sum_k C_{ik}^* \phi'_k(1)^* \quad (2.19)$$

onde o termo

$$\sum_j \int d\vec{\tau}_2 \psi_j(2)^* g_{12}(1 - P_{12}) \psi_j(2) = \sum_j \int d\vec{\tau} \psi'_j(2) g_{12}(1 - P_{12}) \psi'_j(2) \quad (2.20)$$

com

$$\psi'_j(2) = \phi'_j(r_2) \chi_j(s_2) \quad (2.21)$$

substituindo as equações (2.18) e (2.19) na (2.14) dá

$$\sum_k C_{ik} \{f(1) + [\sum_j \int d\vec{\tau}_2 \psi_j(2)^* g_{12}(1 - P_{12})]\} \psi'_j(1) = \sum_{kj} C_{jk} \lambda_{ij}^N \psi'_j(1) \quad (2.22)$$

multiplicando a equação (2.22) por C_{li}^* tem-se

$$\{f(1) + [\sum_j \int d\vec{\tau}_2 \psi_j(2)^* g_{12}(1 - P_{12})]\} \psi'_l(1) = \varepsilon_l^N \psi'_l(1) \quad (2.23)$$

a equação (2.23) é a forma diagonal das equações de Hartree-Fock, que é comumente escrita na forma canônica:

$$\hat{F} \psi'_l(1) = \varepsilon_l^N \psi'_l(1) \quad (2.25)$$

Onde $\hat{F}$ é o operador de Fock, que pode ser definido como:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_N(\vec{r}) + V_C(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) - \int V_{ex}^{(i)}(\vec{r}, \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') d\vec{r}' = \varepsilon_i^N \phi_i(\vec{r}) \quad (2.25)$$

onde $V_N(\vec{r})$ é o potencial de atração nuclear, $V_C(\vec{r})$ é o potencial de Coulomb e $V_{ex}^{(i)}$ é o potencial de troca não-local. Estes parâmetros são definidos por:

$$V_N(\vec{r}) = - \sum_{RA} \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.25)$$

$$V_C(\vec{r}) = \sum_j e^2 \int d\vec{r}' \frac{\phi_j(\vec{r}')^* \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (2.26)$$

$$V_{ex}^{(i)}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_j e^2 \frac{\phi_j(\vec{r}')^* \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \chi(s_j) \chi(s_i) \quad (2.27)$$

A formulação até então segue o modelo *Hartree-Fock Restrito* (RHF, do inglês *Restricted Hartree-Fock*). A formulação em que a classe de funções é formada por monodeterminates sem relação entre a função espacial dos spin-orbitais e as funções de spin α e β , esse problema é chamado de *Hartree-Fock não restrito* (UHF, do inglês *unrestricted Hartree-Fock*) (MARCH, 1999; WOLFRAM; ELLIALTIGLU, 2006). Considerando que existam n_α e n_β spin-orbitais com funções de spin α e β distintas com $n_\alpha + n_\beta = N$. Assim $\hat{F}$ pode ser definida por:

$$\hat{F} = \hat{f} + \sum_j^{n_\alpha} \int d\vec{\tau}_2 \psi_{j\alpha}(2)^* g_{12}(1 - P_{12}) \psi'_{l\alpha}(2) + \sum_j^{n_\beta} \int d\vec{\tau}_2 \psi_{j\beta}(2)^* g_{12}(1 - P_{12}) \psi'_{l\beta}(2) \quad (2.28)$$

que pode ser escrita de forma mais compacta em termos dos operadores de Coulomb ($\hat{J}$) e troca ($\hat{K}$):

$$\hat{F} = \hat{f} + \hat{J}_\alpha + \hat{J}_\beta - \hat{K}_\alpha - \hat{K}_\beta \quad (2.29)$$

2.4. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade (DFT) tem seu início no século XX mais precisamente em 1927 quando Llewellyn Thomas e Enrico Fermi publicaram de forma independente cálculos atômicos que não exigiam uma função de onda, mas em vez disso usaram a densidade de elétrons como a variável fundamental pelo qual ficou conhecido com a teoria de Thomas-Fermi (TF) (EISBERG; RESNICK, 1979; SHOLL; STECKEL, 2009). Uma característica importante da densidade de elétrons é que ela é experimentalmente observável, ao contrário da função de onda de Schrödinger. O modelo TF produz previsões quantitativas para átomos e moléculas reais, no entanto falhas na incapacidade de calcular a estrutura das camadas atômicas e o fato de prevê que todas as moléculas são menos estáveis do que seus átomos constituintes (SHOLL; STECKEL, 2009).

Em 1964 Walter Kohn e Pierre Hohenberg baseados no modelo de TF para a estrutura eletrônica dos materiais apresentam dois teoremas fundamentais da DFT, para estados fundamentais não degenerados: (i) o estado fundamental de qualquer sistema de muitas partículas interagindo com um potencial externo $V(r)$ é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$; (ii) a energia do estado fundamental $E[\rho]$ e a densidade do estado fundamental $\rho_0(r)$ de um sistema caracterizado pelo potencial $V_0(r)$ pode ser obtido pelo princípio variacional que envolve apenas a densidade, isto é, a energia do estado fundamental pode ser escrita como um funcional da densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Um ano depois, Kohn e Sham utilizam os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) para calcular a energia total e a densidade eletrônica de um sistema, então, propuseram que a energia total de um sistema pode ser escrita como a soma de duas contribuições: a energia cinética dos elétrons não-interagentes e a energia potencial dos elétrons interagentes para isso fizeram a adição um termo de correlação e troca para a energia, $E_{XC}(\rho)$ que contabiliza a energia cinética dos elétrons interagentes $T[\rho]$ e um termo dos elétrons não-interagentes $T_S[\rho]$ (KOHN; SHAM, 1965).

$$E[\rho] = T_S[\rho] + U_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.33)$$

onde U_H é o potencial de Hartree e V_{ext} é o potencial externo. Essa formulação converge para formulação das famosas equações de Kohn-Sham (KS), comumente interpretada como os níveis de energia de um sistema de muitos elétrons e os orbitais de KS

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right)\phi_j(r) = \epsilon_j\phi_j(r) \quad (2.34)$$

onde ϵ_j e ϕ_j são os multiplicadores de Lagrange do problema variacional, v_{eff} se referem ao potencial efetivo de Kohn-Sham, calculado pela equação

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.35)$$

$v_{xc} = \delta E / \delta \rho$ é ao potencial de correlação e troca e $\rho(r) = \sum_j |\phi_j(r)|^2$ é a densidade eletrônica obtida a partir do conjunto de valores de ϵ_j em um procedimento autoconsistente. Dessa forma a energia total é calculada pela equação (2.37).

$$E = \sum \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] + \int v_{xc}(r) \rho(r) dr \quad (2.38)$$

o esquema KS permite calcular a densidade eletrônica do estado fundamental. Todas as outras propriedades do sistema podem ser calculadas desde que os funcionais da densidade eletrônica apropriados sejam conhecidos. O funcional de troca-correlação $v_{xc}(r)$ não tem forma analítica exata conhecida, o que dificulta a resolução das equações KS (DUARTE, 2001).

Embora a DFT tenha sido criada na década de 1960, foi somente na década de 1980 que sua importância foi reconhecida. Esse atraso está relacionado a dois motivos, o primeiro foi o poder computacional disponível para a comunidade científica e o segundo é o desenvolvimento contínuo de métodos teóricos que permitiram que problemas mais complexos fossem resolvidos com algoritmos com maior poder preditivo. A DFT é formalmente exata, mas na prática são necessárias várias aproximações para resolver as equações de Kohn-Sham. Uma das primeiras aproximações foi a *Local Spin Density* (LDA) que assume o funcional de troca e correlação como uma aproximação local para a densidade eletrônica. Isso significa que a energia de troca e correlação em um ponto r no espaço é dada pela energia de troca e correlação de um gás homogêneo de densidade eletrônica $\rho_{\uparrow,\downarrow}(r)$. Essa energia é calculada a partir do funcional pela equação:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int dr n(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (2.39)$$

onde $\rho_{\uparrow,\downarrow}(r)$ são as densidades de spin uniformes de um gás de elétrons e ϵ_{xc}^{LDA} é a energia de correlação e troca por elétron no sistema. A LDA é um dos funcionais mais simples da DFT, o que torna os cálculos de estrutura eletrônica relativamente rápidos e eficientes em termos de custo computacional além de permitir trabalhar com sistemas de grande porte, outro fato importante é a transferibilidade, o que significa que pode ser usado para descrever sistemas que não foram usados em sua parametrização original, essa característica tornaram esse funcional popular na década de 1970 entre os físicos.

A pesar do importante passo da LDA, os químicos não adotaram o uso devido a erros sistemáticos, com o tratamento de elétrons localizados, porque ele não consegue capturar a auto interação do elétron, ele tende a superestimar a ligação entre átomos em moléculas, o que pode levar a resultados imprecisos para sistemas que contêm ligações fracas, além da sua incapacidade de capturar efeitos de dispersão, o LDA não inclui termos de correlação eletrônica, o que pode levar a resultados imprecisos para sistemas que contêm elétrons fortemente correlacionados, como sistemas magnéticos.

Tais deficiências do LDA foram atenuadas com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) introduzida na década de 1980, onde a energia de correlação e troca pelo qual considera não apenas as densidades de spin, mas também suas variações espaciais,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \quad (2.40)$$

onde ϵ_{XC}^{GGA} é a correspondente densidade de energia GGA correspondente. Uma característica interessante da aproximação GGA é que ela não requer nenhuma forma funcional particular da densidade de energia de correlação e troca. Algumas das vantagens do uso do funcional GGA em comparação com o LDA incluem: a melhoria na precisão: o funcional GGA é capaz de capturar melhor as interações eletrônicas em sistemas moleculares e sólidos, o que leva a resultados mais precisos em relação ao funcional LDA.

Captura de efeitos de dispersão: O funcional GGA é capaz de capturar melhor os efeitos de dispersão, que são importantes em sistemas moleculares e sólidos com interações fracas. Esses efeitos não são considerados no funcional LDA. Melhoria na descrição de geometrias moleculares: O funcional GGA é capaz de descrever melhor as geometrias moleculares em comparação com o funcional LDA. Isso se deve ao fato de que o funcional GGA leva em consideração o gradiente da densidade eletrônica, o que é importante para a descrição de ligações covalentes.

Na literatura, a vários tipos de funcionais de correlação e troca dentro da aproximação GGA dentre eles os mais populares são Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), Perdew-Wang (PW91) (PERDEW; WANG, 1992) e Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) (BECKE, 1988).

Apesar dos implementos possíveis com o GGA um novo passo foi dado em busca de funcionais de correção e troca mais complexos e que conseqüentemente mais preciso aqui esse passo é advento da aproximação meta-GGA, onde a densidade de energia cinética de Kohn-Sham é acrescentada $\tau_{\uparrow/\downarrow}(\mathbf{r})$,

$$E_{XC}^{MGGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{MGGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \tau_{\uparrow}(\mathbf{r}), \tau_{\downarrow}(\mathbf{r})] \quad (2.41)$$

pelo qual a dependência implícita da energia cinética na densidade de spin deve ser notada, isto é, $\tau_{\uparrow/\downarrow} = \tau_{\uparrow/\downarrow}[\rho_{\uparrow/\downarrow}(\mathbf{r})]$. Algumas das vantagens do uso do funcional meta-GGA em comparação com o funcional GGA incluem melhoria na capacidade de descrever as interações eletrônicas, geométricas e efeitos de dispersão em sistemas moleculares e sólidos. Os funcionais conhecidos nesta aproximação são o de Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TAO et al., 2003) e recentemente os funcionais semilocais para diferentes materiais como o de Becke-Johnson (mBJ) (BECKE; JOHNSON, 2006) e ACBN0 (AGAPITO; CURTAROLO; NARDELLI, 2015). No entanto, o uso do funcional meta-GGA também tem algumas desvantagens, como um aumento significativo no custo computacional em comparação com o funcional GGA. Além disso, o funcional meta-GGA pode ser mais sensível a erros numéricos e pode ser mais difícil de ajustar para diferentes tipos de sistemas.

O próximo passo na evolução dos funcionais são os híbridos, que se trata da inclusão do HF, a qual introduz a não-localidade na DFT misturando uma fração do termo de troca exato (E_X^{HF}), na energia de correlação e troca dentro do GGA,

$$E_{XC}^{hyb} = (1 - \alpha)E_{XC}^{GGA} + \alpha E_X^{HF} \quad (2.42)$$

onde $\alpha \in [0,1]$ é um parâmetro do percentual de Hartree-Fock nos cálculos de troca, geralmente escolhido entre 0.15 e 0.25. A incorporação de termos HF aumenta a precisão da descrição das correlações eletrônicas, em comparação com a DFT pura, e pode fornecer resultados mais precisos em cálculos de propriedades moleculares. No entanto, a inclusão de termos de Hartree-Fock aumenta a complexidade computacional e o custo computacional dos cálculos, em comparação com a DFT pura. Alguns funcionais híbridos são muito utilizados, como o PBE0 (PERDEW; ERNZERHOF; BURKE, 1998) e a interação de Coulomb rastreada Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003) com base no PBE E_{XC} e o funcional B3LYP (HERTWIG; KOCH, 1997), o qual se trata do funcional BLYP introduzindo a abordagem Hartree-Fock para os cálculos de troca e outros parâmetros empíricos. Por fim, considerando os orbitais ocupados e desocupados na teoria, chega-se ao que atualmente é considerado ao nível mais elevado de complexidade na DFT, a Aproximação de Fase Aleatório (RPA) (FURCHE, 2001), que pode calcular com sucesso a correlação eletrônica.

Algumas vantagens dos funcionais híbridos incluem: melhor descrição de correlações eletrônicas, cálculos mais precisos de energia molecular, incluindo a energia de ligação e a energia de excitação, boa capacidade de prever propriedades de materiais, como condutividade elétrica e propriedades ópticas.

A medida da popularização da DFT muitos softwares foram desenvolvidos baseados na resolução de cálculo DFT para diferentes sistemas físicos permitindo assim cálculos de energia total, avaliação de potenciais eletrostáticos, e obtenção dos espectros energéticos tanto de estruturas cristalinas quanto de moléculas e complexos orgânico e etc (SCHLEDER et al., 2019).

2.5. Conjunto de base atômicas e combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)

Os orbitais de bases são comumente são separados em duas classes os orbitais do tipo Slater e gaussiano (HINCHLIFFE, 2008). Os orbitais do tipo Slater (*STO, do inglês Slater-type orbitals), são caracterizados pelos números quânticos n, l, e m, além dos expoentes ξ :

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N_{n,l,m,\xi} Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (2.30)$$

onde $N_{n,l,m,\xi}$ é constante de normalização.

Os orbitais do tipo gaussiano (GTO, do inglês *Gaussian-type orbitals*) são caracterizados pelos números quânticos, a, b e c que definem a forma angular e a direção dos orbitais com expoentes α que definem o tamanho da função radial da base.

$$\chi_{a,b,c}(r, \theta, \phi) = N'_{a,b,c,\alpha} x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} \quad (2.31)$$

O método de combinação de orbitais atômicos (LCAO) permite soluções valiosas fornecendo uma interpretação simples e intuitiva da estrutura eletrônica (ÉVARESTOV; ALEKSANDROVICH, 2007). Com o método LCAO, as partes espaciais dos orbitais de spin que compõem o determinante de Slater são expressas como combinações lineares de orbitais atômicos. As equações de Hartree-Fock são então transformadas em equações matriciais que determinam as amplitudes dos orbitais atômicos que compõem um autoestado. Os procedimentos mais comumente utilizada para resolver as equações de HF para sistemas não-lineares, ϕ_i é expandindo uma função de base χ_m de acordo com a equação

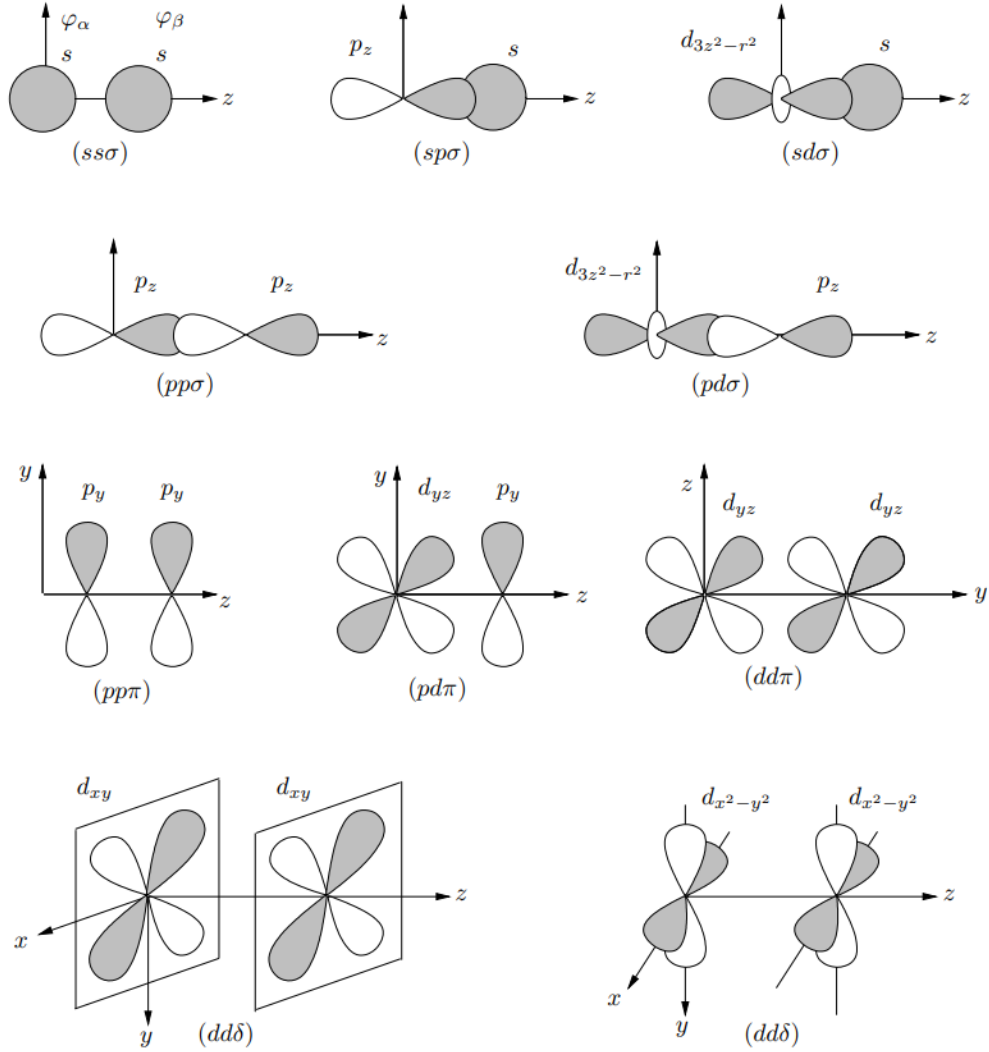
$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu,i} \chi_{\mu} \quad (2.32)$$

O método LCAO constitui a base para uma série de modelos empíricos ou qualitativos. Em tais modelos, os elementos da matriz LCAO são tratados como parâmetros de ajuste a serem determinados a partir de experimentos ou de maneira empírica fornecendo dados qualitativos do propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos (ÉVARESTOV; ALEKSANDROVICH, 2007).

Um dos primeiros e mais simples modelos LCAO foi utilizado por Hückel para discutir características qualitativas gerais das moléculas. Slater e Koster introduziram o método para a análise das bandas de energia dos sólidos, utilizando um esquema de interpolação. Os parâmetros LCAO são determinados escolhendo os parâmetros do modelo que fornecem resultados que se aproximam dos cálculos de banda de energia numérica mais precisos em alguns pontos da zona de Brillouin. Uma vez que os parâmetros são determinados, o modelo LCAO fornece energias aproximadas em qualquer ponto da zona de Brillouin. Os modelos LCAO têm sido notavelmente úteis para sólidos e moléculas ordenadas que possuem um alto grau de simetria. A razão para isso é que, em muitos casos, a estrutura eletrônica é qualitativamente determinada pela simetria ou pelo grupo teórico considerado. As propriedades teóricas do grupo de um sistema são preservadas no LCAO e, portanto, eles são capazes de representar corretamente as características gerais dos estados eletrônicos.

Dentro da ideia qualitativa de analisar as combinações dos orbitais fornecendo informação das ligações químicas é útil a descrição da natureza da *overlap* (sobreposição) de dois atômicos orbitais. Em aspectos gerais *overlap* diferente de zero existe quando $m_\alpha = m_\beta = m$, onde m é o número quântico magnético. Para estes casos a sobreposição é chamada de σ , π e δ para $m = 0, 1$ ou 2 , respectivamente, exemplos destes são ilustrados na Figura 1.1.

Figura 2.4. Principais tipos de *overlaps* de orbitais atômicos.



Fonte: retirado de (WOLFRAM; ELLIALTIGLU, 2006)).

As simulações computacionais realizadas no âmbito da DFT periódico implementado no software CRYSTAL na versão 17 (DOVESI et al., 2018). O CRYSTAL é um programa que utiliza funções de base localizadas de tipo gaussiana (GTF, do inglês *Gaussian type functions*) para modelagem de sistemas periódicos por meio da LCAO, que define que cada orbital cristalino ($\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$) é uma combinação linear de funções de Bloch ($\phi_\mu(\vec{r}, \vec{k})$) e são definidas em termos de funções locais ($\varphi_\mu(\vec{r})$) na forma de orbitais atômicos.

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_\mu a_{\mu,i}(\vec{k}) \phi_\mu(\vec{r}, \vec{k}) \quad (3.1)$$

$$\phi_\mu(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_g \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}) e^{i\vec{k}\vec{g}} \quad (3.2)$$

$\vec{A}_\mu$ denota a coordenada do núcleo na célula de referência zero na qual φ_μ está centrado, e o P $\vec{g}$ é estendido para o conjunto de todos os vetores de rede $\vec{g}$. As funções locais são expressas

como combinações lineares de um certo número, n_G , de funções do tipo gaussiano (GTF) individualmente normalizadas (conjunto de bases) caracterizadas pelo mesmo centro, com coeficientes fixos, d_j e expoentes, α_j , definidos na entrada:

$$\varphi_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}) = \sum_j^{n_G} d_j G(\alpha_j; \vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g}) \quad (3.3)$$

Os AOs pertencentes a um dado átomo são agrupados em camadas (λ). As camadas podem conter todos os AOs com os mesmos números quânticos, n (por exemplo, 3s, 2p, 3d), e ou todos os AOs com o mesmo número quântico principal, n , se o número de GTFs e os expoentes correspondentes forem os mesmos para todos eles, principalmente sp; isso é conhecido como a restrição de camadas sp. Esses agrupamentos permitem uma redução no número de funções auxiliares que precisam ser calculadas na avaliação de integrais eletrônicas e, portanto, aumentam a velocidade de cálculo. Um GTF único, normalizado, do tipo s, está associado a cada *shell* (Gaussian adjacente do *shell* λ). O expoente α é o menor dos expoentes α_j dos gaussianos na contração. O Gaussiano adjacente é usado para estimar a sobreposição de AO e selecionar o nível de aproximação a ser adotado para a avaliação das integrais. Os coeficientes de expansão das funções de Bloch, $a_{\mu,i}(\vec{k})$, são calculados resolvendo a equação matricial para cada vetor de rede recíproca, k :

$$\mathbf{F}(\vec{k})\mathbf{A}(\vec{k}) = \mathbf{S}(\vec{k})\mathbf{A}(\vec{k})\mathbf{E}(\vec{k}) \quad (3.4)$$

em que $\mathbf{S}(\vec{k})$ é a matriz de sobreposição das funções de Bloch, $\mathbf{E}(\vec{k})$ é a matriz diagonal da energia e $\mathbf{F}(\vec{k})$ é a matriz de Fock no espaço recíproco:

$$\mathbf{F}(\vec{k}) = \sum_g F_g e^{i\vec{k}\cdot\vec{g}} \quad (3.5)$$

os desenvolvedores do CRYSTAL disponibilizam uma biblioteca com uma variedade de funções de bases atômicas, compatíveis com o software, que foram desenvolvidas ao longo do tempo para uma variedade de sólidos cristalinos (https://www.crystal.unito.it/basis_sets.html).

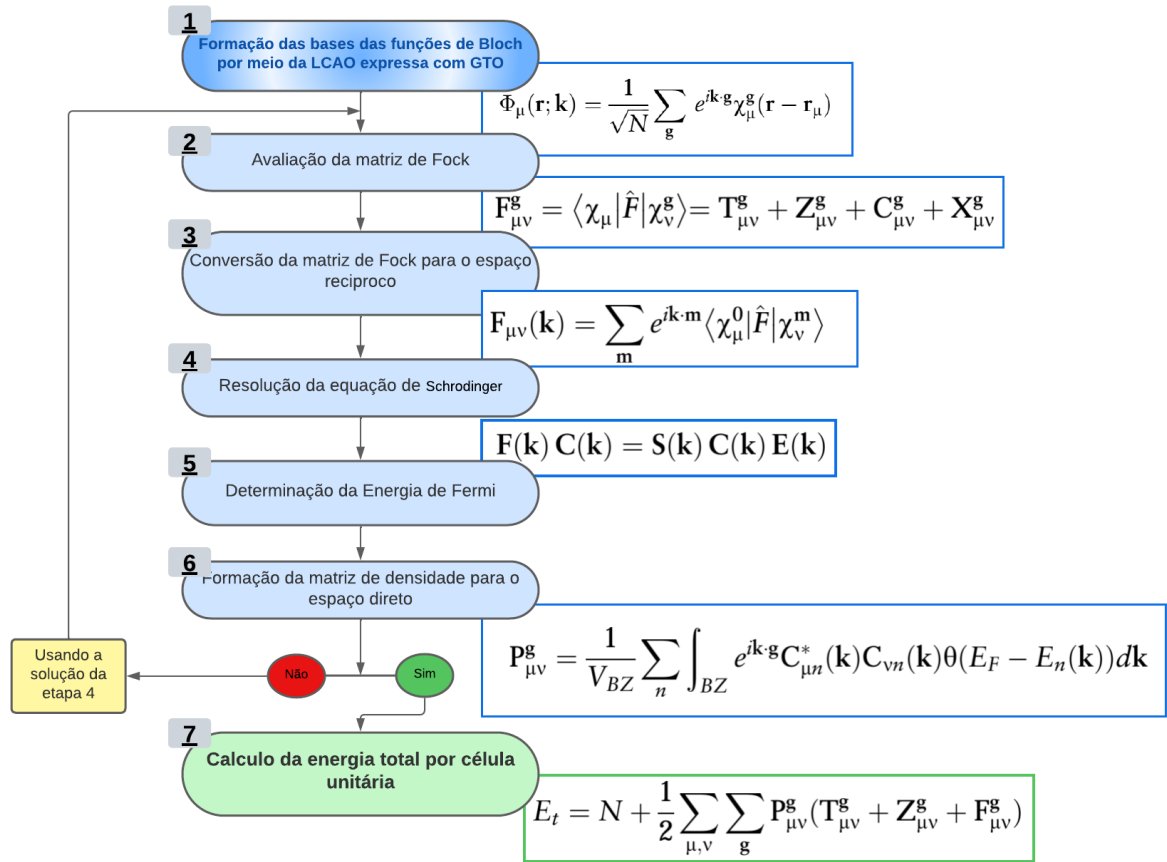
2.6. Teoria do Campo Autoconsistente (SCF)

A teoria do campo autoconsistente (SCF, do inglês *self-consistent field*) é um método computacional utilizado em química quântica para calcular a estrutura eletrônica de moléculas e sistemas moleculares (ATKINS; FRIEDMAN, 2005; HINCHLIFFE, 2008). O método SCF é baseado na resolução das equações de HF, a partir de uma abordagem iterativa para calcular a distribuição eletrônica de uma molécula. Em cada iteração, a energia da molécula é calculada com uma determinada distribuição eletrônica e, em seguida, uma nova

distribuição eletrônica é calculada com base na energia resultante da iteração anterior. Esse processo é repetido até que a energia e a distribuição eletrônica da molécula convergem para um valor estável. Esse método é denominado "autoconsistente" porque a energia total é calculada a partir da distribuição eletrônica autoconsistente, ou seja, a distribuição eletrônica que foi gerada na iteração anterior. O SCF é um processo cíclico que ocorre durante a aplicação da teoria do campo autoconsistente é um procedimento necessário para obter a solução autoconsistente das equações de HF, que descrevem a distribuição eletrônica em torno dos núcleos atômicos da molécula.

O ciclo SCF no software CRYSTAL (Figura 2.2) inicia com a formação das bases de Bloch por LCAO expressa por GTO, seguido da avaliação da matriz de sobreposição no conjunto de bases locais. Posteriormente é avaliado os elementos da matriz de Fock no espaço direto no conjunto de bases locais, onde cada elemento da matriz é devidamente identificado, com os orbitais e o vetor de rede na célula. Então, faz-se a transformada de Fourier da matriz de Fock, do espaço direto para o espaço recíproco, para enfim, resolver a equação de Schrodinger utilizando condição de ortonormalidade a cada k e determina a energia de Fermi (E_f), que é o maior valor energético de um estado ocupado no sistema dentro da primeira zona de Brillouin. Forma-se a matriz de densidade e a anti-transformada de Fourier para o espaço direto. Nessas etapas de cálculo, o programa CRYSTAL opera de forma auto consistente, onde basicamente, dois aspectos são específicos para a aplicação deste método aos sólidos: o cálculo de matrizes no espaço direto, que envolvem múltiplas somas sobre todos os vetores da rede, e a integração no espaço recíproco. Por fim, após a convergência é calculando a energia total.

Figura 2.5. Fluxograma das etapas realizadas pelo método HF-SCF-LCAO praticado pelo software CRYSTAL

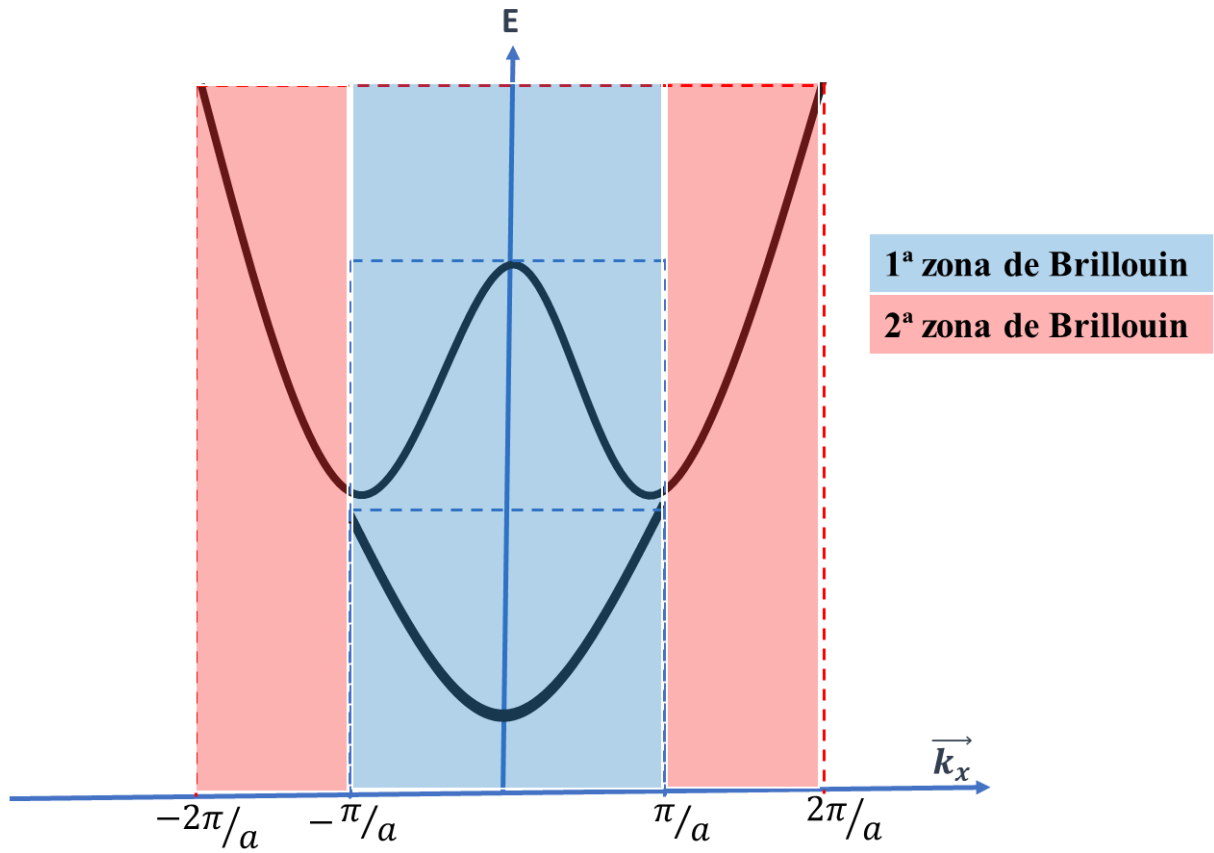


Fonte: adaptado de Duarte, 2020.

2.7. Estrutura de bandas

Os cálculos da estrutura da banda aproveitam a natureza periódica de uma rede cristalina, explorando sua simetria. O vetor de onda assume qualquer valor dentro da zona de Brillouin, que é um poliedro no espaço do vetor de onda (rede recíproca) que está relacionado à rede do cristal. Os vetores de onda fora da zona de Brillouin correspondem a estados que são fisicamente idênticos aos estados dentro da zona de Brillouin. O cálculo da estrutura de bandas na zona de Brillouin são apresentados em forma de gráficos de bandas da energia pelo caminho de alta simetria na primeira zona de Brillouin. A Figura 2.6 ilustra a estrutura de bandas para o caso unidimensional (1D) para a primeira e segunda zona de Brillouin.

Figura 2.6. O diagrama de banda de energia para um potencial periódico unidimensional (1D).



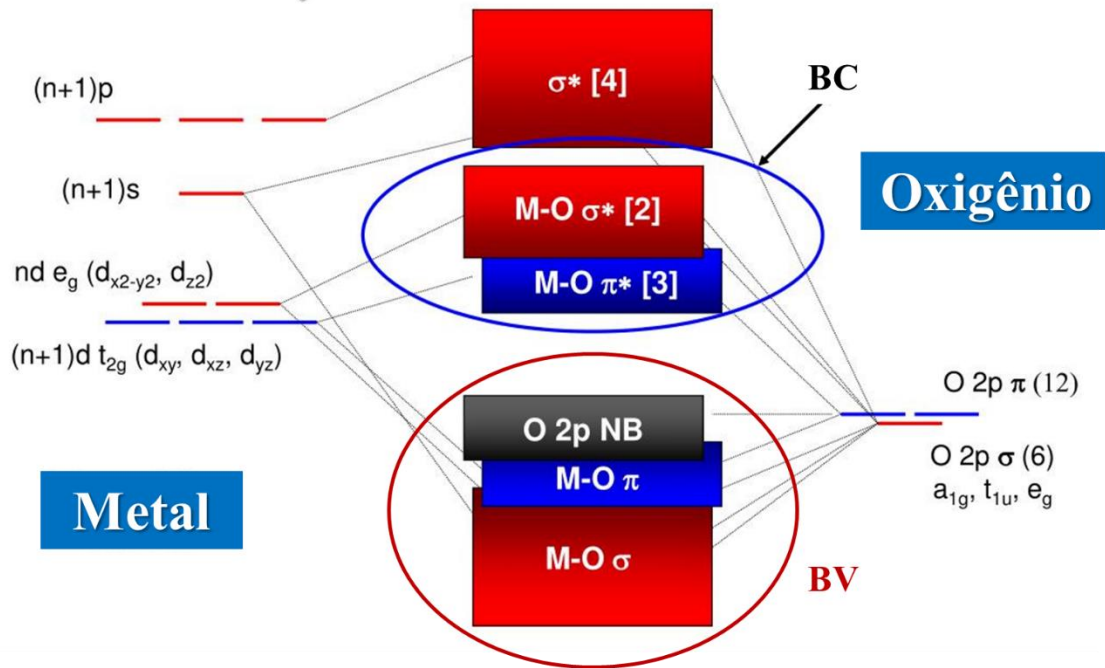
Fonte: adaptado de Ashcroft & Mermin, 2011.

A partir do princípio da LCAO a combinação linear de dois orbitais atômicos gera dois orbitais cristalinos, um ligante e outro antiligante, de modo que a combinação de N orbitais atômicos resulta em $2N$ orbitais cristalinos (ÉVARESTOV; ALEKSANDROVICH, 2007). No equilíbrio termodinâmico, a probabilidade de um estado de energia E ser preenchido com um elétron é dada pela distribuição de Fermi-Dirac definida como:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - \mu)/k_b T}} \quad (2.61)$$

onde k_b é a constante de Boltzman, T a temperatura e μ é o potencial químico. A Figura 2.7 ilustra a construção da estrutura de banda pelo diagrama de orbitais cristalinos da ligação de um metal com um átomo de oxigênio.

Figura 2.7. Diagrama de orbitais cristalinos para a construção da estrutura de banda pelo método LCAO da interação metal-oxigênio.



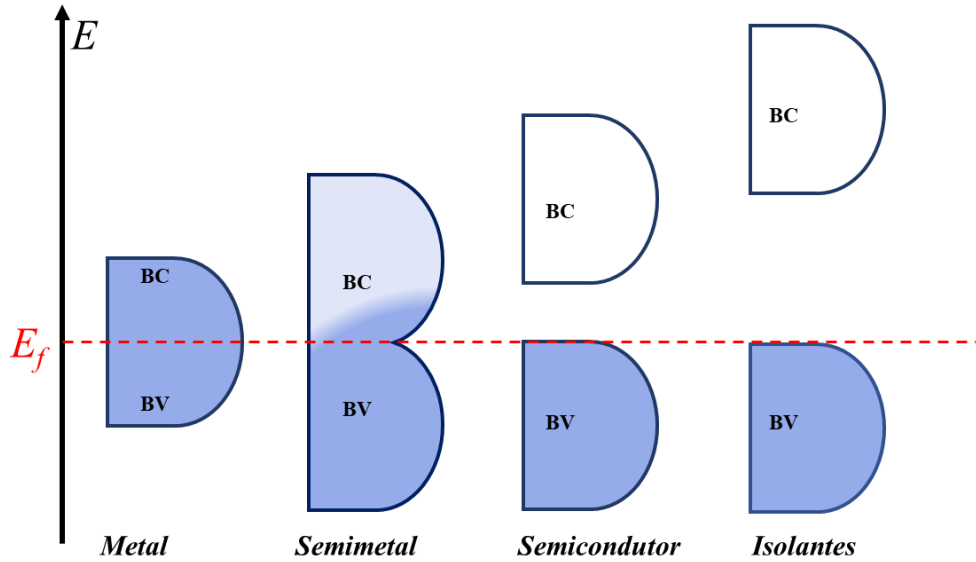
Fonte: retirado e adaptado de <https://www.slideserve.com/Ava/transition-metal-oxide-perovskites-band-structure-electrical-and-magnetic-properties>.

A estrutura de bandas, é uma ferramenta que permite a compreensão das propriedades elétricas, térmicas e de transporte de um sólido (ÈVARESTOV; ALEKSANDROVICH, 2007). Pelo qual pode ser dividida em três regiões:

- A região de baixa energia é chamada de banda de valência (BV);
- A região de energia proibida entre o ponto máximo da banda de valência (BV) e mínimo da banda de condução (BC), mais comumente chamado de energia de *band gap* (E_{gap});
- A região de média energia é chamada de banda de condução (BC).

A análise dessas três regiões permite classificar o materiais em metal onde há ausência do E_{gap} e alta condutividade elétrica, os semimetais que tem E_{gap} próximo de 0 e características intermediárias de um metal e um semiconductor, o semicondutores são materiais que possuem E_{gap} e tem um condutividade elétrica intermediária entre os metais e os não-metais e isolantes que tem E_{gap} largo e não conduzem corrente elétrica (Figura 2.8).

Figura 2.8. Esquema ilustrativo para descrever as posições relativas das bandas de valência e de condução em condutores, semimetais, semicondutores e isolantes.



Fonte: adaptado Ashcroft & Mermin, 2011.

2.7.1. Massa Efetiva

A massa efetiva é uma propriedade importante dos elétrons em sólidos, pois descreve a relação entre a energia e o momento dos elétrons em uma banda de energia em um sólido (KITTEL, 2013). Em outras palavras, a massa efetiva indica quão difícil é para um elétron em uma determinada banda de energia acelerar ou desacelerar. A massa efetiva é geralmente expressa em unidades de massa de elétron (m_e). A massa efetiva dos elétrons em um sólido pode variar dependendo da banda de energia e da direção do movimento dos elétrons (LARANJEIRA, 2023).

O movimento do elétron como uma partícula, pode ser descrito como um pacote de ondas de Bloch e centrado num vetor de onda $\vec{k}$. Partindo de um estado $|\vec{k}\rangle$, com energia $E(\vec{k})$, o fator de fase da função de onda será $\exp\left[\frac{iE(\vec{k})t}{\hbar}\right]$. Isto indica que a frequência de oscilação temporal é:

$$\omega_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} E(\vec{k}) \quad (2.62)$$

A velocidade de grupo do pacote de ondas é definida por $\vec{v}_k = \nabla_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$

onde a velocidade de um elétron no estado $\vec{k}$ será então o gradiente no espaço recíproco da energia da banda. Para elétrons livres a equação 2.65 fornece uma descrição exata, pois

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ e } v_{\vec{k}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \frac{\vec{p}}{m} \quad (2.63)$$

que é a velocidade de um elétron, considerado como um pacote de ondas movendo-se no espaço livre. A aceleração de um elétron submetido a uma força é definida por

$$\vec{a}_{\vec{k}} = \frac{\partial \vec{v}_{\vec{k}}}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} [\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})] = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial t} \right] \quad (2.64)$$

usando $\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$ e trocamos a notação para o gradiente da energia no espaço $\vec{k}$. Pode-se reescrever a Equação (2.64) como

$$\vec{a}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \left[\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right] \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \cdot \vec{F} \quad (2.65)$$

se a superfície de energia considerada for anisotrópica, a massa efetiva será um tensor dependente da direção. A partir Equação (2.63) com a segunda lei fundamental da dinâmica, o componente do tensor da massa efetiva de forma generalizada e definido como:

$$m_{\mu,v}^* = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_{\mu} \partial k_v} \right]^{-1} \text{ onde } \frac{dv_{\mu}}{dt} = \sum_v \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\mu,v} F_v \quad (2.66)$$

para sistemas isotropicos pode ser escrita por

$$m^* = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(\vec{k})}{dk^2} \right]^{-1} \quad (2.67)$$

Assim, um elétron excitado se comporta como se possuísse uma massa efetiva anisotrópica, diferente da massa de repouso m_e . O tratamento dado a um elétron pode ser expandido para os buracos, que nada mais são que um conceito fictício para descrever a ausência de um elétron que se moveu para um estado desocupado (LARANJEIRA, 2023).

Em um sólido cristalino a excitação de um elétron da BV para BC, deixa um buraco na BV este buraco se move em sentido contrário ao do elétron. Portanto geral, os portadores de carga presentes na BC serão os elétrons, ou seja, partículas de massa positiva m_e e carga elétrica negativa $-e$ e na BV os portadores de carga serão os buracos, com massa efetiva positiva m_h e carga elétrica positiva $+e$. Assim, a massa efetiva do elétron e do buraco são importantes para a compreensão de fenômenos físicos em semicondutores, como a condutividade elétrica, a absorção de luz e a resposta a campos elétricos externos.

2.8. Densidade de estados

A densidade de estados (DOS do inglês *density of state*) é uma propriedade que é amplamente utilizada em sistemas quânticos; refere-se ao nível de energia dos elétrons, fótons ou fônons em um cristal sólido. O DOS eletrônico quantifica o quão "embalados" os elétrons em um sistema mecânico quântico estão em níveis de energia. O DOS pode variar de zero para um nível de energia inacessível aos elétrons, sem espaço ocupado por eles, até um valor de ocupação definido em um nível de energia específico que seja acessível aos elétrons do material. Há uma correlação direta entre o conceito de níveis de energia quantizada descrito pela mecânica quântica e pelo DOS.

A DOS é uma função $g(E)$ definida como $g(E)dE$ que é o número de estados por unidade de volume cuja energia se encontram na faixa $(E, E + dE)$ (WOLFRAM; ELLIALTIGLU, 2006). É matematicamente uma função da densidade de probabilidade e está diretamente relacionada às relações de dispersão do sistema. A DOS relacionados aos níveis de energia contáveis do volume V para uma banda N é descrita por:

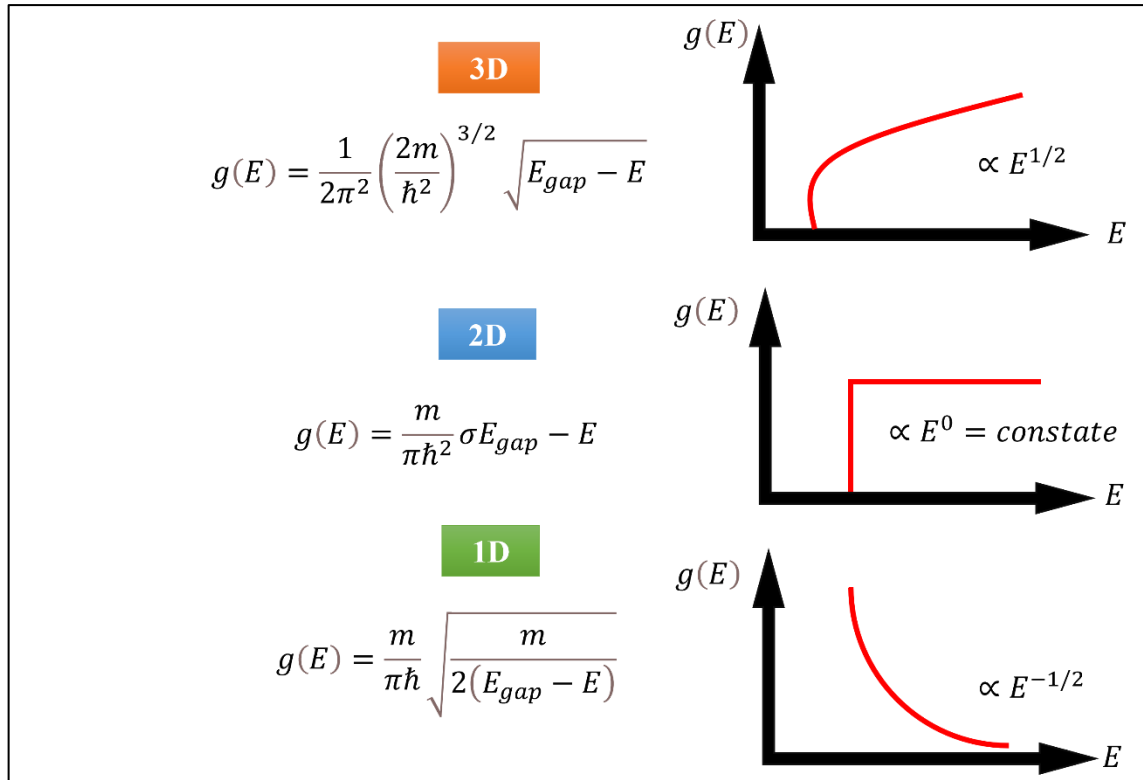
$$g(E) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \delta(E - E(\vec{k}_i)) \quad (2.68)$$

a variação do momento de k para sistemas com dimensão d e comprimento L é definido por $(\Delta k)^d = (2\pi/L)^d$ a DOS para níveis de energia contínuos é obtida para $L \rightarrow \infty$ como:

$$g(E) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^d} \delta(E - E(\vec{k})) \quad (2.69)$$

onde d é a dimensão espacial do sistema e $\vec{k}$ é o vetor de onda. Esse valor pode ser calculado para uma vários entes físicos como elétrons, fótons ou fônons. Enquanto a estrutura de bandas é dependente da escolha dos pontos $\vec{k}$ da rede recíproca, a densidade de estados independe do caminho, apenas da energia. A Figura 2.9 ilustra a densidade de estado para o caso da restrição de simetria 3D, 2D e 1D.

Figura 2.9. Densidade de estados para o *bulk* (3D), poço quântico (2D) e fio quântico (1D).



Fonte: Adaptado de

[https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_\(Materials_Science\)/Electronic_Properties/Density_of_States](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Electronic_Properties/Density_of_States).

2.8.1. Densidade de portadores de carga

A densidade de portadores de carga é uma medida da quantidade de portadores de carga livres (elétrons ou buraco) em um material condutor. É importante em muitas aplicações, incluindo dispositivos eletrônicos, células solares e materiais termoelétricos. A densidade de portadores de carga é expressa em unidades de carga por unidade de volume. Para elétrons, a densidade de portadores é geralmente expressa em termos de densidade de elétrons e buracos, que é o número de elétrons por unidade de volume (cm^{-3}). A densidade de portadores é estimada a partir da integral da DOS com a distribuição de Fermi-Dirac definidos por (ASHCROFT; MERMIN, 2011):

$$\rho_e(T) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_{CB}} g(E) \left(\frac{1}{e^{((\varepsilon_F - \mu)/k_b T) + 1}} \right) d\varepsilon \quad (2.70)$$

$$\rho_h(T) = \int_{\varepsilon_{VB}}^{+\infty} g(E) \left(\frac{1}{e^{((\mu - \varepsilon_F)/k_b T) + 1}} \right) d\varepsilon \quad (2.71)$$

onde ρ_e e ρ_h é a densidade de elétrons e buracos respectivamente, ε_F é a energia de Fermi. Os resultados das densidades de portadores são usados na física de semicondutores para classificar esses materiais quanto a densidade do portado dominante na estrutura pelo qual o material é classificado como tipo n para predominância de elétrons e tipo p se os buracos são predominantes.

A determinação teórica da densidade de portadores de carga é um importante parâmetro para previsão de resultados experimentais tendo em vista que essa propriedade pode ser medida experimentalmente usando técnicas como a condutividade elétrica, a espectroscopia de impedância e a medida do efeito Hall.

2.9. Populações hamiltonianas de orbitais cristalinos

As populações hamiltonianas de orbitais cristalinos (COHP, do inglês *Crystal Orbital Hamilton Population*) foram desenvolvidas por David W. Johnson e John A. Pople em 1968 que em aspectos gerais é a medida da interação de dois átomos em um sólido (DERINGER; TCHOUGRÉEFF; DRONSKOWSKI, 2011). A COHP é uma função da energia que é obtida a partir da diferença entre a densidade de estados dos átomos isolados e dos átomos na rede cristalina. Em outras palavras, a COHP mede a contribuição de cada par de orbitais de dois átomos adjacentes para a estabilidade geral do sólido. Calculada a partir da fórmula:

$$COHP(E) = \sum \alpha\beta \int [E - \varepsilon(\alpha)] f(\alpha, \beta, E) dE \quad (2.72)$$

onde α e β são os orbitais atômicos em cada átomo adjacente, $\varepsilon(\alpha)$ é a energia do orbital α , $f(\alpha, \beta, E)$ é a densidade de estados conjunta, que descreve a probabilidade de encontrar um elétron com energia E nos orbitais α e β .

O COHP é uma ferramenta útil para cientistas e engenheiros de materiais, pois pode ser usado para prever o desempenho de diferentes materiais em várias aplicações. Isso pode ajudar no projeto e otimização de materiais para usos específicos. Também é útil para prever a estrutura eletrônica dos materiais, o que pode ajudar na compreensão de seu comportamento e propriedades (DERINGER; TCHOUGRÉEFF; DRONSKOWSKI, 2011).

No geral, o COHP é uma ferramenta poderosa para prever a estabilidade e a estrutura eletrônica dos materiais, além de otimizar o desempenho de dispositivos semicondutores. Pode ajudar no design e otimização de materiais para usos específicos, bem como na compreensão de seu comportamento e propriedades. O COHP é uma ferramenta

importante para cientistas e engenheiros de materiais, pois pode fornecer informações valiosas sobre as propriedades e o desempenho dos materiais.

2.10. Cargas de Hirshfeld

As cargas de Hirshfeld é uma forma de calcular a distribuição de carga em uma molécula. Ela foi desenvolvida na década de 1970 baseada na análise da densidade eletrônica de uma molécula em termos de uma soma de densidades atômicas (HIRSHFELD, 1977). Neste método, a densidade eletrônica da molécula é dividida em densidades atômicas, e a contribuição de cada átomo para a densidade total é calculada separadamente. A carga de Hirshfeld em um átomo A (q_A) é definida por:

$$q_A = Z_A - \int \frac{\rho_A^0(r)}{\sum_A \rho_A^0(r)} \rho(r) dr \quad (2.73)$$

onde Z_A é o número atômico do átomo A , $\rho_A^0(r)$ é a densidade eletrônica para o átomo A isolado e $\sum_A \rho_A^0(r)$ é a densidade de superposição de todos os átomos neutros esfericamente simétricos.

2.11. Coupled Perturbed Hartree-Fock (CPHF/KS)

O CPHF é um método perturbativo usada na teoria da função de densidade (DFT) para calcular propriedades como polarizabilidade, tensor dielétrico e espectro IR e Raman (SHROLL; EDWARDS, 1993). O CPHF é uma abordagem perturbativa baseada no cálculo de duas matrizes: a matriz de Fock perturbada e a matriz de densidade perturbada (COOK, 1998). A matriz de Fock perturbada descreve a variação no potencial eletrostático do sólido em resposta à perturbação, enquanto a matriz de densidade perturbada descreve a variação na densidade eletrônica (SHROLL; EDWARDS, 1993).

Para um caso 1D o Hamiltoniano na presença de um campo elétrico estático e uniforme $\vec{E}$ pode ser descrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - e\vec{E} \cdot \vec{r} \quad (2.74)$$

onde $\hat{H}_0$ é o Hamiltoniano não perturbado e é a carga elementar do elétron e $\vec{r}$ é vetor de posição onde o termo $e\vec{E} \cdot \vec{r}$ se refere ao operador de perturbação ($\hat{H}'$). Devido ao fato campo elétrico ser ilimitado e não pode ser aplicado desta forma para o cálculo das polarizabilidades $\hat{H}$ é expresso como uma soma de dois termos

$$\hat{H} = -ie\vec{E}e^{i\vec{k}\vec{e}}\nabla_{\vec{k}}e^{-i\vec{k}\vec{e}} + ie\vec{E}\nabla_{\vec{k}} \quad (2.75)$$

o termo $-ie\vec{E}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\nabla_{\vec{k}}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ descreve a polarizabilidade (α) do sistema, que é a medida da capacidade de um material para se polarizar sob a influência de um campo elétrico externo. Ela pode ser definida como a relação entre o vetor de polarização induzido e a intensidade do campo elétrico aplicado. A partir da polarizabilidade é possível obter tensor dielétrico que descreve a relação entre o campo elétrico aplicado e a densidade de carga induzida no material. Ele é uma medida da capacidade de um material para armazenar energia elétrica. Que pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$\epsilon_{tu} = \delta_{tu} + \frac{4\pi}{V}\alpha_{tu} \quad (2.76)$$

onde ϵ_{tu} é a componente do tensor dielétrico, δ_{tu} é o delta de Kronecker, V é o volume e α_{tu} é a componente da polarizabilidade.

Por meio da CPHF pode se estimar de forma analítica duas importantes técnicas espectroscópica de materiais a espectroscopia no infravermelho (IR) e Raman (MASCHIO et al., 2013). Na espectroscopia IR a frequências de vibração molecular são obtidas a partir do cálculo da matriz de Hessiana, que descreve as forças em torno da posição de equilíbrio das ligações moleculares. Aonde a intensidade IR (I_p) é calculada de acordo com a equação:

$$I_p = \frac{\pi N_A}{3c^2} \cdot d_p \cdot |\vec{Z}_p|^2 \quad (2.77)$$

onde N_A é o número de avogrado, c é a velocidade da luz, d_p são os modos de degenerancia e $\vec{Z}_p$ é o modo efetivo ponderado do vetor de Born, de modo que o oscilador do tensor de força f_p para os modos vibracionais são calculados de acordo com a expressão:

$$f_{p,ij} = \frac{4\pi\vec{Z}_{p,i}\vec{Z}_{p,j}}{\Omega v_p^2} \quad (2.78)$$

em que Ω é o volume da célula unitária, v_p é a frequência dos modos óticos transversais (TO). A atividade de um modo vibracional no infravermelho está condicionada à variação do momento dipolar, o qual deve necessariamente existir, seja no estado fundamental ou no estado vibracional excitado. A vibração no infravermelho se traduz como uma alteração no momento dipolar, ou seja, na quantidade de dipolo elétrico associado ao movimento da molécula.

A Espectroscopia Raman permite identificar a estrutura química de um sistema e sua desordem a curto alcance. Experimentalmente estas informações são obtidas por meio do espalhamento da radiação eletromagnética ao interagir com o material, ou seja, a irradiação de fótons em um sólido, eles podem sofrer espalhamento do tipo elástico (espalhamento Rayleigh) ou espalhamento inelástico (efeito Raman) (ASHCROFT; MERMIN, 2011). O espalhamento inelástico é um fenômeno em que a energia da luz incidente é transferida para o material

espalhador, resultando em uma mudança na energia do fóton espalhado em relação ao fóton incidente (FOX; MARK, 2001). Isso contrasta com o espalhamento elástico, no qual a energia do fóton espalhado é a mesma que a do fóton incidente.

O espalhamento Raman pode ser dividido em dois tipos: espalhamento Raman Stokes e espalhamento Raman anti-Stokes. No espalhamento Raman Stokes, o fóton espalhado tem uma frequência menor do que o fóton incidente. Isso ocorre quando a energia da luz incidente é transferida para vibrações moleculares, resultando em um aumento na energia dessas vibrações. O excesso de energia é então transferido para o fóton espalhado, que é emitido com uma frequência menor. Já no espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton espalhado tem uma frequência maior do que o fóton incidente. Isso ocorre quando as vibrações moleculares transferem energia para o fóton incidente, resultando em um aumento na energia do fóton espalhado (FOX; MARK, 2001). Como a probabilidade de transferência de energia é menor no espalhamento Raman anti-Stokes do que no espalhamento Raman Stokes, o espalhamento Raman anti-Stokes é geralmente menos intenso do que o espalhamento Raman Stokes (FOX; MARK, 2001).

O método CPHF, permite calcular as intensidades do espalhamento Raman Stokes por meio do tensor da polarizabilidade (α), que pode ser calculado como (MASCHIO et al., 2013):

$$I_{xy}^i \propto \left(\frac{\alpha_{xy}}{\partial \mathcal{L}_i} \right)^2 \quad (2.79)$$

onde $\mathcal{L}_i$ é a coordenada do modo normal para o modo i.

2.12. Efeito termoeletrico

Os primeiros materiais termoeletricos foram descobertos no início do século XIX, a partir de materiais metálicos, com o avanço dos estudos estes efeitos passaram a ser estudados também em outros tipos de materiais (SHI; ZOU; CHEN, 2020).

A termoeletricidade consiste na conversão direta de energia por um gradiente de temperatura, em energia elétrica, esse fenômeno físico é conhecido como efeito de Seebeck descoberto em 1822 pelo alemão Johann Seebeck, graças a um experimento em que um condutor gerava energia elétrica quando submetido a um gradiente de temperatura (CALLEN, 1985).

A nível de cálculo teóricos e possível estimar as propriedades termoelétricas de um material pela solução da equação de Boltzmann usando a distribuição de Fermi-Dirac. Por meio das equações:

$$[\sigma]_{qr}(\mu, T) = e^2 \int dE \left(-\frac{\delta f_0}{\delta E} \right) \Xi_{qr}(E) \quad (2.80)$$

$$[\sigma S]_{qr}(\mu, T) = \frac{e}{T} \int dE \left(-\frac{\delta f_0}{\delta E} \right) (E - \mu) \Xi_{qr}(E) \quad (2.81)$$

$$[\kappa_e]_{qr}(\mu, T) = \frac{1}{T} \int dE \left(-\frac{\delta f_0}{\delta E} \right) (E - \mu)^2 \Xi_{qr}(E) \quad (2.82)$$

$$\Xi_{qr}(E) = \tau \sum_k \frac{1}{N_k} \frac{1}{V} \sum_{i,j} v_{i,q}(\vec{k}) v_{j,r}(\vec{k}) \delta(E - E_i(\vec{k})) \quad (2.83)$$

onde σ é a condutividade elétrica, S é a constante de Seebeck Ξ_{qr} é a função de distribuição térmica (TDF), κ_e é a condutividade térmica eletrônica e τ é o tempo de relaxação. O parâmetro da condutividade térmica eletrônica expressa a contribuição da movimentação dos elétrons na condução de calor, no entanto condutividade térmica total (κ_T) também sofre influência da distribuição de fônons resultantes da vibração da rede (κ_r), portanto $\kappa_T = \kappa_e + \kappa_r$.

Os materiais termoelétricos (TE) são usados para a produção de energia elétrica a partir de fontes de calor não convencionais, como energia solar, calor residual e pode ser usado para o arrefecimento de dispositivos eletrônicos, como computadores e telas de televisão.

A eficiência termoelétrica é avaliada pela relação entre a potência gerada e o calor disponível. Para alcançar uma alta eficiência, é necessário que o material termoelétrico tenha um alto coeficiente de Seebeck, que é a relação entre a diferença de potencial gerada e a diferença de temperatura. Além disso, para melhorar a eficiência, também é importante ter um bom isolamento térmico para evitar a dissipação de calor (SHI, X. L. et al., 2020).

A eficiência de dispositivo termoelétrico é baseada no ciclo de Carnot, onde a sua eficiência máxima teórica (ε), dada pela Equação 2.

$$\varepsilon = \left(\frac{T_f - T_q}{T_q} \right) \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}-T_f/T_q} \quad (2.84)$$

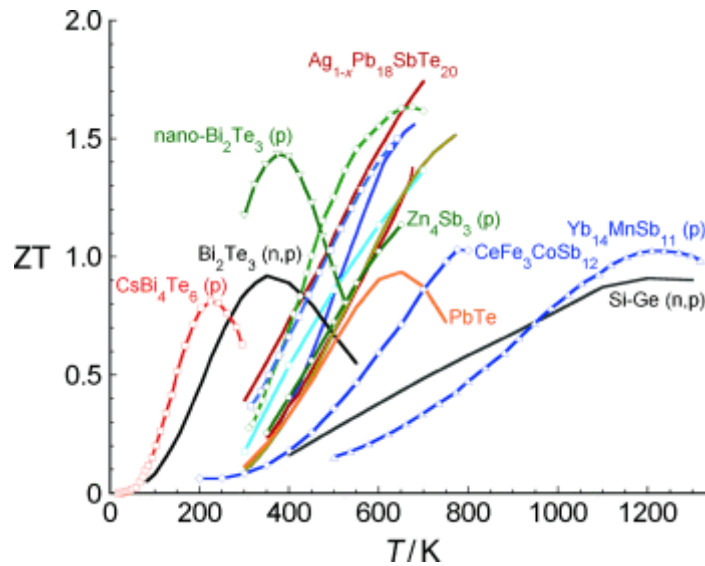
em que T_f é a temperatura da extremidade fria, T_q é a temperatura da extremidade quente do material termoelétrico e ZT é o valor de Figura de Mérito, dado pela Equação 3.

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (2.85)$$

onde S é o coeficiente Seebeck [$\mu\text{V.K}^{-1}$], σ é a condutividade elétrica [S.m^{-1}], κ é a condutividade térmica [$\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$] e T é a temperatura absoluta [K]. A Equação 2.85 mostra que ZT elevados podem aumentar a eficiência termoelétrica, nesse intuito obter materiais com

ZT aprimorado é um importante ramo de pesquisa para desenvolvimento de dispositivo TE eficientes. Alguns materiais termoelétricos que podem ter eficiências próximo de 30% na conversão de energia térmica em elétrica, dentre os materiais com aplicações TE o Bi_2Te_3 , e um dos mais relatados pois pode obter ZT elevados. A Figura 2.10 ilustra o ZT em função de T para um grupo de materiais TE.

Figura 2.10. ZT de materiais TE em função da temperatura.



Fonte: Retirado de (SHI, X. L. et al., 2020).

2.13. Teoria quântica de átomos, moléculas e cristais (QTAIMC)

A teoria quântica de átomos, moléculas e cristais (QTAIMC, do inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecules and Crystals*) é fruto da aplicação da teoria QTAIM para compreensão eletrônica das interações químicas em sistemas periódicos por meio de uma descrição detalhada das interações atômicas e moleculares com base nas propriedades topológicas da densidade eletrônica (BADER; NGUYEN-DANG, 1981; GATTI, 2005; SILVA et al., 2023). A base da teoria QTAIMC é a identificação dos pontos onde o campo de densidade eletrônica (ρ) desaparece comumente chamados de pontos críticos (CP, do inglês *critical points*), o que permite a identificação de descritores dos pontos críticos de ligação (BCP do inglês *bond critical points*), da densidade eletrônica (ρ) e o laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2 \rho_b$) nos BCP's, (Equação 2.86) (BADER; ESSÉN, 1984).

$$\frac{1}{4} \nabla^2 \rho_b = 2G_b + V_b \quad (2.86)$$

onde G_b é a densidade de energia cinética e V_b é a densidade de energia potencial. Para $\nabla^2 \rho_b < 0$, a ligação é classificada com *shared shell* (SS), por outro lado se $\nabla^2 \rho_b > 0$, a ligação é classificada como *closed shell* (CS). De acordo com essa classificação, SS são as ligações covalentes e polares, enquanto CS é a ligações iônica, de hidrogênio (HB do inglês *hydrogen bonds*) e de Van der Waals. Em adicional a razão adimensional $|V_b|/G_b$ foi proposto categorizar essas interações, com, $|V_b|/G_b < 2$ caracterizando uma interação SS, se $|V_b|/G_b < 1$, indicando uma interação CS, e $1 < |V_b|/G_b < 2$, caracterizando uma ligação covalente incipiente, tipicamente encontrada em HB (ESPINOSA et al., 2002). Além disso, o grau de ligação (BD do inglês *bond degree*), ou grau de covalência, conforme proposto por Espinosa et al. (ESPINOSA et al., 2002):

$$BD = H_b/\rho_b \quad (2)$$

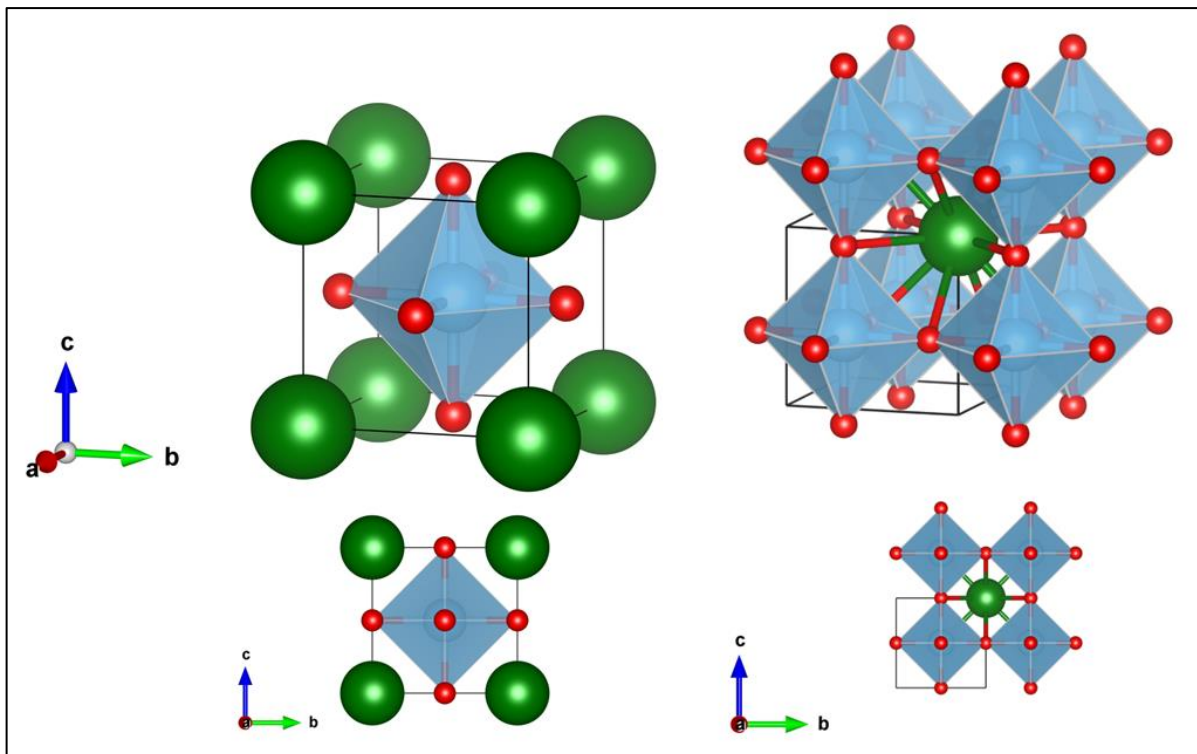
onde H_b é a densidade de energia total dos elétrons no BCP proposta como $H_b = G_b + V_b$, classificar os vínculos pelo grau de maciez (SD do inglês *softness degree*) ou grau covalente (CD do inglês *covalent degree*). Para $|V_b| < G_b$, $H_{cp} > 0$, é característico do SD, caso contrário, se $|V_b| > G_b$, $H_{cp} < 0$, tem um CD. Em algumas situações, pode-se ter uma ligação CS com grau de covalência, em comprimentos de ligação entre 1,3 e 1,96 Å.

3. TITANATO DE ESTRÔNCIO (SrTiO₃, STO)

O Titanato de Estrôncio (SrTiO₃, STO) é um material cerâmico que apresenta diversas propriedades eletrônicas úteis em aplicações como varistores, capacitores, substratos para o crescimento de supercondutores, ânodos em células de combustível, termoelétricos, dentre outras aplicações (PHOON et al., 2019).

À temperatura ambiente, o STO é uma perovskita cúbica do tipo A²⁺B⁴⁺O₃ (grupo espacial Pm-3m) (Figura 2.11) com um parâmetro de rede de 0,3905 nm e densidade atômica de 5,12 g.cm⁻³ (WOLFRAM; ELLIALTIGLU, 2006). O STO é um semicondutor do tipo-n de energia de *band gap* (E_{gap}) de 3,2 eV com comportamento de ligação covalente resultante da hibridização dos estados O-2p e Ti-3d, os íons Sr²⁺ e O²⁻ exibem caráter de ligação iônica, assim, o STO tem propriedades mistas de ligação iônico-covalente além disso tem elevada permissividade elétrica ~300 (PAI et al., 2018). Tem elevada estabilidade térmica com ponto de fusão em 2313 K, sendo a única transição de fase foi relatada em 105 K, onde sofre transição de fase de segunda ordem a partir da inclinação dos octaedros [TiO₆] formando uma célula tetragonal com grupo espacial I4/mcm (STÖCKER et al., 2017).

Figura 2.11. Célula unitária do Titanato de estrôncio (STO).



Fonte elaborado pelo autor.

3.1. Superfície

A superfície do STO depende do tipo de corte e orientação cristalográfica. Na literatura, a superfície mais estudada é a (001), que corresponde a um corte em um plano paralelo aos átomos de oxigênio que formam a camada intermediária da estrutura sua estrutura (BACHELET et al., 2009; ZHU; RADTKE; BOTTON, 2012). A superfície (001) tem uma célula unitária quadrática podendo ser formada por duas terminações a SrO e TiO_2 sendo a primeira mais estável (BACHELET et al., 2009; CHARLTON et al., 2000; DELUGAS et al., 2015). Outras superfícies possíveis são a (110) e (111) entre outras. A superfície (110) apresenta simetria retangular, enquanto a superfície (111) tem uma rede hexagonal (ASTHAGIRI; SHOLL, 2005; EGLITIS, 2015).

A polaridade das superfícies do STO depende da orientação cristalográfica da superfície. A superfície (001) do STO ((001)-STO) é polar pois tem uma assimetria na distribuição de cargas elétricas em sua superfície. Essa assimetria é causada pela diferença na eletronegatividade entre os átomos de Sr e O resultando em uma carga positiva na camada superficial de Sr e uma carga negativa na camada superficial de O (NOGUERA, 2000). Essa polaridade pode ser explorada em aplicações como catalisadores, sensores e dispositivos

eletrônicos. Já as superfícies (110) e (111) são consideradas não polares porque apresentam uma simetria cristalográfica que resulta em uma distribuição uniforme de cargas elétricas em sua superfície (NOGUERA, 2000).

3.2. Nanotubos

A estrutura 1D na forma de nanotubos (NT's) foram sintetizados pela primeira vez em 1991 na forma de um novo alótropo do carbono com uma nanoestrutura cilíndrica (LIJIMA, 1991). Desde essa descoberta intensas pesquisas foram realizadas com foco no desenvolvimento de NT's de outros materiais como ZnO e em especial o TiO₂ que foram o precursor para a síntese de NT's de STO (NT-STO) (MACAK et al., 2007; MARANA; CASASSA; SAMBRANO, 2017, 2022; RIBONI et al., 2016).

Os NT-STO são uma estrutura nanométrica intrigante para aplicações em uma variedade de setores de nanotecnologia devido a ser um material de simetria 1D. Esse tipo de material pode ser obtido por meio de técnicas de deposição de vapor, como deposição física de vapor e deposição química de vapor, ou por métodos de síntese em solução, como hidrotermal ou sol-gel, suas propriedades podem ser ajustadas por meio de dopagem (MAO; BANERJEE; WONG, 2003; PISKUNOV; SPOHR, 2011).

O NT-STO tem sido obtido com variados diâmetros, com o interior na faixa 3 a 20 nanômetros, e o externos de 20 a 200 nanômetros (PAN et al., 2021). A baixa dimensionalidade confere uma alta área de superfície, o que possibilita um desempenho aprimorado em processos de catálise (ZHU et al., 2014). Outra importante característica é grande estabilidade química e térmica que os torna valiosos em aplicações em condições desafiadoras ou extremas. Sua capacidade de ser alterado e funcionalizado para melhorar suas qualidades ou torná-los compatíveis com outros materiais é outro benefício.

3.3. Dopagem

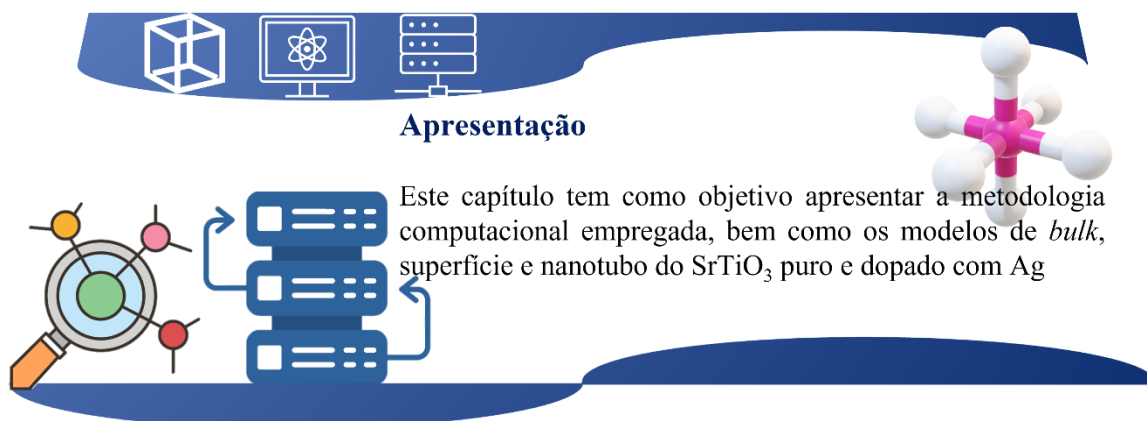
A dopagem permite ajustar a concentração de portadores de carga, ou seja, elétrons e lacunas, em um semicondutor, tornando-o um material condutor ou isolante. A dopagem de tipo n envolve a introdução de impurezas doadoras que fornecem elétrons extras para o material, enquanto a dopagem de tipo p envolve a introdução de impurezas aceitadoras que aceitam

elétrons. A dopagem adequada de semicondutores é essencial para a fabricação de dispositivos eletrônicos, como transistores, diodos, células solares e microprocessadores.

Na literatura o STO tem sido largamente pesquisado com semicondutor base para dopagem com metais de transição o que permite a produção de um novo semicondutor com propriedades aprimoradas segue alguns exemplos de dopagem e seus efeitos no STO:

- Dopagem com lantânio (La)(BAKI et al., 2022; OHTA et al., 2005; SHANG et al., 2011): A dopagem com La pode aumentar a densidade de portadores de carga o que melhorar as propriedades TE do STO. Isso se deve ao fato de que o lantânio introduz elétrons extras na estrutura do STO.
- Dopagem com nióbio (Nb)(WANG et al., 2010b): A dopagem com Nb pode aumentar a mobilidade dos elétrons no STO, o que leva a uma melhor condutividade elétrica. A dopagem com Nb também pode reduzir a E_{gap} do STO.
- Dopagem com zircônio (Zr)(AHMED et al., 2021; CHEN et al., 2009): A dopagem com Zr pode reduzir a mobilidade de elétrons no STO e diminuir a E_{gap} do STO e melhorando assim suas propriedades fotocatalíticas.
- Dopagem com alumínio (Al)(RUSEVICH et al., 2022; XU et al., 2022): A dopagem com Al pode alterar a E_{gap} do STO e aumentar sua resistividade elétrica. Além disso, a dopagem com Al melhorar a atividade fotocatalítica do STO.

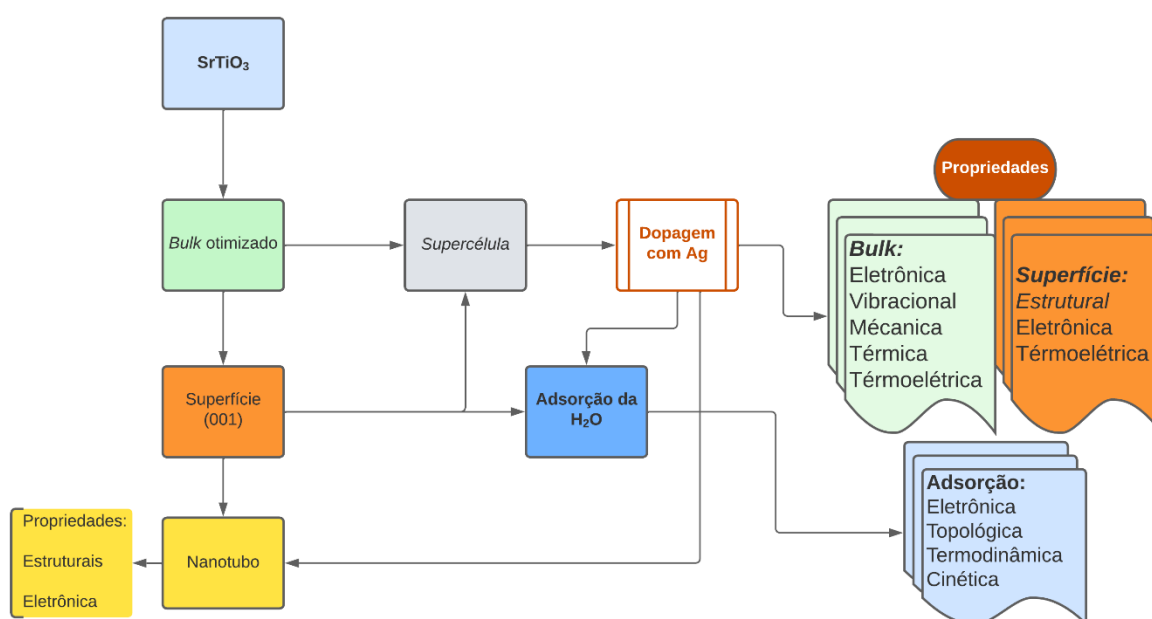
CAPÍTULO 3 – Modelo e método computacional



1. MODELO E MÉTODO COMPUTACIONAL

O desenvolvimento de um modelo teórico computacional é a união de três aspectos fundamentais: o nível de teoria, as funções de base e a geometria do sistema. Nesse capítulo é descrito as etapas realizadas para estudo do STO puro e dopado com Ag na forma 3D, 2D e 1D. Tendo como ponto de partida a escolha do funcional e do conjunto de base usando o *bulk* (3D) como modelo de partida e expandindo o mesmo nível de teoria para a superfície (001) (2D) e os nanotubos (1D). A Figura 3.1 ilustra o fluxograma das etapas realizadas ao longo deste trabalho.

Figura 3.1. Fluxograma com as etapas da pesquisa.



Fonte elaborado pelo autor.

1.1. Método, escolha do funcional de densidade e funções de base do *Bulk*

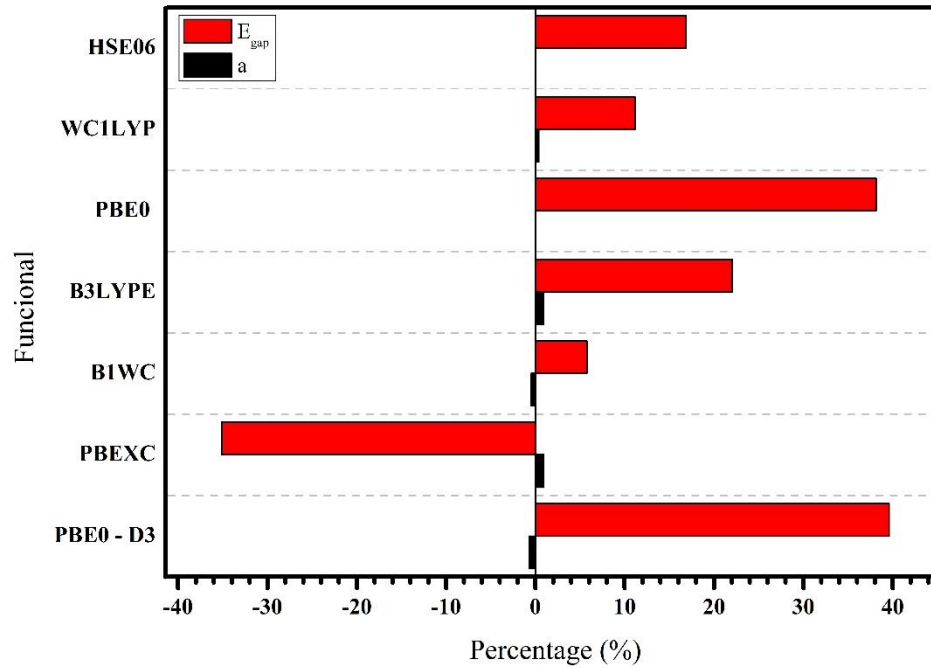
O leitor mais experiente conhece os pontos cruciais para projetar modelos precisos via DFT. No entanto, nunca é demais lembrar que eles estão relacionados tanto à seleção de um conjunto de bases atômicas apropriadas para descrever adequadamente as propriedades eletrônicas e estruturais do sistema alvo quanto à escolha do funcional de densidade por estar intimamente ligado a ambas as escolhas (DUARTE et al., 2016; GOMES et al., 2019). O sucesso das simulações depende predominantemente da descrição precisa da natureza energética do intervalo de banda, dos parâmetros estruturais e dos modos vibracionais.

O ponto de partida para cálculos DFT de sólidos cristalinos é obter dados cristalográficos que descrevem a simetria do composto, sendo que para este foi utilizada a carta cristalográfica JCPDS N° 35-0734 com estrutura cúbica (*Pm-3m*). Para obter um modelo teórico consistente que descreva bem as propriedades estruturais e eletrônicas do composto real do STO, é necessária uma escolha minuciosa de um bom funcional associado a um bom conjunto de funções de base. Para isso foram rodadas duas etapas de testes:

- I. Um conjunto de funcionais associado ao conjunto de funções de base: Sr_HAYWSC-311(1d)G(PISKUNOV et al., 2004), Ti_HAYWSC-411(311d)G(PISKUNOV et al., 2004) and O_8-411(SCARANTO; GIORGIANNI, 2009). O [HAYWSC] refere-se a pseudopotenciais não relativístico de Hay-Wadt (HABAS; DOVESI; LICHANOT, 1998). Disponibilizadas no https://www.crystal.unito.it/basis_sets.html.

após a primeira rodada os resultados da energia de *band gap* (E_{gap}) e do parâmetro de rede (a) foram comparados com resultados experimentais e teóricos da literatura. A Figura 3.2 ilustra o percentual de erro de cada funcional, dentre o qual todos os funcionais descrevem com exatidão a estrutura do STO, no entanto todos superestimam o E_{gap} com exceção do funcional PBEXC que subestima em mais de 30%. Pernot et al., 2015 fez um estudo de benchmark no CRYSTAL onde testou um conjunto de funcionais para materiais com simetria cúbica, pelo qual o funcional PBE0 demonstrou bons resultado para a descrição eletrônica do STO. Com este intuito, o Funcional PBE0 foi escolhido para teste com um novo conjunto de funções de base (etapa II).

Figura 3.2. Diferença percentual do parâmetro de rede e energia de *band gap* (E_{gap}) para os funcionais híbridos testados com resultado experimental (WANG et al., 2010a).



Fonte elaborado pelo autor.

- II. Funcional PBE0 associado ao conjunto de funções de base: Sr_HAYWSC-311(d11f)G(DOVESI et al., 2018), Ti_8-6411(d311f)(ERBA et al., 2013) e O_8-411(SCARANTO; GIORGIANNI, 2009).

O resultados da etapa II demonstraram que o segundo conjunto de funções de bases obteve melhor desempenho na reprodução dos parâmetros experimentais do STO, porém com superestimação do E_{gap} de +0,92 eV(Tabela 3.1). Por fim, para minimizar esse efeitos E_{gap} , foi feito o ajuste do percentual da contribuição da energia de HF(A), do funcional PBE0, descrito pela equação 3.6(ADAMO; BARONE, 1999; ERNZERHOF; SCUSERIA, 1999; PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

$$E_{xc}^{PBE0} = (1 - A).E_x^{PBE} + A.E_x^{HF} + E_c^{PBE} \quad (3.6)$$

onde E_x^{PBE} é a energia de troca PBE, E_x^{HF} é a energia da troca Hartree-Fock, E_c^{PBE} é a energia de correlação PBE, e $A = 25\%$ é o parâmetro de troca HF. Portanto, uma varredura do parâmetro A foi realizada de 25% a 5%. Dentro dessa faixa de teste, $A = 16,5\%$ (PBE0-16,5%), foi o que melhor descreveu os valores experimentais em referência($E_{gap} = 3,2 \text{ eV}$ and $a = 3,90 \text{ Å}$), resultando em $E_{gap} = 3,34 \text{ eV}$ e $a = 3,91 \text{ Å}$ (Tabela 3.1) (WANG et al., 2010a).

Tabela 3.1. Parâmetro de rede (a, Å), energia de *band gap* (E_{gap} , eV) do STO.

STO	a	E_{gap}	Natureza do E_{gap}
PBE0 ^a	3,89(-0,01)	4,42(+1,22)	Indireto (R - Γ)
PBE0 ^b	3,89(-0,01)	4,12(+0,92)	Indireto (R - Γ)
PBE0(A=16,5%) ^b	3,91(+0,01)	3,34(+0,14)	Indireto (R - Γ)
GGA+U(CHEN et al., 2020)	-	3,06	Indireto (R - Γ)
LDA (QIU et al., 2014)	3,87	2,24	Direto (Γ - Γ)
Exp/LDA(VAN BENTHEM; ELSÄSSER; FRENCH, 2001)	-	3,25/1,89	Direto/Indireto (R - Γ)
Experimental(VAN BENTHEM; ELSÄSSER; FRENCH, 2001)	3,90	3,22	-
Experimental(LI et al., 2013)	3,90	3,20	-
Experimental(WANG et al., 2010a)	3,90	3,20	Indireto (R - Γ)

Em parênteses a diferença dado experimental (WANG et al., 2010a).^aBasis set I. ^bBasis set II.

Uma vez definido o conjunto de funções de bases e funcionais do STO na etapa II, foi necessário selecionar o melhor conjunto de bases para o átomo Ag. Para este fim, dois tipos de conjunto de bases ambas com todos os elétrons: I- DZVP (do inglês, *valence double-zeta polarization*)(LAUN; VILELA OLIVEIRA; BREDOW, 2018), II – Ag 6-33311-532(d531)(DOVESI et al., 2018).

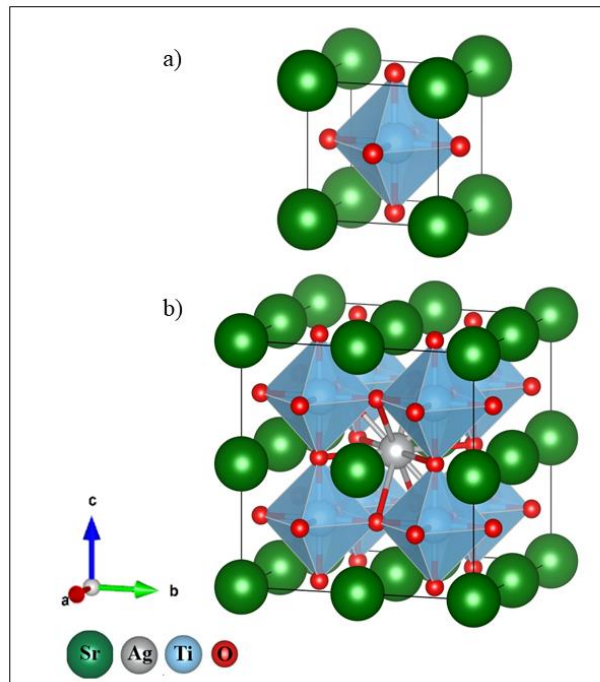
A dopagem em perovskitas do ponto de vista experimental é comumente feita no sítio do formador de rede, no entanto como o STO tem dois sítio metálico do formador de rede (Ti) ou no modificador de rede (Sr), é necessário identificar qual dos sítio metálicos é energeticamente favorável para a dopagem substitucional como o caso de adição de Ag no STO. Para a substituição, inicialmente é necessário a expansão da célula primitiva por meio de uma *supercell* 2x2x2 com 40 átomos (8 Sr, 8 Ti, e 24 O) e oito unidades do *bulk* (SrTiO₃) (Figura 3.3). Para determinar o sítio metálico mais estável para dopagem foi calculado a energia de dopagem (E_d) (ALBUQUERQUE et al., 2014; LI; YAO, 2012) de acordo com a equação:

$$E_d = E_{doped} - E_{undoped} - u_{Ag} + u_x \quad (x = Sr \text{ or } Ti) \quad (3.7)$$

onde E_{doped} , $E_{undoped}$, u_{Ag} e u_x são as energias totais dopado, puro e potencial químico dos átomos de Ag e Sr (ou Ti), respectivamente, obtidas a partir da energia total da estrutura cristalina mais estável de cada metal (ZHU et al., 2011).

Como já esperado, o sítio Sr é mais energeticamente favorável a dopagem, com $E_d = 4,66$ eV, enquanto no sítio do Ti tem um $E_d = 15,86$ eV, confirmando dados da literatura (ZHU et al., 2011). Assim, a dopagem STO foi realizada com ambas as bases de Ag substituindo Sr na posição central da supercélula (ver Figura 3.3b), resultando em uma estequiometria Sr₇AgTi₈O₂₄ (Ag-STO) e uma porcentagem de dopagem de 12,5%, valor compatível com dados experimentais (PARK; JU; KIM, 2019; WAN et al., 2019).

Figura 3.3. a) *Bulk* do STO; b) *supercell* 2x2x2 do STO dopada com Ag (Ag-STO).



Fonte elaborado pelo autor.

A Tabela 3.2 mostra os resultados obtidos de ambos os conjuntos de bases Ag em comparação com os encontrados na literatura. É possível observar uma boa concordância entre os parâmetros experimentais da rede para ambos os conjuntos de bases Ag; no entanto, a diferença E_{gap} é significativamente sobrestimada, e a diferença de dopagem não altera a natureza da E_{gap} .

Tabela 3.2. Parâmetros de rede (a , Å), energia de *band gap* (E_{gap} , eV) do Ag-STO.

	a	E_{gap}	Natureza da E_{gap}
¹ Ag-STO*	3,89(-0,01)	4,15(+0,95)	Indireto (R – Γ)
¹ Ag-STO**	3,90	3,33(+0,13)	Indireto (R – Γ)
¹ Ag-STO***	3,88(-0,02)	3,19(-0,01)	Direto (Γ – Γ)
² Ag-STO	3,91	1,87	-
² Ag-STO	3,94	2,88	-
³ Ag-STO	3,89	1,25	Indireto (R – Γ)
⁴ STO	3,90	3,20	Indireto (R – Γ)

Em parênteses diferença com relação a dado experimental(WANG et al., 2010a). *Ag DZVP; **Ag 6-33311-532(d531) (DOVESI et al., 2018), ***Ag -33311-532(d531) otimizada. ¹Este trabalho (A=16.5%); ²(YINGTAO et al., 2011) DFT. ³(QIU et al., 2014)DFT. ⁴Experimental(WANG et al., 2010a).

Note-se que os conjuntos de bases nem sempre são adaptados ao sistema-alvo; por esta razão, quando diferentes conjuntos de bases já utilizados para outros sistemas são selecionados, pode ser necessário realizar uma nova otimização de coeficientes de contração ou expoentes (GOMES et al., 2019). No entanto, cada conjunto de bases selecionado é pré-projetado e adaptado a outros sistemas. Consequentemente, quando reunidos para simular um novo sistema, isso pode exigir uma adaptação para o sistema de destino. Portanto, um processo de otimização do conjunto de bases selecionado da Ag selecionado é necessário.

Neste sentido, o método proposto por Gomes et al., 2019, que inicialmente é necessário modificando o percentual de HF e posterior otimização do conjunto de base. Para a otimização foi utilizado o algoritmo proposto por Powell, 1978 com energia de convergência de 10^{-6} Hartree (GOMES et al., 2019). A Tabela 3.3 resume os coeficientes antes e após otimizados e a descrição completa do conjunto de base está disponível no apêndice 1.

Tabela 3.3. Coeficientes externos de valência (α_p e α_d) do conjunto de bases selecionado antes e após otimização.

	Ag ^a	Ag ^b
α_p	2,505	1,907
	1,042	1,797
α_d	310,274	310,312
	91,144	91,271
	33,219	33,315
	12,983	13,108
	5,013	5,122
	3,391	5,207
	1,599	0,708
	0,628	0,671

^aAg 6-33311-532(d531) (DOVESI et al., 2018) ^botimizado

No caso deste estudo, o processo de otimização para minimizar a energia total em função dos expoentes da base externa estabeleceu parâmetros de valência α_p e α_d para a base Ag 6-33311-532(d531) (DOVESI et al., 2018). Assim, objetivou-se obter resultados dos parâmetros E_{gap} e reticulado mais próximos dos experimentais (Tabelas 1 e 2).

A otimização do conjunto de base Ag levou a uma redução do E_{gap} de 0,14 eV em comparação com o conjunto de base original (extended_ruiz_2003(DOVESI et al., 2018)) e 0,01 eV em relação ao intervalo de banda de referência relatado na literatura(WANG et al., 2010a).

1.2. Modelo da Superfície

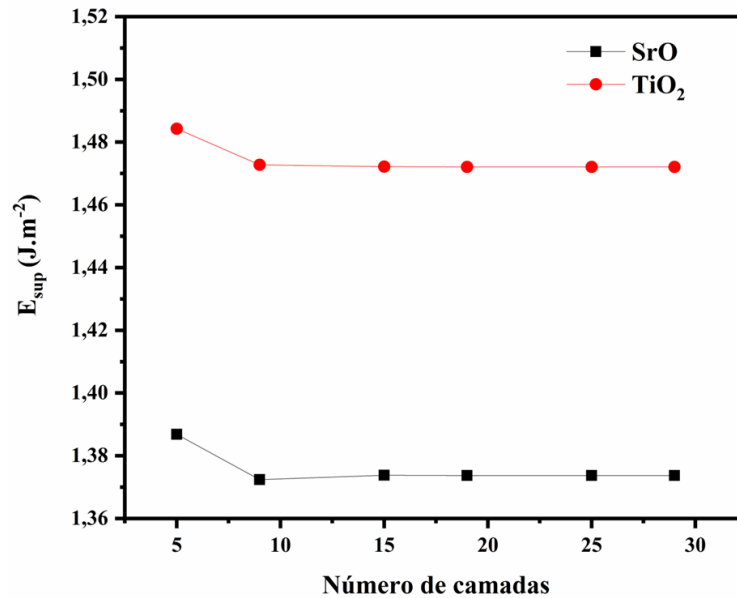
A superfície (001) foi obtida a partir do modelo do *bulk* otimizado do STO. Esta superfície é composta por camadas alternadas de SrO e TiO₂ ao longo do eixo z, resultando em duas possíveis terminações (SrO ou TiO₂). Os modelos de superfície são simétricos e não estequiométricos, representando um sistema finito na direção z e periódico no plano xOy. Os modelos estão representados na Figura 3.4a.

A energia da superfície (E_{sup}) foi utilizado como critério para encontrar a terminação mais estável da superfície. Para calcular o E_{sup} utilizando modelos não estequiométricos e simétricos, devem ser considerados dois modelos de superfície quando empilhados, resultando em um modelo estequiométrico. A E_{surf} para terminação α (α = SrO ou TiO₂, $E_{sup}(\alpha)$), pode ser calculada $E_{sup}(\alpha) = (E_C + E_{opt}(\alpha))/A$ (DE LAZARO et al.,

2004; SAMBRANO et al., 2007), pelo qual E_c é a energia de corte dado por $E_c = [E_{sup}^{n\tilde{a}o-opt}(SrO) + E_{sup}^{n\tilde{a}o-opt}(TiO_2) - nE_{bulk}]/4$, onde $E_{sup}^{n\tilde{a}o-opt}$ é a E_{sup} da terminação SrO e TiO₂ antes da otimização estrutural, n é o numero de unidade do *bulk* em cada superfícies, E_{bulk} é a energia do *bulk* otimizado, e o fator (1/4) deve-se ao procedimento de corte que cria quatro terminações. Por fim, $E_{opt}(\alpha)$ é a energia de otimização para a terminação α , que é dada por $E_{opt}(\alpha) = [E_{slab}(\alpha) - E_{slab}^{n\tilde{a}o-opt}(\alpha)]/2A$, onde $E_{slab}(\alpha)$ é a energia de superfície com terminação α após otimização, e A é a área da célula da unidade de superfície (DE LAZARO et al., 2004; JAIN et al., 2019; SAMBRANO et al., 2007).

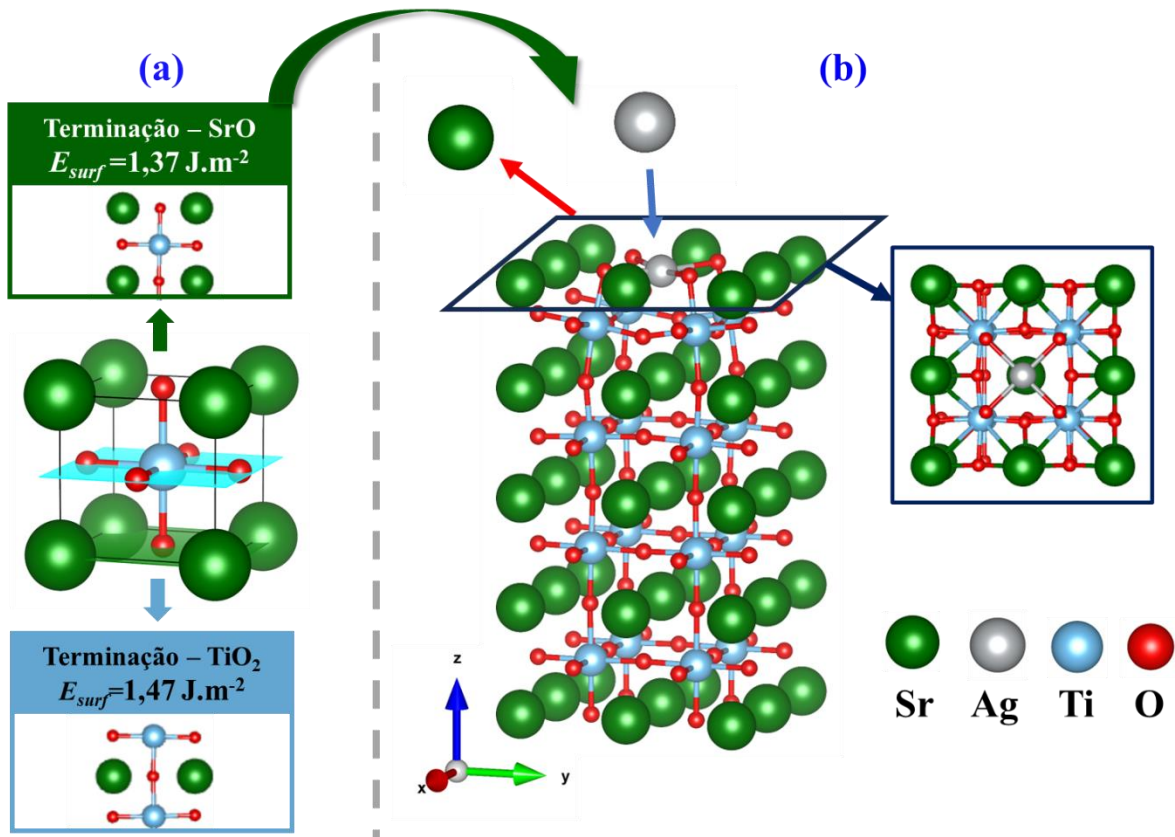
A convergência (Figura 3.4) da E_{sup} foi alcançado com 9 camadas atômicas, e as superfícies terminadas por SrO e TiO₂ têm $E_{surf} = 1,37$ e $1,47$ J. m⁻², respectivamente. Portanto, a superfície terminada por SrO é a mais estável, concordando com os resultados teóricos e experimentais (BACHELET et al., 2009; EGLITIS, 2015; SAGHAYEZHIAN et al., 2019; ZHU; RADTKE; BOTTON, 2012), sendo selecionado como a estrutura base para a dopagem com Ag. A partir da superfície terminada SrO ((001)-STO), a dopagem com Ag foi feita em uma 2x2 supercélula (Figura 3.5b) no sítio do modificador de rede (Sr), que foi escolhido por ser energeticamente mais estável para dopagem com Ag.

Figure 3.4. E_{sup} em função do número de camadas da superfície (001) do STO.



Fonte elaborado pelo autor.

Figura 3.5. a) Vista lateral das terminações das superfícies TiO_2 e SrO e b) Dopagem com Ag no (001)-STO (Ag-(001)-STO).



Fonte elaborado pelo autor.

1.3. Modelo de adsorção

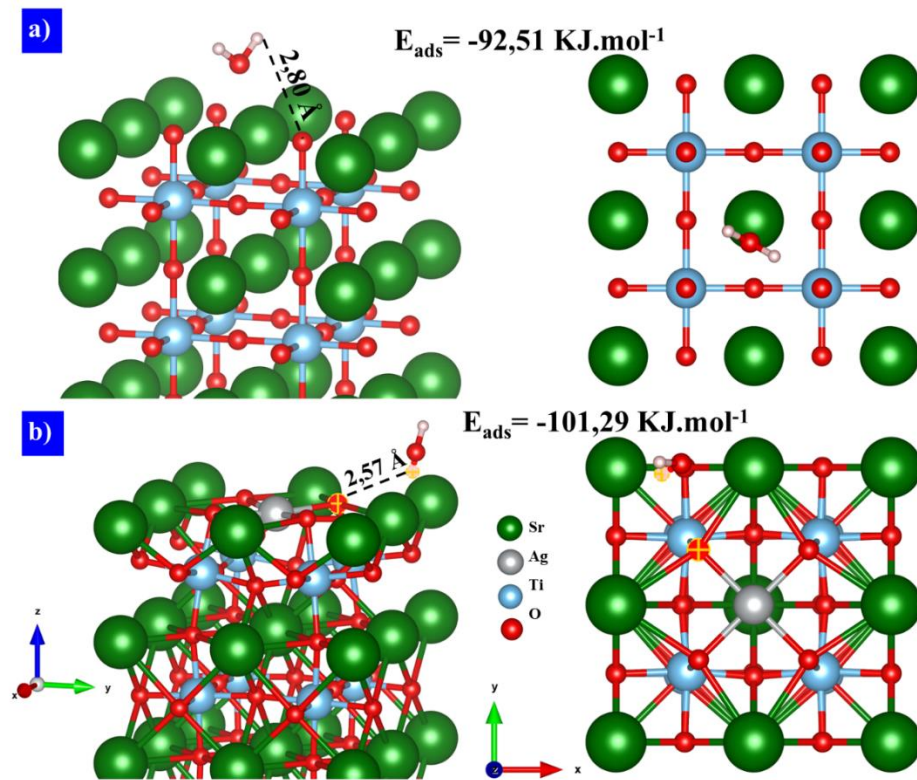
A Figura 3.6 ilustra os modelos iniciais para o estudo da dissociação da H_2O no (001)-STO e Ag-(001)-STO. Após a otimização dos modelos iniciais o com Ag-(001)-STO demonstrou dissociação espontânea da H_2O , então foram testados outras duas novas configurações de partida para a posição inicial da H_2O para identificar se a dissociação é independente da posição inicial.

Com intuito de compreender se há diferenças energéticas dentre os modelos, foi calculada a energia de adsorção (E_{ads}) de acordo com a equação: $E_{ads} = 1/N [E_{(sp+H_2O)} - (E_{(sp)} + E_{(H_2O)}) + E_{BSSE}]$, onde $E_{(sp+H_2O)}$ é a energia total da superfície otimizada com a molécula de água adsorvida, $E_{(sp)}$ é a energia total da superfície otimizada, N é o número moléculas adsorvidas por unidade de célula, $E_{(H_2O)}$ é a energia total da água na fase gasosa e E_{BSSE} é a energia de correção do erro de superposição de base (BSSE – do inglês *basis*

set superposition error) estimada utilizando-se o método *counter-poise* (CP) calculada de acordo com a equação: $E_{BSSE} = (E_{SP}^{frozen} + E_{SP+ghost}^{frozen}) + (E_{H_2O}^{frozen} + E_{H_2O+ghost}^{frozen})$, onde todas as energias são calculadas para as geometrias congeladas na adsorção de configuração mínima, com e sem funções fantasma (ghost), respectivamente (Figura 3.6) (BOYS; BERNARDI, 1970; EVARESTOV; BANDURA; BLOKHIN, 2007).

Foi observado uma redução de 9% da E_{ads} no modelos (001)-STO em relação ao Ag-(001)-STO. Os testes realizados com outras configurações iniciais da molécula de H₂O no Ag-(001)-STO a E_{ads} teve pequena variação de ~0.1%, os cálculos de otimização dos modelos de Ag-(001)-STO+H₂O mostraram espontaneidade da quebra da H₂O em todas as estruturas, com comportamento similar em todos os casos, nesse intuito todas as configurações conseguem descrever a mesma propriedade. Na Figura 3.6b ilustra o modelo escolhido como modelo base para investigar o estado de transição da quebra da H₂O e as propriedades eletrônicas das interações da adsorção H₂O na Ag-(001)-STO.

Figura 3.6. Modelos inicial das interações com a molécula de H₂O: a) (001)-STO e b) Ag-(001)-STO.



Fonte elaborado pelo autor.

Para a análise do estado de transição da superfície e seu efeito catalítico na dissociação da H₂O, foi feita a varredura na estrutura intermediária das ligações de H no momento da quebra da ligação H-O, onde a estrutura nesse ponto da otimização foi estudada a fim de obter as propriedades eletrônicas.

A fim de, estimar a estabilidade do modelo e a entalpia de quebra da H₂O, calculou-se a contribuição energética de cada sistema que compões a reação da quebra da H₂O por método harmônico.

calculada por método harmônico a contribuição energética de cada sistema que compõe a reação de quebra da H₂O.

$$H(T) = E_T + PV - TS \quad (3.8)$$

$$H(e, T) = E_e + E_0 + H(T) \quad (3.9)$$

$$\Delta H(T)_f = H(T)_p - H(T)_r \text{ e } \Delta H(e, T)_f = H(e, T)_p - H(e, T)_r \quad (3.10)$$

onde $H(T)$ é a energia total vibracional a 298,15 K, E_T é a contribuição térmica na energia vibracional, PV é a contribuição da pressão por volume, $E(e, T)$ é a energia total, E_e é a energia eletrônica, E_0 é a energia a 0 K, $\Delta H(x)_f$ é a variação da entalpia de formação para a contribuição vibracional e total, H_p e H_r é a energia dos produtos e reagentes para energia vibracional ($H(T)$) e total ($H(e, T)$). Para estimar a energia livre de Gibbs é necessário incluir a contribuição da temperatura e entropia (TS):

$$G(T) = H(T) - TS \text{ e } G(e, T) = H(e, T) - TS \quad (3.11)$$

$$\Delta G(T)_f = G(T)_p - G(T)_r \text{ e } \Delta G(e, T)_f = G(e, T)_p - G(e, T)_r \quad (3.12)$$

onde $\Delta G(x)_f$ é a variação da energia de Gibbs de formação para a contribuição vibracional e total, G_p e G_r é a energia dos produtos e reagentes para energia vibracional ($G(T)$) e total ($G(e, T)$).

Para determinar o estado de transição (TS), foi feito uma investigação sistemática da energia de otimização das estruturas intermediária, onde foi selecionado o modelo próximo a quebra da ligação de hidrogênio semelhante ao atribuído por Wei et al., 2012. Afim de, confirmar o modelo como estado de transição foi feito cálculo de frequência obtendo um modo negativo o que está em acordo com a teoria do TS (ver Figura A1 no apêndice 1) (LAIDLER; KING, 1983; LUO; KUECH; MORGAN, 2018; TRUHLAR; GARRETT; KLIPPENSTEIN, 1996).

A partir dos resultados harmônicos do TS, é possível obter a constante de taxa de reação (k) por meio da equação Eyring-Polanyi (EVANS; POLANYI, 1935; EYRING, 2004; WANG; LI, 2022):

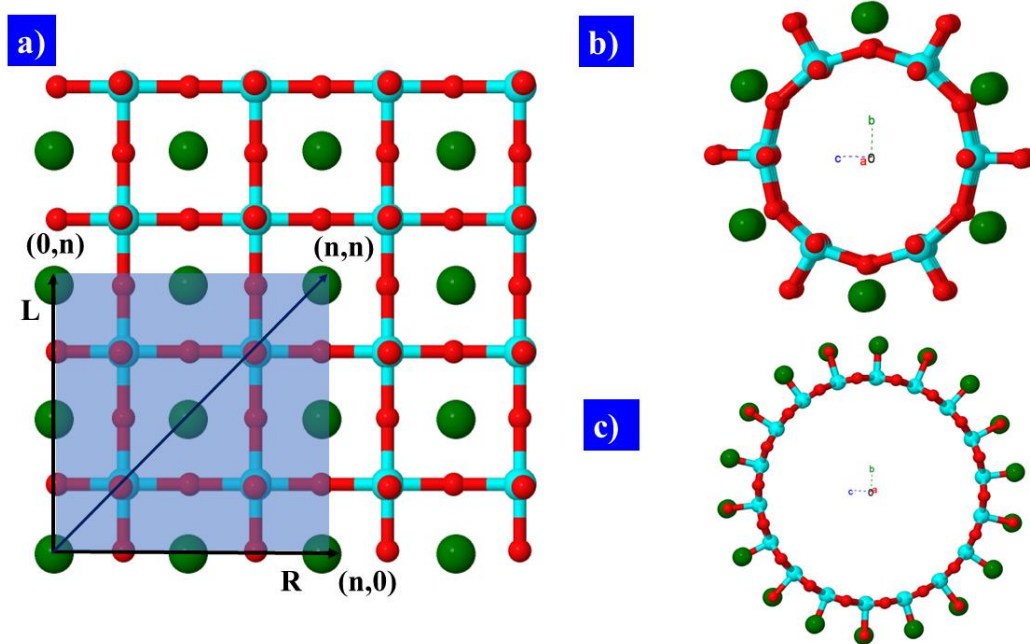
$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta G(e, T)^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (3.13)$$

onde k_B , h e R é a constante de Boltzman, Plank e dos gases ideais respectivamente, $\Delta G(e, T)^{\ddagger}$ é a energia de barreira a 1 atm e $T = 298,15$ K.

1.4. Modelo do Nanotubo

A estrutura dos modelos de nanotubos (NT's) pode ser obtida como resultado do chamado “*enrolamento*” de camada. No caso de STO para o procedimento de enrolamento foi utilizado a superfície (001), a mais estável obtida do *bulk* otimizado. A simetria inicial da superfície (001) é descrita por uma rede quadrada planar com grupo de simetria $P4-mm$. O nanotubo é definido por dois vetores, um translacional $\vec{L} = l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b}$ e um vetor rotacional $\vec{R} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b}$, onde l_1, l_2, n_1 e n_2 são números inteiros e $\vec{a}$ e $\vec{b}$ são vetores da rede quadrada. O vetor $\vec{R}$ determina a quiralidade, o diâmetro e a periodicidade ao longo do eixo z do NT e o vetor $\vec{L}$ é o vetor longitudinal de translação 2D (Figura 3.7a). Nesta abordagem, os índices (n_1 e n_2) devem ser definidos a partir da quiralidade desejada, para definir o vetor $\vec{R}$ e $\vec{L}$. Em aspectos gerais em redes quadradas há dois tipos de quiralidade, quando $n_1 = n_2$ os nanotubos pertencem à chamada família das *armchair*, enquanto quando $n_1 = 0$ ou $n_2 = 0$ são chamados de tubos em *zigzag* (Figura 3.7b e c).

Figura 3.7. a) folha do (001)-STO; nanotubos: b) *zigzag* (n,0); c) *armchair* (n,n).



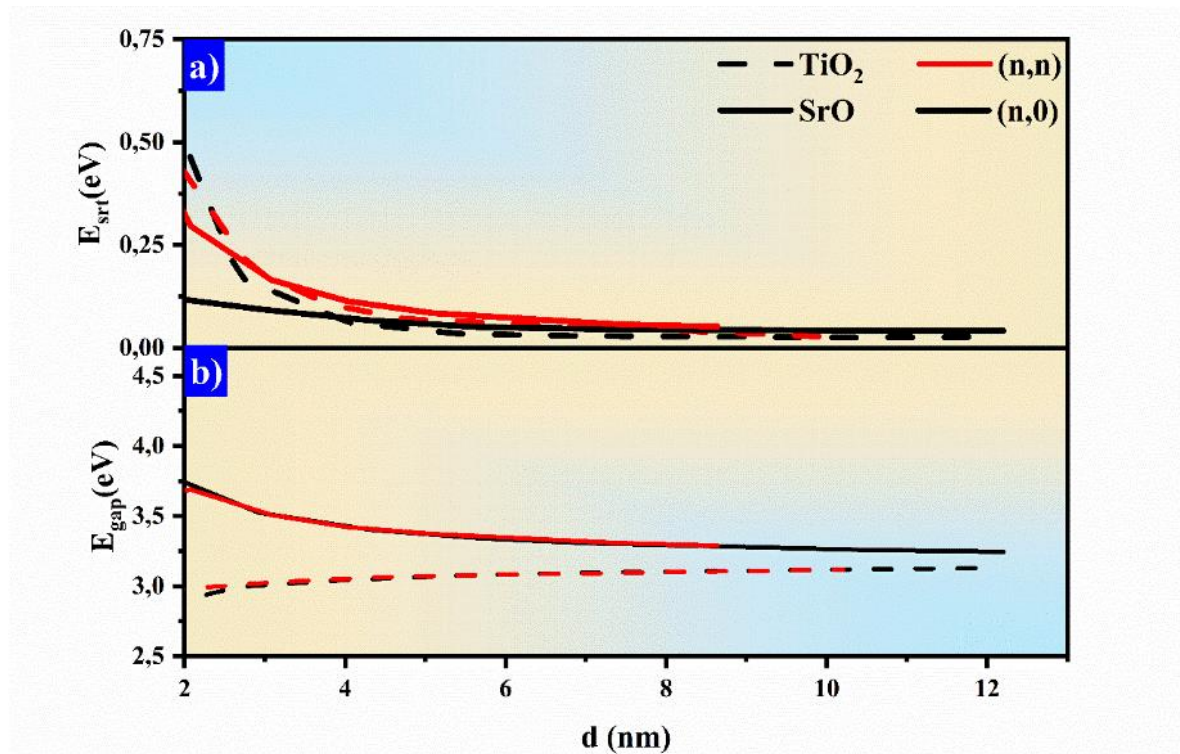
Fonte elaborado pelo autor.

Para gerar a estrutura inicial dos NT's considerados no presente estudo, foi utilizada superfícies estequiométricas constituída por 2 planos atômicos alternados de SrO e TiO₂. Foram produzidas NT's com as duas quiralidade onde n_1 variou de 4 a 100 com intuito de determinar o vetor mínimo para o qual a obtém-se a convergência da energia de *strain* (E_{str}) definido pela equação:

$$E_{str} = E_{NT}/n - E_s/m \quad (3.14)$$

onde E_{NT} é a energia total do NT, E_s é a energia da superfície, n é número de átomos do NT e m é o número de átomos de átomos da superfície (Figura 3.8a).

Figura 3.8. Convergência dá: a) energia de *strain* (E_{str}) e b) E_{gap} em função do diâmetro interno do nanotubo

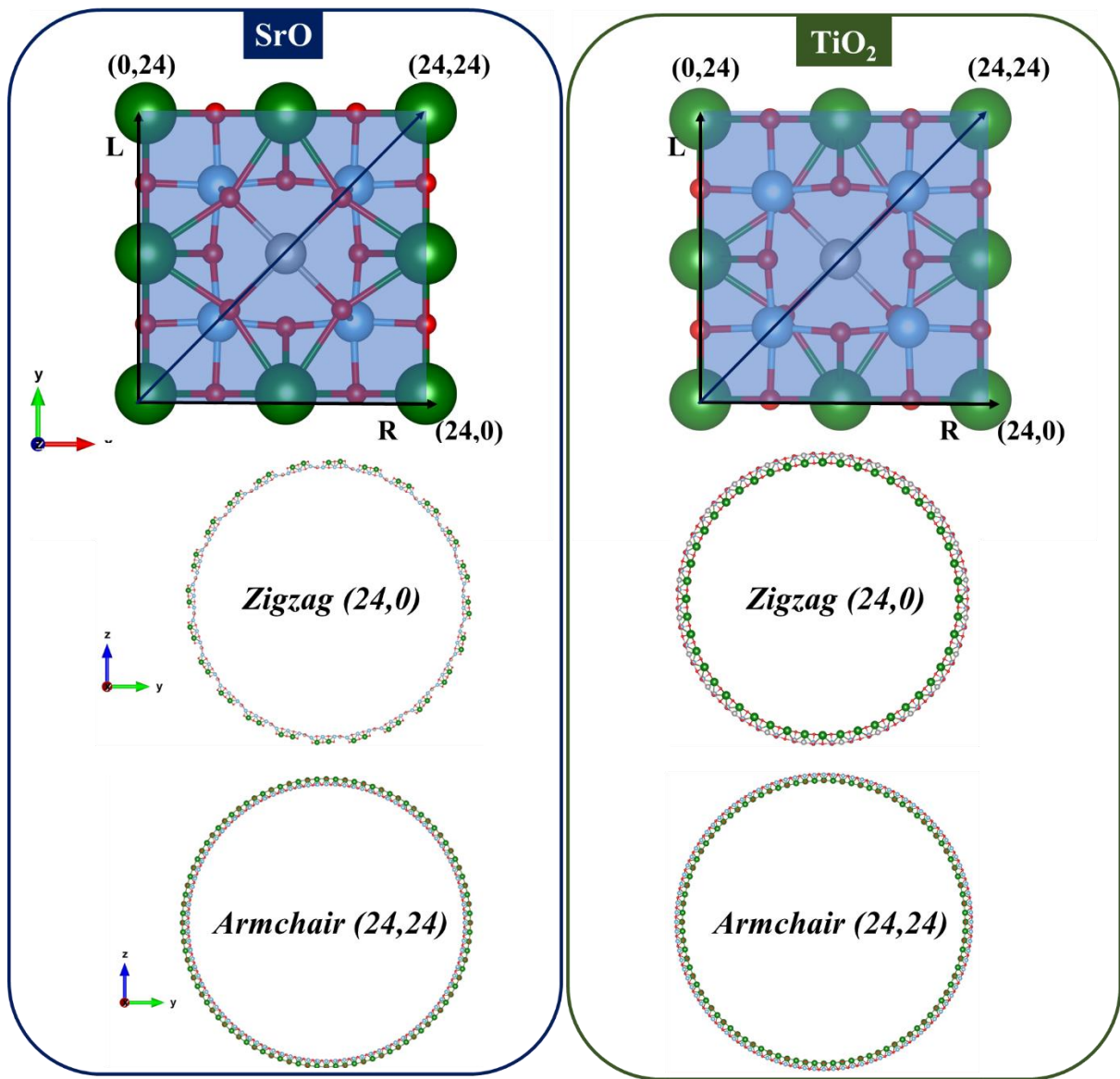


Fonte elaborado pelo autor.

A partir do dados ilustrados na Figura 3.8a e b, a convergência da E_{str} e E_{gap} , se da para $n_1 = 24$. Além disso, esse vetor permite obter NTs que estão em consonância com a faixa de diâmetro de 3 a 7 nm relatada na literatura para o NT-STO(MAO; BANERJEE; WONG, 2003) Sendo aqui, o vetor escolhido para o estudos das propriedades no nanotubo de STO dos nanotubos de STO.

Para obter modelos de nanotubos do STO dopados com Ag (Ag-NT-STO) pode ser usar duas estratégias, onde a primeira seria dopar diretamente no nanotubo e consequentemente obter simetria P1 e a segunda, utilizada neste trabalho, foi a dopagem substitucional Sr por Ag na superfície (001) com duas camadas e posteriormente enrolar o nanotubo com $n_1 = 24$ obtendo simetria $24/mmm(D_{24h})$ para *zigzag* (24, 0) e $48_{24}/mmm(D_{48h})$ para *armchair* (24, 24) assim como ilustrado na Figura 3.9.

Figura 3.9. Esquema de obtenção dos modelos de nanotubos: *zigzag* (24,0) e *armchair* (24,24) a partir da folha do Ag-(001)-STO com as camadas externas SrO e TiO₂.



Fonte elaborado pelo autor.

1.5. Parâmetros computacionais

Importantes parâmetros computacionais em cálculos DFT são as contribuições de Coulomb para a energia total. A energia total da contribuição bieletônica da interação de Coulomb (E_{ee}^{coul}) é definida por:

$$E_{ee}^{coul} = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\vec{g}} P_{1,2}^{\vec{g}} \sum_{3,4} \sum_{\vec{n}} P_{3,4}^{\vec{n}} \sum_n \left(\varphi_1^{\vec{g}} \varphi_2^{\vec{g}} \middle| \varphi_3^{\vec{n}} \varphi_4^{\vec{n}+\vec{n}} \right) \quad (3.15)$$

onde os índices (1, 2, 3 e 4) referem-se aos AOs da célula unitária; e $\vec{g}$, $\vec{n}$ e $\vec{h}$ são os vetores de translação. O cálculo das séries infinitas de troca de Coulomb e HF foi regulado por dois parâmetros (α_i):

1. O parâmetro *Coulomb overlap* (S_c) é definido de tal forma que as cargas são menores que S_c , a integral bieletônica é desconsiderada, e a soma sobre $\vec{g}$ ou $\vec{n}$ é truncada de forma que $\alpha_1 = -\log(S_c)$, onde nesse trabalho $\alpha_1 = 8$.
2. O segundo parâmetro estar relacionado a penetração das integrais de Coulomb ($S_{1\lambda}$) onde $\alpha_2 = -\log(S_{1\lambda})$, onde foi definido $\alpha_2 = 8$.

A contribuição de troca para a energia total pode ser escrita da seguinte forma:

$$E^{ex} = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\vec{g}} P_{1,2}^{\vec{g}} \left(-\frac{1}{2} \sum_{3,4} \sum_{\vec{n}} P_{3,4}^{\vec{n}} \sum_n \left(\varphi_1^{\vec{g}} \varphi_2^{\vec{g}} \middle| \varphi_3^{\vec{n}} \varphi_4^{\vec{n}+\vec{n}} \right) \right) \quad (3.16)$$

onde o termo entre colchetes é a contribuição de troca para o elemento da matriz de Fock do espaço direto. Onde no CRYSTAL a soma $\vec{h}$ é truncada quando a carga associada $\{G_{2\vec{g}}, G_{4\vec{h}+\vec{n}}\}$ e menor que 10^{α_3} , onde α_3 é a sobreposição das integrais de troca de HF que foi definido com $\alpha_3 = 8$, além disso outros dois parâmetros relacionados também definidos que são $\alpha_4 = 8$ e $\alpha_5 = 16$. Os cinco parâmetros (α_i) são definidos no CRYSTAL17 pela palavra-chave TOLINTEG alocada no bloco de SCF e foram utilizados em todos os cálculos realizados.

O número de pontos k de Monkhorst-Pack e Gilat (MONKHORST; PACK, 1976) foi definido o fator 8 baseado pelo qual representa uma malha de pontos k na primeira zona de Brillouin para o *bulk* (8x8x8), superfície (8x8) e nanotubo (8). A definição da malha de pontos k é feita no CRYSTAL17 pela palavra-chave SHRINKING alocada no bloco de SCF. Os parâmetros de convergência para a otimização geométrica foram definidos como 10^{-10} Ha.cell⁻¹.

1.6. Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas foram analisadas a partir da estrutura da banda, DOS e COHP utilizando a mesma amostragem de k-point da diagonalização da matriz de Fock no processo de otimização. Quanto a polarizabilidade, o tensor dielétrico foi avaliado utilizando-se das segundas derivadas numéricas das energias totais estimadas com o algoritmo CPHF/Kohn-Sham (PERRERO et al., 2008).

Os dados da DOS foram analisados por meio da distribuição de Fermi-Dirac, que é uma abordagem adequada na determinação da densidade de portadores de carga de elétrons ($n_c(T)$) e buracos ($p_v(T)$) de outros semicondutores, considerando a influência da temperatura no número de elétrons e buracos (HENRIQUE; LACERDA; SAN-MIGUEL, 2022). Matematicamente, a distribuição Fermi-Dirac é representada pelas Equações 3.17 e 3.18, que relaciona a constante Boltzmann (k_B), temperatura (T), volume eletrônico dos DOS por unidade ($D(\epsilon)$), nível de energia Fermi (ϵ_F), valor máximo de energia VB (ϵ_{VB}) e valor mínimo de energia CB (ϵ_{CB}):

$$n_c(T) = \int_{\epsilon_c}^{\infty} D(\epsilon) \frac{1}{e^{(\epsilon_{CB}-\epsilon_F)/k_B T}} d\epsilon \quad (3.17)$$

$$p_v(T) = \int_{\epsilon_c}^{\infty} D(\epsilon) \frac{1}{e^{(\epsilon_F-\epsilon_{VB})/k_B T}} d\epsilon \quad (3.18)$$

A fim de investigar as propriedades de mobilidade dos portadores, as massas efetivas de elétrons (m_e^*) e buracos (m_h^*) foram calculados por encaixe parabólico do máximo da BV e mínimo da BC da estrutura de bandas a partir da equação (3.19):

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\delta^2 \epsilon}{\delta k^2} \quad (3.19)$$

onde m é a massa efetiva do elétron ou buraco e a derivada da energia em função dos pontos k no VB ou CB ($\delta^2 E / \delta k^2$).

A teoria quântica de átomos, moléculas e cristais (QTAIMC do inglês) (BADER; NGUYEN-DANG, 1981; GATTI, 2005) com a implementação fornecida pelo código TOPOND, presente no CRYSTAL17, foi utilizado para compreender a natureza das interações químicas, por meio dos descritores nos BCP's, seguindo o método proposto por Bader e Essen (BADER; ESSÉN, 1984).

1.7. Propriedades vibracionais, mecânicas e térmicas.

As propriedades vibracionais do *bulk* e superfície foram realizadas utilizando o método CPHF/Kohn-Sham, espectros Raman e Infravermelho (IR) (MASCHIO et al., 2013). As constantes elásticas, como o raio de Poisson e o módulo de Young, foram calculados a partir dos parâmetros de rede otimizados do *bulk* do STO e Ag-STO, usando uma expansão de Taylor de segunda ordem em função das componentes de deformação (ERBA et al., 2014). Para sistema com simetria cúbica, existem apenas três constantes a serem determinadas, C_{11} , C_{12} e C_{44} . A primeira constante expressa a distorção na direção da coordenada cartesiana x , a segunda a deformação simultânea ao longo dos eixos x e y , mantendo-se constante z e a terceira a deformação simultânea nos planos xOz e yOz , e pode ser interpretada como um cisalhamento constante. O *bulk modulus*, B_0 , para um sistema cúbico, foi calculado usando a expressão:

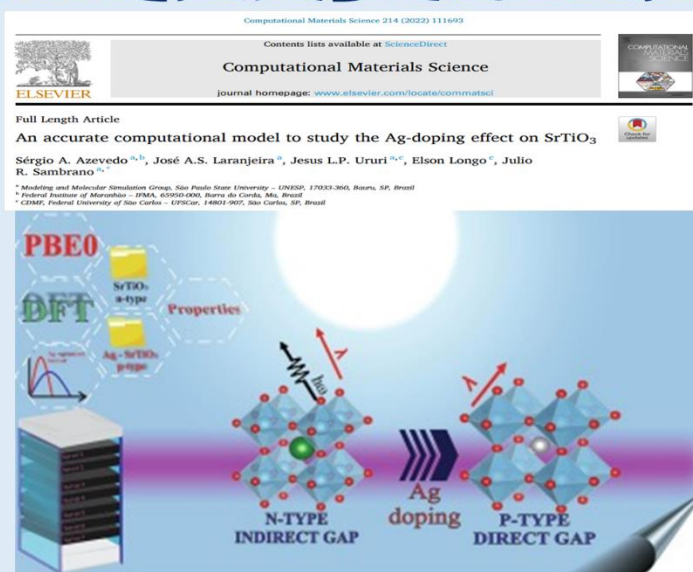
$$B_0 = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3.21)$$

As propriedades termodinâmicas do *bulk* do STO e Ag-STO foram estimadas por meio do método quasi-harmônico (QHA, do inglês *Quasi-Harmonic Approximation*) (ERBA, 2014; ERBA et al., 2015). As propriedades termoelétricas do *bulk* e superfície foram calculadas por meio das equações de transporte de Boltzmann implementadas no módulo PROPERTIES do CRYSTAL17, usando tempo de relaxação de 12 fs e malha de k-points 48x48x48 (LINNERRA et al., 2018).

CAPÍTULO 4 – Propriedades eletrônicas, vibracionais, mecânicas, termodinâmicas e termoelétricas do SrTiO_3 dopado com Ag

Apresentação

Este capítulo tem como foco apresentar os resultados das propriedades eletrônica, vibracionais, mecânicas e térmicas do *bulk* do SrTiO_3 dopado com Ag modelados por meio da DFT. Que rendeu a publicação do artigo “An accurate computational model to study the Ag-doping effect on SrTiO_3 ”



1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais com uma ampla gama de aplicações ocorre em várias etapas. A principal delas é através da criação de modelos teóricos semelhantes a sistemas reais baseados em simulações computacionais ligadas a pacotes de software de modelagem de alto desempenho e ao avanço da tecnologia computacional, que permitem compreender, as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas, vibracionais, magnéticas, termoelétricas e mecânicas de tais materiais (AHIRRAO; KHATIK, 2020; LANDERS; GOR; NEIMARK, 2013; LAURENT; JACQUEMIN, 2013; NEUGEBAUER; HICKEL, 2013; RESHAK, 2015; RIBEIRO, 2019; RYCZKO; STRUBBE; TAMBLYN, 2019; SCHAROCH; WINIARSKI, 2013; ZHAO et al., 2020)

Este capítulo destaca o estudo do membro da família da perovskita que é considerado um material funcional, o *bulk* do SrTiO_3 (STO) (ADAMS; OKOLI, 2018; ATHAYDE et al., 2016; RAHMATIZAD KHAJEHPASHA; GOEDECKER; GHASEMI, 2021) – como mencionado no capítulo 3 é um semiconductor do tipo n, que tem energia de *band gap* (E_{gap}) indireta ($\sim 3,2$ eV) e estrutura cúbica ($Pm-3m$, $a=3,9\text{\AA}$) (DU et al., 2003; WANG et al., 2010a). Suas propriedades podem ser melhoradas ou modificadas pela introdução de dopantes (ALVES et al., 2021; FU; ITOH, 2011; KING, 2004; SHI; MORINAGA, 2006). Neste contexto, Ghasemifard; Abrishami; Iziy, 2015 sintetizaram o STO dopado com Ag e Ba pelo método de combustão e encontrou uma fase de transição da simetria cúbica para a tetragonal com uma redução de 0,06 eV na energia do intervalo de banda.

Entre uma grande variedade de dopantes, a prata se destaca por sua conhecida capacidade de melhorar as propriedades antimicrobianas dos materiais quando usada na forma de íons (BALAGNA et al., 2020; JEREMIAH et al., 2020; VAZQUEZ-MUNOZ; LOPEZ-RIBOT, 2020) , nanopartículas (DESHMUKH et al., 2019), e microestruturas (PENHA et al., 2020). Hoje em dia, a prata é considerada um agente potente para combater o SARS-Cov-2 (BALAGNA et al., 2020; JEREMIAH et al., 2020). Por exemplo, Tremiliosi et al. Tremiliosi et al., 2020 desenvolveu uma fibra de polialgodão à base de Ag pelo método *dry-pad-cure* e observou-se que as nanopartículas de Ag promoveram atividade antimicrobiana contra *S. aureus*, *E. Coli*, *C. Albicans* e SARS-CoV-2. Liu et al., 2019 usaram íons Ag^+ para mostrar a atividade antibacteriana e as propriedades fotoluminescentes do CaTiO_3 dopado com Pr^{3+} . Por outro lado, a prata também tem sido usada em nanoestruturas plasmônicas com semicondutores de intervalo de banda largo para diminuir o *gap* de absorção de luz para a faixa visível e melhorar sua atividade fotocatalítica (LIU; MA, 2019; PATIAL et al., 2020). Deve-se mencionar que o uso da prata para combater doenças tem sido um grande desafio para grupos de pesquisa experimental e especialistas que visam confirmar ou descartar sua eficiência. De fato, isso também faz parte dos desafios e conquistas da modelagem e da pesquisa computacional.

No que se refere à pesquisa teórica sobre STO, Van Benthem; Elsässer; French, 2001, realizaram simulações baseadas na DFT em conjunto com a aproximação da densidade local (LDA) e um estudo experimental. Os autores relataram um resultado conflitante entre os dados experimentais e teóricos, um E_{gap} indireto de 1,89 eV e direto de 3,25 eV, respectivamente. Embora já se esperasse uma discrepância entre essas observações, uma vez que o funcional LDA tende a superestimar o valor do intervalo de banda, houve um desacordo sobre a natureza da transição direta ou indireta.

Por outro lado, García-López et al., 2015 sintetizaram o STO pelo método de síntese de Pechini e obteve uma $E_{gap} = 3,20$ eV, corroborando os resultados teóricos da aproximação da densidade local (LDA) em E_{gap} com dados experimentais (VAN BENTHEM; ELSÄSSER; FRENCH, 2001).

Vale ressaltar que o caráter indireto do *band gap* envolve a transição via fônons, o que faz com que parte da energia incidente seja desperdiçada nessas transições, consequentemente prejudicando a eficiência desse material em aplicações ópticas (RIZWAN et al., 2019). Para melhorar a eficiência óptica dos semicondutores, a dopagem substitutiva é o

método preferido tanto para reduzir a E_{gap} e mudar a natureza de transição de indireta para direta (GASTIASORO; RUHMAN; FERNANDES, 2020).

Outros estudos teóricos corroboram a natureza indireta do E_{gap} do STO. Por exemplo, Gillani et al., 2020 simulou o STO usando DFT implementado no CASTEP software com GGA e funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) calculou um indireto E_{gap} (R – Γ) de 1,79 eV e parâmetro de rede de 3,94 Å. Chen et al., 2020 estudou o STO usando DFT no código do SIESTA com GGA e correção de Hubbard de 5 eV, e obteve indireto E_{gap} (R- Γ) de 3,06 eV.

Pernot et al., 2015 realizou um estudo de benchmarking e validação utilizando o código de CRYSTAL14. Os autores analisaram os parâmetros da rede, *bulk modulus*, e E_{gap} de 28 cristais com simetria cúbica, e comparados com 18 diferentes funcionais de densidade (local, semilocal e funcionais híbridos). Os resultados indicaram que os funcionais híbridos são muito superiores aos funcionais semi-locais nos cálculos de E_{gap} sólido devido à inclusão de troca de Hartree-Fock (HF%) no formalismo generalizado de Kohn-Sham. Entre os funcionais híbridos, o PBE0 desempenhou cálculo preciso de E_{gap} para estruturas cúbicas, com um erro de 0,55%.

Existem vários tipos de pesquisa experimental sobre metal-dopado no STO (MADDAH; BERRY; BEHURA, 2020; RIZWAN et al., 2019; ZHONG et al., 2020). Particularmente no que diz respeito ao STO dopado com Ag, embora existam algumas pesquisas teóricas sobre essa estrutura disponíveis na literatura, apenas alguns estudos se concentram em suas propriedades eletrônicas e não há estudos das propriedades térmicas e mecânicas desses materiais. Por exemplos, Qiu et al., 2014 usou funções de ondas planas para calcular a E_{gap} do STO dopado com Ag no sítio do Ti, resultando em uma E_{gap} indireta de 1,253 eV. Zhu et al., 2011 usou DFT/PBE implementado no *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP) e com funcional B3LYP no código CRYSTAL06 simulando dopagem de Ag no STO em dois sítios metálicos. De acordo com os autores, a dopagem Ag-Sr é mais favorável energeticamente e promove drástica redução no E_{gap} em ambos os softwares utilizados (VASP: 2.04 eV para 1.87 eV; CRYSTAL06: 3.44 eV para 2.88 eV). Esta pesquisa não descreve a dopagem Ag-Ti.

Considerando os materiais estudados, o STO é um semicondutor estável com diversas propriedades que o tornam um excelente material cerâmico para dopagem e o Ag é um metal com alto potencial de aplicação. Portanto, a dopagem do STO com Ag visando novos materiais funcionais torna-se extremamente viável. Consequentemente, é necessário

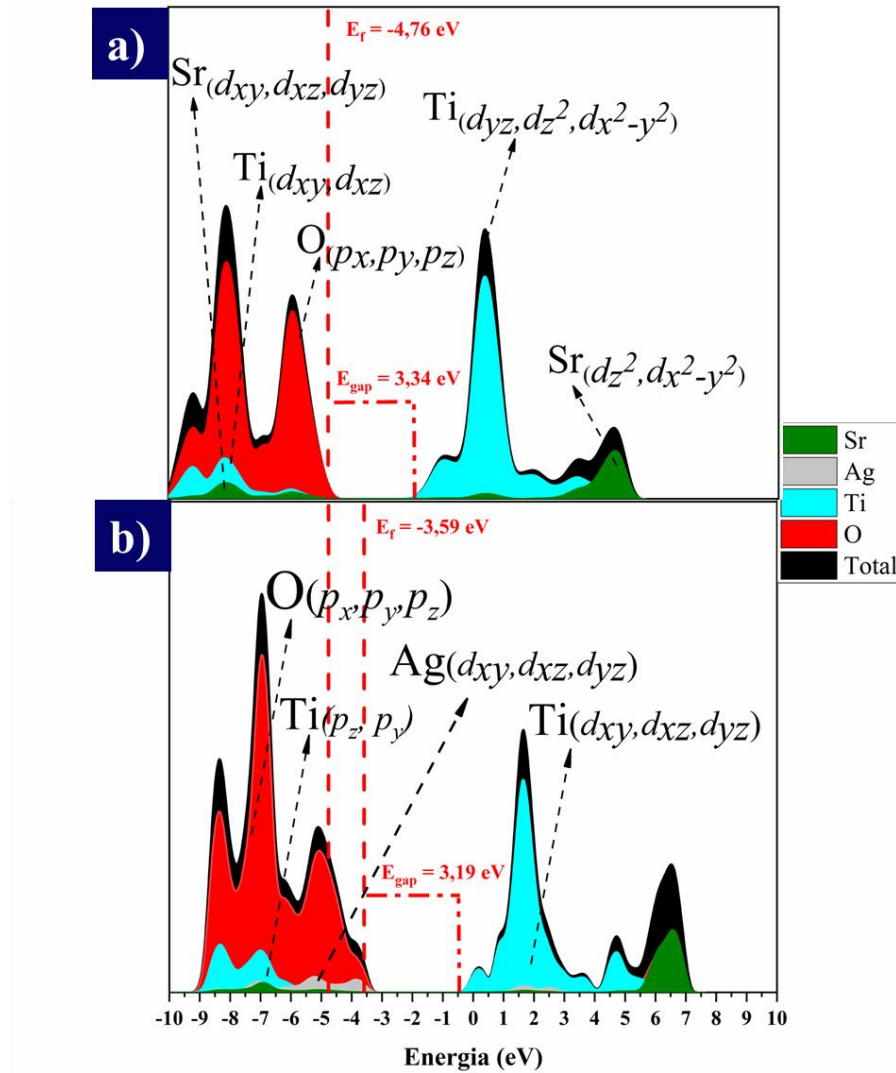
compreender os efeitos da Ag sobre o STO para desenvolver uma base teórica para apoiar futuras pesquisas experimentais e oferecer informações cruciais para a descoberta de novas propriedades desse material. Neste capítulo, a DFT é usado para investigar as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais termodinâmicas, mecânicas e termoelétricas do *bulk* do STO dopado com Ag.

2. RESULTADOS E DISCURSÕES

2.1. Propriedade eletrônicas

A Figura 4.1 ilustra o DOS do STO e Ag-STO. O STO (Figura 4.1a) tem os átomos O e Ti com as maiores contribuições eletrônicas na banda de valência (BV) e condução (BC), respectivamente, enquanto o átomo Sr tem a menor contribuição em ambas as bandas. Além disso, no máximo da BV é formada principalmente por interações [Ti – O], o que implica que as propriedades ópticas do STO estão ligeiramente associadas a essas interações. Em relação ao Ag-STO, o DOS (Figura 4.1b) demonstra que a dopagem com Ag altera os estados eletrônicos na região de *band gap*, com o átomo de oxigênio mantendo a maior densidade de estados na BV e o átomo de Ag influenciando a redução dos estados Ti com estados de ligação predominantes [Ag – O]. Em contraste, os estados eletrônicos na BC são derivados de átomos Ti, O e Ag, com predominância de densidade eletrônica decorrente de ligações [Ti – O] e uma redução de 0,15 eV em E_{gap} – o que ocorre devido à introdução de novos estados a partir da combinação linear de orbitais (*d*, *p* e *s*) de ligações [Ag – O] no máximo BV e ligações [Ti – O] e [Ag – Ti] no mínimo BC. Deve-se notar que o átomo Sr não exibe baixa densidade de eletrônica no máximo BV e no mínimo BC.

Figura 4.1. Densidade de estados (DOS) do a) STO e b) Ag-STO.



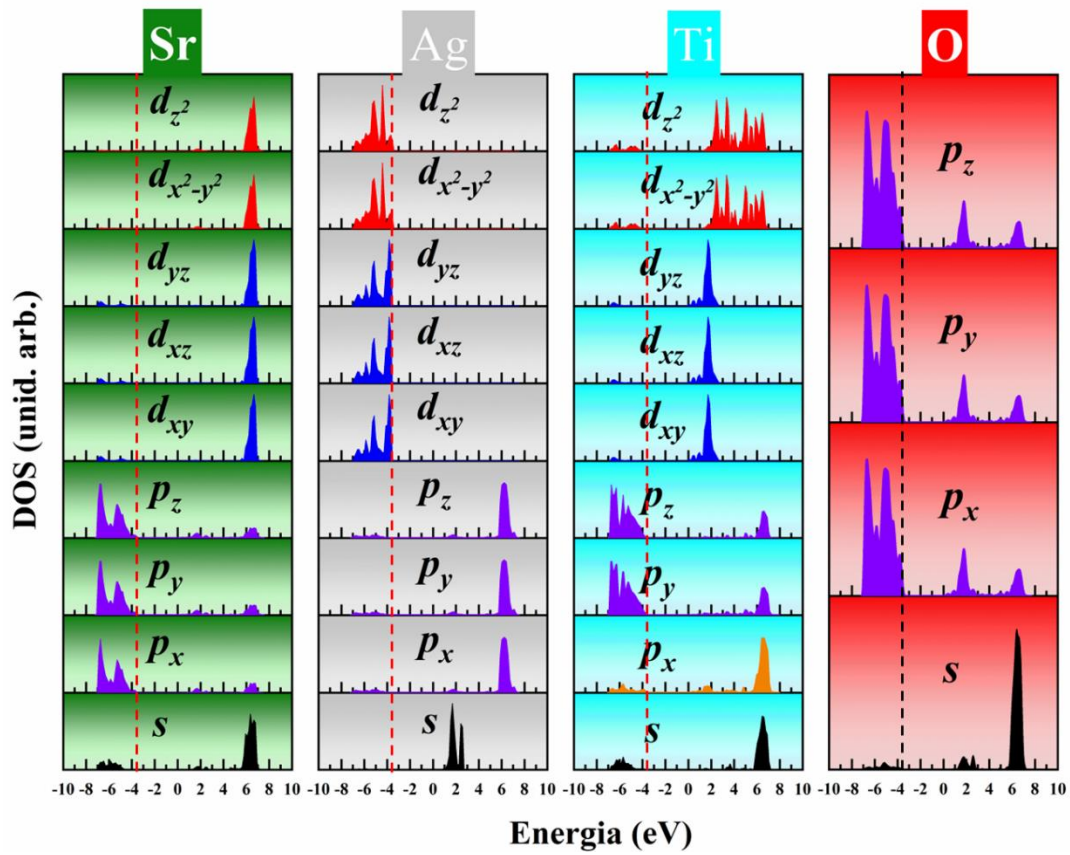
Fonte elaborado pelo autor.

A DOS dos orbitais do Ag-STO (Figure 4.2) indica que a densidade eletrônica dos átomos de O são de orbitais do tipo p triplamente degenerados. Enquanto o átomo Sr não há densidade de orbitais do tipo d no BV, convergindo com a configuração do íon Sr^{2+} (configuração de valência $4p^6 5s^0$), o átomo Ti tem uma configuração de valência na oxidação Ti^{+4} ($4s^0 3d^0$), como mostrado na Figura 4.2, pelo qual, a hibridização na BV é do tipo sp ($5s + 4p_x$) com os orbitais degenerados $4p_z$ e $4p_y$, na BC há desdobramento no campo cristalino dos orbitais d pela quebra de simetria de d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} (simetria t_{2g}), bem como $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (simetria e_g). O átomo Ag na BV tem uma densidade de estados decorrentes de orbitais $4d$, com um ligeiro desdobramento no campo cristalino entre os orbitais $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (simetria e_g) e d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (simetria t_{2g}). Deve-se ressaltar que os orbitais com simetria e_g têm menor energia e,

consequentemente, maior contribuição eletrônica. Como a interação eletrônica na BV ocorre na ligação [Ag – O] (com predomínio dos estados d Ag e p O), a substituição de Ag por Sr favorece um distúrbio de curto alcance no octaedro [TiO₆].

No geral, a dopagem com Ag alterou significativamente as propriedades eletrônicas do STO, inibindo os estados Sr na BV e alterando significativamente o desdobramento cristalino dos orbitais Ti e Sr d tanto no BV quanto no BC (ver Figura A2 no apêndice 1).

Figura 4.2. Densidade de estados projetada (PDOS) dos orbitais do Ag-STO.



Fonte elaborado pelo autor.

As Figuras 4.3a e b revelam os mapas de carga das estruturas STO e Ag-STO, com uma seção de corte no plano (110) exibindo as ligações químicas das espécies atômicas dentro da estrutura. A região vermelha representa um acúmulo de cargas negativas causadas pela polarização da ligação covalente, enquanto a região azul corresponde a uma área de baixa polarização das cargas negativas.

Ao analisar o mapa de densidade de carga das estruturas STO e Ag-STO, as interações observadas entre os átomos de Ti e O são ligações covalentes, enquanto entre os

átomos Sr e O, há interações eletrostáticas caracterizadas por ligações iônicas. Apesar da maior eletronegatividade de Ag para Sr, a substituição de Sr por Ag em ambas as estruturas demonstra que a dopagem substitucional não promove nenhuma alteração na natureza das ligações químicas na estrutura, pois ambas as estruturas são caracterizadas por nuvens eletrônicas referentes a ligações covalentes e iônicas.

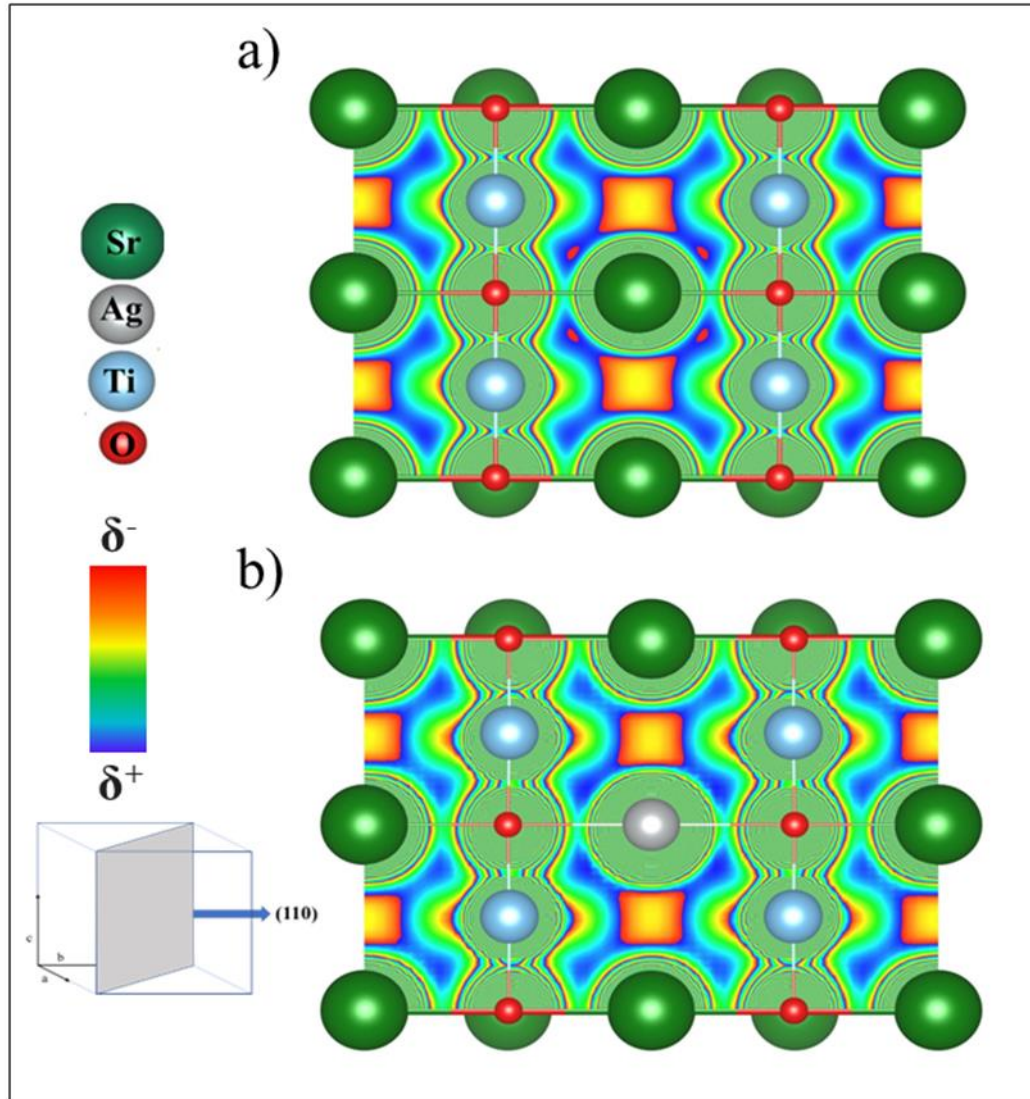
A análise das cargas atômicas do STO (Sr = +1,93, Ti = +2,45, O = -1,47) e Ag-STO (Ag = +0,84, Sr = +1,80, Ti = +2,23, O = -1,37 e -1,26) pelo método Hirshfeld's (HIRSHFELD, 1977; VANPOUCKE; BULTINCK; VAN DRIESSE, 2013) mostra que Ag diminui a carga de Ti e Sr e aumenta a carga de O como resultado da reorganização eletrônica promovida pelo aparecimento de um buraco criado pela diferença de oxidação durante a substituição de Sr²⁺ por Ag¹⁺ no processo de dopagem.

A partir das cargas de Hirshfeld's é possível estimar a energia de Madelung (E_M) a partir da equação 4.1:

$$E_M = \sum_i \phi_i W_i Z_i \quad (4.1)$$

onde Z_i é a carga, W_i taxa de ocupação e ϕ_i é o potencial eletrostático. Como os ânions e cátions em um sólido iônico se atraem em virtude de suas cargas opostas, separar os íons requer uma certa quantidade de energia. Esta energia deve ser dada ao sistema, a fim de quebrar as ligações ânion-cátion. A E_M do STO é de -6,28 eV e para o Ag-STO é -41,74 eV por célula unitária a redução de E_M indica estabilidade estrutural da dopagem (YAMAMOTO; KATAYAMA-YOSHIDA, 1999).

Figura 4.3. Mapa de densidade de cargas: a) STO e b) Ag-STO. Isolinhas $\pm 0,15 |e|/\text{Bohr}^2$.

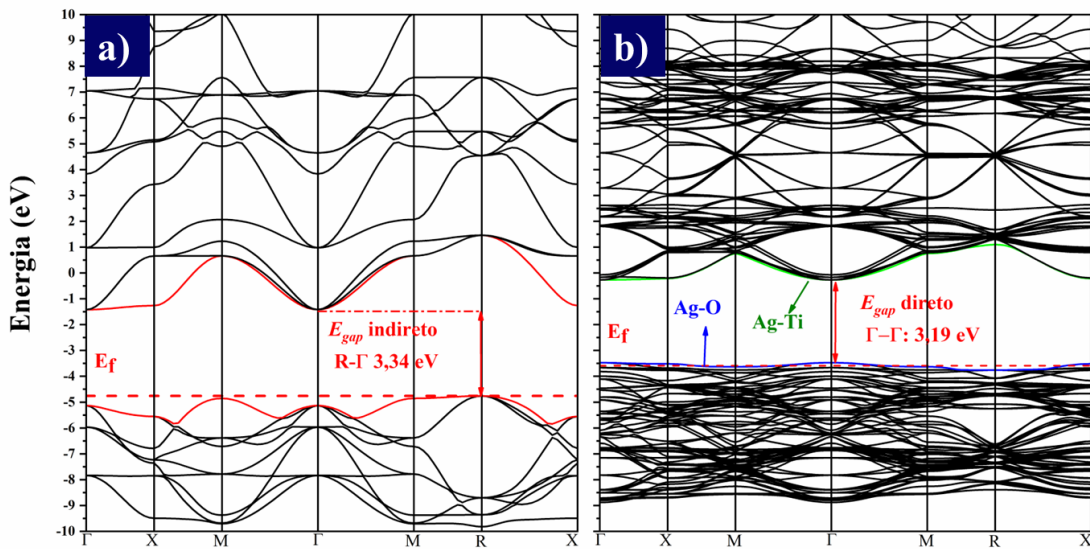


Fonte elaborado pelo autor.

A Figura 4.4 ilustra a estrutura de bandas do STO e Ag-STO. Os resultados mostram que o E_{gap} do STO é indireto (3,34 eV) nos pontos R – Γ , o que está de acordo com o que foi previsto na literatura (WANG et al., 2010a). A dopagem substitucional com Ag diminuiu o E_{gap} em 0,15 eV, além disso, a dopagem muda a natureza *band gap* de indireta para direta (Γ – Γ), com aumento da energia de Fermi (E_f) em 1,17 eV, resultando no deslocamento da BV e da BC para níveis de energia mais significativos. Tal fato foi atribuído à formação das ligações [Ag – O] e ao surgimento de novos estados próximos à região do máximo BV e do mínimo BC. Por outro lado, a Ag aumentou a transferência de elétrons no semiconductor. As modificações

eletrônicas da dopagem de Ag no STO podem aumentar a atividade fotocatalítica e a fotocondutividade do material resultando na melhor absorção de radiação e pela redução da recombinação eletrônica em comparação com o STO puro onde a emissão de fônons é um passo necessário antes da ocorrência de recombinação radiativa no sistema (RIZWAN et al., 2019). Esses resultados estão em consonância com estudo experimental realizado pela Shi et al., 2020a, que sintetizaram STO com a deposição de nanopartículas Ag na superfície (111) pelo qual observaram uma melhora na dinâmica de transferência de elétrons e uma redução na taxa de recombinação radiativa, indicando a ocorrência de um intervalo de banda direto devido às propriedades ópticas melhoradas do STO. A estrutura da bandas do Ag-STO sugere que a dopagem com Ag também pode desenvolver propriedades fotoluminescentes no STO. Isso corrobora o trabalho de Longo et al., 2008, que realizaram um estudo teórico e experimental sobre STO e verificaram que mudanças estruturais no modificador de rede (Sr) podem criar um distúrbio de curto alcance no cluster $[\text{TiO}_6]$, com consequente redução no E_{gap} causado por novos estados acima de E_f , resultando em propriedades fotoluminescentes no semiconductor STO.

Figura 4.4. Estrutura de bandas do a) STO; b) Ag-STO



Fonte elaborado pelo autor.

A fim de compreender a mobilidade eletrônica do STO e Ag-STO, foi feito a análise da massa efetiva dos elétrons (m_e^*) e buracos (m_h^*) (Tabela 4.1). O STO tem $m_e^* \sim 4,04$ o que é possível notar que o resultado está em consonância com dados experimentais (OKUDA et al.,

2001). O Ag-STO tem redução de m_e^* , aumento de m_h^* e m_h^*/m_e^* o que indica que a dopagem com Ag aumenta a mobilidade eletrônica de elétrons e diminui a mobilidade dos buracos o que resulta numa menor taxa de recombinação elétrons-buraco.

A massa efetiva dos portadores é uma propriedade dos semicondutores intimamente ligada as interações entre elétrons (e^-) e buracos (h^+), que são necessárias para satisfazer a conservação da energia nos vetores de alta-simetria dentro da primeira zona de Brillouin. Quando semicondutor é irradiado com fótons, os elétrons (e^-) estão excitados e promovidos a BC, e buracos (h^+) são deixados na BV (Equação 4.1). Para a ocorrência deste processo, é necessário que os fótons possuam energia igual ou superior ao E_{gap} (Equação 4.2).

$$semiconductor + hv \rightarrow e^- + h^+ \quad (4.2)$$

posteriormente ocorre uma recombinação radiativa, onde um elétron na BC elimina um buraco na banda de valência, liberando o excesso de energia como um fóton onde a recombinação de portadores (e^- e h^+) libera energia (Equação 4.3).

$$e^- + h^+ \rightarrow energy \quad (4.3)$$

Este processo diminui a atividade fotocatalítica, resultando em menor estabilidade para os transportadores. Para que os semicondutores sejam fotocatalizadores eficientes, além da estrutura eletrônica e da propriedade óptica favoráveis à absorção de radiação, a mobilidade eletrônica é necessária para acelerar a velocidade de transporte dos elétrons e reduzir a probabilidade de recombinação de elétrons e buracos dentro do semicondutor e aumentar a atividade fotocatalítica (LOW et al., 2014; ZHANG et al., 2015). A mobilidade dos portadores fotoexcitados pode ser avaliada indiretamente pela sua massa efetiva. Para analisar a estabilidade da portadora, ele pode usar a relação m_h^*/m_e^* , para os quais os valores desejados são inferiores a 0,5 ou superiores a 1,5 (ZHANG; LIU; ZHOU, 2012).

A densidade de portadores em um semicondutor é um parâmetro importante que afeta as propriedades elétricas e ópticas do material, como sua condutividade, mobilidade e coeficiente de absorção. A densidade de portadores depende de vários fatores, em seu estado intrínseco (não dopado), o STO é um semicondutor de banda larga com uma densidade portadora inferior a 10^{19} cm^{-3} no entanto, quando o STO é dopado com metais de transição ou vacância de oxigênio, pode-se obter densidade de portadores na faixa de 10^{21} cm^{-3} (SHI et al., 2020b). O resultados descritos na tabela 4.1 que o STO é um semicondutor do tipo n com a maior densidade de portadores proveniente dos elétrons, no entanto em 1200 K a densidade dos buracos se torna maior que dos elétrons. A dopagem com Ag aumenta a densidade de portadores com a densidade de buracos sendo predominante indicando a mudança da natureza do

semicondutor do tipo n para p. O aumento da densidade de portadores é um fator chave no projeto e otimização de dispositivos semicondutores, como transistores, diodos, células solares, LEDs e termoeletrônicos.

Tabela 4.1. Massa efetiva dos elétrons (m_e^*), buracos (m_h^*) e densidade de portadores em função da temperatura dos elétrons (ρ_e) e buracos (ρ_h) (cm^{-3}) do STO e Ag-STO.

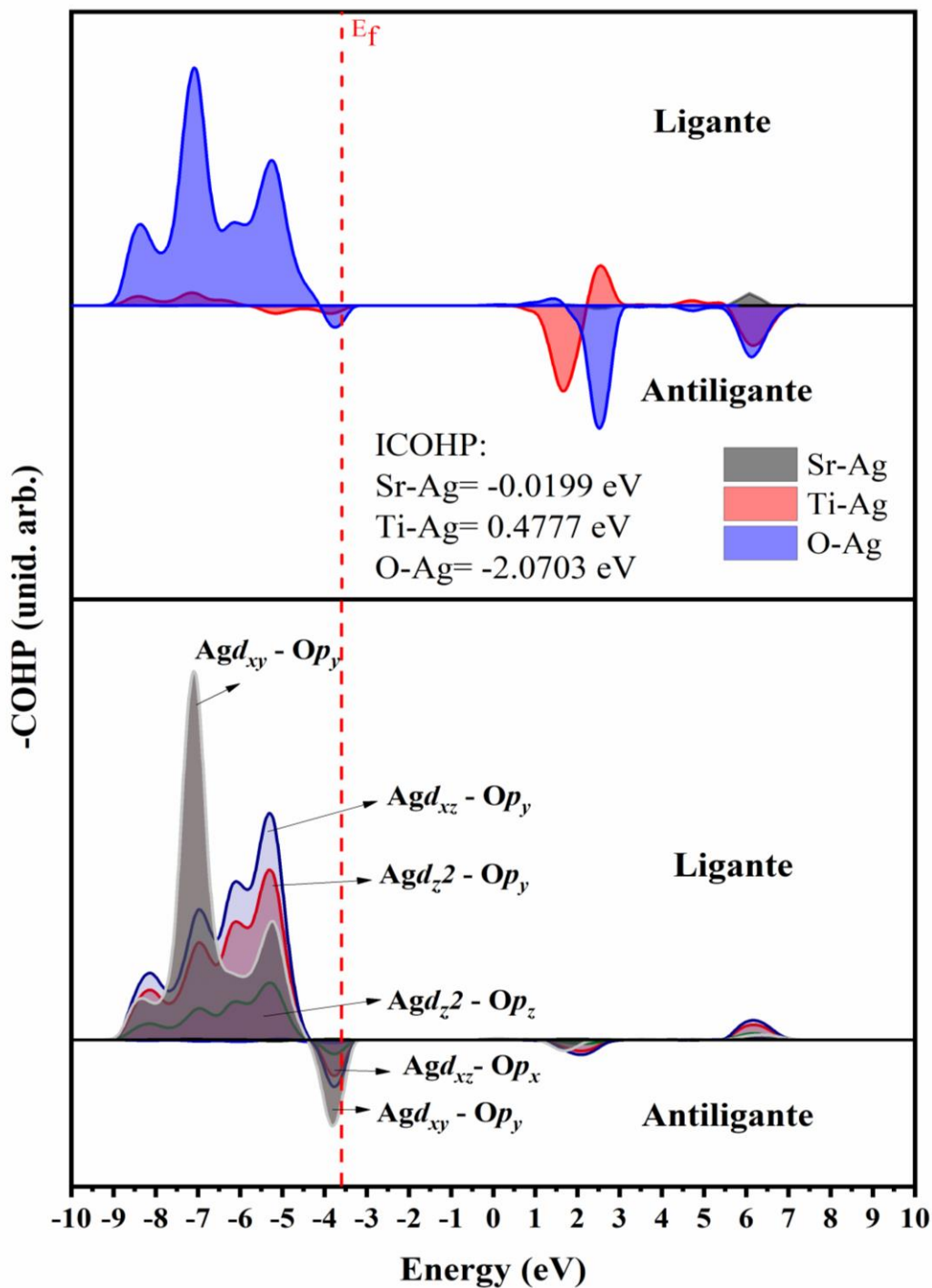
		STO	Ag-STO
m_e^*		3,82	3,68
m_h^*		7,90	8,71
m_h^*/m_e^*		2,06	2,37
ρ_e	300 K	$7,29 \times 10^{18}$	$4,69 \times 10^{20}$
	600 K	$2,59 \times 10^{19}$	$4,60 \times 10^{20}$
	900 K	$5,28 \times 10^{19}$	$4,69 \times 10^{20}$
	1200 K	$8,49 \times 10^{19}$	$4,97 \times 10^{20}$
ρ_h	300 K	$1,14 \times 10^{18}$	$5,80 \times 10^{20}$
	600 K	$2,02 \times 10^{19}$	$7,45 \times 10^{20}$
	900 K	$6,49 \times 10^{19}$	$8,66 \times 10^{20}$
	1200 K	$1,28 \times 10^{20}$	$9,71 \times 10^{20}$
Tipo		n	p

Os cálculos COHP foram realizados para interpretar a interação Ag, na qual a energia da estrutura da banda é particionada, produzindo informações sobre a natureza ligante e antiligante da ligação química entre dois elementos (DERINGER; TCHOUGRÉEFF; DRONSKOWSKI, 2011). Na região BV do gráfico COHP (Figura 4.5a), há uma interação [Ag-O] predominante com uma combinação de orbitais antiligantes nas regiões com energia de -4,0 eV. Além disso, pode-se ver que a ligação é mais forte no máximo da BV devido à sobreposição de orbitais de ligantes. Devido à região de sobreposição negativa dos orbitais da interação entre [Ag-Ti] revela uma fraca ligação covalente entre essas duas espécies. Os dados do ICOHP obtidos por meio da integração da curva COHP, que indicou que a ligação Ag mais forte ocorre na interação Ag-O devido a um menor número de orbitais moleculares antiligantes decorrentes da sobreposição de orbitais dos elementos.

A ligação Ag-O é formada pela interação dos orbitais *d* de Ag e orbitais *p* de O. Os dados de COHP (Figura 4.5b) dessas interações demonstram a ligação mais forte da

combinação de orbitais Ag (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) e orbitais O (p_x , p_y , p_z) resultantes das interações fora do plano configurando uma ligação química do tipo π

Figura 4.5. COHP do Ag-STO: a) interações da Ag com os constituintes; e b) interações entre os orbitais da Ag–O



Fonte elaborado pelo autor.

A Tabela 4.2 sumariza os resultados da polarizabilidade, os componentes da constante dielétrica e o índice de refração do STO e Ag-STO. Como esperado para uma estrutura cúbica simples, o STO é isotrópico em todas as componentes da polarizabilidade (α), constante dielétrica (ϵ) e índice de refração (n_D). Já o Ag-STO tem anisotropia em todos os componentes que resulta em um aumento de α nas componentes xx, xy, yy e zz. A contribuição eletrônica da ϵ tem acréscimo somente na componente zz e o decréscimo associado as outras componentes são resultado do aumento do tamanho da célula unitária com a dopagem. Por outro lado, a contribuição vibracional da ϵ tem aumento em as componentes. A elevada constante dielétrica pode contribuir com para aplicação desse material com dispositivo fotovoltaico (BAHERS; RÉRAT; SAUTET, 2014; SWARNKAR et al., 2016).

O STO tem índice de n_D experimental de 2,39 o que mostra uma diferença do calculado de ~10%(LI; YAO, 2012; MILLER; BURKARD, 1979). Com Ag-STO resulta na redução do n_D , ambas estruturas têm características translúcidas, sendo possível obter filme ou cristais transparentes.

Tabela 4.2. Polarizabilidade (α , bohr⁻³), constante dielétrica (ϵ) e índice de refração (n_D) do STO e Ag-STO.

STO					Ag-STO			
	α	ϵ		n_D	α	ϵ		n_D
		eletrônica	vibracional			eletrônica	vibracional	
xx	119,09	4,72	126,23	2,17	276,23	2,09	138,14	0,65
xy					364,88	1,45	0,60	-
xz					44,42	0,18	-	-
yy					169,78	1,67	138,14	1,65
yz					25,82	0,11	-	
zz					454,13	2,81	158,23	1,85

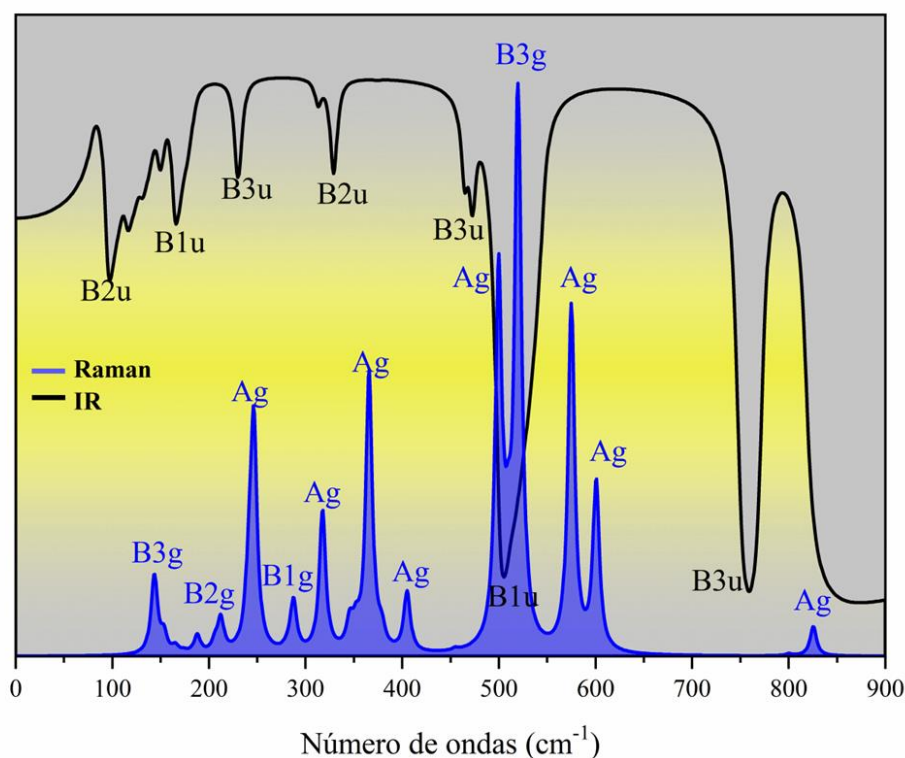
2.2. Propriedades vibracionais

À temperatura ambiente, a estrutura cúbica do STO tem 3 modos acústicos e 12 ópticos (GASTIASORO; RUHMAN; FERNANDES, 2020). No ponto Γ , existem 3 modos ópticos polares, juntamente com modos acústicos e um modo triplamente degenerado apolar

(com todos os modos vibracionais ativos da estrutura na região infravermelha (IR), onde os 3 modos F_{1u} degenerados ativos do IR correspondem ao modo acústico, enquanto os modos inativos F_{2u} correspondem a um modo opticamente silencioso (ver Figura A3 no apêndice 1).

O Ag-STO tem 120 modos ópticos vibracionais com operações de simetria do grupo de pontos D_{2h} característico da simetria ortorrômbica bi-piramidal sendo resultado da desordem a curto alcance nos poliedros $[TiO_6]$ (Tabela A1 no apêndice 1). A Figura 4.6 mostra os espectros infravermelho e Raman da estrutura Ag-STO. Observa-se que a estrutura possui simétrica irreduzível $\Gamma = A_g + B_{1g} + B_{3g} + B_{2g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ com 120 modos vibracionais, entre os quais 62 são modos ativos IR ($20B_{1u} + 21B_{2u} + 21B_{3u}$), 48 são modos ativos Raman ($14A_g + 12B_{1g} + 11B_{3g} + 11B_{2g}$) e 10 são modos inativos opticamente silenciosos do tipo A_u .

Figura 4.6. Espectro IR e Raman do Ag-STO.



Fonte elaborado pelo autor.

A simetria B_{1u} na região de 199 cm^{-1} nos modos IR ativos refere-se a deformações axiais simétricas em todos os átomos estruturais. Por outro lado, a 503 cm^{-1} , região com maior absorção vibracional no IR, há uma deformação angular simétrica no plano dos átomos de O na ligação $[Ti - O]$. A simetria B_{2u} representa uma deformação angular de flexão de átomos de O na ligação $[Ti - O]$. A 80 cm^{-1} , há uma torção angular simétrica fora do plano dos átomos Sr. Finalmente, os modos B_{3u} de baixa frequência são deformações angulares simétricas e

assimétricas no plano. A 772 cm^{-1} , é possível observar uma deformação axial devido ao alongamento simétrico (ver Figura A4 no apêndice 1).

Nos modos ativos Raman, a simetria A_g refere-se a deformações angulares simétricas e assimétricas no plano da ligação $[\text{Ti} - \text{O}]$, exceto para o modo de frequência de 825 cm^{-1} , que corresponde ao modo de alongamento simétrico da ligação $[\text{Ti} - \text{O}]$. B_{1g} é a deformação angular simétrica fora do plano da ligação $[\text{Ti} - \text{O}]$. Em relação a B_{2g} , a uma frequência de 165 cm^{-1} , é uma deformação angular assimétrica fora do plano de átomos de Ti do aglomerado $[\text{TiO}_6]$, enquanto, a 212 cm^{-1} há uma deformação angular simétrica no plano dos átomos de O na ligação $[\text{Ti} - \text{O}]$. Por fim, a simetria B_{3g} é uma deformação angular assimétrica fora do plano dos átomos de Ti a 143 cm^{-1} e átomos de O a 521 cm^{-1} do cluster $[\text{TiO}_6]$ (ver Figura A4 no apêndice 1).

Em resumo, os resultados vibracionais mostram que, em baixas frequências, os metais presentes na estrutura sofrem efeitos vibracionais mais significativos. Além disso, a estabilidade da estrutura é fortemente dependente do cluster $[\text{TiO}_6]$, considerando que o número mais crucial de modos vibracionais são as vibrações das ligações $[\text{Ti} - \text{O}]$. Em contraste, em altas frequências, os modos vibracionais estão se estendendo em ambos os espectros (IR e Raman).

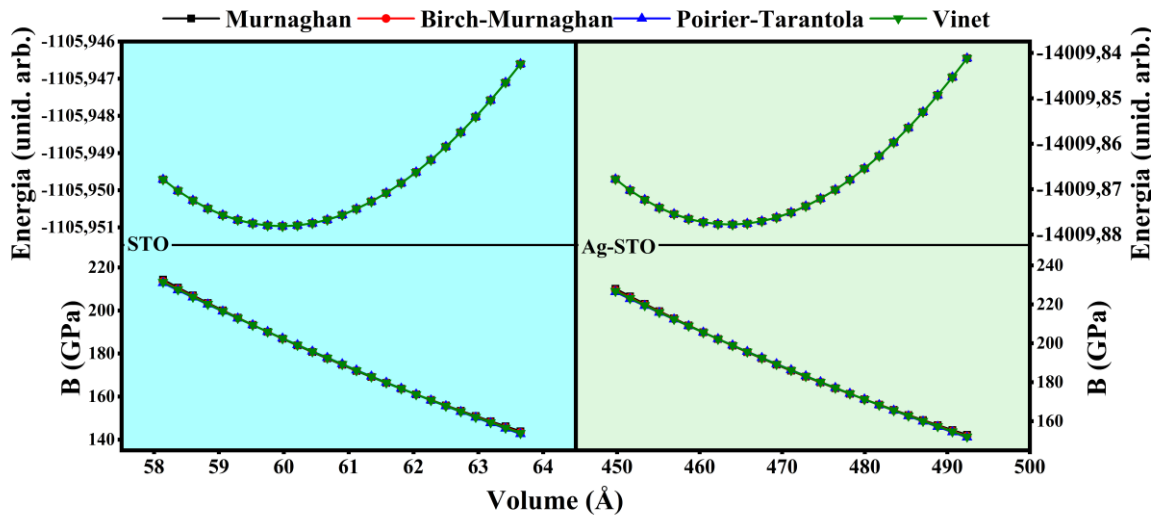
Portanto, o surgimento de modos ativos Raman como resultado da substituição de Sr por Ag, resulta em uma desordem de curto alcance nas interações entre os átomos de titânio e oxigênio do cluster $[\text{Ti-O}]$. A existência dos modos de simetria A_g , B_{1g} , B_{1g} e B_{3g} sugere que pode haver uma mudança na simetria no sistema dopado de $Pm-3m$ para $I4-mcm$ o que na estrutura STO só ocorre em temperaturas abaixo de 105K (RUSEVICH et al., 2020).

2.3. Propriedades térmicas e mecânicas

As propriedades termodinâmicas de um sólido podem ser estimadas a partir de cálculos DFT usando método quase-harmônico e pela resolução das equações de estado (EOS do inglês Equation of State) de Murnaghan (D MURNAGHAN, 1915), Birch-Murnaghan (BIRCH, 1978), Poirier-Tarantola (POIRIER; TARANTOLA, 1998) e Vinet (VINETTS et al., 1986) correlacionando a energia dos estados eletrônico em função do volume (E-V). A EOS pode fornecer expressões analíticas para energia coesiva, que é um importante parâmetro termodinâmico. Os resultados ilustrados na Figura 4.7 para o STO e Ag-STO usando

EOS demonstraram que ambas as equações descrevem de maneira igual a energia dos estados eletrônico e o *bulk modulus* (B) em função do volume. Os resultados energéticos mostram que Ag-STO, apesar da desordem a curto alcance indicada nos modos vibracionais, tem energia menor que STO com as curvas E-V demonstrando a mesma tendência em ambos os modelos. Além disso há um ligeiro acréscimo no B com a dopagem de Ag e ambas as estruturas demonstram a mesma tendência de redução do B com o aumento do volume. Os resultados mostram que ambas as estruturas são estáveis a 300 K, com elevada resistência a compressão.

Figura 4.7. Variação da energia total e *bulk modulus* (B) em função do volume do STO e Ag-STO.



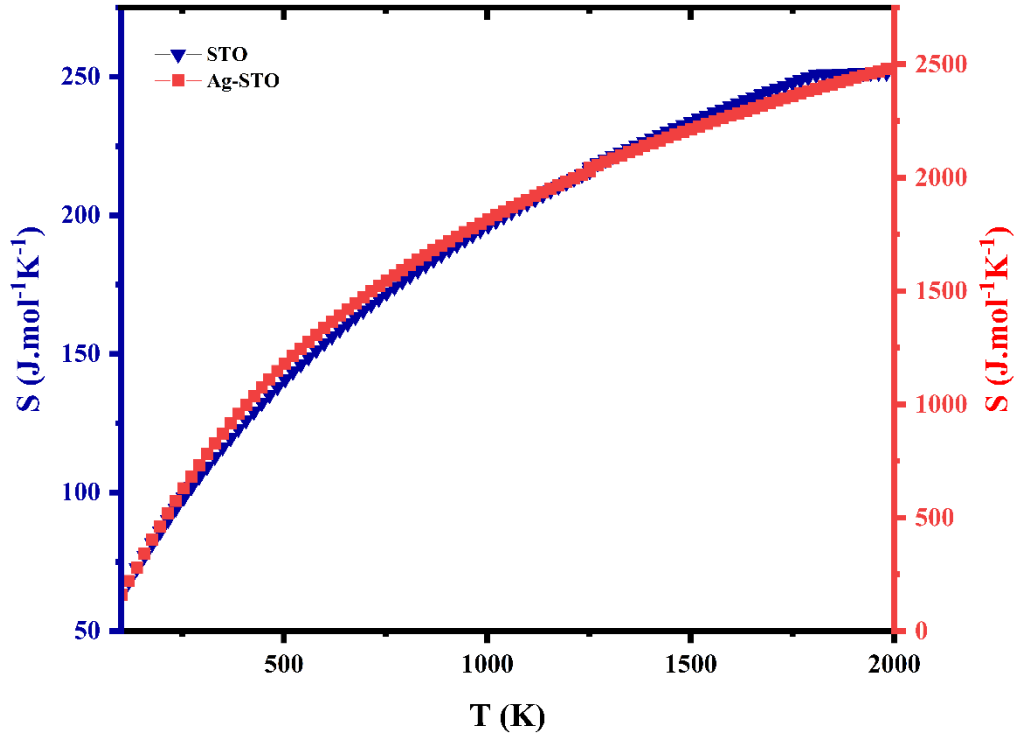
Fonte elaborado pelo autor.

Um importante propriedade intensiva de um material para aplicações térmicas é o capacidade calorífica molar a pressão constante (C_p), que experimentalmente para STO a 300 K é de aproximadamente $75 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (MOSES et al., 1977; SUN et al., 2002). Por meio de cálculos harmônico estimou $C_p = 84,03$ e $43,55 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para o STO e Ag-STO respectivamente, pelo qual a dopagem com Ag reduz C_p indicando a diminuição na resistência ao aquecimento tornando esse material promissor para ser aplicado como dispositivos térmico.

A Figura 4.8 mostra a variação da entropia (S) em função da temperatura, a 300 K o STO e Ag-STO tem $S = 91,39$ e $759,93 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ representando que a dopagem de Ag aumenta de forma significativa a S o que representa um elevado grau de multiplicidade o que em aspectos termodinâmicos reduz a energia livre de Gibbs do sistema o pode indicar que esse

sistema pode ser sintetizado com diferentes configurações estruturais o que indica pode existir transições de fase de segunda ordem.

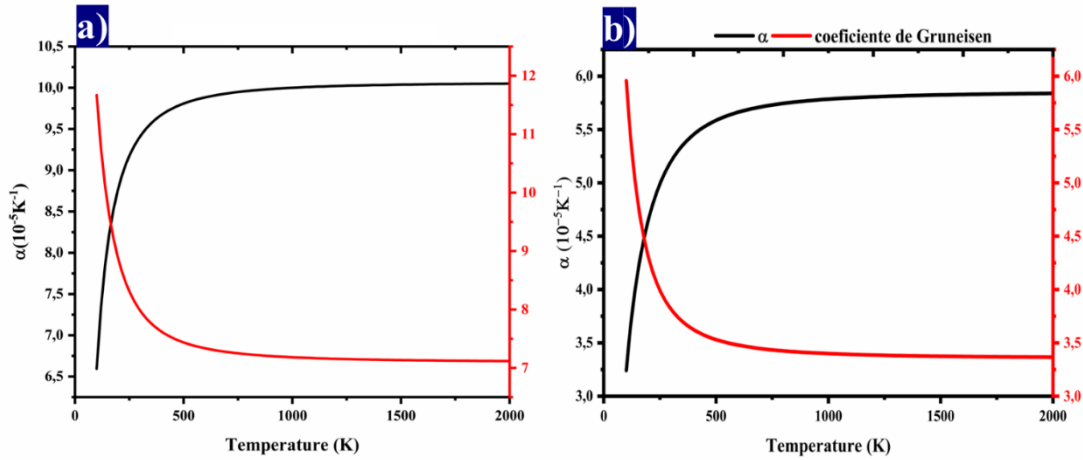
Figura 4.8. Variação Entropia (S) em função da temperatura (T) do STO e Ag-STO.



Fonte elaborado pelo autor.

O STO tem coeficiente de dilatação térmica (α) a 300 K de $\sim 9,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (MING et al., 2001). A Figura 4.9 ilustra a o coeficiente de dilatação térmica (α) e a constante de Gruneisen em função da temperatura do STO e Ag-STO. O coeficiente de Gruneisen é um parâmetro termodinâmico adimensional que relaciona as vibrações atômicas, em termos de como as frequências vibracionais (fônons) dentro de um cristal são alteradas com a mudança de volume e serve como parâmetro para estimar α . O STO tem baixo α de aproximadamente $\sim 10 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ em altas temperaturas (Figura 4.8a). A dopagem com Ag diminui a dilatação térmica para $\sim 4,75 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, tornando o material mais estável ao aumento da temperatura e promissor para aplicações térmicas em altas temperaturas (Figura 4.9b).

Figura 4.9. Coeficiente de dilatação térmica (α) e o coeficiente de Gruneisen: a) STO e b) Ag-STO.



Fonte elaborado pelo autor.

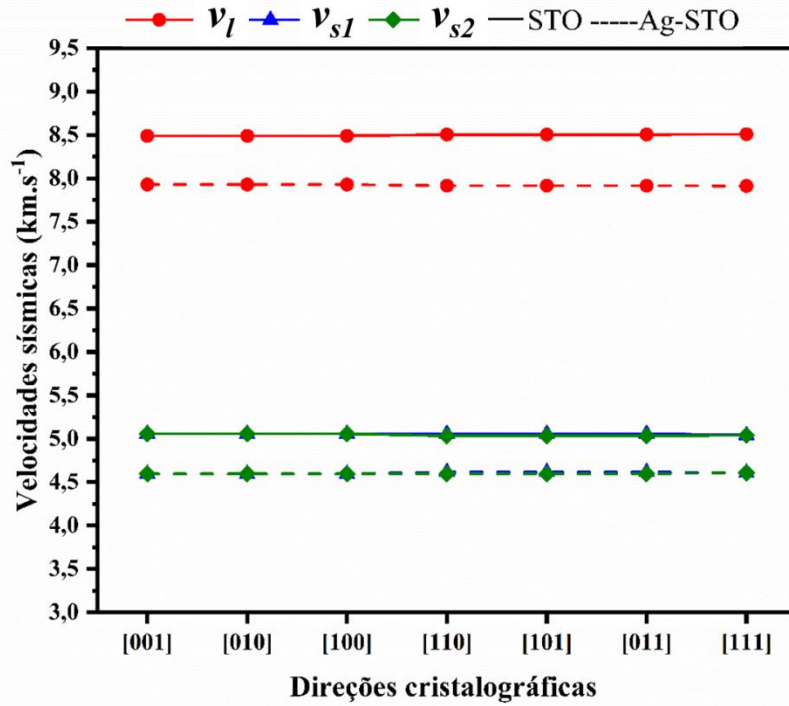
Tanto STO e Ag-STO tem dilatação térmica menor do que muitos materiais termoelétricos, como $(\text{GeTe})_{0.85}(\text{AgSbTe}_2)_{0.15}$ ($14,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (SALVADOR et al., 2009), Mg_2Si ($17,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (GELBSTEIN et al., 2014), $\text{MnSi}_{1.7}$ ($13,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [205], $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($18,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (KENFAUI et al., 2010), e CoSb_3 ($12,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (RAVI et al., 2009). O baixo coeficiente de dilatação térmica pode reduzir consideravelmente a possibilidade de rachadura de um dispositivo térmico causada pela dilatação térmica induzida por choque térmico de materiais. Portanto, ambos os materiais são robustos com alta estabilidade térmica, o que é adequado para aplicação em dispositivos térmicos.

2.4. Propriedades mecânicas

Uma importante propriedade mecânica de materiais é a propagação de ondas elásticas em uns sistemas físicos, que é um fenômeno anisotrópico determinado a partir das propriedades elásticas, através da resolução da equação de Christoffel (MUÑOZ-SANTIBURCIO; HERNÁNDEZ-LAGUNA; SOTO, 2015; VLASTISLAV, 2000). Ondas sísmicas direcionais longitudinal (v_l) e duas transversais (v_{s1} e v_{s2}) do STO e Ag-STO, calculado para diferentes direções cristalográficas são reportados na Figura 4.10. É visto que a ondas sísmicas se propagam de forma constante e que não há diferença significativa na propagação das ondas v_{s1} e v_{s2} nas direções cristalográficas. A dopagem com Ag diminui a propagação de

ondas fato que está correlacionado a anisotropia do sistema e a maior desordem estrutural pela quebra de simetria.

Figura 4.10. Velocidades sísmicas direcionais longitudinal (v_l) e transversal (v_{s1} e v_{s2}) do STO e Ag-STO.



Fonte elaborado pelo autor.

Para estruturas cúbicas, a matriz elástica tem a forma mais simples, com três constantes independentes: C_{11} , que é a distorção longitudinal, C_{12} a deformação transversal e C_{44} é um parâmetro de cisalhamento (ZHOU et al., 2022). A Tabela 4.3 sumariza os resultados das propriedades mecânica dos STO e Ag-STO em comparação com resultados teórico e experimentais é notório que os cálculos com PBE0(16,5) para STO superestima as propriedades mecânicas tendencia já conhecida na literatura para cálculos com funcionais híbridos (PISKUNOV et al., 2004).

O modulo de Young (E) é ultizado com parâmetro para definir a rigidez dos sólidos, senod que quanto mais elevado E mais rígido será o sólido. A razão de Poisson (ν) indica a deformação transversal do material. A razão de Poisson para sólidos covalentes é de cerca de 0,1 e cerca de 0,25 para sólidos iônicos(GERCEK, 2007; GREAVES et al., 2011). A relação de Pugh, (B/G), categoriza os materiais como dúcteis ou quebradiços na natureza. Esses

parâmetros são fundamentais e estão intimamente relacionados com a força de ligação e estabilidade mecânica do composto, e o resultados desses parâmetros para STO e Ag-STO mostram que a longo alcance Ag-STO pode ser um material mais frágil e quebradiço que o STO.

Tabela 4.3. Constantes elástica C_{ij} (GPa), *Bulk modulus* (B , GPa), modulo de Young (E , GPa) modulo de cisalhamento (G , GPa) razão de Poisson's (ν) e temperatura de Debye (Θ_D , K).

	STO	Ag-STO	Teórico	Experimental
C_{11}	369,39	331,31	350,5*	317**
C_{12}	109,64	106,66	105*	102,5**
C_{44}	131,07	111,37	113,9*	123,5**
B	196,23	181,54	185*	171,6**
E	320,64	278,18		
G	130,59	111,75		
ν	0,23	0,25		
B/G	1,50	1,62		
Θ_D	362	377	630,83***	512 ⁺

*Estudo teórico usando o funcional PBEsol (ZHOU et al., 2022). **Estudo experimental (BEATTIE; SAMARA, 1971). ***Estudo teórico usando PW91 (LU et al., 2015). ⁺(AHRENS et al., 2007)

Os parâmetros elásticos também podem ser usados para calcular a temperatura do Debye (Θ_D). É uma medida da energia vibracional dos átomos em uma rede cristalina, e está relacionada ao calor específico, condutividade térmica e outras propriedades térmicas do material fornecendo informações da rigidez de uma estrutura cristalina, que em aspectos gerais, elevados valores Θ_D significa que mais fortemente os átomos estão ligados e consequentemente, menor é a vibração térmica(RICHARD, 1972).

Estimar Θ_D é importante pois permite calcular a contribuição das vibrações de rede na condutividade térmica. A Θ_D é calculada a partir da seguinte equação(DAVIM, 2012):

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (4.4)$$

onde h é constante de Planck, k é constante de Boltzmann, N_A é o número de Avogadro, ρ é a densidade, M é o peso molecular, n é o número de átomos na molécula, e v_m é a velocidade média de onda integrada sobre várias direções de cristal e calculada pela equação:

$$v_m = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)^{-1/3} \quad (4.5)$$

onde v_l e v_s são a velocidade de ondas longitudinal e transversal. Os valores calculados da Θ_D para STO e Ag-STO, é de 362 e 377 K, o que no geral está em consonância com dados experimentais que são na faixa de 330-710 K, dependendo da técnica de medição e de outros fatores experimentais (AHRENS et al., 2007; DURÁN et al., 2008; KUMAR; BARASHEED; ALSHAREEF, 2013; SHANG et al., 2011). A Θ_D tem um leve incremento para Ag-STO o que indica que a dopagem aumenta a densidade de estados fônons disponíveis, afetando assim a capacidade absorver energia, pois em temperaturas acima da temperatura de Debye, a energia térmica é distribuída por muitos modos vibracionais o que pode aumentar a condução térmica vibracional.

Uma importante propriedade em semicondutores é a fotoelasticidade, fenômeno no qual um material transparente ou translúcido sofre uma mudança em seu índice de refração quando é submetido a um campo de tensão mecânica. O STO quando submetido a uma tensão mecânica, pode exibir um padrão de cores distintivo quando é visualizado sob luz polarizada (FELDMAN, 1978). A quantidade e a distribuição das cores são determinadas pelas tensões presentes no material.

A determinação experimental dos tensores de fotoelasticidade requerem uma combinação bastante complexa de medições de diferentes quantidades (tensão mecânica, constantes elásticas, índices de refração) usando um conjunto grande amostras do mesmo material sendo uma análise sensível as diferentes condições. Tendo em vista estas considerações, estimar os tensores fotoelástico e piezo-óptico por meio de cálculos DFT se torna crucial. A Tabela 4.4 sumariza as constantes fotoelásticas (p_{uv}) e piezo-óptica (π_{uv}) independentes de simetria, do STO e Ag-STO, pelo qual a constantes fotoelástica p_{11} do STO estar em consonância com dado experimental, com relação as constantes piezo-ópticas há poucos relatos na literatura para o STO sendo valores de ordem 1 TPa^{-1} (FELDMAN, 1966; KOICHI ASO, 1976). Ag-STO tem constante menores, indicando que a birrefringência induzida pelo estresse é menor, tornando o material resistente a mudança de tensão mecânica. No entanto, é importante notar que a constante fotoelástica não é a única propriedade que determina a sensibilidade de um material à mudança de tensão. Outras propriedades mecânicas, como a elasticidade, a tenacidade e a dureza, também podem influenciar a resposta do material ao estresse (AJOVALASIT; PETRUCCI; SCAFIDI, 2015; FELDMAN, 1966; PLEKHANOV, 2004).

Tabela 4.4. Tensor fotoelástico (p_{uv}) e piezo-óptico (π_{uv}, TPa^{-1}) do STO e Ag-STO.

STO		Ag-STO		Experimental*
(u, v)	p_{uv}	π_{uv}	p_{uv}	π_{uv}
(1, 1); (2, 2); (3, 3)	0,12	0,52	0,09	0,39
(1, 2); (1, 3); (2, 3); (3, 1); (3, 2)	-0,09	0,31	-0,04	-0,18
(4, 4); (5, 5); (6, 6)	0,08	0,61	-0,08	-0,76

*(KOICHI ASO, 1976)

2.5. Propriedades termoelétricas

A Tabela 4.5 lista os parâmetros TE do STO e Ag-STO em função da temperatura calculados para dois potenciais químico (μ) localizado nas bandas do máximo da BV (tipo p) e mínimo da BC (tipo n). Em aspectos gerais o resultado da constantes de Seebeck (S) do STO está em consonância com dados experimentais, com S máximo localizado na região do tipo n. O Ag-STO tem um incremento S na região do tipo p e um redução em modulo na tipo n, o que indica uma capacidade aprimorada para conversão de calor em corrente elétrica, por outro lado, a uma forte redução de σ com um característica anômala em 1200 K onde a região do tipo n tem maior σ , resultando em um acréscimo do PF em 300 K e redução com aumento da temperatura.

A fim de estimar o ZT e consequentemente a eficiência do material para a aplicações TE, um fato importante que deve ser levado em consideração é a condutividade térmica da rede (κ_r) e eletrônica (κ_e). Tal propriedade é um fator limitante do desempenho de materiais TE. O mono cristal STO tem $\kappa \sim 12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a 300 K (SHI et al., 2020b). A condutividade térmica da rede (κ_r) pode ser estimada para o *bulk* utilizando o modelo de Slack que relaciona o parâmetro de Gruneisen, a temperatura de Debye, calculado pela equação (LI et al., 2019; XIAO et al., 2016):

$$k_r = A \frac{\bar{M}\theta_D^3\delta}{\gamma^2 n^{2/3} T} \quad (4.5)$$

onde $\bar{M}$ é a massa média por átomo no cristal, δ o volume por átomo, γ o parâmetro de Gruneisen, n é número de átomos na célula unitária primitiva, respectivamente e A é uma constante estrutural obtido a partir de γ que para o STO é de $\approx 3,04 \times 10^{-5}$ (CHEN et al., 2022). Os resultados κ_r listado na Tabela 4.5 demonstram consonância com o valor experimental e a redução com aumento da temperatura.

Ao analisa κ_r e κ_e percebe-se a temperatura ambiente a contribuição de fônons é predominante na condução térmica com o aumento da temperatura essa relação se inverte sendo a contribuição dos elétrons predominante, além disso ambas as estruturas seguem a lei de Wiedemann – Franz. O Ag-STO tem aumento aproximado de 2,41 a 0,80 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ da κ_r e tem κ_e aumento na região tipo p e redução na região tipo n. Apesar do aumento da condutividade térmica ambos os materiais tem condutividade térmica inferior ao Si cristalino ($145 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) o que pode ser um substituto mais eficiente em células solares tendo em vista que em uma célula solar comercial, uma pequena fração da energia solar recebida ($\approx 15\%$) é convertida em energia elétrica, enquanto o restante é transformado em energia térmica dentro da célula solar (ASSMANN et al., 2013).

Ao analisar o ZT percebe-se que a Ag-STO inviabiliza o uso com dispositivos TE em 300 K no entanto em altas temperaturas e obtido $ZT \sim 2$ o que indica que experimentalmente esse material pode ser base para desenvolvimento de novos materiais com altas ZT, associando esses resultados com os dados termodinâmicos levam a indicar esse material como promissor para aplicações TE.

Tabela 4.5. Constante de Seebeck (S , $\mu\text{V.K}^{-1}$), condutividade térmica (σ , $\times 10^4 \text{ S.m}^{-1}$), fator de potência (PF, $\text{mW.m}^{-1}\text{K}^{-2}$), condutividade térmica eletrônica (κ_e) e da rede cristalina (κ_r) ($\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) e a figura de mérito (ZT) do STO e Ag-STO.

		STO		Ag-STO	
		Tipo p ($\mu=-3,49$)	Tipo n ($\mu=-0,16 \text{ eV}$)	Tipo p ($\mu=-3,68$)	Tipo n ($\mu=-0,14$)
S	300 K	252,20	-313,70	424,40	-240,20
	600 K	246,70	-259,20	682,10	-458,20
	900 K	236,40	-249,80	749,00	-333,40
	1200 K	231,30	-240,90	807,10	-269,00
σ	300 K	3,77	2,22	1,65	0,08
	600 K	11,39	8,56	1,81	0,22
	900 K	20,62	16,52	1,71	0,90
	1200 K	30,51	25,55	1,60	1,72
PF	300 K	2,39	2,19	2,97	0,05
	600 K	6,93	5,75	8,42	4,64
	900 K	11,53	10,31	9,60	9,99
	1200 K	16,32	14,83	10,43	12,42
κ_r	300 K	11,01		13,40	
	600 K	6,41		7,95	
	900 K	4,43		5,49	
	1200 K	3,37		4,18	
κ_e	300 K	0,95	0,74	1,54	0,19
	600 K	5,34	4,37	2,25	4,67
	900 K	13,49	11,85	2,78	11,85
	1200 K	25,78	22,72	3,48	18,01
ZT	300 K	0,06	0,05	0,06	1×10^{-3}
	600 K	0,35	0,29	0,50	0,27
	900 K	0,58	0,52	1,04	1,09
	1200 K	0,67	0,61	1,63	1,95

3. CONCLUSÕES

O estudo computacional utilizando simulações DFT foi fundamental para a compreensão dos efeitos da dopagem com Ag sobre o *bulk* do STO. Com base nos resultados de capítulo, pode-se inferir que as propriedades de absorção óptica e emissão da estrutura Ag-STO são derivadas de Ag, uma vez que as interações de estados próximos ao topo e à parte inferior das bandas de valência e condução são dominadas pela ligação [Ag – O], resultando em uma mudança de intervalo de banda de indireta ($R - \Gamma$) para direta ($\Gamma - \Gamma$) e uma redução na E_{gap} do STO. A dopagem com Ag reorganiza as propriedades eletrônicas com efeito multibandas resultando em um ligeiro aumento da mobilidade dos elétrons e redução da taxa de recombinação elétron-buraco e aumenta a densidade buraco, fazendo com que o Ag-SrTiO₃ se torne um semicondutor do tipo p. Os dados do COHP mostram que o Ag tem uma forte ligação com O e uma ligação quase inexistente com Sr. Além disso, a ligação [Ag - O] tem uma forte região antiligante na parte mais interna do VB e uma forte interação de ligação no máximo VB.

De acordo com a análise das propriedades vibracionais do material, existem 120 novos modos ativos resultantes de uma desordem a curto alcance nas ligações químicas, com grupo de pontos D_{2h} .

Os resultados termodinâmicos, mecânicos mostram alta estabilidade térmica do STO que é aprimorado com a dopagem com Ag tornando o material mais rígido e com maior dissipação de calor. Os resultados TE mostram um incremento da constante de Seebeck e redução da condutividade elétrica com a dopagem com Ag. Os dados de condutividade térmica indicam que o Ag-STO é eficiente para aplicações em altas temperatura obtendo $ZT \sim 2$.

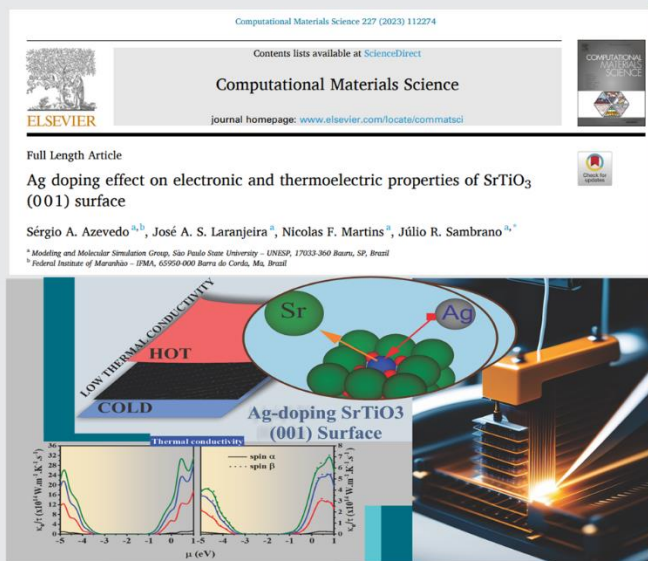
Por tais razões, a Ag é um metal apropriado para dopagem no STO, pois melhora suas propriedades eletrônicas alternando o intervalo de banda de indireto para um espaço direto, tornando este semicondutor mais eficaz em aplicações ópticas, além de aprimorar as propriedades termodinâmicas as quais associadas aos dados TE mostram resultados promissores para uso em dispositivos térmicos. Portanto, a dopagem STO com Ag é uma alternativa promissora para o desenvolvimento de novos materiais com múltiplas funcionalidades.

Os resultados deste capítulo foram publicados na revista “*Computational Material Science*” intitulado “*An accurate computational model to study the Ag-doping effect on SrTiO₃*” e disponível no apêndice 2 e (<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111693>).

CAPÍTULO 5 – Propriedades estruturais, eletrônicas e termoeétrica da superfície (001) do SrTiO_3 dopado com Ag

Apresentação

Este capítulo tem como foco apresentar os resultados das propriedades estruturais, eletrônica, e termoeétricas da superfície (001) do SrTiO_3 dopado com Ag modelados por meio da DFT. Que rendeu a publicação do artigo “Ag doping effect on electronic and thermoelectric properties of SrTiO_3 (001) surface”.



1. INTRODUÇÃO

A demanda por novas fontes de energia sustentáveis é uma necessidade global para fornecer energia de forma eficiente e sustentável. Materiais termoeétricos (TE) podem converter diferenças de temperatura em tensão elétrica e vice-versa. Esta classe de materiais tem atraído muita atenção devido às várias aplicações práticas, incluindo a recuperação de calor no processo industrial e sensores de temperatura, fornecendo uma alternativa robusta à produção de energia verde (DU et al., 2018; LIU et al., 2020; ZHANG et al., 2021). Além disso, o uso de dispositivos TE para gerar energia em missões remotas, a indústria automotiva, sistemas solar-térmicos, sensores de gás e outras aplicações é relatado. Espera-se que esses dispositivos façam parte da vida diária por meio de avanços na engenharia de materiais. (YANG et al., 2018).

Os dispositivos TE consistem classicamente em dois ou mais materiais diferentes: um condutor e um semicondutor unidos entre duas placas de metal (HE; SCHIERNING; NIELSCH, 2018). Quando uma diferença de temperatura é aplicada, os elétrons condutores e os buracos dos semicondutores se movem em direções opostas, criando uma diferença de potencial elétrico (ALASKALANY; ISMAIL; AL-ASKALANY, 2014; DU et al., 2018). No entanto, a eficiência do TE é limitada pelo material utilizado e como eles são construídos. (ALASKALANY; ISMAIL; AL-ASKALANY, 2014; ZHANG et al., 2016a).

Materiais TE com alto desempenho são caracterizados por alto fator de potência (PF do inglês *Power Factor*) e a constante ZT_e , que é denominada na língua inglesa como *electronic figure of merit*. O PF é definido como, $PF = S^2 \cdot \sigma$ onde S e σ são o coeficiente de Seebeck e a condutividade elétrica, respectivamente. O ZT_e é dado por, $ZT_e = S^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \kappa_e^{-1}$ nesta equação e T e κ_e são a temperatura e a condutividade térmica eletrônica, respectivamente (OHTA et al., 2007; SANSONE; FERRETTI; MASCHIO, 2017).

Com base nas definições do PF e ZT_e , um material TE promissor deve ter grande coeficiente de Seebeck e condutividade elétrica e baixa condutividade térmica. A otimização do desempenho do TE é complexa, uma vez que o aumento da σ e κ_e , S diminui (DU et al., 2018; SHI et al., 2020b). Para aplicações de TE, os materiais com $ZT_e \geq 1$ são ideais (DU et al., 2018; MAHAN; BALSEIRO; ATOMICO BARILOCHE, 1996; ZHANG et al., 2021). Atualmente, o aumento da demanda por eficiência leva à busca por novos materiais para serem utilizados como alternativa ao TE tradicional. Uma estratégia é a funcionalização de materiais já conhecidos e bem estabelecidos na literatura.

O STO é um semicondutor do tipo n com alta massa efetiva de elétrons ($\sim 4.49m_0$), possuindo um $S \sim -381,12 \mu V.K^{-1}$ em $T = 300 K$, o que torna um bom candidato para aplicações TE (OBA; KUMAGAI, 2018; YIN; LI, 2017). No entanto é necessário aprimorar suas propriedades eletrônicas para aplicações mais eficientes desse material, nesse sentido a dopagem com metais de transição é uma prática comumente utilizada que pode aumentar a densidade de portadores, resultando em PF e ZT_e maiores e melhorando o desempenho do TE. (AZOUGH et al., 2019; CHEN et al., 2022; PARK; JU; KIM, 2019).

Shenoy; Bhat, 2020, 2021 estudaram a dopagem de V e Ru no STO verificando o aparecimento de níveis de ressonância logo abaixo da BC, o que resultou no de S . Chen et al., 2022, em estudo teórico-experimental, demonstrou que a codopagem Ag no STO aumenta S de -133,51 para -230,13 $\mu V.K^{-1}$, e ZT_e de 0,09 para 0,25. Por meio de simulações com a DFT, Ozdogan et al., 2012 relataram um ZT_e para $SrTi_{0.50}Nb_{0.25}V_{0.25}O_3$ ($\sim 0,44$ em 400 K). Por outro lado, um estudo experimental verificou um $ZT \sim 0,29$ em 1000 K para uma filmes finos de $SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O_{2.75}$ (KUMAR; BARASHEED; ALSHAREEF, 2013).

Apesar dos estudos na relatados anteriormente, poucos estudos computacionais relataram materiais de TE 2D baseados em óxidos de perovskita puros e dopados. Dentre os poucos relatos, Alam et al., 2021 por meio cálculos de primeiros princípios, mostraram que o desempenho do TE da perovskita cúbica $ATiO_3$ ($A = Pb$ e Sn) é melhorado para superfícies (001) com terminação AO com $ZT_e = 0,93$ e $0,97$ para as terminações PbO e SnO ,

respectivamente; a dopagem com La na superfície (001) do STO ((001)-STO) foi pesquisada por Tse et al., 2021, obtendo $S = 1.333$ e $1.475 \mu\text{V/K}^{-1}$ em 600 K para os modelos puro e dopado, respectivamente.

Tendo em vista o que foi relatado há uma necessidade significativa de novos estudos para desvendar as propriedades termoelétricas dos materiais 2D, levando em conta as propriedades promissoras dos sistemas baseados em STO e o potencial da dopagem com TM para melhorar o desempenho do TE (SONG et al., 2021; SURIYA; PRABHU; JAGANNATHAN, 2022; YAZDI; CUK, 2020). Portanto, está Capítulo tem como objetivo relatar os efeitos da dopagem com Ag nas propriedades eletrônicas e TE em (001)-STO via simulações DFT. Os resultados abrem a possibilidade de desenvolver novos materiais de TE à base de óxidos de perovskita dopagem Ag.

2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

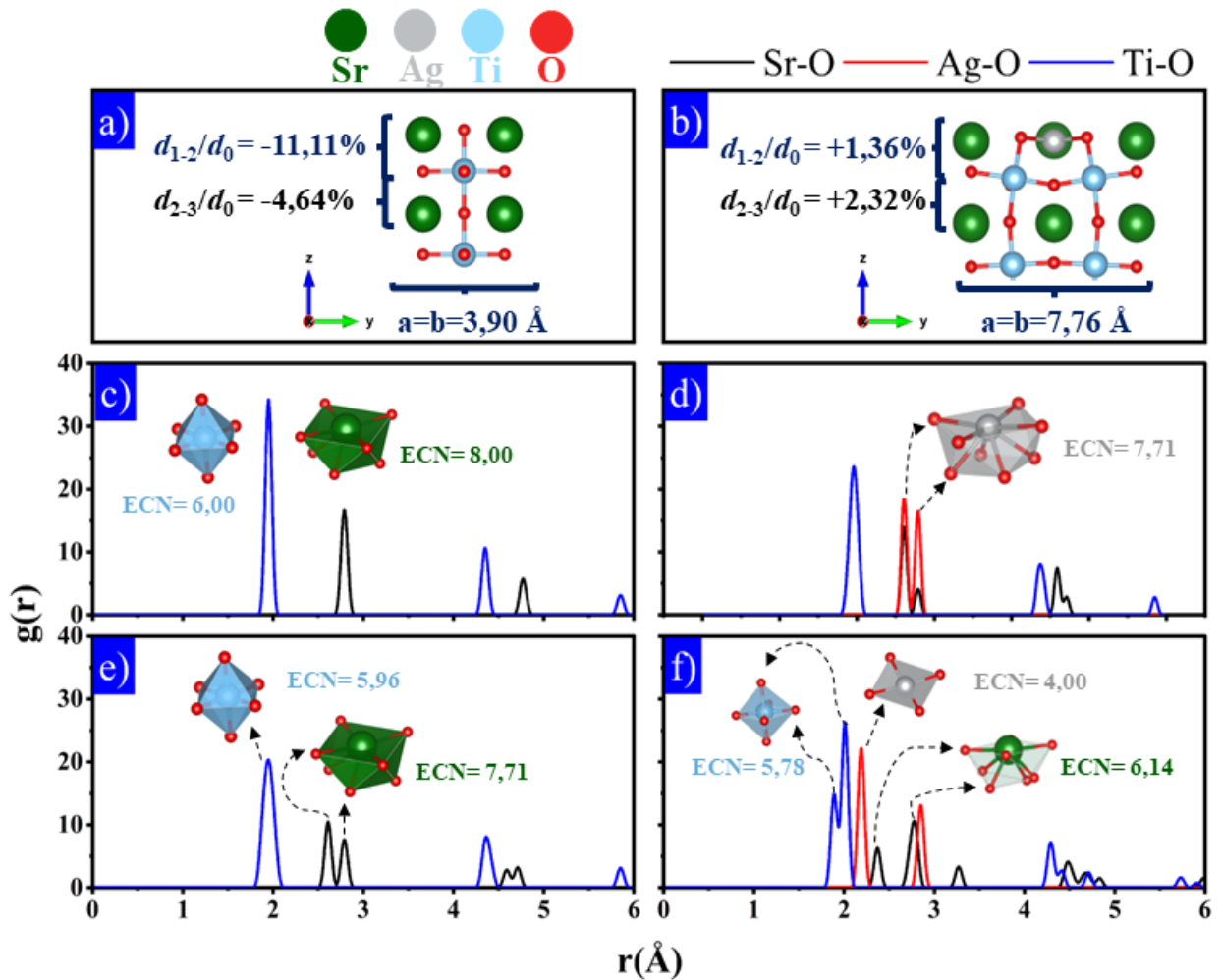
2.1. Propriedades estruturais

Para analisar o efeito estrutural da dopagem com Ag no (001)-STO foi determinado os valores de *surface rumpling* (Figura 5.1a e 5.1b), que é uma análise estrutural da relaxação da superfície das mudança do espaçamento entre a primeira e a segunda camadas (d_{1-2}/d_0), e a segunda e terceira camadas (d_{2-3}/d_0). O (001)-STO teve $d_{1-2}/d_0 = -11.11\%$ e $d_{2-3}/d_0 = -4.64\%$, os valores estão em consonância com resultados experimentais relatados por Hikita et al., 1993 que obtiveram: $d_{1-2}/d_0 = -5.53\%$ e $d_{2-3}/d_0 = +7.44\%$, $d_{1-2}/d_0 = 3.5\%$ e $d_{2-3}/d_0 = 2.5\%$. O espaçamento das camadas com a dopagem de Ag são $d_{1-2}/d_0 = +1.36\%$ e $d_{2-3}/d_0 = +2.32\%$ indicando que o surgimento de defeito pela substituição Sr por Ag devido o processo de reorganização na camada mais externa da superfície acarretando uma expansão positiva das camadas mais externas. O *rumpling* superficial leva à reestruturação da superfície, refletindo na mudança das características influenciar nas propriedades da slab (SAGHAYEZHIAN et al., 2019).

As distorções estruturais dos poliedros do (001)-STO e Ag-(001)-STO foram investigados em termos da função de distribuição radial (RDF, do inglês *radial distribution function*) e do número de coordenação efetivo (ECN, do inglês *effective coordination number*) dos poliedros metálicos da camada mais externa. A Figura 5.1c e 5.1e ilustram o ECN e RDF das estruturas não relaxada e relaxada do (001)-STO, nota-se a redução do ECN nos dois poliedros metálicos, em complemento o RDF mostra a distorção do poliedro $[\text{SrO}_6]$ com a

mudança nos comprimentos das ligações. A Figura 5.1d e 5.1f mostram os resultados das estruturas não relaxada e relaxada do Ag-(001)-STO, nota-se redução do ECN em todos os poliedros metálicos no qual a Ag passa de um poliedro $[AgO_8]$ com $ECN=7,71$ na estrutura não relaxada, para a um poliedro $[AgO_4]$ com $ECN = 4$, nota-se pelo RDF que a quebra de coordenação é devido a mudança do comprimento de ligação fora do plano confirmando um poliedro planar, nota-se que, a dopagem afeta a coordenação do $[TiO_6]$ ($ECN=5,78$) resultando em um octaedro distorcido pela diferença do comprimento de ligação, o $[SrO_8]$ tem uma $ECN=6,14$ resultado do aumento no comprimento axial da ligação $[Sr-O]$ devido as distorções a curto alcance da $[Ag-O]$.

Figura 5.1. Propriedades estruturais: a)(001)-STO relaxado; b) Ag-(001)-STO relaxado; RDF: não relaxado: c)(001)-STO, d)Ag-(001)-STO; relaxado e)(001)-STO, f)Ag-(001)-STO.



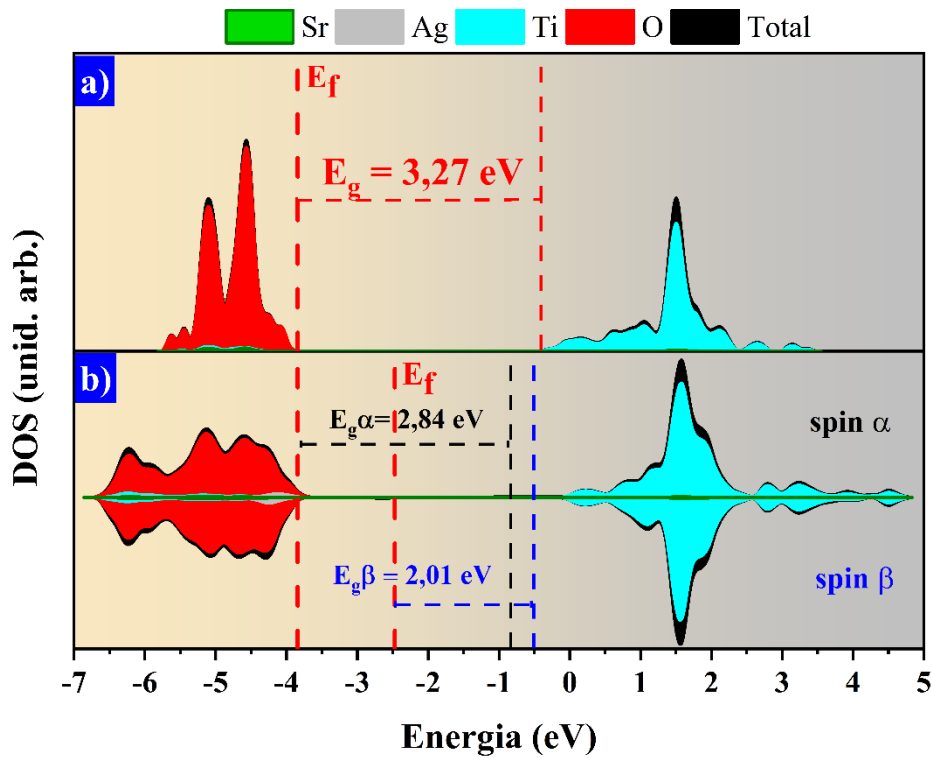
Fonte elaborado pelo autor.

2.2. Propriedades eletrônicas

A Figura 5.2a e b mostra a DOS das superfícies (001)-STO e Ag-(001)-STO respectivamente. O (001)-STO tem $E_{gap} = 3,27$ eV, que é semelhante ao *bulk* (3,34 eV), com um intervalo de absorção superior a 395 nm na região UV, estado em consonância com dados da literatura (WANG et al., 2010a). Observa-se que os átomos de O e Ti têm as maiores contribuições eletrônicas no VB e CB, respectivamente, para sistema puro e dopado.

Para Ag-(001)-STO, a E_F é deslocada +1,37 eV, indicando transferência de carga de Ag para a estrutura, o que pode ser observado pela introdução de novos estados associados à ligação [Ag-O] na região da borda com um spin polarizado (α e β), resultando em redução da E_{gap} ($\alpha = 2,84$ eV e $\beta = 2,01$ eV) (Figura 5.2b).

Figure 5.2. DOS das superfícies: a) (001)-STO e b) Ag-(001)-STO

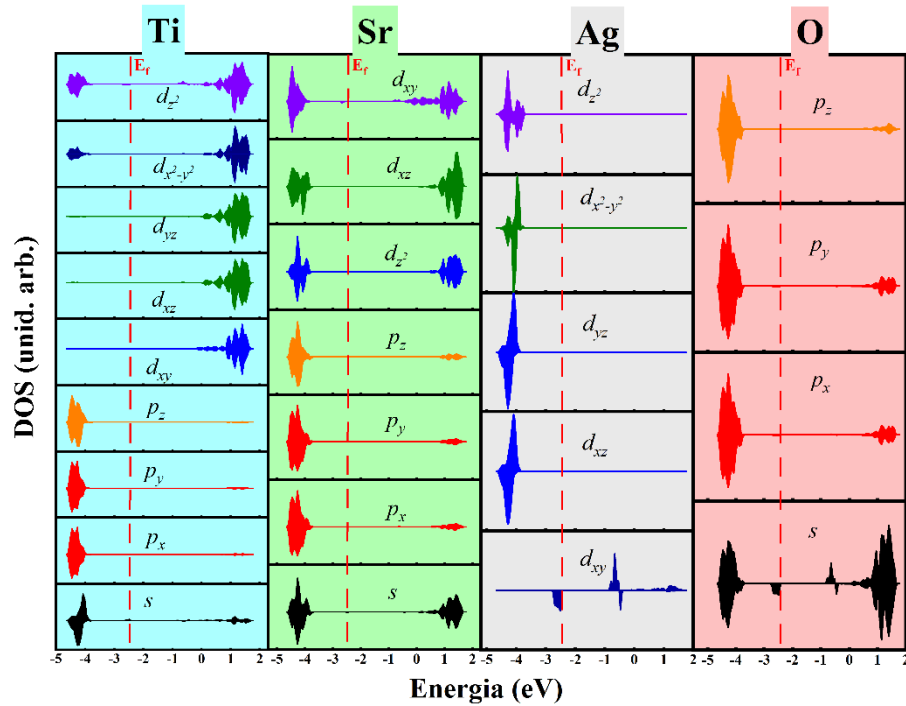


Fonte elaborado pelo autor.

A DOS dos orbitais da Ag-(001)-STO (Figura 5.3) mostra o efeito de distorção de Jan Teller do orbital d_{xy} de Ag, formando uma ligação do tipo σ com o orbital s de oxigênio fora do eixo no plano xOy . Há também estados no BV e BC dos orbitais d_{z^2} e d_{xy} do Ti e Sr, respectivamente. Os átomos de Ti tem hibridização sp^3d^2 com formação de *cluster* octaédrico

na BV com orbital p_z ligeiramente distorcido. Por outro lado, os átomos Sr têm hibridização sp^3d^3 no *cluster* mais interno [SrO], e nas camadas atômicas mais externas verifica-se o efeito de quebra de coordenações. Por fim modificação na combinação de orbitais pela dopagem com Ag, resulta em orbitais não hibridizados formando ligações do tipo π .

Figure 5.3. PDOS dos orbitais do Ag-(001)-STO.



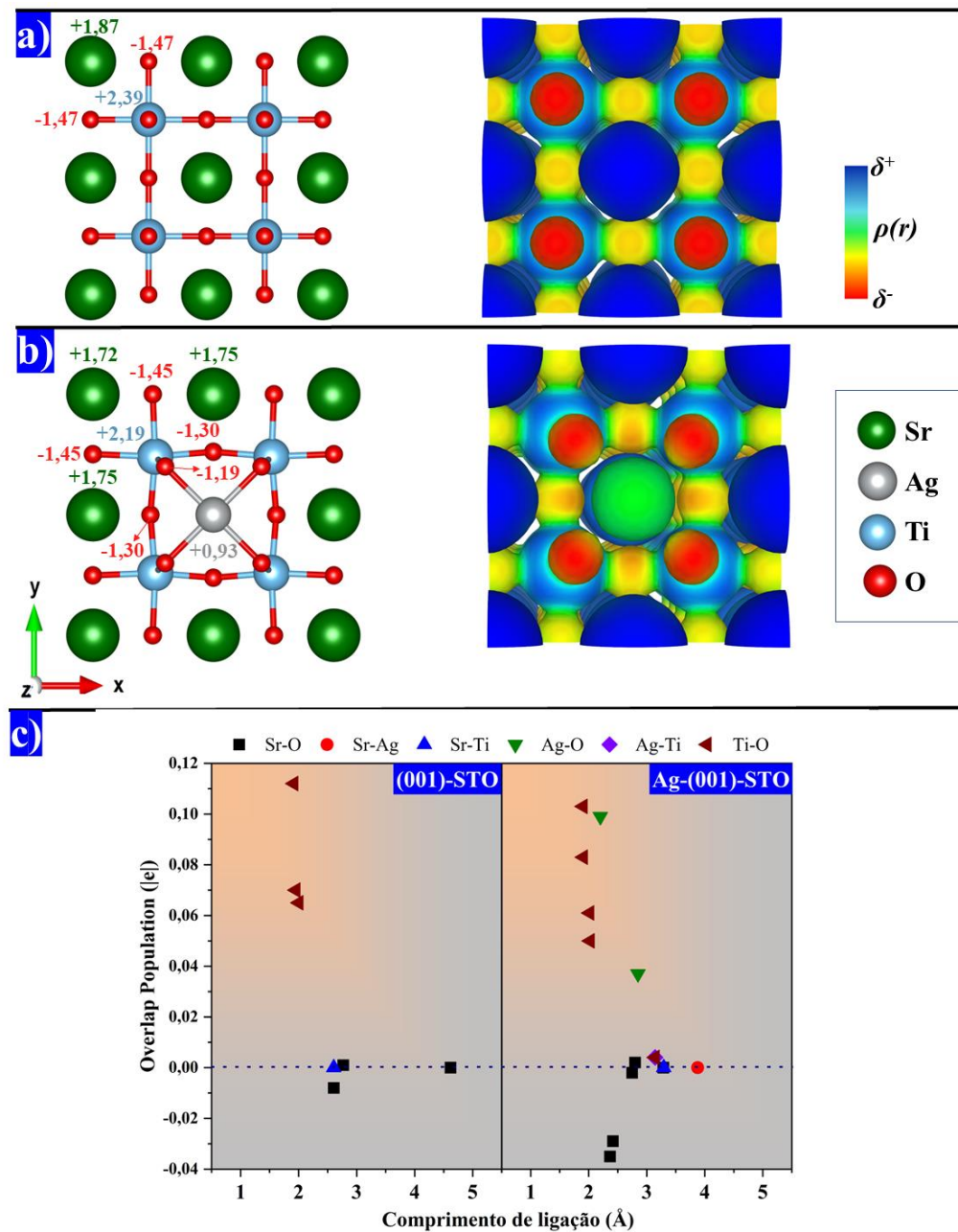
Fonte elaborado pelo autor.

A Figura 5.4 mostra as análises de cargas de Hirshfeldis (HIRSHFELD, 1977; VANPOUCKE; BULTINCK; VAN DRIESSE, 2013), os mapas de potencial eletrostático e populações de sobreposição atômica. A dopagem com Ag diminui a carga dos átomos de Sr e Ti mais externos e aumenta a carga O (Figuras 4a e 4b). O átomo de Ag tem uma ligeira diferença de carga em relação ao formal (+1|e|) com o Hirshfeld (+0,93|e|) carga de 0,07|e|.

Os mapas de potencial eletrostático demonstram que a densidade de carga positiva está concentrada nos átomos Sr mais externos. A dopagem com Ag causa uma redistribuição da densidade eletrônica, resultando em uma região de carga parcial negativa ao redor da ligação [Ag-O]. As ligações [Ti-O] sobrepõem-se a densidades eletrônicas, resultando em uma distribuição de carga característica por uma ligação covalente do tipo σ . Os valores populacionais de sobreposição positiva, negativa e zero indicam estados de ligação, interligação e ausência de ligação, respectivamente (Figura 4c). As ligações [Sr-O] e [Ti-O] têm o caráter

mais iônico (sobreposição ~ 0) e covalente (sobreposição positiva), respectivamente. As ligações [Ag-O] têm sobreposição positiva indicando ligações coordenadas (SEGALL et al., 1996). Além disso, as ligações [Sr-O] têm mais estados antiligantes no Ag-(001)-STO, revelando que a desordem a curto alcance causado pela dopagem com Ag modifica a distribuição eletrônica com o surgimento de novos estados antiligantes.

Figure 5.4. Cargas de Hirshfeld charges e mapas de potencial eletrostático (Isolinhas $\pm 0,15 |e|/\text{Bohr}^2$), a) (001)-STO, b) Ag-(001)-STO e c) populações de sobreposição atômica.

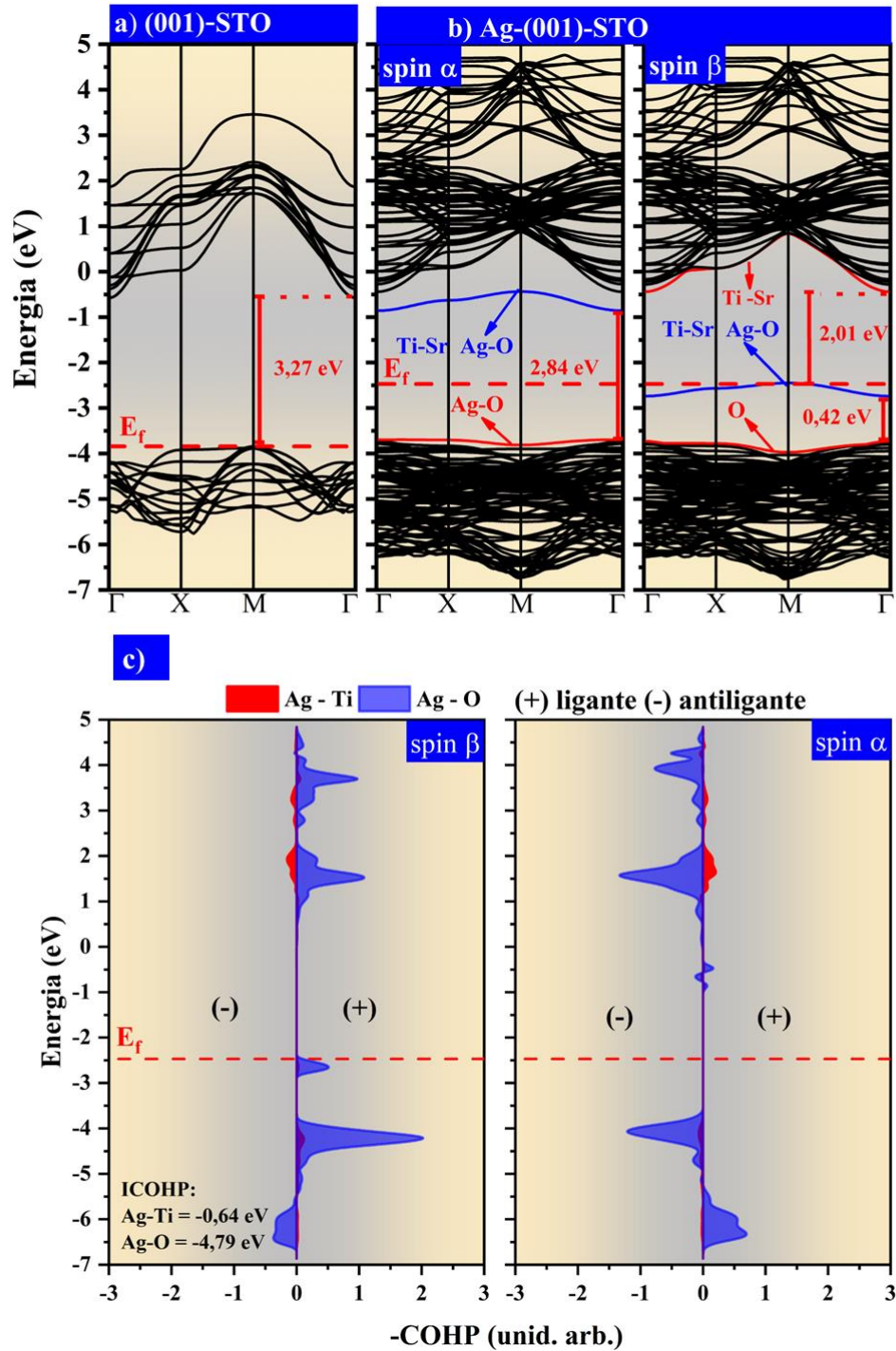


Fonte elaborado pelo autor.

Por meio da estrutura de bandas (Figura 5.5), é possível verificar que a superfície (001)-STO possui um intervalo de banda indireto entre os pontos M e Γ , o que está de acordo com estudos anteriores (NOGUERA, 2000; VAN BENTHEM; ELSÄSSER; FRENCH, 2001). O sistema Ag-(001)-STO tem um intervalo de banda direto no ponto Γ para spin α e um intervalo de banda indireto para spin β localizado em pontos M- Γ . Para spin α a Ag-(001)-STO bandas planas na BV, indicando menor mobilidade de portador. Na configuração spin β , observa-se que novos estados são introduzidos na região proibida, resultando em uma banda intermediária característica de um *mid-gap* com um estado de armadilha de elétrons com transição direta ($E_{gap} = 0,42$ eV) por Γ ponto (Figura 5b). O estado ressonantes que surgem na borda do máximo da BV é resultado do efeito de uma dopagem do tipo p com elétrons desemparelhados.

As interações Ag na superfície foram avaliadas por meio da análise COHP (Figuras 5.5c e d). Os valores de COHP positivo indicam interações ligantes, enquanto os negativos indicam interações antiligantes. Os valores da integral do COHP (ICOHP) indicam a força de interação. A interação [Ag-O] possui a quantidade mais significativa de estados de ligação no BV. Para spin β , existem estados de ligação no máximo BV, enquanto no spin α , existem interações antiligantes. O ICOHP demonstra a ligação [Ag-O] é a mais forte da estrutura, e que a interação Ag com Sr é baixa com ICOHP = 0.

Figura 5.5. Estrutura de bandas: a) (001)-STO e b) Ag-(001)-STO; c) COHP do Ag-(001)-STO.



Fonte elaborado pelo autor.

A fim de determinar a mobilidade eletrônica, foram avaliadas as massas efetivas (Tabela 5.1). Para o (001)-STO, a m_e^* (1,16) é inferior a m_h^* (2,61), o que é consistente com os resultados experimentais (OKUDA et al., 2001). Em contraste, para spin β , a mobilidade

eletrônica de Ag-(001)-STO permanece quase igual a (001)-STO ($m_e^* = 1,14$) e aumenta para spin α ($m_e^* = 3,18$). Ao mesmo tempo, o m_h^* aumenta em relação ao (001)-STO de 2,61 para 34,45 (α spin) e 5,63 (β spin)).

A dopagem com Ag modifica as propriedades eletrônicas da BV e BC com bandas planas o que reduz a mobilidade eletrônica devido à redistribuição de carga da substituição do Sr^{2+} por Ag^+ . O ICOHP mostra que a ligação [Ag-O] é mais forte com aumento da m_h^* .

A razão das massas efetivas (m_h^*/m_e^*) superior a 1,5 indica que o material pode ter uma atividade fotocatalítica adequada para a aplicação do material (ASHWIN KISHORE; RAVINDRAN, 2017; LACERDA et al., 2022; OPOKU et al., 2017). Nesse sentido, Ag-(001)-STO é um bom candidato para reações nucleofílicas e para catálise heterogênea de contaminantes orgânicos e processos antimicrobianos (SHOKHOVETS; AMBACHER; GOBSCH, 2007; SUN; SINGH, 2016).

A polarizabilidade e as constantes dielétricas são duas propriedades importantes dos materiais para descrever como uma estrutura interage com um campo elétrico, alterando sua distribuição interna de carga. O tensor dielétrico mede a capacidade do material de armazenar carga elétrica e como a carga é distribuída no material. A literatura tem relatado que os filmes STO têm uma alta constante dielétrica de ~ 300 (PONTES et al., 2000, 2001). Os resultados (Tabela 5.1) mostram que ambas as estruturas possuem propriedades ópticas anisotrópicas. A dopagem com Ag reduz a polarizabilidade e as componentes do tensor dielétrico nas direções xx e yy e aumenta significativamente para o componente xy , indicando uma melhoria na capacidade de acumulação de carga. Desta forma, Ag-(001)-STO pode ser aplicado em armazenamento de energia (AL-MUNTASER et al., 2022).

Tabela 5.1. Energia de Fermi (E_f /eV), energia de *band gap* (E_g /eV); massa efetiva dos elétrons (m_e^*) e dos buracos (m_h^*), polarizabilidade (α /Bohr³) e constante dielétrica (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} e ϵ_{xy}).

	(001)-STO	Ag-(001)-STO
E_f	-3,84	-2,47
E_{gap}	3,27	$\alpha=2,84$ $\beta=2,01$
m_e^*	1,16	$\alpha=3,18$ $\beta=1,14$
m_h^*	2,61	$\alpha = 34,45$ $\beta = 5,63$
m_h^*/m_e^*	2,25	$\alpha=10,83$ $\beta=4,94$
α_{xx}	486,55	453,59
α_{yy}	486,55	453,59
α_{xy}	110,47	387,12
ϵ_{xx}	4,79	4,68
ϵ_{yy}	4,79	4,68
ϵ_{xy}	1,86	4,14

2.3. Propriedades Termoelétricas

A Tabela 5.2 resume as propriedades TE do (001)-STO e Ag-(001)-STO como a densidade de portadores (n), constante de Seebeck (S) e número de Lorentz (L) em $T= 300$ e 1200 K analisada na E_f . Em aspectos gerais, a dopagem com Ag aumenta o n e o S , fato já relatado em dados experimentais (PARK; JU; KIM, 2019). O aumento do S pode estar relacionado ao aumento E_f e ao surgimento de estados ressonantes introduzidos na região proibida (SHENOY; BHAT, 2020). Ambos os modelos seguem a lei de Wiedemann–Franz ($\kappa_e = LT\sigma$) no entanto, os valores de L são iminentemente inferiores ao valor constante frequentemente adotado na literatura. Essa divergência depende fortemente da dimensionalidade 2D, da força das interações interatômicas e E_f (PUTATUNDA; SINGH, 2019). A redução de L pode indicar um aumento nas propriedades TE (MCKINNEY et al., 2017).

Tabela 5.2. Propriedades TE: densidade de portadores (n , 10^{21} cm^{-3}), S ($\mu\text{V.K}^{-1}$) e número de Lorentz (L , $10^{-8} \text{ W}\Omega.\text{K}^{-2}$).

		(001)-STO	Ag-(001)-STO
n	300 K	1,00	4,55
	1200 K	8,45	7,88
 S 	300 K	298,07	306,66
	1200 K	110,41	148,7
L	300 K	2,17	2,37
	1200 K	1,90	1,60

As propriedades TE (Figura 5.6) foram analisadas em função do potencial químico (μ) variando de -5 a 1 eV em $T = 300, 600, 900$ e 1200 K , onde $\mu < E_f$ representa região de *doping* tipo p, $\mu = E_f$ representa a condição intrínseca do sistema e $\mu > E_f$ representa *doping* tipo n (BOUHMAIDI et al., 2022; CHEN et al., 2022; SHENOY; BHAT, 2019). Assim, um alto PF e baixo κ_e pode ser alcançado ajustando os valores de μ para melhorar o desempenho do TE.

O (001)-STO atinge um máximo de S a 600 K de $\sim 2540 \mu\text{V.K}^{-1}$ em $\mu = -2,34 \text{ eV}$ e $-3184,7 \mu\text{V.K}^{-1}$ $\mu = -1,91 \text{ eV}$ (Figura 5.6a). Quando a temperatura aumenta, o valor máximo de S diminui, uma característica típica dos semicondutores de dopagem do tipo n (SRIVASTAVA et al., 2018). Em Ag-(001)-STO (Figura 5.6b), S diminui à medida que a temperatura aumenta, com um valor máximo de $2303,62 \mu\text{V.K}^{-1}$ a 300 K em $\mu = -3,08 \text{ eV}$ (região do tipo p) e $-2295,69 \mu\text{V.K}^{-1}$ a 300 K em $\mu = -1,52 \text{ eV}$ (região do tipo n), demonstrando que este sistema tem um comportamento semicondutor do tipo p. O aumento da temperatura leva a uma redução de S e σ .

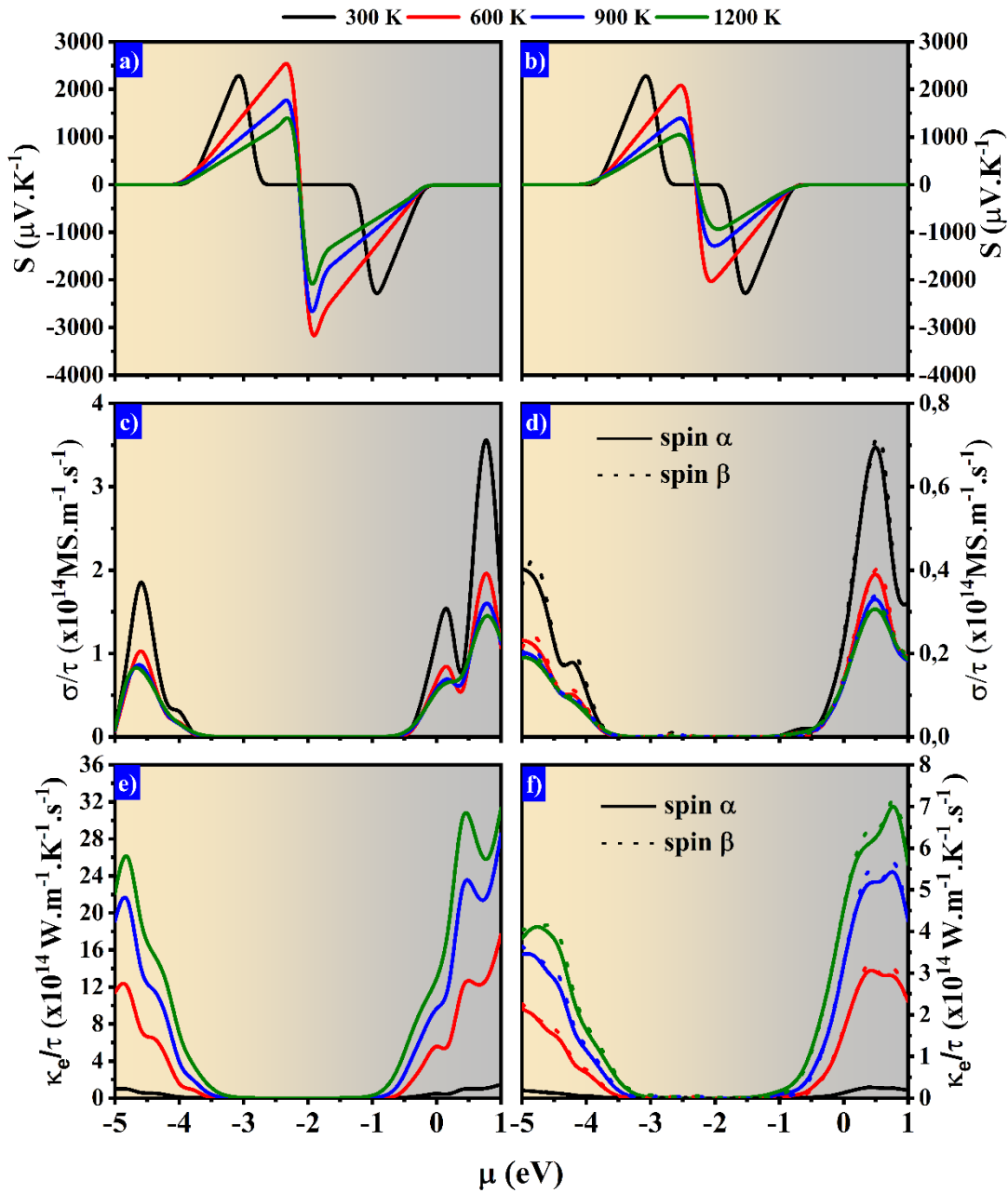
A σ ocorre devido ao movimento de elétrons de regiões de alta para baixa temperatura. Na superfície Ag-(001)-STO, não há diferença entre α de spin e β . Os valores máximos de condutividade em ambos os estados são obtidos em $T = 300 \text{ K}$. O aumento da temperatura provoca a diminuição σ , que converge para altas temperaturas. A dopagem com Ag reduz os valores máximos de σ ($\sim 3,5$ para $0,7 \times 10^{14} \text{ MS.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ em 300K). O máximo de σ é observado para $\mu = 0,8 \text{ eV}$ e $\mu = 0,5 \text{ eV}$ para (001)-STO e Ag-(001)-STO, respectivamente. Estes resultados indicam que os filmes de Ag-(001)-STO podem ser eletricamente isolantes, apesar da redução de E_g com dopagem. Tse et al., 2021 relataram tendência semelhante em relação aos resultados de S e σ . (MEHDIZADEH DEHKORDI et al., 2014) sintetizou Pr-STO,

obtido $\sigma > 2 \times 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ a baixas temperaturas, além disso, o dopagem aumentou a densidade de portadores, o que resultou no aumento da σ . As bandas planas em BV do Ag-(001)-STO reduzem a mobilidade eletrônica e são o principal fator de redução σ (BAKI et al., 2022).

A condutividade térmica pode ser separada em dois componentes: a condutividade térmica da rede (κ_r) e a condutividade térmica eletrônica (κ_e). O κ_r refere-se à transferência de calor através da dispersão de fônons (BROIDO et al., 2007; TOBERER; BARANOWSKI; DAMES, 2012). Segundo Alam et al., 2021, κ_r a contribuição é muito pequena em semicondutores 2D; portanto, ele pode ser ignorado para simplificar os cálculos. Além disso, cálculos de fônons de STO dopado e dados experimentais mostraram que o dopagem com Ag e outros sistemas de metais de transição tendem a reduzir κ_r (CHEN et al., 2022; PARK; JU; KIM, 2019).

A estrutura da banda revelou que a dopagem com Ag facilita a promoção de elétrons de VB para CB e transferência de calor. O incremento de temperatura induz um aumento de κ e em ambas as estruturas; portanto, Ag-(001)-STO reduz drasticamente κ_e devido a um distúrbio gerado pela dopagem com Ag (SRIVASTAVA et al., 2018). Esse comportamento é importante, uma vez que o κ_e mais baixo é excelente para materiais TE (BOUHMAIDI et al., 2022). O (001)-STO e Ag-(001)-STO tem κ e máximo de $30 \times 10^{14} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1}$ em $\mu = 0,4 \text{ eV}$ e $7 \times 10^{14} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1}$ em $\mu = 0,8 \text{ eV}$, respectivamente. A dopagem com Ag gera uma diminuição de κ_e ~ 5 vezes, indicando que os filmes desses materiais podem ser promissores para aplicações com isolamento térmico. A redução κ_e com dopagem Ag está de acordo com outros resultados experimentais relatados na literatura (LI et al., 2018; LIU et al., 2015).

Figura 5.6. Propriedades TE do STO (esquerda) e Ag-STO (direita), onde: a) e b) constante de Seebeck; c) e d) condutividade elétrica; e) e f) condutividade térmica.

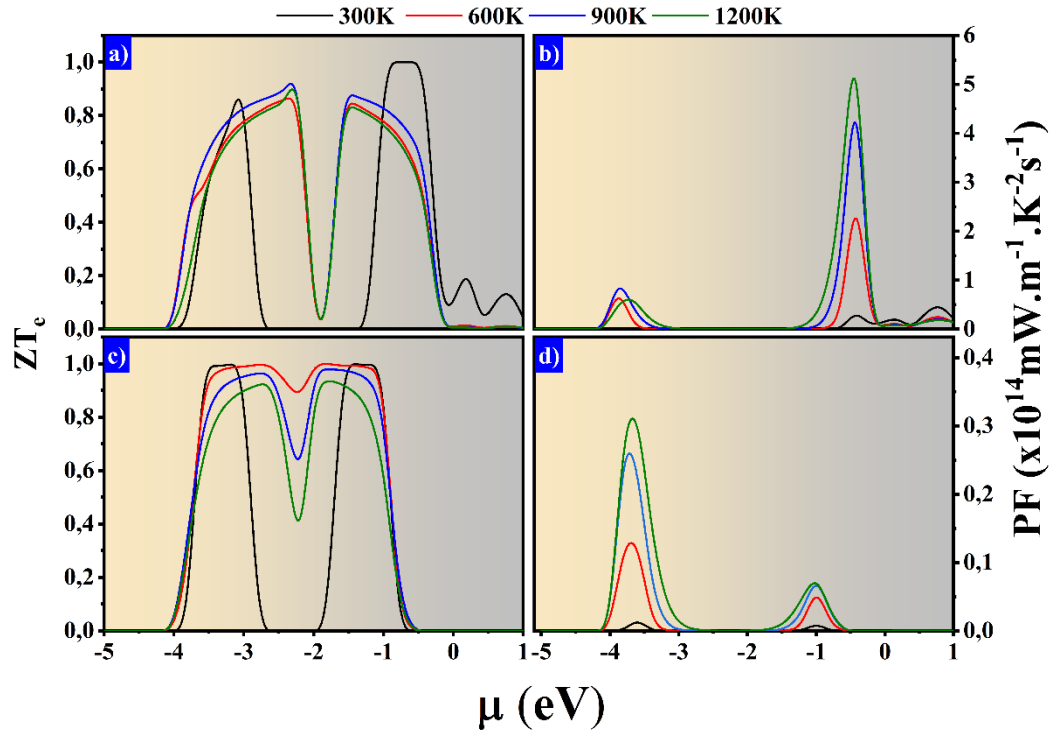


Fonte elaborado pelo autor.

O ZT_e do (001)-STO é menor que o Ag-(ZT_e 001)-STO e segue a mesma tendência que o aumento da temperatura (Figura 5.7a). Por outro lado, a dopagem com Ag diminui o ZT_e com o aumento da temperatura (Figura 5.7c). O PF (Figura 7b e 7d) aponta que o (001)-STO é um n-tipo, enquanto o Ag-(001)-STO é um semiconductor do tipo p. Observa-se também que a

dopagem com Ag diminui o PF de (001)-STO em >10 vezes. Alto ZT_e e PF podem ser alcançados ajustando os valores de μ para obter o melhor desempenho de TE do material.

Figura 5.7. ZT_e : a) (001)-STO e c) Ag-(001)-STO; PF: b) (001)-STO e d) Ag-(001)-STO.



Fonte elaborado pelo autor.

Os resultados teóricos representam o valor máximo que pode ser obtido para estruturas ideais, no entanto, todos os materiais contêm defeitos que promovem condutividade do tipo n ou p, e as concentrações de transportadores são, portanto, fortemente dependentes da preparação do material. Além disso, o controle experimental da área e espessura do Ag-(001)-STO é fundamental, pois pode causar κ_l elevado devido ao aumento do DOS do fônon e do caminho livre médio dos fônons e, consequentemente, reduzir o ZT_e , o que pode inviabilizar aplicações em baixas temperaturas. Os materiais de TE digitalizados $ZT_e \geq 1$ não são exclusivamente o único fator que deve ser considerado para aplicação. Um dispositivo TE real é construído de dois materiais, um tipo n e p, usando diferentes estratégias para obter materiais eficientes, como dispositivos TE (SHI; ZOU; CHEN, 2020). Para isso, a dopagem com Ag associada à baixa dimensionalidade pode melhorar a eficiência termoelétrica e ser uma estratégia para o desenvolvimento de dispositivos termoelétricos.

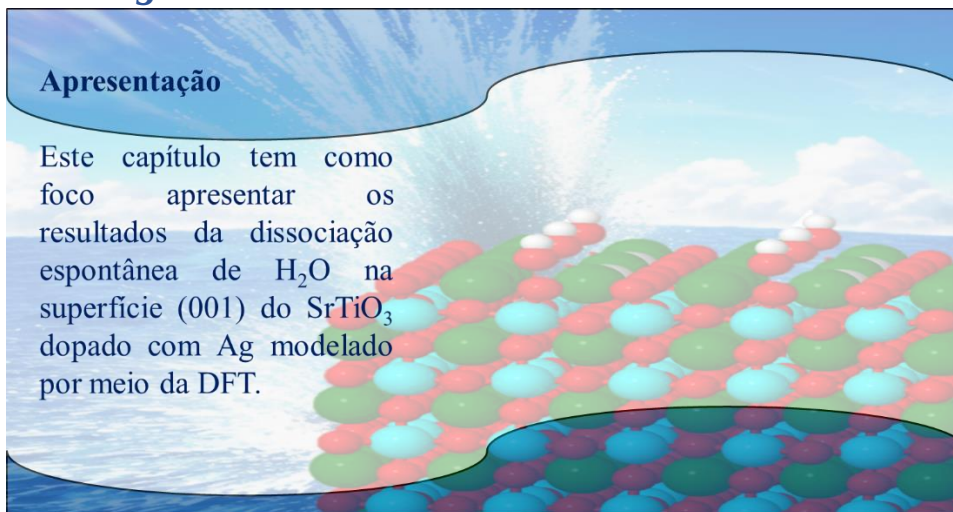
3. CONCLUSÕES

A modelagem computacional e os cálculos DFT foram cruciais para a compreensão dos efeitos da dopagem com Ag na superfície (001)-STO. Simulações mostraram que a dopagem com Ag cria modificação de carga formando ligações coordenadas [Ag-O] com o surgimento de estados de ligação e produzindo um estado de armadilha com *mid-gap*. Os resultados melhoram as propriedades ópticas, que diminuem a energia do intervalo de banda, cargas atômicas, mobilidade do portador e aumentam a constante dielétrica na direção xOy.

Os parâmetros TE calculados para (001)-STO e Ag-(001)-STO mostram um grande coeficiente de Seebeck de 2303,62 e 2295,69 $\mu\text{V.K}^{-1}$, respectivamente, e a dopagem com Ag reduzem significativamente a condutividade térmica do 30×10^{14} a $7 \times 10^{14} \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em 1200 K, indicando que o material pode ser usado com materiais TE em altas temperaturas. Finalmente, os resultados apoiam o entendimento de que a dopagem com Ag na superfície (001)-STO pode ser um candidato adequado para a aplicação de TE.

Os resultados desse capítulo foram publicados na revista “*Computational Material Science*” intitulado “*Ag doping effect on electronic and thermoelectric properties of SrTiO₃ (001) surface*” e disponível no apêndice 2 e (<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112274>).

CAPÍTULO 6 – Dissociação da H_2O na superfície (001) do $SrTiO_3$ dopado com Ag



1. INTRODUÇÃO

Materiais do tipo Perovskita são amplamente aplicados em processos de fotocatalise, que consiste na formação de radicais hidroxila a partir da reação de oxirredução entre a superfície do semiconductor e a molécula de água adsorvida ($H_2O + h\nu \rightarrow \bullet OH + H^+$) (KANHERE; CHEN, 2014; LIU; LI, 2014; PRIHOD'KO; SOBOLEVA, 2013). Para que um semiconductor seja considerado um bom material fotocatalítico alguns fatores devem ser levados em conta, como: E_{gap} em torno de 2,0 eV permitindo absorver a luz visível, uma boa mobilidade de carga e baixa energia de transição permitindo que a reação de quebra da água seja termodinamicamente favorável (GRABOWSKA, 2016; KANHERE; CHEN, 2014; LUAN et al., 2010).

Na família das perovskitas o STO, vem atraindo interesse em pesquisas no ramo de fotocatalise devido ao seu excelente desempenho na decomposição de compostos orgânicos e quebra da molécula da água produzindo H_2/O_2 (LIM; LIM; LEE, 2019; PUANGPETCH et al., 2009; TAN et al., 2020). No entanto, devido ao seu E_{gap} o STO só absorve na região ultravioleta (UV), o que constitui apenas 5% do espectro solar em energia, fator que reduz sua eficiência fotocatalítica (CHANG; SHEN, 2006; HOU; ARDO; WU, 2021). No entanto, algumas estratégias podem ser usadas a fim de melhorar a absorção óptica no visível, dentre essas a mais utilizadas é a dopagem substitucional por metais de transição (ABDI; MAHDIKHAH; SHEIBANI, 2020; ZHANG et al., 2012).

Su et al., 2022 sintetizaram fotocatalizadores de STO dopada com Al levando a um decréscimo da energia de *band gap* dos catalisadores de STO, resultando em uma atividade

fotocatalítica 2 vezes superior para a separação da água. Kafeshani; Mahdikhah; Sheibani, 2022 produziu amostras de STO codopadas com Ni–Cd a 5% obtendo excelente atividade fotocatalítica na degradação completa dos corantes rhodamina B e alaranjado de metila. Kawasaki et al., 2012 obteve filmes SrTiO_3 dopado com Rh que mostrou atividade fotocatalítica em luz visível.

Em particular e do ponto de vista da modelagem e simulação computacional, podemos destacar trabalhos com o intuito de elucidar, comprovar ou prever o desempenho já relatado experimentalmente na literatura.

Em trabalho do grupo liderado por Evarestov usaram a DFT implementada no programa CRYSTAL03 mostraram que a interação da molécula de água com a superfície (001) do STO ocorre preferencialmente na superfície com terminação SrO pela forte interação com o oxigênio da superficial resultante da conformação estrutural da interação [Sr-O] (EVARESTOV; BANDURA; ALEXANDROV, 2007; EVARESTOV; BANDURA; BLOKHIN, 2007). Garcia-Diaz et al., 2019 investigou por método DFT usando o pacote do Quantum ESPRESSO o mecanismo de formação de OH na superfície (001) do STO com deposição de Bi, relatando que o processo de dissociação da água pode ser melhorado pela adição de Bi na superfície (001) do SrTiO_3 devido à redução na energia de ativação para a formação de OH. Yang et al., 2017 usaram o método DFT implementado no código VASP para investigaram a dissociação de água na superfície (0 0 1) do STO puro e dopado com metais de transição ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Zr}, \text{Nb}$ e Mo) e codopado com nitrogênio, identificando que a dopagem melhora o alinhamento de bandas da superfície para fotoredução de água e reduz a energia de ativação da reação de decomposição da água.

Partindo da ideia de utilizar um metal como dopante em um semiconductor com intuito de melhorar as propriedades de catalise, um ótimo candidato para esse intuito é a Ag que tem sido amplamente estudada em semicondutores sendo relatadas propriedades promissoras em aplicações em fotocatalise e antimicrobiana. Zhang et al., 2016b produziu nanocompostos de Ag em STO, obtendo melhora na atividade fotocatalítica, atribuída ao incremento na absorção de luz visível aprimorada pelo efeito de ressonância plasmônica de nanoestruturas. Shao et al., 2018 sintetizou STO via método solvotermal por micro-ondas com fotodeposição de Ag, cujos resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicam que nanopartículas de Ag tendem a se localizar principalmente na superfície (001) das nanopartículas devido ao tamanho de grão da nanopartícula, além de apresentar atividade de fotoredução a luz visível.

Apesar dos poucos estudos experimentais das propriedades fotocatalítica da dopagem com Ag no STO, até onde sabemos ainda não existem trabalhos teóricos que expliquem as propriedades eletrônicas da superfície desse semiconductor num processo espontâneo de quebra da água. Nesse intuito, o presente Capítulo tem como foco estudar o processo de quebra da molécula da água mediada pela superfície (001) do STO dopado com Ag.

2. RESULTADOS E DISCURSÕES

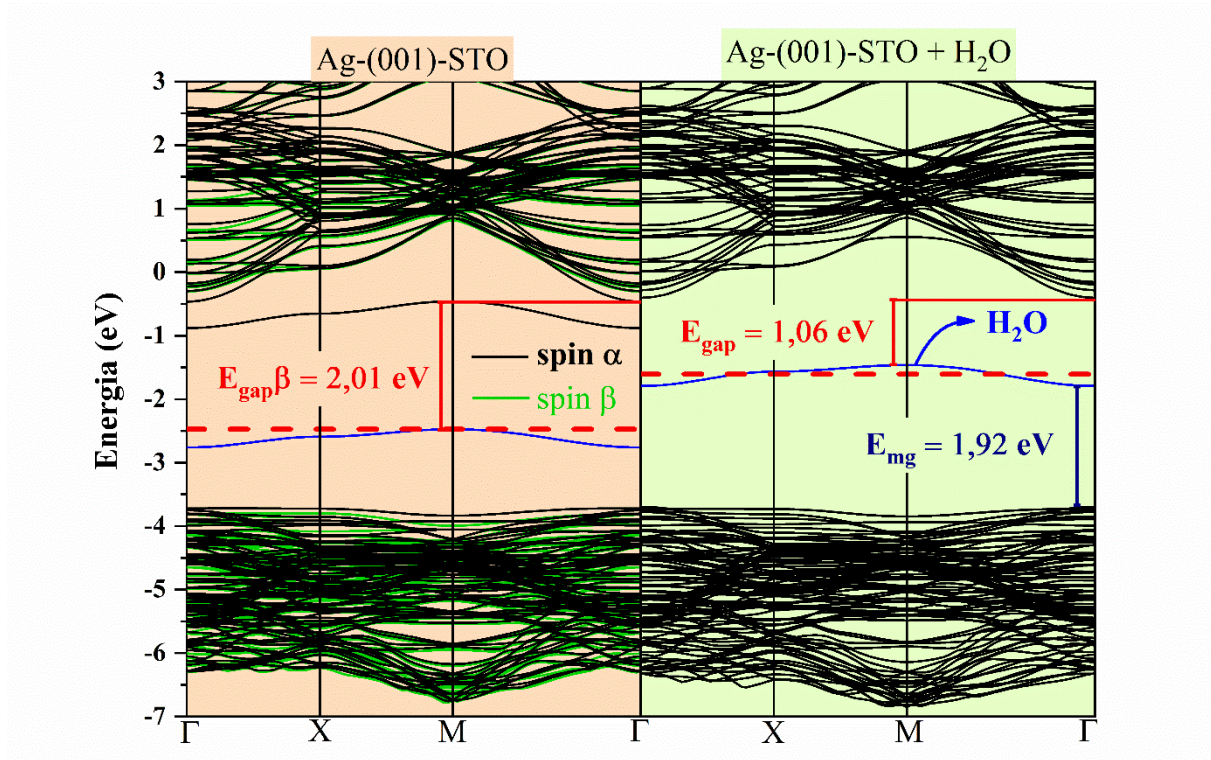
2.1. Propriedades eletrônicas

As estruturas de bandas da superfície pura, inicial e final do (001)-STO no processo de separação da água, mostram uma redução da energia de Fermi (E_f) para -4,11 eV. No entanto, a estrutura de bandas do (001)-STO não sofreu alterações após o processo de separação da água (Figura A5, ver no apêndice 1). De forma a compreender os fatores eletrônicos que permitem a dissociação espontânea da água, foi calculado a estrutura de bandas do Ag-(001)-STO + H₂O. Neste intuito a Figura 6.1 ilustra a estrutura de bandas do Ag-(001)-STO antes e após adsorção de água o que em aspectos gerais seria uma representação dos reagentes da reação. A interação da H₂O com Ag-(001)-STO ocorre no estado de ressonância que diminui o intervalo do *band gap* em 0,95 eV. O mecanismo de estreitamento do *band gap* via dopagem é devido os estados provenientes dos orbitais Ti 3d desocupados na banda de condução (BC) e dos orbitais O 2p degenerados na banda de valência, com a dopagem de metais de transição o estados d ocupam níveis de energia no intervalo do *band gap*, em especial a Ag tem o orbital 4d¹⁰ o que pode viabilizar o desempenho em fotocatalise pois permiti absorver radiação visível além de possibilitar maior taxa de recombinação elétron buraco (AVCIOĞLU et al., 2023). Rusevich et al., 2022 atribuem aos estados de ressonância o aumento de 15 vezes no rendimento da taxa de produção de H₂ no STO dopado com Al devido ao aprisionamento de buracos, reduzindo assim consideravelmente a taxa de recombinação elétron-buraco.

Outros aspecto importante o Ag-(001)-STO + H₂O tem momento de spin nulo e tem uma energia de *mid-gap* (E_{mg}) mais de 0,86 eV maior que o E_{gap} o que é característico de uma banda doadora de elétrons da interação Ag 4d, O 2p da superfície com O 2p e H 1s da H₂O, em adicional as bandas na BV são quase planas que indica baixa mobilidade eletrônica

para os buracos o que pode aumentar a taxa de recombinação elétron buraco e favorecer o uso como fotocatalisador.

Figura 6.1. Estrutura de bandas Ag-(001)-STO e Ag-(001)-STO + H₂O.



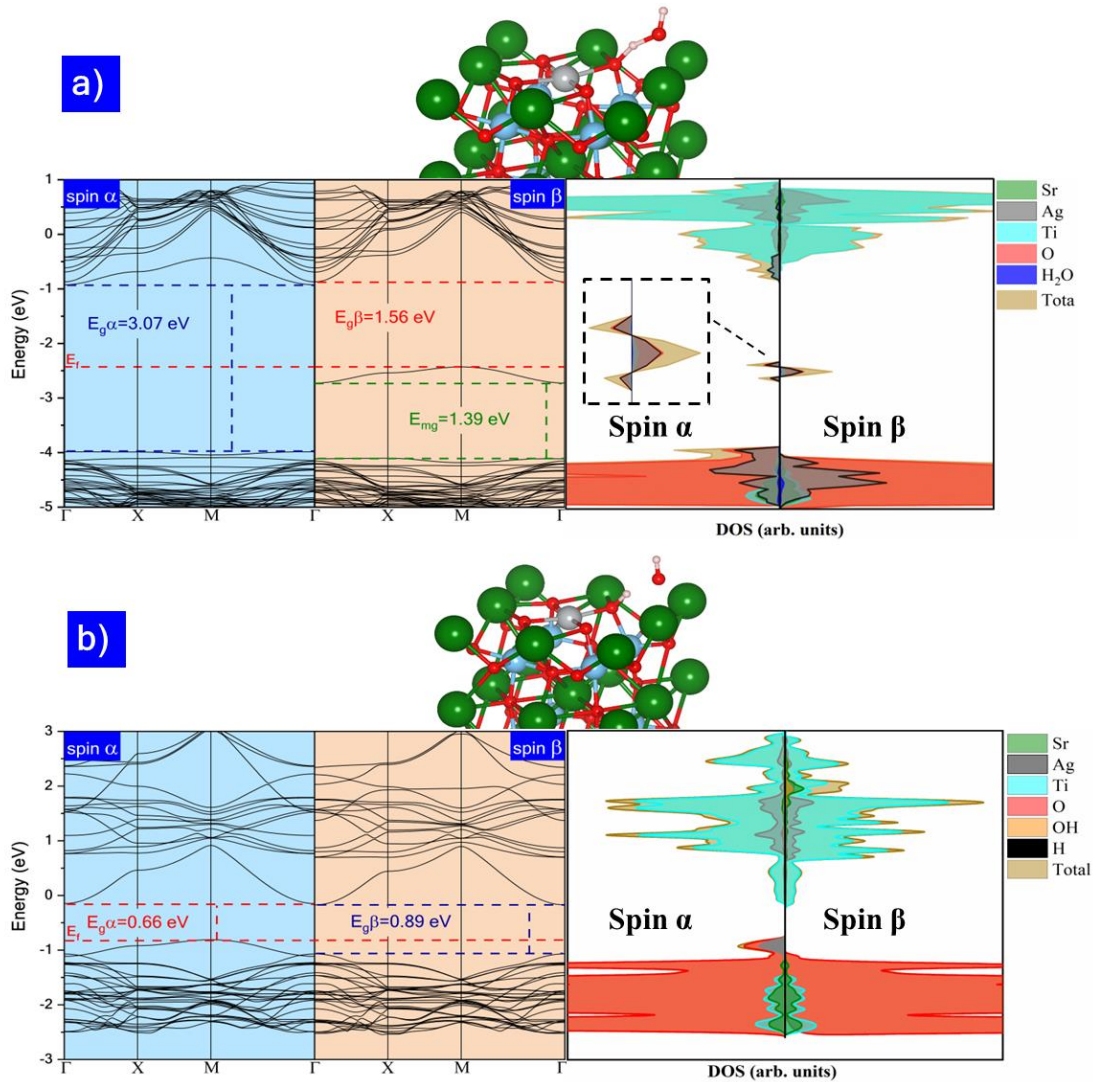
Fonte elaborado pelo autor.

A Figura 6.2a ilustra a estrutura de bandas do TS nessa etapa $E_{gap\alpha}$ aumenta 2,01 eV e o $E_{gap\beta}$ aumenta 0,50 eV, com o surgimento de uma banda ressonante $E_{mg} = 1,39$ eV, e uma $E_f = -2,43$ eV. Nessa etapa reacional, a presença de momento de spin indicando que os elétrons no máximo da banda de valência (BV) estão desemparelhados. Além disso, os resultados mostram bandas planares no estado de transição com baixa mobilidade de buracos abaixo do *mid-gap* na faixa ~ -4 a -5 eV na BV. O gráfico da DOS mostra que os estados do *mid-gap* são resultantes das interações da Ag, O da superfície com H₂O e que os estados predominantes na BV são de átomos de O e na BC do Ti.

Após a dissociação da H₂O na superfície, o E_{gap} tem decréscimo significativo, de ~ 2 eV em ambas as configurações de spin (Figura 6.2b). Ao comparar com a estrutura de bandas inicial (Figura 6.4) o estado de ressonância desaparece indicando a transferência de 1 elétron para molécula da água quebrando assim ligação[H-O] em H⁺ e OH⁻, com H⁺ se ligando na superfície por meio da interação com as bandas de baixa mobilidade da BV resultando em nova recombinação elétron buraco nos estados eletrônicos dos pontos de alta simetria da zona de

Brillouin, explicando o fato da diminuição do E_{gap} e aumento da E_f para -1,25 eV. Ao comparar com a estrutura de bandas no estado de transição o elétron da banda do *mid-gap* é transferido para molécula da água quebrando assim ligação em H^+ e OH^- , com H^+ se ligando na superfície por meio da interação com as bandas de baixa mobilidade da BV resultando em nova recombinação elétron buraco nos estados eletrônicos dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin, explicando o fato da diminuição do E_{gap} e aumento da E_f para -1,25 eV.

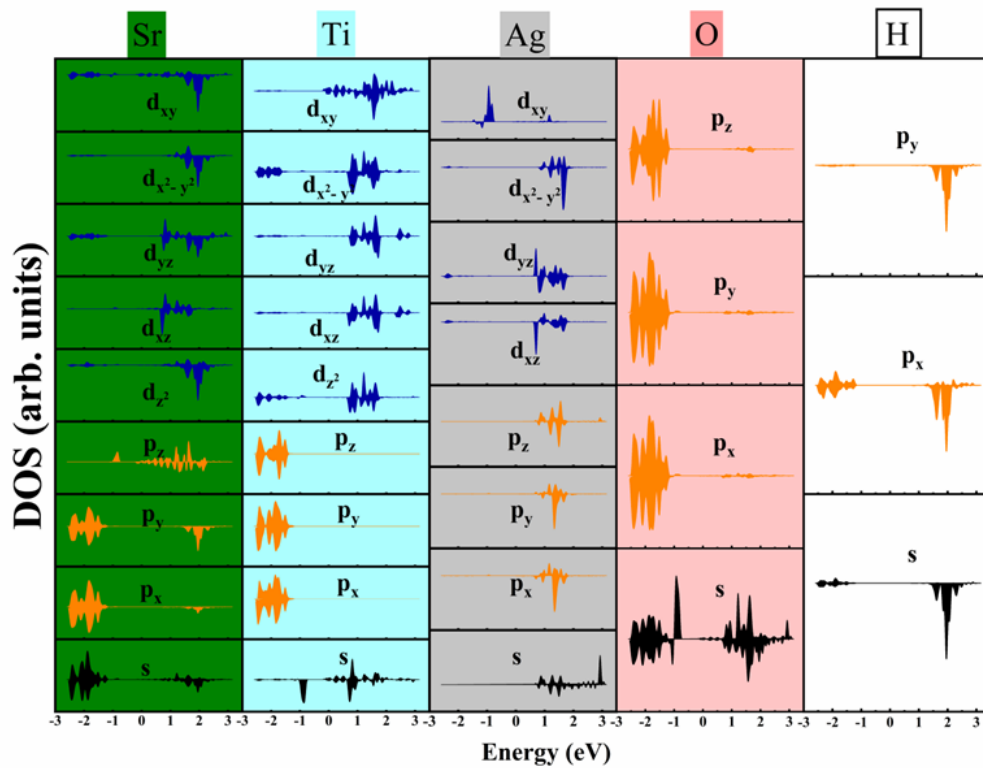
Figura 6.2. Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) total e projetada sobre os átomos: a) estado de transição de quebra da H_2O e b) após a quebra da H_2O pelo Ag-(001)-STO.



Fonte elaborado pelo autor.

A DOS projetada (Figura 6.3) para cada orbital do Ag-(001)-STO após a quebra da H₂O, mostram que os estados Ag no máximo da BV são oriundos apenas orbitais d_{xy} e no mínimo da BC são $d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$ indicando que os estados de ligações [Ag-O] estão concentrados fora do eixo em uma ligação do tipo σ ($d_{xy} - p$). As espécies metálicas Sr e Ti na BV tem predominância de estados eletrônicos em orbitais s e p . Como esperado em semicondutores o átomo de O tem estados predominantes no topo da BV dos orbitais s e p , no entanto os átomos de H tem estados eletrônicos $2s, 2p_x$ ocupados na BV referente produto (O-H) formado após a dissociação da H₂O.

Figura 6.3. DOS projetado do orbitais Ag-(001)-STO após a quebra da H₂O.



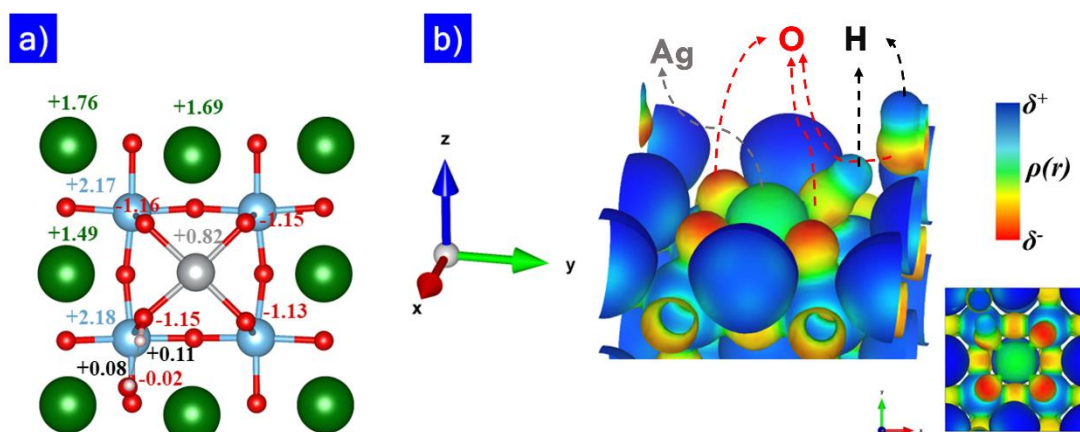
Fonte elaborado pelo autor.

A Figura 6.4a ilustra a distribuição de cargas Hirshfeld na Ag-(001)-STO após a quebra da H₂O, sendo evidenciado a redistribuição de cargas na estrutura, com carga de ~ 0 no OH formado, indicado assim que num processo ideal de dissociação de H₂O catalisada por um semicondutor o OH⁻ pode sofrer forte oxidação perdendo um elétron para a superfície e formando uma espécie química com característica radicalar.

A isosuperfície do Ag-(001)-STO (Figura 6.4b) revelam o compartilhamento de carga na ligação [Ti-O] indicando uma ligação covalente e ausência de compartilhamento de carga na ligação [Sr-O] indicando uma ligação iônica. No topo da superfície há uma forte

interação da Ag com 4 átomos de oxigênio localizados no plano com o compartilhamento de carga resultante indicam uma ligação com caráter covalente. A espécie H^+ se liga por compartilhamento de carga com um átomo de O na estrutura indicando ligação covalente.

Figura 6.4. a) Cargas de Hirshfeld(HIRSHFELD, 1977; VANPOUCKE; BULTINCK; VAN DRIESSCHE, 2013); b) mapa de densidade de cargas do Ag-(001)-STO após a quebra da H_2O



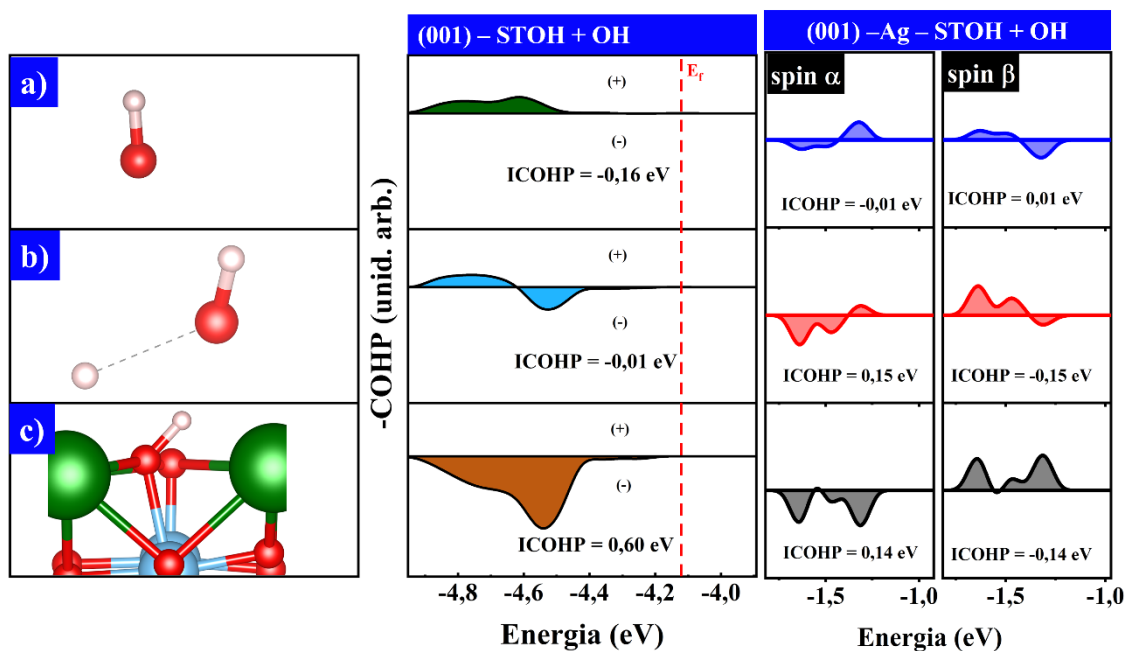
Fonte elaborado pelo autor.

Compreender a natureza das ligações químicas é essencial para entender a natureza do processo de adsorção. Neste intuito, a Figura 6.5 ilustra o COHP do produto da interações da dissociação da água com o (001)-STO e Ag-(001)-STO. A integral da curva COHP (ICOHP) mostra que a interação de H no (001)-STO é fortemente antiligante e interações com OH tem ordem de ligação ~ 0 , mostrando que a ordem de ligação nula típica da molécula da água é mantida após a dissociação.

As ligações analisadas para a separação da água em (001)-Ag-STO ((001)-Ag-STOH + OH) pelo desacoplamento das bandas por COHP mostram inversão igual na densidade dos estados ligantes e antiligantes dessas interações tanto na configuração de spin α quanto na de β , o que indica que a configuração spin β tende a ser mais estável pelo menor número de estados antiligantes em VB. A análise também revelou um alto nível de ligação química. A ligação entre H e O na superfície foi criada principalmente através de interações ligantes. Existe uma interação relativamente forte do H adsorvido com o OH livre, o que pode indicar que essa superfície é mais eficiente no processo de adsorção e dessorção, o que pode permitir maior rendimento na restauração do catalisador para reutilização em novos processos. Isso mostra que

o campo ligante, que afeta consideravelmente a estabilidade do catalisador e a eficácia do processo de divisão da água, controla o contato entre a molécula de água e a superfície catalítica.

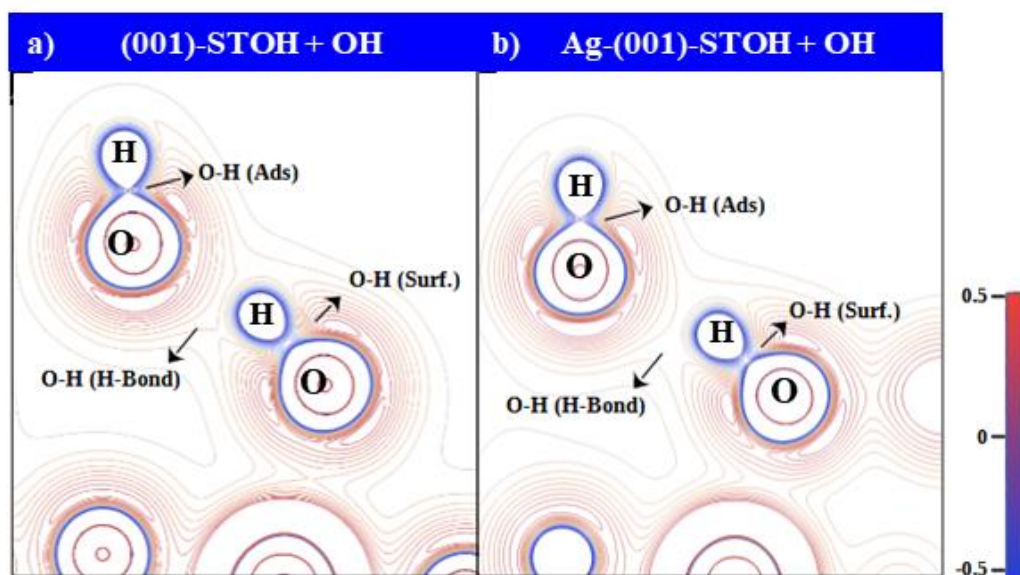
Figure 6.5. COHP: a) [OH], b) [O-OH] e c) [H-O_{surp}] das interações da H₂O no (001)-STO ((001)-STOH + OH) e Ag-(001)-STO(Ag-(001)-STOH + OH). (-) estados antiligantes, (+) estados ligantes.



Fonte elaborado pelo autor.

A Figura 6.6 ilustra as propriedades topológicas por meio do QTAIMC do (001)-STOH + OH e Ag-(001)-STOH + OH. A natureza da ligação química foi analisada para as ligações criadas após a dissociação da água. Foram analisadas 2 espécies OH, a primeira é a formada do H adsorvido na superfície (O-H(Ads)) e o segundo é OH que se originou da divisão da água (O-H). Em ambas as espécies de O-H, há a ocorrência de ligações covalentes O-H, no entanto a interação H adsorvido com o OH livre (O-H-ligação de hidrogênio) mostrou-se que há uma interação do tipo de ligação de hidrogênio (HB) de acordo com os descritores calculados de acordo com (ESPINOSA et al., 2002) e mostrados na Tabela A2(ver no apêndice 1). Em aspectos gerais do ponto de vista das propriedades topológicas a dissociação da água no (001)-STO e Ag-(001)-STO são semelhantes em ambos os processos ocorre de forma dissociativa assim como já reportado na literatura(HINOJOSA; VAN CLEVE; ASTHAGIRI, 2010).

Figure 6.6. Laplaciano da densidade eletrônica: a) (001)-STOH + OH; b) Ag-(001)-STOH + OH.



Fonte elaborado pelo autor.

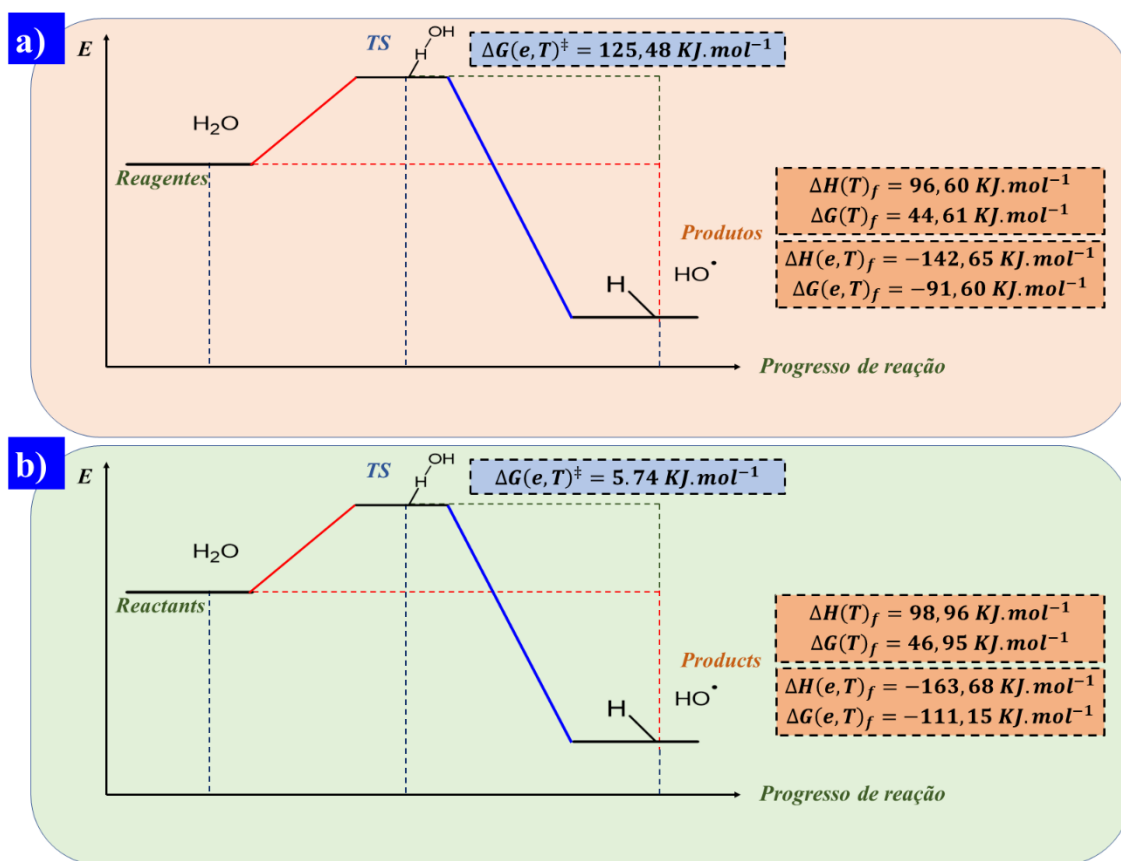
2.2. Propriedades energética

A Figura 6.7 ilustra $\Delta H(T)_f$ e $\Delta H(e, T)_f$ para a reação de dissociação, pelo qual percebe-se dois comportamentos distintos um endotérmico e exotérmico. A contribuição energética vibracional na rede tem mecanismo reacional endotérmico indicando que a configuração estrutural da superfície não é um fator predominante para a reação, no entanto a contribuição da energia eletrônica torna a dissociação da H_2O exotérmica e termodinamicamente favorável. Ao analisar a energia livre de Gibbs nota-se que a entropia da reação reduz a contribuição da energia vibracional e aumenta a energia total do sistema, indicando que a desordem do meio pode ser um fator relevante para a dissociação da H_2O apesar disso ao considerar a energia total do sistema a reação é exergônica e espontânea.

Nota-se na Figura 6.7 que (001)-STO e Ag-(001)-STO são termodinamicamente favoráveis no processo de divisão da água porém do ponto de vista das propriedades eletrônicas a adsorção de água no (001)-STO e Ag-(001)-STOH + OH ocorre por quimissorção e esse tipo de reação é limitada pela energia de ativação no estado de transição. A dissociação da água em Ag-(001)-STO ocorre através de uma reação de primeira ordem com energia de barreira de $\Delta G(e, T)^\ddagger = 5,74 \text{ KJ.mol}^{-1}$ o que significa uma redução de ~95% quando comparado ao (001)-STOH + OH, com a superfície atuando como base de Lewis, com uma constante de

equilíbrio(k_b), $k_b = 3.04 \times 10^{-19}$ e $pk_b = 18,52$, o que representa constante de velocidade (k) $k \sim 6.36 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ mostrando que a reação é termodinâmica e cineticamente favorável. Nota-se que a energia de barreira é substancialmente menor que outros resultados teórico reportado na literatura com: $\sim 139,13$ e $78,16 \text{ KJ.mol}^{-1}$ para puro e com deposição de Bi na (001)-STO respectivamente (GARCIA-DIAZ et al., 2019), $\sim 125.44 \text{ KJ.mol}^{-1}$ para superfície (110) de STO(WANG et al., 2013), $\sim 46,12 \text{ KJ.mol}^{-1}$ N dopado em nanotubo de TiO_2 (ENRIQUEZ et al., 2017), $\sim 97,46 \text{ KJ.mol}^{-1}$ para Fe ancorado em grafeno(GUO; LIU; HUANG, 2018).

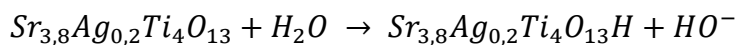
Figura 6.7. Mecanismos de reação e variação da entalpia e energia livre de Gibbs, vibracional ($\Delta H(T)_f$, $\Delta G(T)_f$) e total ($\Delta H(e,T)_f$, $\Delta G(e,T)_f$): a) (001)-STOH + OH e b) Ag-(001)-STOH + OH.



Fonte elaborado pelo autor.

A dissociação da água é uma importante etapa no processo de produção de H_2 pelo qual um catalisador sólido pode favorecer termodinamicamente e cineticamente a reação(CHAPLOT; MITTAL; CHOUDHURY, 2010; LAIDLER, 1996). Os cálculos de DFT da superfície Ag-(001)-STO + H_2O mostraram que dissociação espontânea da água com a

formação de H ligado na superfície com um comprimento de 1,01 Å e semirreação que descreve esse processo é:



A partir da semirreações padrão de formação H_2 pode se estimar a energia livre de Gibbs de formação de H_2 catalisada pelo Ag-(001)-STO de $\sim -302 \text{ KJ.mol}^{-1}$ indicando a espontaneidade na reação, tornando o Ag-(001)-STO um material promissor para geração de H_2 .

3. CONCLUSÕES

O modelo de adsorção de H_2O na (001)-STO e Ag-(001)-STO foram modelado com sucesso, mostrando resultados promissores pela dissociação espontânea da molécula da H_2O . As propriedades eletrônicas revelaram diferenças quanto a natureza do processo de dissociação da água sendo um processo de adsorção por fisissorção no (001)-STO e quimissorção no Ag-(001)-STO. O estado intermediário mostra que processo de dissociação é mediada por estados de *mid-gap* e de bandas de baixa mobilidade eletrônicas na BV, que resulta na redução significativa do E_{gap} após a formação da ligação [O-H].

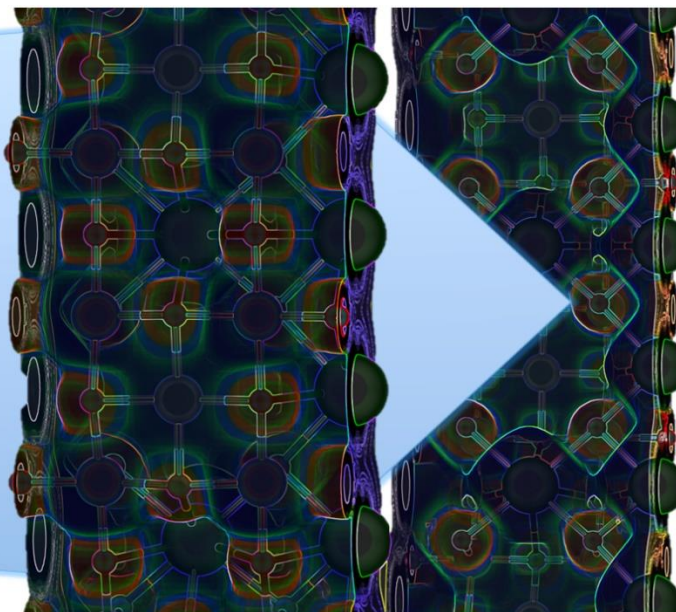
Os dados de cargas Hirshfeld revelam que a dissociação da água forma uma OH livre com característica radiculares possivelmente pela transferência de carga H_2O superfície. O QTAIMC e COHP indica que as ligações [Ag-O] e [O-H] na superfície são do tipo transitórias e que a ligação [O-H] na superfície tem alta ordem de ligação devido a predominância de estado ligantes da interação. Por fim a dopagem de Ag na superfície (001) do STO representa um material promissor para aplicações experimentais com intuito de desenvolvimento de catalisadores mais eficientes em processo oxidativos em meio aquoso.

Os dados energéticos mostram o processo de dissociação da água no Ag-(001)-STO tem energia de adsorção menor que o (001)-STO e tem uma barreira energética do estado TS de $5,74 \text{ KJ.mol}^{-1}$ o que é substancialmente menor que o processo no (001)-STO o que torna a reação termodinamicamente e cineticamente favorável, se mostrando promissor para a produção de H_2 . Vale ressaltar que sistema modelado e uma situação ideal que não leva em consideração as condições de preparo e do ambiente da reação, no entanto os resultados são promissores não só para a aplicação do Ag-(001)-STO na dissociação da H_2O mais para a compreensão do processo de dissociação da H_2O e no desenvolvimento de catalizadores eficientes.

CAPÍTULO 7 – Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de SrTiO₃ dopado com Ag.

Apresentação

Este capítulo tem como foco apresentar os resultados dos nanotubos enrolados a partir da superfície (001) do SrTiO₃ dopado com Ag modelado por meio da DFT.



1. INTRODUÇÃO

A descoberta dos nanotubos (NT's) de carbono por Iijima em 1991 estimulou intensas atividades de pesquisa em todo o mundo devido ao impacto tecnológico antecipado dessa descoberta desta nova estrutura, cuja direcionalidade e suas promissoras propriedades, tais como os efeitos de confinamento quântico unidimensional (LIJIMA, 1991). Nos anos seguintes o avanço dos processos químicos permitiu a síntese uma grande variedade de nanotubos inorgânicos, tais como os de óxidos metálicos, em particular com metais de transição como o TiO₂ ou V₂O₅ (Macak et al., 2007; News & Hoyer, 1996).

Recentemente nanotubos feitos de óxidos de perovskita têm atraído um interesse considerável porque os óxidos de perovskita exibem uma ampla gama de propriedades, como magnética, dielétrica, piezoelétrica, semicondutores, supercondutores, térmicas, mecânicas, ópticas, fotoeletroquímicas e catalíticas, ou muitas vezes, uma combinação delas. Estas excepcionais funcionalidades dos óxidos de perovskita e as dificuldades dos materiais já conhecidos em atender às crescentes demandas tecnológicas de aplicações presentes e futuras, motiva fortemente novas pesquisas no campo da nanotubos de óxido de perovskita.

Os nanotubos de STO que tem sido sintetizado por método hidroquímico de baixa temperatura com NT's de TiO₂ como material precursor. Uma importante aplicação para NT's de STO (NT-STO) é a biocompatibilidade celular e a liberação de Sr no combate a osteoporose que foram demonstrados por experimentos “*in vitro*” que podem induzir precipitação de

hidroxiapatita a partir de fluidos corporais (XIN et al., 2009). Por outro lado, NT-STO dopado Ga em experimento “*in vivo*” demonstrou alta biocompatibilidade prevenindo infecções secundárias devido à alta capacidade antibacteriana (QIAO et al., 2019).

Xue et al., 2017 por meio de tratamento hidrotermal sintetizaram NT-STO e verificou-se que os átomos estrôncio encontram-se preferencialmente na camada externa da parede do tubo e que estas estruturas absorção a luz visível.

Também se observou que a dopagem de NT-STO com átomos de nióbio leva a um incremento nas propriedades termoelétricas com ZT de 0,14 a 900 K, e não foi evidenciado alteração no coeficiente de Seebeck(WANG et al., 2010b).

O processo de síntese e dopagem usando uma matriz de TiO₂ demonstrou ser processo fácil e eficiente para a fabricação de NT-STO puros e dopados com Cr e exibiram atividades fotoeletroquímicas e fotocatalíticas aprimorada sob luz visível quando comparado a NT's de TiO₂(JIAO et al., 2013).

A dopagem com Ag é uma estratégia que tem sido demonstrada que em NT's pode promover propriedades antimicrobiana (ALI et al., 2017). NT's de STO dopados com Ag foram preparados com sucesso pelo método hidrotérmico e fotoquímica baseado em matrizes de nanotubos TiO₂ e demonstraram excelente desempenho fotocatalítico para a degradação da laranja metílica (SUN; LIU; LI, 2011).

Apesar dos inúmeros estudos experimentais a respeito do NT-STO, puros e dopados, pouco tem sido relatado na literatura no que concerne a estudos que se utilizam da modelagem e simulação computacional como ferramenta para avaliar ou predizer novas propriedades, em particular para a classe dos NT-STO. Nesta linha de pesquisa, até onde sabemos, podemos citar apenas os trabalhos do grupo de Piskunov; Spohr, 2011) que simularam NT-STO com diferentes configurações, e demonstraram que os efeitos de confinamento quântico levam a um incremento do E_{gap} quando comparados ao seu respectivo *bulk* e superfícies. Piskunov et al., 2015 simulou NT-STO dopados com C, N, S e Fe, cujos resultados mostraram que a estrutura eletrônica dos NT's pode ser significativamente alterada por dopagem substitucional, tornando esta classe de materiais favorável para aplicações em fotocatalise. Também pode-se citar a pesquisas computacionais do grupo de Bandura (BANDURA; KURUCH; EVARESTOV, 2015), com relação á adsorção de H₂O NT-STO obtidos a partir da superfície (001) com terminação SrO e TiO₂ revelando que o NT's a partir da superfície com terminação SrO, são mais favoráveis ao processo de fotocatalise.

A classe de materiais unidimensionais oferece a oportunidade para investigar a influência do tamanho e dimensionalidade dos materiais em relação às suas propriedades o que levou ao crescente desenvolvimento da tecnologia para sintetizar NT-STO. Nesse intuito esse capítulo busca um estudo das propriedades estruturais, eletrônica, mecânica de NT-STO dopado com Ag.

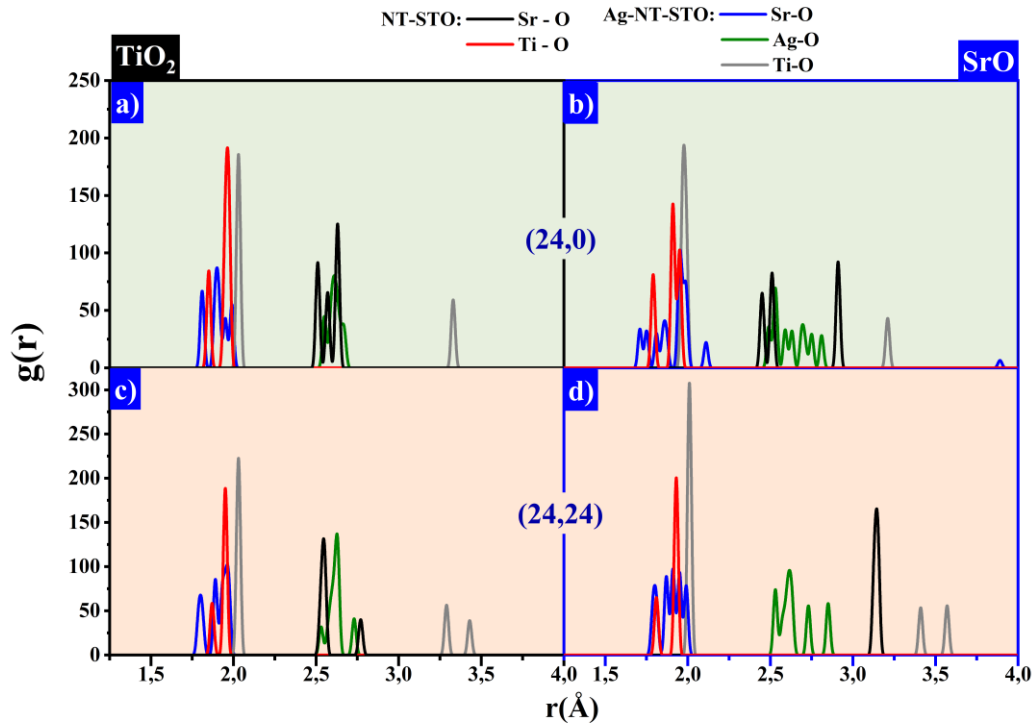
2. RESULTADOS E DISCURSÕES

2.1. Propriedades estruturais

Os NT-STO, com vetor (24,0) e quiralidade *zigzag* tem diâmetro interno $d = 2,84$ e $3,10$ nm enquanto o (24,24) com quiralidade *armchair* $d = 4,03$ e $4,30$ nm para TiO_2 e SrO na camada externa do NT, respectivamente. É possível notar que NT's *zigzag* tem d menores e que o que NT's com camada externa de SrO (NT-SrO) tem d maiores nas duas quiralidades. A Figura 7.1 ilustra a RDF dos NT-STO, onde os quiralidade *zigzag* tem maior desordem a curto alcance nos *clusters* (em português, aglomerado de átomos) $[\text{SrO}]$ e $[\text{TiO}_2]$, no NT-SrO *zigzag* (z-STO@SrO-(24,0)) é possível notar maior desordem devido a maior quebra de coordenação dos clusters, o que indica que NT's *zigzag* com camada externa de TiO_2 (z-STO@TiO₂-(24,0)) são mais organizados a curto alcance o que lhe pode conferir maior estabilidade química. Em contrapartida NT-SrO *armchair* (a-STO@SrO-(24,24)) tem maior organização a curto alcance que NT's *armchair* com camada externa de TiO_2 (a-STO@TiO₂-(24,24)) com todas as ligações $[\text{Sr-O}]$ tendo comprimento de ligações iguais.

A Figura 7.1 mostra a RDF do Ag-NT-STO dopados com Ag, onde é nítido o aumento da desordem a curto alcance nos cluster de $[\text{SrO}]$ e $[\text{TiO}]$, além disso em todos os NT's a Ag tem o mesmo padrão de RDF, e que é o mesmo relatado na Figura 5.1 na superfície. Consideramos que a curvatura dos NT's desempenha um papel importante na estabilidade de sua estrutura tubular, pois a assimetria estrutural dos dois lados da monocamada é uma das forças motrizes para a dobragem da monocamada o que afeta diretamente a organização a curto alcance. Apesar disso os Ag-NT-STO formam cluster $[\text{AgO}]$ sem distorções em ambas quiralidades.

Figura 7.1. RDF dos NT-STO e Ag-NT-STO: a) NT-TiO₂-(24,0), b) NT-SrO-(24,0), c) z-STO@TiO₂-(24,24) e d) a-STO@SrO-(24,24).

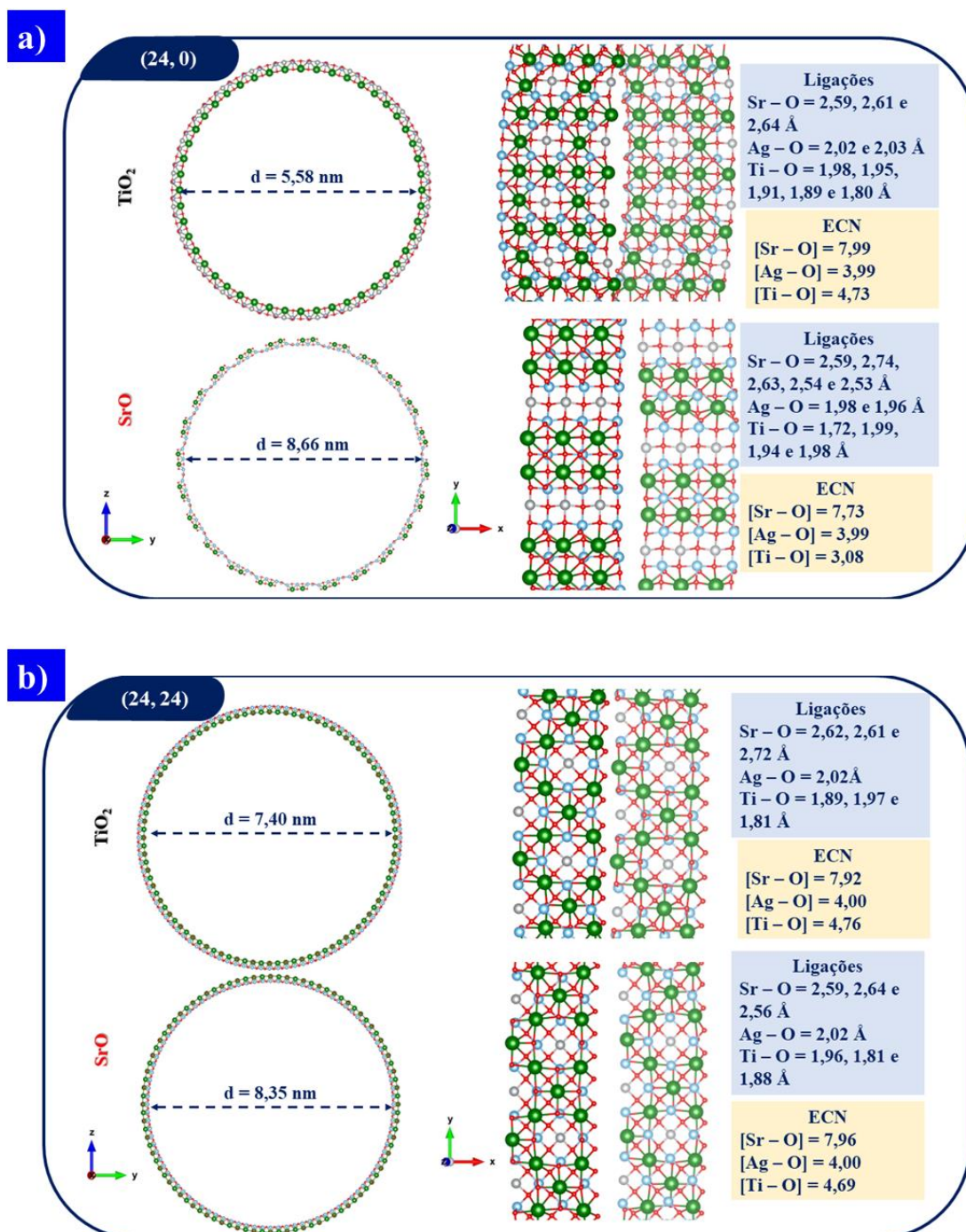


Fonte elaborado pelo autor.

A Figura 7.2 ilustra os Ag-NT-STO na quiralidade *zigzag* e *armchair*, pelo qual em aspectos gerais mantém mesma tendência do NT-STO. Em contrapartida, os NT's dopados tem aproximadamente o dobro com relação ao NT-STO que indica que a distorção a partir da dopagem com Ag amplia o diâmetro. Outro fato é o ECN ~ 4 em todos o NT's tem valor igual ao descrito para a superfície no Capítulo 5, em que a Ag forma um *cluster* [AgO₄] com geometria quadrado planar. Em aspectos experimentais (LIU et al., 2011) obteve *d* de NT-STO dopado com Ag de cerca de 90 nm além disso mostrou por meio de MEV que Ag na dopagem se condiciona de forma uniforme dispersos nos NT's.

Ao comparar os modelos com mesma quiralidade, os Ag-NT-SrO tem os maiores diâmetros e maior distorção do ECN, o que pode ser um indício que NT-STO com camada externa SrO podem ser menos estáveis que os de TiO₂, fato que é independente da quiralidade desse NT's. Associando os resultados de RDF e com os parâmetros estruturais o Ag-z-STO@SrO-(24,0), tem a maior desordem a curto alcance dentre todos os modelos de NTs.

Figura 7.2. Propriedades estruturais: a) Ag-z-STO@TiO₂-(24,0), b) Ag-z-STO@SrO-(24,0), c) Ag-a-STO@TiO₂-(24,24) e d) Ag-a-STO@SrO-(24,24).

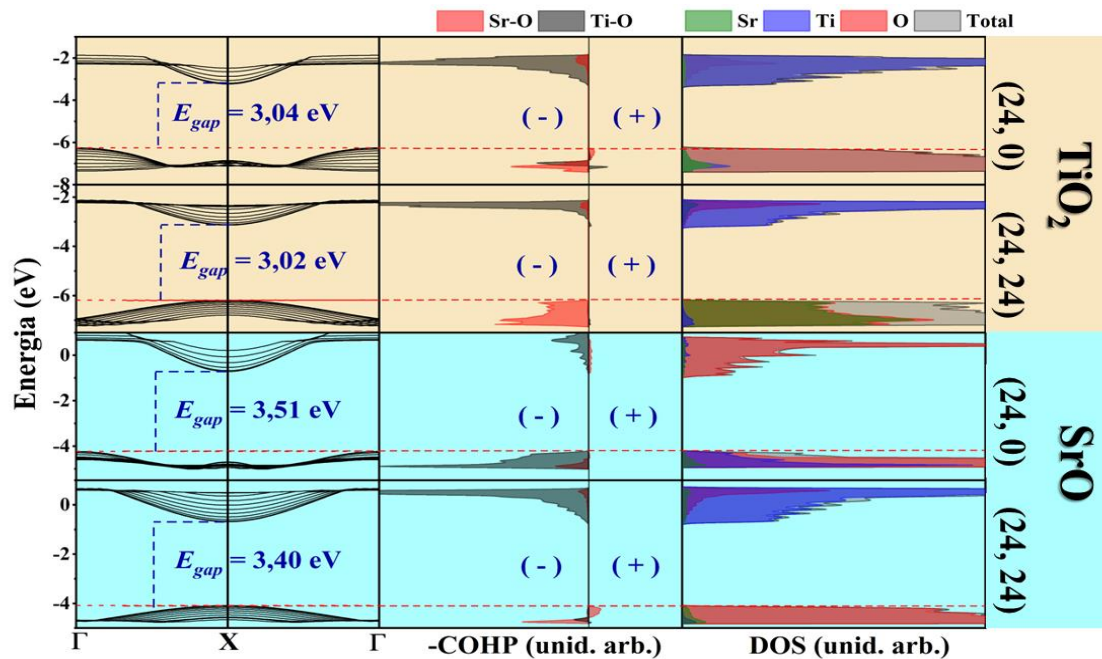


Fonte elaborado pelo autor.

2.2. Propriedade eletrônica

As propriedades eletrônicas dos NT's são altamente dependentes de d e da quiralidade do tubo. A Figura 7.3 ilustra a estrutura de bandas, COHP e DOS dos NT-STO *zigzag* e *armchair*. Em aspectos gerais o *band gap* dos nanotubos *zigzag* é indireto e *armchair* é direto e tem o E_{gap} menor. Nota-se ainda que os valores são próximos ao observado para os modelos do *bulk* e superfície do STO. Como a estrutura tubular de um NT tem simetria 1D, a sua respectiva zona de Brillouin é composta somente por 2 pontos, fato esse que afeta a BV, pelo qual, há dependência da estrutura de bandas com quiralidade para NT-STO, para a *zigzag* o máximo do ponto Γ e na *armchair* no X, além disso em ambas quiralidade o ponto oposto ao máximo da BV as bandas são não degeneradas exibindo uma forte característica de multibandas. O COHP dos NT's mostra que as interações Sr-O e Ti-O são predominantemente antiligantes, os z-STO@SrO-(24,0) e z-STO@TiO₂-(24,24) tem estados ligante no máximo da BV. A DOS revela que o átomo de O tem a maior contribuição na densidade eletrônica na BV fato que é comum em óxidos semicondutores, fato incomum é evidenciado no a-STO@TiO₂-(24,24) e z-STO@SrO-(24,0) em que os átomos de Sr e Ti em suas respectivas estruturas tem elevada densidade de estados na BV, por outro lado na BC o átomo de Ti domina a densidade de estados com exceção da z-STO@SrO-(24,0) que o átomo de O é dominante.

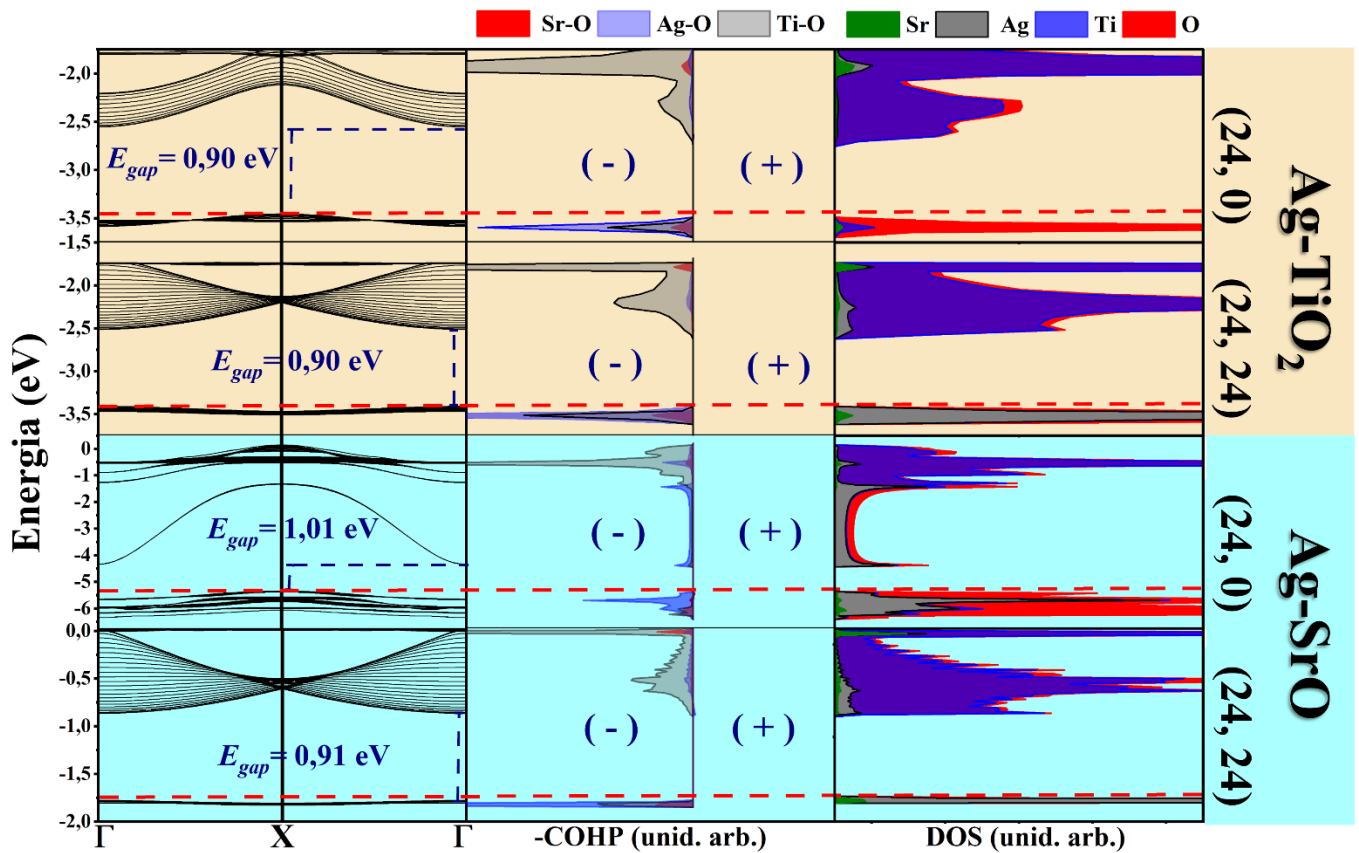
Figura 7.3. Estrutura de bandas, COHP e DOS do z-STO@TiO₂-(24,0), a-STO@TiO₂-(24,24), b) z-STO@SrO-(24,0) e ar-STO@SrO-(24,24).



Fonte elaborado pelo autor.

A Figura 7.4 ilustra a estrutura de bandas, COHP e DOS dos Ag-NT-STO *zigzag* e *armchair*. A estrutura de bandas dos Ag-NT-STO revela que a dopagem reduz de forma significativa a E_{gap} obtendo valores semelhantes em todos o NT's dopados. Nota-se ainda a inversão do ponto no máximo da BV e mínimo da BC na zona de Brillouin, além disso ambos os modelos com quiralidade *armchair* tem as bandas na BV quase planas e não degenerada o que indica baixa mobilidade eletrônica dos buracos nessa estrutura. O modelo Ag-NT-SrO-(24,0) apresenta uma banda com característica parabólica no meio do *band gap* oriunda da interação [AgO] indicando um estado de ressonância que pode atuar como um estado de armadilha de elétrons e favorecer o uso como catalisador, assim com evidenciado no Capítulo 5 e 6. O COHP mostra que todos os NT's tem sua BV e BC constituído de estados antiligante, o que pode indicar baixa estabilidade eletrônica desses materiais. A DOS revela que a densidade de estados é predominantemente constituída dos átomos de [AgO] na BV e [TiO] na BC em todos os NT's dopados.

Figura 7.4. Estrutura de bandas, COHP e DOS do Ag-NT-TiO₂-(24,0), Ag-NT-TiO₂-(24,24),
b) Ag-NT-SrO-(24,0) e Ag-NT-SrO-(24,24).



Fonte elaborado pelo autor.

Com intuito de avaliar a mobilidade dos portadores do NT's, foi calculado a partir da estrutura de bandas, m_e^* e m_h^* . Em aspectos gerais, os NT-STO puro, mobilidade de portadores semelhantes com $m_h^* > m_e^*$ o que é cacterístico de semicondutores (Figura 7.1). A dopagem com Ag diminui m_e^* em mais de 50 %, o que resulta no aumento da mobilidade dos elétrons e aumenta m_h^* em mais de 50 %, com excessão do Ag-NT-SrO-(24,0) que tem a redução da m_h^* , devido ao estado de ressonância desse material. A razão das massas efetivas (m_h^*/m_e^*) de todo os NT's é superior a 1,5, o que indica baixa taxa de recombinação elétron-buraco o que pode indicar que esse material tem atividade fotocatalítica (ASHWIN KISHORE; RAVINDRAN, 2017; LACERDA et al., 2022; OPOKU et al., 2017).

Tabela 7.1. Massa efetiva dos NT-STO puros e dopados com Ag

		m_e^*	m_h^*	m_h^*/m_e^*
SrO	(24, 0)	1,06	2,91	2,74
	(24, 24)	1,06	3,21	3,03
TiO₂	(24, 0)	1,09	3,17	2,91
	(24, 24)	1,07	2,98	2,78
Ag-SrO	(24, 0)	0,50	5,16	10,32
	(24, 24)	0,57	8,50	14,91
Ag-TiO₂	(24, 0)	0,36	2,35	6,53
	(24, 24)	0,44	8,05	18,29

A Tabela 7.2 resume o ICOHP dos NT's na faixa de energia específica da BV revelando detalhes quanto a força da ligação química. Os NT-STO puros tem as ligações [Sr-O] mais fortes que as [Ti-O], fato que diverge do *bulk* e da superfície, a unica exceção é o NT-SrO-(24,24). O NT-TiO₂-(24,24) tem a ligação [Sr-O] mais forte e a ligação [Ti-O] mais fraca dentre todos o NT's. A dopagem com Ag torna as ligações [Sr-O] mais estaveis, com exceção do NT-TiO₂-(24,24) onde as ligações [Ag-O] são mais fortes. Em aspectos gerais apesar da dopagem com Ag, as ligações [Sr-O] são as mais fortes da estrutura, o que pode ser um fator importante para estabilizar estruturalmente esses materiais.

Tabela 7.2. ICOHP dos NT-STO puros e dopados com Ag.

		Sr-O	Ti-O	Ag-O
NT-SrO	(24, 0)	1,29	3,59	-
	(24, 24)	-0,09	24,77	-
NT-TiO ₂	(24, 0)	2,65	3,08	-
	(24, 24)	1,75	0,85	-
Ag-NT-SrO	(24, 0)	0,19	2,06	0,76
	(24, 24)	3,63	4,18	1,50
Ag-NT-TiO ₂	(24, 0)	0,32	3,35	0,48
	(24, 24)	0,16	2,11	0,45

Os resultados as cargas de Hirshfeld's (HIRSHFELD, 1977; VANPOUCKE; BULTINCK; VAN DRIESSE, 2013) listados na Tabela 7.3 mostram similaridade da cargas para os NT-STO puros, com o *bulk* e a superfície, nota-se que cargas são sutilmente menores para Sr e Ti e maiores para O nos NT-STO, tal observação indica menos transferência de carga, o que pode ser um indicio que a estrutura tubular 1D pode ter interação eletrostática favorecidas. O NT-STO dopado com Ag, há uma redução média de $\sim 0,06$ e $0,20 |e|$ para o Sr e Ti respectivamente sendo essa redução mais acentuada no Ag-NT-TiO₂-(24,24), por outro lado todos os NT-STO dopado com Ag tem reorganização de carga o que leva a redução de $\sim 0,30 |e|$ nos átomos de O, os átomos de Ag apresenta a carga mais positiva ($0,80 |e|$) para Ag-NT-SrO-(24,0).

Ao comparar os NT's com *bulk* do STO e Ag-STO é possível notar que a redução de simetria 3D para 1D reduz a carga em modulo para todos os constituintes dos NT-STO puro e dopado com Ag, fato que pode ser atribuído ao confinamento quântico da simetria 1D, e que leva ao surgimento de sítio reacionais que, associado a estrutura de bandas pode apresentar propriedades aprimoradas em aplicações como em fotocatalise, o que está em consonância com resultados experimentais de NT-STO puro e dopado com Ag(LIU et al., 2011; SUN; LIU; LI, 2011).

Tabela 7.3. Cargas de Hirshfeld ($|e|$) dos NT-STO puros e dopados com Ag.

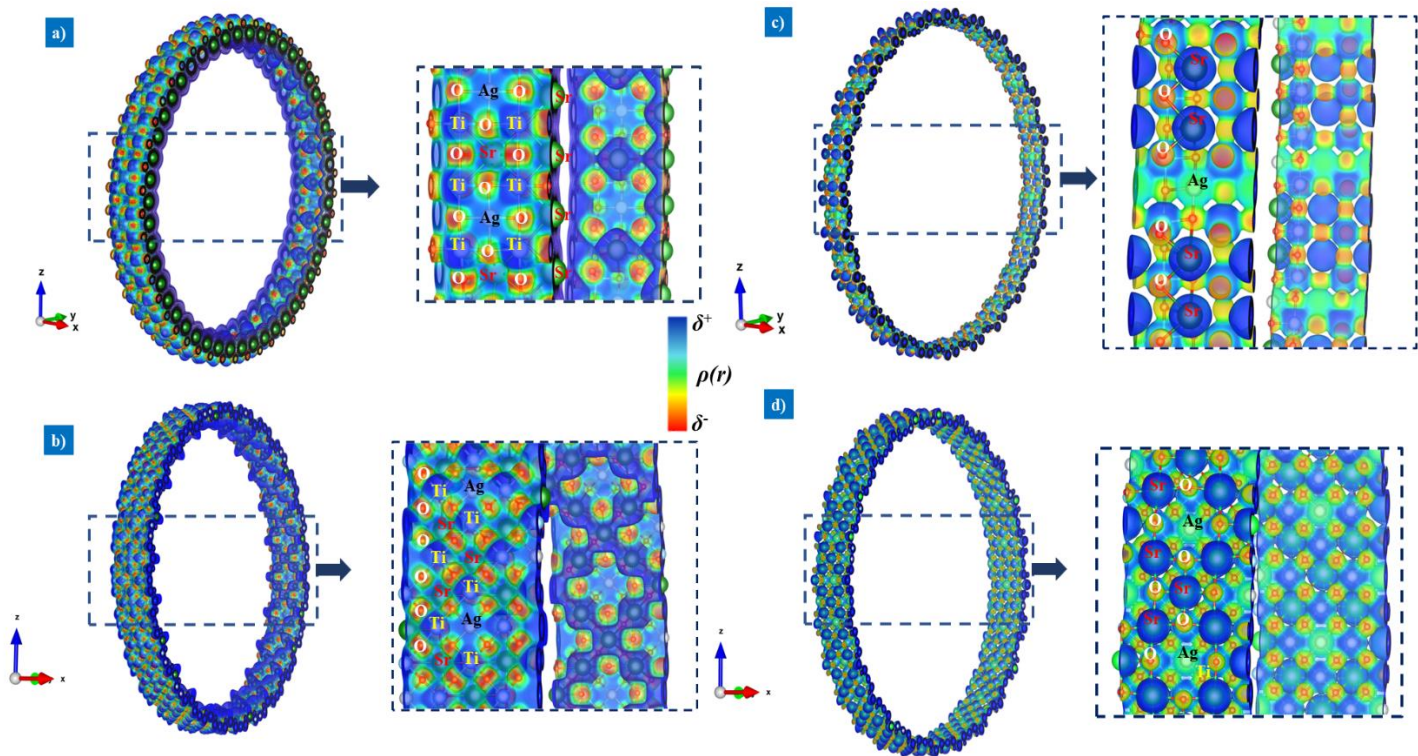
		Sr	Ti	O	Ag
NT-SrO	(24, 0)	1,79(-0,14)	2,24(-0,21)	-1,38(-0,08); -1,30(-0,17)	-
	(24, 24)	1,79(-0,14)	2,25(-0,20)	-1,35(-0,12); -1,33(-0,14)	-
NT-TiO ₂	(24, 0)	1,83(-0,10)	2,30(-0,15)	-1,45(-0,02); -1,36(-0,11); -1,31(-0,16)	-
	(24, 24)	1,81(-0,09)	2,26(-0,19)	-1,43(-0,04); -1,32(-0,15)	-
Ag-NT-SrO	(24, 0)	1,79(-0,01); 1,81(+0,01)	2,02(-0,21); 2,11(-0,12); 2,25(+0,03)	-1,14(-0,18); -1,02(-0,30); -1,26(-0,06); -1,12(-0,20); -1,34(+0,02)	0,80(-0,04)
	(24, 24)	1,76(-0,04); 1,75(-0,01)	2,06(-0,17); 2,07(-0,16)	-1,10(-0,22); -1,21(-0,21); -1,23(-0,19); -1,27(-0,05)	0,71(-0,13)
Ag-NT-TiO ₂	(24, 0)	1,76(-0,04); 1,77(-0,03)	2,07(-0,16)	-1,28(-0,04); -1,07(-0,25); -1,22(-0,10);	0,70(-0,14)
	(24, 24)	1,76(-0,04); 1,73(-0,07);	2,08(-0,15)	-1,30(-0,02); -1,26(-0,06); -1,07(-0,25); -1,21(-0,11)	0,70(-0,13)

*Entre parêntese tem a diferença com o *bulk* STO e Ag-STO.

A Figura 7.5 ilustra o mapas de potencial eletrostático dos Ag-NT-STO. As observações sugerem que a densidade de carga positiva está concentrada nos átomos Sr, há sobreposição da densidades eletrônicas na ligações [Ti-O], resultando em uma distribuição de carga característica por uma ligação covalente fato evidenciando também para o *bulk* e para a superfície. A dopagem com Ag causa uma redistribuição da densidade eletrônica, resultando em uma região de carga parcial negativa ao redor do *cluster* [AgO₄] o que não é evidenciado para nos mapas dos NT-STO puro (ver Figura A6 no apêndice 1).

Os Ag-NT-TiO₂-(24,0) e Ag-NT-TiO₂-(24,24) mostram que os NT's com a camada TiO₂ externa tem distribuição da densidade de carga uniforme na estrutura tubular em ambas as quiralidades, o que pode indica as ligações tendem a ter caráter covalente(Figura 7.6a e b). Por outro lado, os Ag-NT-SrO-(24,0) e Ag-NT-SrO-(24,24) tem distribuição de carga parcial positiva localizada nos átomos de Sr e negativa nos O, a Ag tem distribuição de carga com característica de ligação covalente, enquanto o Sr tem ligações com características iônicas. Em aspectos gerais a redistribuição de carga com a dopagem com Ag pode resultar no surgimento de sítios ativos que possibilitem a aplicação como catalisadores e ou sensores.

Figura 7.5. Mapa de potencial eletrostático: a) Ag-NT-TiO₂-(24,0), b) Ag-NT-SrO-(24,0), c) Ag-NT-TiO₂-(24,24) e d) Ag-NT-SrO-(24,24). Isolinhas $\pm 0,15 |e|/\text{Bohr}^2$.



Fonte elaborado pelo autor.

3. CONCLUSÕES

Com base nos resultados pode-se concluir que os Ag-NT-SrO-(24,0) têm diâmetros maiores e maior desordem a curto alcance nos clusters de [SrO] e [TiO₂] do que os nanotubos puros. A dopagem com Ag causa distorção na geometria dos NT's, levando a um aumento no diâmetro. Os NT's com camada externa de SrO são menos estáveis independentemente da quiralidade do NT. Além disso, as propriedades eletrônicas dos nanotubos são altamente dependentes de seu diâmetro e quiralidade, sendo que o *band gap* dos NT's *zigzag* é indireto e o do *armchair* é direto além de ter valor menor. A interação Sr-O e Ti-O é predominantemente antiligante, e o átomo de oxigênio tem a maior contribuição na densidade eletrônica na banda de valência para todos os NT's.

CAPÍTULO 8 – Considerações finais, perspectivas futuras e pesquisas publicadas durante o doutorado

1. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

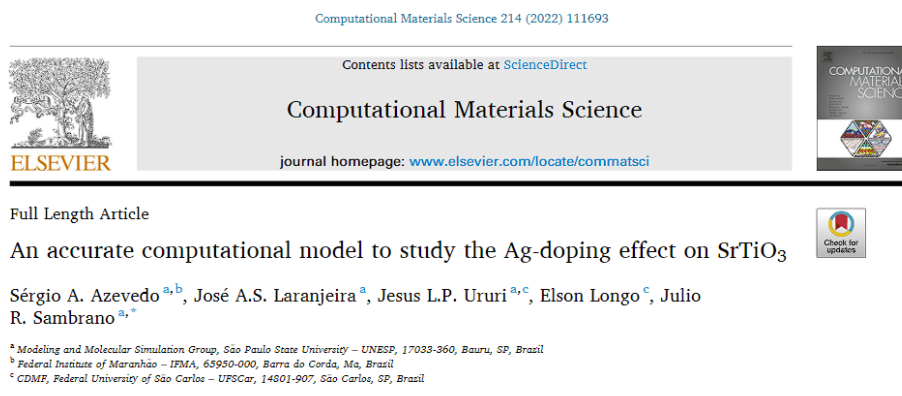
O estudo das propriedades do sistema SrTiO_3 puro e dopado com Ag na forma do *bulk*, a superfície (001) e os nanotubos com quiralidade *zigzag* e *armchair* se mostraram promissores para diferentes aplicações. Foi elaborado um modelo computacional mais preciso para a simulação do SrTiO_3 dopado com Ag permitindo assim uma caracterização das propriedades estruturais, eletrônicas, mecânica e térmicas do *bulk*. A superfície (001) dopada com Ag se mostrou bastante propícia para o uso como material termoelétrico e como catalizador em processos oxidativos avançados em meio aquoso. O nanotubo dopados revelaram pequena energia de *band gap* e a elevada mobilidade eletrônica, o que torna um material funcional para aplicação como dispositivo fotovoltaico. Os resultados vislumbram-se novos estudos futuro com foco em explorar os dados teóricos com resultados experimentais. Nesse sentido, delineasse perspectivas futuras para próximos trabalhos:

- Avaliar os efeitos relativísticos como acoplamento spin-orbita nas propriedades eletrônica dos modelos dopados;
- Estudo de dinâmica de fônons com o intuito de compreender os grupos de velocidades e como acontece a condutividade térmica em diferentes simetrias;
- Estudo experimental de catálise em decorrência dos resultados de adsorção;
- Estudo de adsorção de gases tóxicos (CO_x e NO_x) na superfície (001) e nanotubos por meio da DFT e por dinâmica molecular;
- Explorar o efeito de defeitos a curto alcance nas propriedades termoelétricas.

2. PESQUISAS PUBLICADAS DURANTE O DOUTORADO

Lista dos artigos publicados durante o doutorado, texto completo disponível nos anexos:

- Artigo publicado na revista qualis A1 “*Computational Material Science*” intitulado “An accurate computational model to study the Ag-doping effect on SrTiO₃”. Disponível no apêndice 2 e no doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111693>.



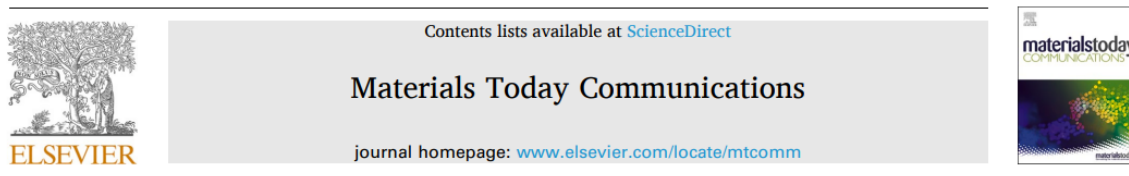
- Artigo publicado na revista qualis A1 “*Applied Surface Science*” intitulado “Surface-dependent properties and morphological transformations of rutile GeO₂ nanoparticles”, participando na análise dos dados eletrônicos em especial no COHP e na escrita dos resultados. Disponível no apêndice 2 e no doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155321>.



- Artigo publicado na revista qualis A4 “*Material today communication*” intitulado “One- and two-dimensional penta-graphene-like structures” participando na análise dos dados

eletrônicos na escrita e revisão dos resultados. Disponível no apêndice 2 e no doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106090>.

Materials Today Communications 35 (2023) 106090



One- and two-dimensional penta-graphene-like structures

José A.S. Laranjeira^{a,*}, Nicolas F. Martins^a, Sergio A. Azevedo^{a,b}, Guilherme S.L. Fabris^c, Julio R. Sambrano^a

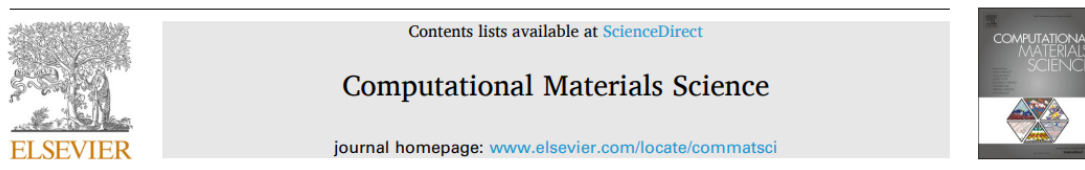
^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, Bauri, SP, Brazil

^b Federal Institute of Maranhão, 65950-000 Barra do Corda, MA, Brazil

^c Postgraduate Program in Science and Engineering of Materials, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, RN, Brazil

- Artigo publicado na revista qualis A1 “*Computational Material Science*” intitulado: “Ag doping effect on electronic and thermoelectric properties of SrTiO₃ (001) surface”. Disponível no apêndice 2 e no doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112274>.

Computational Materials Science 227 (2023) 112274



Full Length Article

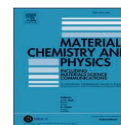
Ag doping effect on electronic and thermoelectric properties of SrTiO₃ (001) surface

Sérgio A. Azevedo^{a,b}, José A. S. Laranjeira^a, Nicolas F. Martins^a, Júlío R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University – UNESP, 17033-360 Bauri, SP, Brazil

^b Federal Institute of Maranhão – IFMA, 65950-000 Barra do Corda, Ma, Brazil

- Artigo publicado na revista qualis A2 “*Materials Chemistry and Physics*” intitulado “Effects of the surface-dependent properties on the morphological modeling of SrMoO₄ nanoparticles”. Disponível no apêndice 2 e no doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128017>.



Effects of the surface-dependent properties on the morphological modeling of SrMoO₄ nanoparticles

José A.S. Laranjeira^a, Sergio A. Azevedo^{a,b}, Alexsandro G. de Sousa^c, Guilherme S.L. Fabris^{d,*}, Carlos A. Paskocimas^c, Julio R. Sambrano^a

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University (Unesp), Bauri, SP, Brazil

^b Federal Institute of Maranhão – IFMA, 65950-000, Barra do Corda, MA, Brazil

^c Department of Exact and Natural Sciences, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, BR 415, KM 03, S/N, 45700-000, Itapetinga, Bahia, Brazil

^d Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pelotas, 96010-610, Pelotas, RS, Brazil

* Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brazil



- Artigo publicado na revista qualis A4 “*Journal of Molecular Modeling*”. Intitulado “Novel octa-graphene-like structures based on GaP and GaAs”. Disponível no apêndice 2 e no doi: <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05608-2>.

Journal of Molecular Modeling (2023) 29:202
<https://doi.org/10.1007/s00894-023-05608-2>

ORIGINAL PAPER



Novel octa-graphene-like structures based on GaP and GaAs

José A. S. Laranjeira¹ · Nicolas F. Martins¹ · Sérgio A. Azevedo^{1,2} · Guilherme S. L. Fabris³ · Julio R. Sambrano¹

Received: 27 March 2023 / Accepted: 26 May 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

- Artigo publicado na revista qualis A1 “*Journal of Physics and Chemistry of Solids*” intitulado “Structural, electronic and photocatalytic properties of a novel two-dimensional GeC monolayer”. Disponível no apêndice 2 e no doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111518>.

Journal of Physics and Chemistry of Solids 181 (2023) 111518



Structural, electronic and mechanical properties of a novel graphenylene-like structure based on GeC

Nicolas F. Martins^a, José A.S. Laranjeira^a, Sérgio A. Azevedo^{a,c}, Guilherme S.L. Fabris^b, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, Bauri, SP, Brazil

^b Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pelotas, 96010-610, Pelotas, RS, Brazil

^c Federal Institute of Maranhão – IFMA, 65950-000, Barra do Corda, Ma, Brazil

- Artigo publicado na revista qualis A2 “*Journal of Solid State Chemistry*” intitulado “Influence of anion hardness in (001) surface of CsPbX₃ (X = F, Cl, Br and I) halide perovskites”. Disponível no apêndice 2 e no doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124181>.

Journal of Solid State Chemistry 326 (2023) 124181



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

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



Influence of anion hardness in (001) surface of CsPbX₃ (X = F, Cl, Br and I) halide perovskites

José A.S. Laranjeira^a, Sérgio A. Azevedo^{a,b}, Guilherme S.L. Fabris^c, Anderson R. Albuquerque^d, Mateus M. Ferrer^c, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, Bauru, SP, Brazil

^b Federal Institute of Maranhão, 65950-000, Barra Do Corda, Ma, Brazil

^c Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pelotas, 96010-610, Pelotas, RS, Brazil

^d Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande Do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brazil

2.1. Artigos em fase de publicação

Lista dos artigos em diferente fase de publicação em revistas especializadas na área com extrato qualis A em diferentes etapas para publicação:

- Tuning the electronic and mechanical properties of inorganic graphenylene by strain-induced modification – Em fase de submissão.
- Insights into the role of surface properties on the optical, morphological, and electronic behavior of scheelite BaMoO₄ nano/microstructures – Em fase de submissão.
- Enhancing the Photocatalytic Activity of SrTiO₃: The Role of Ag-doping in water splitting process – Em fase de submissão.

2.2. Apresentações de trabalhos em congresso científicos

- Trabalho apresentado em evento local na forma de Exposição de Poster no evento 1ª Reunião Técnica Virtual do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), em 2020.
- Trabalho apresentado na modalidade oral no evento nacional “Encontro Virtual de Materiais e Ciência (e-Mat&Sci2)” intitulado “Modeling and computer simulation of SrTiO₃ doped with Ag”, em 2020.

- Trabalho apresentado na modalidade banner no evento nacional “XIX Brazil MRS Meeting – SBPmat” intitulado “Ag doping on SrTiO_3 by computational simulations”, em 2021
- Trabalho apresentado na modalidade banner no evento nacional “XXI Simpósio Brasileiro de Química Teórica” intitulado “Propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas do SrTiO_3 dopado com Ag”, em 2021
- Trabalho apresentado na modalidade oral no evento nacional “II Encontro Virtual de Materiais e Ciência (e-Mat&Sci2)” intitulado “Estudo DFT da superfície (001) do CsPbX_3 (X = F, Br, Cl and I)”, em 2021.
- Trabalho apresentado na modalidade banner no evento nacional “XIX Brazil MRS Meeting – SBPmat” intitulado “DFT study of the effect of Ag-doping in surface (001) of SrTiO_3 ”, em 2022.
- Trabalho apresentado na modalidade banner no evento nacional “XX Brazil MRS Meeting – SBPmat” intitulado “Stability surfaces of Ag_2XO_4 (X = Mo or W) spinel compounds using symmetric models”, em 2022
- Trabalho apresentado na modalidade oral no evento nacional “XXV Encontro Nacional de Modelagem Computacional (XXV ENMC), XIII Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais (XIII ECTM), 9a Conferência Sul em Modelagem Computacional (9º MCSul) e o IX Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica (IX SEMENGO)” intitulado “ESTUDO DA REATIVIDADE QUÍMICA, DA BIXINA”, em 2022.

REFERÊNCIAS

- ABDI, M.; MAHDIKHAH, V.; SHEIBANI, S. Visible light photocatalytic performance of La-Fe co-doped SrTiO₃ perovskite powder. **Optical Materials**, [s. l.], v. 102, n. March, p. 109803, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109803>>.
- ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999.
- ADAMS, G. R.; OKOLI, O. I. A review of perovskite solar cells with a focus on wire-shaped devices. **Renewable Energy Focus**, [s. l.], v. 25, n. June, p. 17–23, 2018.
- AGAPITO, L. A.; CURTAROLO, S.; NARDELLI, M. B. Reformulation of DFT + U as a pseudohybrid hubbard density functional for accelerated materials discovery. **Physical Review X**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 011006, 2015. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prx/abstract/10.1103/PhysRevX.5.011006>>. Acesso em: 2 de dezembro de 2022.
- AHIRRAO, R. B.; KHATIK, S. R. Photoconductivity study of spray pyrolyzed pure and Cu-modified SrTiO₃ thin films. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], n. xxxx, 2020.
- AHMED, S.; SARWAR HOSSAIN FAYSAL, A. K. M.; KHAN, M. N. I.; BASITH, M. A.; SHAHRIAR BASHAR, M.; DAS, H. N.; HASAN, T.; AHMED, I. Room temperature ferroic orders in Zr and (Zr, Ni) doped SrTiO₃. **Results in Physics**, [s. l.], v. 31, p. 104940, 2021. . Acesso em: 28 de maio de 2023.
- AHRENS, M.; MERKLE, R.; RAHMATI, B.; MAIER, J. Effective masses of electrons in n-type SrTiO₃ determined from low-temperature specific heat capacities. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 393, n. 1–2, p. 239–248, 2007.
- AJOVALASIT, A.; PETRUCCI, G.; SCAFIDI, M. **Review of RGB photoelasticity**, Elsevier Ltd, 2015.
- ALAM, N. N.; MALIK, N. A.; SAMAT, M. H.; HUSSIN, N. H.; JAAFAR, N. K.; RADZWAN, A.; MOHYEDIN, M. Z.; HAQ, B. U.; ALI, A. M. M.; HASSAN, O. H.; YAHYA, M. Z. A.; TAIB, M. F. M. Underlying mechanism of surface (001) cubic ATiO₃ (A = Pb, Sn) in enhancing thermoelectric performance of thin-film application using density functional theory. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 27, 2021.

ALASKALANY, A. N.; ISMAIL, Y.; AL-ASKALANY, A. **Thermoelectric Devices: Cooling and Power Generation Thermoelectric Devices Cooling and Power Generation**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/260872847>>.

ALBUQUERQUE, A. R.; BRUIX, A.; DOS SANTOS, I. M. G.; SAMBRANO, J. R.; ILLAS, F. DFT study on Ce-doped anatase TiO₂: Nature of Ce³⁺ and Ti³⁺ centers triggered by oxygen vacancy formation. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 118, n. 18, p. 9677–9689, 2014.

ALI, Q.; AHMED, W.; LAL, S.; SEN, T. Novel Multifunctional Carbon Nanotube Containing Silver and Iron Oxide Nanoparticles for Antimicrobial Applications in Water Treatment. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 57–64, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.193>>.

AL-MUNTASER, A. A.; ADEL PASHAMEAH, R.; SHARMA, K.; ALZAHRANI, E.; HAMEED, S. T.; MORSI, M. A. Boosting of structural, optical, and dielectric properties of PVA/CMC polymer blend using SrTiO₃ perovskite nanoparticles for advanced optoelectronic applications. **Optical Materials**, [s. l.], v. 132, p. 112799, 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346722008333>>. Acesso em: 3 de setembro de 2022.

ALVES, G. A. S.; CENTURION, H. A.; SAMBRANO, J. R.; FERRER, M. M.; GONÇALVES, R. V. Band Gap Narrowing of Bi-Doped NaTaO₃ for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Simulated Sunlight: A Pseudocubic Phase Induced by Doping. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 671–679, 2021. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsaem.0c02547>>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2022.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, D. N. **Física do Estado Sólido**. Cengage Learning, 2011.

ASHWIN KISHORE, M. R.; RAVINDRAN, P. Tailoring the Electronic Band Gap and Band Edge Positions in the C₂N Monolayer by P and As Substitution for Photocatalytic Water Splitting. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 121, n. 40, p. 22216–22224, 2017.

ASSMANN, E.; BLAHA, P.; LASKOWSKI, R.; HELD, K.; OKAMOTO, S.; SANGIOVANNI, G. Oxide Heterostructures for Efficient Solar Cells. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 110, n. 7, p. 078701, 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.078701>>. Acesso em: 8 de novembro de 2014.

ASTHAGIRI, A.; SHOLL, D. S. DFT study of Pt adsorption on low index SrTiO₃ surfaces: SrTiO₃(1 0 0), SrTiO₃(1 1 1) and SrTiO₃(1 1 0). **Surface Science**, [s. l.], v. 581, n. 1, p. 66–87, 2005. Acesso em: 18 de dezembro de 2021.

ATHAYDE, D. D.; SOUZA, D. F.; SILVA, A. M. A.; VASCONCELOS, D.; NUNES, E. H. M.; DA COSTA, J. C. D.; VASCONCELOS, W. L. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, n. 6, p. 6555–6571, 2016.

ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **Molecular quantum mechanics**. Oxford ed. [s.l.: s.n.].

AVCIOĞLU, C.; AVCIOĞLU, S.; BEKHEET, M. F.; GURLO, A. Photocatalytic Overall Water Splitting by SrTiO₃: Progress Report and Design Strategies. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], 2023.

AZOUGH, F.; GHOLINIA, A.; ALVAREZ-RUIZ, D. T.; DURAN, E.; KEPAPTSOGLU, D. M.; EGGEMAN, A. S.; RAMASSE, Q. M.; FREER, R. Self-Nanostructuring in SrTiO₃: A Novel Strategy for Enhancement of Thermoelectric Response in Oxides. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 11, n. 36, p. 32833–32843, 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.9b06483>>. Acesso em: 3 de setembro de 2022.

BACHELET, R.; SÁNCHEZ, F.; PALOMARES, F. J.; OCAL, C.; FONTCUBERTA, J. Atomically flat SrO-terminated SrTiO₃ (001) substrate. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 95, n. 14, 2009.

BADER, R. F. W.; ESSÉN, H. The characterization of atomic interactions. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 80, n. 5, p. 1943–1960, 1984. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/80/5/1943/316221/The-characterization-of-atomic>>. Acesso em: 26 de abril de 2023.

BADER, R. F. W.; NGUYEN-DANG, T. T. Quantum Theory of Atoms in Molecules–Dalton Revisited. **Advances in Quantum Chemistry**, [s. l.], v. 14, n. C, p. 63–124, 1981. Acesso em: 6 de setembro de 2022.

BAHERS, T. Le; RÉRAT, M.; SAUTET, P. Semiconductors used in photovoltaic and photocatalytic devices: Assessing fundamental properties from DFT. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 118, n. 12, p. 5997–6008, 2014.

BAKHSHI, H.; SARRAF-MAMOORY, R.; YOURDKHANI, A.; SONG, S.; TSENG, Y. C.; MOZHARIVSKYJ, Y. Improvements in the thermoelectric efficiency of SrTiO₃ through donor doping. **Ceramics International**, [s. l.], v. 48, n. 4, p. 5831–5839, 2022.

BAKI, A.; ABDELDAYEM, M.; MORALES, C.; FLEGE, J. I.; KLIMM, D.; BIERWAGEN, O.; SCHWARZKOPF, J. Potential of La-Doped SrTiO₃ Thin Films Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy for Thermoelectric Applications. **Crystal Growth and Design**, [s. l.], 2022. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.cgd.2c01438>>. Acesso em: 24 de março de 2023.

BALAGNA, C.; PERERO, S.; PERCIVALLE, E.; NEPITA, E. V.; FERRARIS, M. Virucidal effect against coronavirus SARS-CoV-2 of a silver nanocluster/silica composite sputtered coating. **Open Ceramics**, [s. l.], v. 1, n. May, p. 100006, 2020.

BANDURA, A. V.; KURUCH, D. D.; EVARESTOV, R. A. Quantum Chemical Study of Water Adsorption on the Surfaces of SrTiO₃ Nanotubes. **ChemPhysChem**, [s. l.], v. 16, p. 2192–2198, 2015. Disponível em: <[10.1002/cphc.201500267](https://doi.org/10.1002/cphc.201500267)>. Acesso em: 19 de fevereiro de 2023.

BEATTIE, A. G.; SAMARA, G. A. Pressure Dependence of the Elastic Constants of SrTiO₃. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 42, p. 2376, 1971. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1660551>>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2023.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. Disponível em: <<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRevA.38.3098>>. Acesso em: 2 de dezembro de 2022.

BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A simple effective potential for exchange. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 124, n. 22, p. 221101, 2006. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2213970>>. Acesso em: 2 de dezembro de 2022.

BIRCH, F. Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline NaCl at High Pressures and 300K. **Journal of Geophysical Research**, v. 83, 1978.

BLOCH, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. **Zeitschrift für Physik**, [s. l.], v. 52, n. 7–8, p. 555–600, 1929. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF01339455>>. Acesso em: 2 de junho de 2023.

BOUHMAIDI, S.; MARJAOUI, A.; TALBI, A.; ZANOUNI, M.; NOUNEH, K.; SETTI, L. A DFT study of electronic, optical and thermoelectric properties of Ge-halide perovskites CsGeX₃ (X=F, Cl and Br). **Computational Condensed Matter**, [s. l.], v. 31, p. e00663, 2022. . Acesso em: 22 de junho de 2022.

BOUTINAUD, P.; BILL, H. Optical centers related to silver in Ag⁺-doped strontium fluoride crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 55–64, 1996. Acesso em: 6 de novembro de 2022.

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 553–566, 1970.

BRITO, A. S.; BOUQUET, V.; DEMANGE, V.; CHEVIRÉ, F.; GUILLOUX-VIRY, M.; MARINHO, T. D.; SOUZA, J. K. D.; LIMA, L. C.; PINHEIRO, N. A.; SANTOS, I. M. G.; SAMBRANO, J. R.; ALBUQUERQUE, A. R.; MAIA, A. S. Theoretical-experimental evaluation of the photocatalytic activity of $\text{KCa}_2\text{Ta}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10}$. **Materials Letters**, [s. l.], v. 253, p. 392–395, 2019.

BROIDO, D. A.; MALORNY, M.; BIRNER, G.; MINGO, N.; STEWART, D. A. Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 91, n. 23, p. 231922, 2007. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2822891>>. Acesso em: 24 de março de 2023.

CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. Wiley, 1985.

CHANG, C. H.; SHEN, Y. H. Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO_3 photocatalyst. **Materials Letters**, [s. l.], v. 60, n. 1, p. 129–132, 2006.

CHAPLOT, S. L.; MITTAL, R.; CHOUDHURY, N. Thermodynamic Properties of Solids: Experiment and Modeling. **Thermodynamic Properties of Solids: Experiment and Modeling**, [s. l.], 2010. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527630417>>. Acesso em: 10 de abril de 2023.

CHARLTON, G.; BRENNAN, S.; MURYN, C. A.; MCGRATH, R.; NORMAN, D.; TURNER, T. S.; THORNTON, G. Surface relaxation of SrTiO_3 (001). **Surface Science**, v. 450, p. 376–380, 2000.

CHEN, A.; NAIR, S. V.; MILJKOVIC, B.; SOUZA, C.; RUDA, H. E.; JI, Z. Electronic structure of bulk and two-dimensional SrTiO_3 : DFT calculation with GGA + U methods. **Journal of Nanoparticle Research**, [s. l.], v. 22, n. 9, 2020.

CHEN, L.; ZHANG, S.; WANG, L.; XUE, D.; YIN, S. Photocatalytic activity of Zr:SrTiO_3 under UV illumination. **Journal of Crystal Growth**, [s. l.], v. 311, n. 3, p. 735–737, 2009. Acesso em: 28 de maio de 2023.

CHEN, Q.; ZHANG, P.; QIN, M.; LOU, Z.; GONG, L.; XU, J.; KONG, J.; YAN, H.; GAO, F. Effect of La^{3+} , Ag^+ and Bi^{3+} doping on thermoelectric properties of SrTiO_3 : First-principles investigation. **Ceramics International**, [s. l.], v. 48, n. 10, p. 13803–13816, 2022. Acesso em: 18 de junho de 2022.

COOK, D. B. **Handbook of Computational Chemistry**. New York: Oxford University press, 1998.

D MURNAGHAN, B. F. **The compressibility of media under extreme pressures**. Trans. N. Y. Acad. Sci. [s.l.] : Univ. Texas Public, 1915. Disponível em: <<https://www.pnas.org>>.

DADGOSTAR, S.; PURA RUIZ, J. L.; SERRANO GUTIERREZ, J.; LEPINE, B.; SCHIEFFER, P.; JIMENEZ, J. Luminescence in undoped and Nb-doped SrTiO₃ crystals: Bulk and surface emission. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s. l.], v. 283, 2022.

DAVIM, J. Paulo. **Materials and surface engineering: research and development**. [s.l.] : Woodhead Publishing, 2012.

DE LAZARO, S.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R.; BELTRÁN, A. Structural and electronic properties of PbTiO₃ slabs: a DFT periodic study. **Surface Science**, [s. l.], v. 552, n. 1–3, p. 149–159, 2004. Acesso em: 2 de setembro de 2022.

DELUGAS, P.; FIORENTINI, V.; MATTONI, A.; FILIPPETTI, A. Intrinsic origin of two-dimensional electron gas at the (001) surface of SrTiO₃. **PHYSICAL REVIEW B**, [s. l.], v. 91, p. 115315, 2015. Acesso em: 25 de maio de 2022.

DENG, Y.; SONG, W.; DONG, W.; DAI, R.; WANG, Z.; ZHANG, Z.; DING, Z. White light emission of Eu³⁺/Ag co-doped Y₂Si₂O₇. **Journal of Rare Earths**, [s. l.], v. 32, n. 9, p. 779–786, 2014. Acesso em: 6 de novembro de 2022.

DERINGER, V. L.; TCHOUGRÉEFF, A. L.; DRONSKOWSKI, R. Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 115, n. 21, p. 5461–5466, 2011.

DESHMUKH, S. P.; PATIL, S. M.; MULLANI, S. B.; DELEKAR, S. D. Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 97, n. December 2018, p. 954–965, 2019.

DONG, Y.; ZHANG, L.; LI, C.; LIU, Y.; SHAO, P.; LEI, J.; WANG, R.; WU, D.; CHEN, D.; ZHANG, R.; ZHENG, Y. Stable pH sensitivity of LaAlO₃/SrTiO₃ interfacial electronic gas. **Current Applied Physics**, [s. l.], v. 34, p. 55–58, 2022.

DOVESI, R.; ERBA, A.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; CIVALLERI, B.; MASCHIO, L.; RÉRAT, M.; CASASSA, S.; BAIMA, J.; SALUSTRO, S.; KIRTMAN, B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 1–36, 2018.

DU, Y.; XU, J.; PAUL, B.; EKLUND, P. **Flexible thermoelectric materials and devices**, Elsevier Ltd, 2018.

DU, Y.; ZHANG, M. S.; WU, J.; KANG, L.; YANG, S.; WU, P.; YIN, Z. Optical properties of SrTiO₃ thin films by pulsed laser deposition. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [s. l.], v. 76, n. 7, p. 1105–1108, 2003.

DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. **Química Nova**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 501–508, 2001. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/fHfMKpwmTyFnSc4jqLxQMcw/>>. Acesso em: 2 de junho de 2023.

DUARTE, T. M. **Propriedades eletrônicas, estruturais e espectroscópicas do Bulk e superfícies do BaSnO₃ modelados computacionalmente por teoria de funcional de densidade**. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciência e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, p. 197, 2020

DUARTE, T. M.; BUZOLIN, P. G. C.; SANTOS, I. M. G.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R. Choice of hybrid functional and basis set optimization to calculate the structural, electronic, mechanical, and vibrational properties of BaSnO₃. **Theoretical Chemistry Accounts**, [s. l.], v. 135, n. 6, p. 1–8, 2016.

DURÁN, A.; MORALES, F.; FUENTES, L.; SIQUEIROS, J. M. Specific heat anomalies at 37, 105 and 455 K in SrTiO₃:Pr. **Journal of Physics Condensed Matter**, [s. l.], v. 20, n. 8, 2008.

EGLITIS, R. I. Comparative first-principles calculations of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ and CaTiO₃ (001), (011) and (111) surfaces. **Ferroelectrics**, [s. l.], v. 483, n. 1, p. 53–67, 2015.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Editora campus, 1979.

ENRIQUEZ, J. I. G.; MORENO, J. L. V.; DAVID, M. Y.; ARBOLEDA, N. B.; LIN, O. H.; VILLAGRACIA, A. R. C. DFT Investigation on the Electronic and Water Adsorption Properties of Pristine and N-Doped TiO₂ Nanotubes for Photocatalytic Water Splitting Applications. **Journal of Electronic Materials**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 3592–3602, 2017. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-017-5342-y>>. Acesso em: 10 de abril de 2023.

ERBA, A. On combining temperature and pressure effects on structural properties of crystals with standard ab initio techniques. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 141, n. 12, 2014.

Disponível em: <<https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/141/12/124115/74739/On-combining-temperature-and-pressure-effects-on>>. Acesso em: 21 de abril de 2023.

ERBA, A.; EL-KELANY, K. E.; FERRERO, M.; BARAILLE, I.; RÉRAT, M. Piezoelectricity of SrTiO₃: An ab initio description. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [s. l.], v. 88, n. 3, p. 1–10, 2013.

ERBA, A.; MAHMOUD, A.; ORLANDO, R.; DOVESI, R. Elastic properties of six silicate garnet end members from accurate ab initio simulations. **Phys Chem Minerals**, [s. l.], v. 41, p. 151–160, 2014. Acesso em: 21 de abril de 2023.

ERBA, A.; SHAHROKHI, M.; MORADIAN, R.; DOVESI, R. On how differently the quasi-harmonic approximation works for two isostructural crystals: Thermal properties of periclase and lime. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 142, n. 4, p. 44114, 2015. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/142/4/044114/900401/On-how-differently-the-quasi-harmonic>>. Acesso em: 21 de abril de 2023.

ERNZERHOF, M.; SCUSERIA, G. E. Assessment of the Perdew – Burke – Ernzerhof. **Journal of Chemical Physics**, v. 110, p. 5029–5036, 1999.

ESPINOSA, E.; ALKORTA, I.; ELGUERO, J.; MOLINS, E. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H...F-Y systems. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 117, n. 12, p. 5529–5542, 2002.

EVANS, M. G.; POLANYI, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. **Transactions of the Faraday Society**, [s. l.], v. 31, n. 0, p. 875–894, 1935. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1935/tf/tf9353100875>>. Acesso em: 10 de abril de 2023.

ÈVARESTOV, R. A.; ALEKSANDROVICH, R. **Quantum chemistry of solids: the LCAO first principles treatment of crystals**. [s.l.]: Springer, 2007.

EVARESTOV, R. A.; BANDURA, A. V.; ALEXANDROV, V. E. Adsorption of water on (0 0 1) surface of SrTiO₃ and SrZrO₃ cubic perovskites: Hybrid HF-DFT LCAO calculations. **Surface Science**, [s. l.], v. 601, n. 8, p. 1844–1856, 2007.

EVARESTOV, R. A.; BANDURA, A. V.; BLOKHIN, E. N. The water adsorption on the surfaces of SrMO₃ (M= Ti, Zr, and Hf) crystalline oxides: Quantum and classical modelling. **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 93, n. 1, 2007.

EYRING, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 107, 2004. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1749604>>. Acesso em: 10 de abril de 2023.

FAISAL, M.; RASHED, M. A.; ABDULLAH, M. M.; HARRAZ, F. A.; JALALAH, M.; AL-ASSIRI, M. S. Efficient hydrazine electrochemical sensor based on PANI doped mesoporous SrTiO₃ nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 879, 2020.

FELDMAN, A. Piezo-optical effects in solids by sample rotation. **Physics Letters**, [s. l.], p. 627–628, 1966.

FELDMAN, A. Optical Properties of Optical Materials Measurement of the Photoelastic Contents of Optical Materials. **Optical Engineering**, [s. l.], v. 15, n. 5, p. 453–462, 1978. Disponível em: <<https://www.spiedigitallibrary.org/terms-of-use>>.

FOX, M.; MARK, A. **Optical properties of solids**. [s.l.] : Oxford University Press, 2001.

FU, D.; ITOH, M. Ferroelectricity in Silver Perovskite Oxides. Em: **Ferroelectrics**. [s.l.] : Material Aspects, 2011.

FUCHS, D.; SCHÄFER, R.; SLEEM, A.; SCHNEIDER, R.; THELEN, R.; VON LÖHNEYSEN, H. Two-dimensional superconductivity between SrTiO₃ and amorphous Al₂O₃. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 105, n. 9, 2014.

FURCHE, F. Molecular tests of the random phase approximation to the exchange-correlation energy functional. **Physical Review B**, [s. l.], v. 64, n. 19, p. 195120, 2001. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.64.195120>>. Acesso em: 2 de dezembro de 2022.

GARCIA-DIAZ, R.; ROMERO DE LA CRUZ, M. T.; OCHOA VALIENTE, R.; GUERRERO-SANCHEZ, J.; HERNÁNDEZ COCOLETZI, G. DFT study for OH radical formation on SrTiO₃(001) surface and the effect of Bi. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 487, p. 1394–1402, 2019.

GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; MEGNA, B.; PARISI, F.; ARMELAO, L.; TROVARELLI, A.; BOARO, M.; PALMISANO, L. SrTiO₃-based perovskites: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas–solid regime under simulated solar irradiation. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 321, p. 13–22, 2015.

GASTIASORO, M. N.; RUHMAN, J.; FERNANDES, R. M. Superconductivity in dilute SrTiO₃: A review. **Annals of Physics**, [s. l.], v. 417, n. March, 2020.

GATTI, C. Chemical bonding in crystals: New directions. **Zeitschrift fur Kristallographie**, [s. l.], v. 220, n. 5–6, p. 399–457, 2005. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.220.5.399.65073/html>>. Acesso em: 6 de setembro de 2022.

GELBSTEIN, Y.; TUNBRIDGE, J.; DIXON, R.; REECE, M. J.; NING, H.; GILCHRIST, R.; SUMMERS, R.; AGOTE, I.; LAGOS, M. A.; SIMPSON, K.; ROUAUD, C.; FEULNER, P.; RIVERA, S.; TORRECILLAS, R.; HUSBAND, M.; CROSSLEY, J.; ROBINSON, I. Physical, mechanical, and structural properties of highly efficient nanostructured n-and p-silicides for practical thermoelectric applications. **Journal of Electronic Materials**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 1703–1711, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-013-2848-9>>. Acesso em: 3 de março de 2023.

GERCEK, H. Poisson's ratio values for rocks. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 1–13, 2007. Acesso em: 15 de fevereiro 2023.

GHASEMIFARD, M.; ABRISHAMI, M. E.; IZIY, M. Effect of different dopants Ba and Ag on the properties of SrTiO₃ nanopowders. **Results in Physics**, [s. l.], v. 5, p. 309–313, 2015.

GILLANI, S. S. A.; AHMAD, R.; ISLAH-U-DIN; RIZWAN, M.; SHAKIL, M.; RAFIQUE, M.; MURTAZA, G.; JIN, H. B. First-principles investigation of structural, electronic, optical and thermal properties of Zinc doped SrTiO₃. **Optik**, [s. l.], v. 201, n. September 2019, 2020.

GOMES, E. O.; FABRIS, G. S. L.; FERRER, M. M.; MOTTA, F. V.; BOMIO, M. R. D.; ANDRES, J.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R. Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 170, n. July, p. 109176, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109176>>.

GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 97-126, 2016.

GREAVES, G. N.; GREER, A. L.; LAKES, R. S.; ROUXEL, T. Poisson's ratio and modern materials. **Nature Materials** 2011 10:11, [s. l.], v. 10, n. 11, p. 823–837, 2011. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nmat3134>>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2023.

GÜNEY, H.; İSKENDEROĞLU, D. CdO:Ag semiconductor nanowires grown by spray method. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 865, p. 158924, 2021. Acesso em: 6 de novembro de 2022.

GUO, L. Y.; XIA, S. Y.; SUN, H.; LI, C. H.; LONG, Y.; ZHU, C.; GUI, Y.; HUANG, Z.; LI, J. A DFT Study of the Ag-Doped h-BN Monolayer for Harmful Gases (NO₂, SO₂F₂, and NO). **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 32, p. 102113, 2022. . Acesso em: 6 de novembro de 2022.

GUO, X.; LIU, S.; HUANG, S. Single Ru atom supported on defective graphene for water splitting: DFT and microkinetic investigation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 43, n. 10, p. 4880–4892, 2018. Acesso em: 10 de abril de 2023.

HABAS, M. P.; DOVESI, R.; LICHANOT, A. The B1 $\rightleftharpoons$ B2 phase transition in alkaline-earth oxides: A comparison of ab initio Hartree-Fock and density functional calculations. **Journal of Physics Condensed Matter**, [s. l.], v. 10, n. 31, p. 6897–6909, 1998.

HE, R.; SCHIERNING, G.; NIELSCH, K. **Thermoelectric Devices: A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization**, Wiley-Blackwell, 2018.

HENRIQUE, L.; LACERDA, S.; SAN-MIGUEL, M. A. Unraveling the MnMoO₄ polymorphism: a comprehensive DFT investigation of α , β , and ω phases. **Journal of Materials Science** **2022** **57:22**, [s. l.], v. 57, n. 22, p. 10179–10196, 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-022-07277-7>>. Acesso em: 18 de junho de 2022.

HERTWIG, R. H.; KOCH, W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 268, n. 5–6, p. 345–351, 1997. Acesso em: 2 de dezembro de 2022.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 118, n. 18, p. 8207, 2003. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1564060>>. Acesso em: 2 de dezembro de 2022.

HIKITA, T.; HANADA, T.; KUDO, M.; KAWAI, M. Structure and electronic state of the TiO₂ and SrO terminated SrTiO₃(100) surfaces. **Surface Science**. [s.l: s.n.], 1993.

HINCHLIFFE, A. **Chemical Modelling**. [s.l: s.n.], v. 5, 2008.

HINOJOSA, B. B.; VAN CLEVE, T.; ASTHAGIRI, A. A first-principles study of H₂O adsorption and dissociation on the SrTiO₃(100) surface. **Molecular Simulation**, [s. l.], v. 36, n. 7–8, p. 604–617, 2010.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities. **Theoret. Claim. Acta (Berl.)**, [s. l.], v. 44, p. 129–138, 1977.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, [s. l.], v. 136, n. 1962, p. 864–871, 1964.

HOLLAUER, E. **Química Quântica**. Editora LTC, 2007.

HOU, Y. S.; ARDO, S.; WU, R. Q. Hybrid density functional study of band gap engineering of SrTiO₃ photocatalyst via doping for water splitting. **Physical Review Materials**, [s. l.], v. 5, n. 6, 2021.

IRIE, H.; MARUYAMA, Y.; HASHIMOTO, K. Ag⁺ - and Pb²⁺ -Doped SrTiO₃ Photocatalysts . A Correlation Between Band Structure and Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 111, p. 1847–1852, 2007.

JAIN, D.; CHAUBE, S.; KHULLAR, P.; GOVERAPET SRINIVASAN, S.; RAI, B. Bulk and surface DFT investigations of inorganic halide perovskites screened using machine learning and materials property databases. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 21, n. 35, p. 19423–19436, 2019.

JEREMIAH, S. S.; MIYAKAWA, K.; MORITA, T.; YAMAOKA, Y.; RYO, A. Potent antiviral effect of silver nanoparticles on SARS-CoV-2. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, [s. l.], v. 533, n. 1, p. 195–200, 2020.

JIAO, Z.; CHEN, T.; XIONG, J.; WANG, T.; LU, G.; YE, J.; BI, Y. Visible-light-driven photoelectrochemical and photocatalytic performances of Cr-doped SrTiO₃/TiO₂ heterostructured nanotube arrays. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 3, 2013.

KAFESHANI, M. A.; MAHDIKHAH, V.; SHEIBANI, S. Facile preparation and modification of SrTiO₃ through Ni–Cd co-doping as an efficient visible-light-driven photocatalyst. **Optical Materials**, [s. l.], v. 133, 2022.

KANHERE, P.; CHEN, Z. **A review on visible light active perovskite-based photocatalysts**, MDPI AG, 2014.

KAWASAKI, S.; NAKATSUJI, K.; YOSHINOBU, J.; KOMORI, F.; TAKAHASHI, R.; LIPPMAA, M.; MASE, K.; KUDO, A. Epitaxial Rh-doped SrTiO₃ thin film photocathode for water splitting under visible light irradiation. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 101, n. 3, p. 033910, 2012. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/101/3/10.1063/1.4738371>>. Acesso em: 24 de novembro de 2014.

KENFAUI, D.; CHATEIGNER, D.; GOMINA, M.; NOUDEM, J. G. Texture, mechanical and thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 490, n. 1–2, p. 472–479, 2010. Acesso em: 3 de março de 2023.

- KHABER, L.; BENIAICHE, A.; HACHEMI, A. Electronic and optical properties of SrTiO₃ under pressure effect : Ab initio study. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 189, p. 32–37, 2014.
- KING, B. Minerals explained 57: Perovskite. **Geology Today**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 34–37, 2004.
- KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- KOHB, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, [s. l.], v. 140, p. 185–200, 1965.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, [s. l.], v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Disponível em: <<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Acesso em: 20 de outubro de 2022.
- KOICHI ASO. Photoelastic Constants of Strontium Titanate. **Japanes Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 15, n. 7, p. 1277–1280, 1976.
- KOMARAI AH, D.; RADHA, E.; SIVAKUMAR, J.; RAMANA REDDY, M. V.; SAYANNA, R. Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag⁺ doped anatase TiO₂ thin films. **Optical Materials**, [s. l.], v. 108, n. September, p. 110401, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110401>>
- KÜBRA SAĞLAM, H.; SARITAŞ, S.; İSKENDEROĞLU, D.; GÜNEY, H.; ERTUĞRUL, M. Ag-doped ZnO hydrogen sensor grown by the USP method. **Optical Materials**, [s. l.], v. 133, p. 112903, 2022. Acesso em: 6 de novembro de 2022.
- KUMAR, S. R. S.; BARASHEED, A. Z.; ALSHAREEF, H. N. High temperature thermoelectric properties of strontium titanate thin films with oxygen vacancy and niobium doping. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 5, n. 15, p. 7268–7273, 2013.
- LA, C.; SILVA, L.; ROCHA, R.; APARECIDO, R.; AMORES, C.; MARINHO, T.; LETÍCIA, N.; RICARDO, J.; MANUEL, C.; ZIRPOLI, A.; ADOLFO, M.; LONGO, E. Applied Surface Science Experimental and theoretical interpretation of the order / disorder clusters in. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 510, n. September 2019, p. 145216, 2020.
- LACERDA, L. H. da S.; LONGO, E.; ANDRÉS, J.; SAN-MIGUEL, M. A. A diagnosis approach for semiconductor properties evaluation from ab initio calculations: Ag-based materials investigation. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 305, 2022.
- LAILER, K. J. A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 68, n. 1, p. 149–192, 1996. Disponível em:

<<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199668010149/html>>. Acesso em: 10 de abril de 2023.

LAIDLER, K. J.; KING, M. C. The development of transition-state theory. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 15, p. 2657–2664, 1983. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100238a002>>. Acesso em: 10 de abril de 2023.

LANDERS, J.; GOR, G. Y.; NEIMARK, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 437, p. 3–32, 2013.

LARANJEIRA, J. A. S. **Propriedades eletrônicas, estruturais dos compostos ABO₄ (A = Ba, Ca, Cd, Sr e Pb e B = Mo e W) e modelagem das transformações morfológicas de suas nanopartículas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2023 Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/239808>>

LAUN, J.; VILELA OLIVEIRA, D.; BREDOW, T. Consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, [s. l.], v. 39, n. 19, p. 1285–1290, 2018.

LAURENT, A. D.; JACQUEMIN, D. TD-DFT benchmarks: A review. **International Journal of Quantum Chemistry**, [s. l.], v. 113, n. 17, p. 2019–2039, 2013.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

LI, H.; YIN, S.; WANG, Y.; SEKINO, T.; LEE, S. W.; SATO, T. Roles of Cr³⁺ doping and oxygen vacancies in SrTiO₃ photocatalysts with high visible light activity for NO removal. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 297, p. 65–69, 2013.

LI, J. Q.; YANG, N.; LI, S. M.; LI, Y.; LIU, F. S.; AO, W. Q. Enhancement of Thermoelectric Properties in SnTe with (Ag, In) Co-Doping. **Journal of Electronic Materials**, [s. l.], v. 47, 2018. Acesso em: 4 de outubro de 2022.

LI, N.; YAO, K. L. The electronic and optical properties of carbon-doped SrTiO₃: Density functional characterization. **AIP Advances**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 0–10, 2012.

LI, R.; LI, X.; XI, L.; YANG, J.; SINGH, D. J.; ZHANG, W. High-Throughput Screening for Advanced Thermoelectric Materials: Diamond-Like ABX₂ Compounds. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 11, n. 28, p. 24859–24866, 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.9b01196>>. Acesso em: 16 de fevereiro de 2023.

LIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **nature**, [s. l.], v. 354, 1991.

LIM, J.; LIM, H.; LEE, Y. S. Ambient dependence of visible emissions in SrTiO₃. **Current Applied Physics**, [s. l.], v. 19, n. 11, p. 1177–1181, 2019.

LINNERA, J.; SANSONE, G.; MASCHIO, L.; KARTTUNEN, A. J. Thermoelectric Properties of p-Type Cu₂O, CuO, and NiO from Hybrid Density Functional Theory. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 122, n. 27, p. 15180–15189, 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jpcc.8b04281>>. Acesso em: 21 de abril de 2023.

LIU, W. Di; YANG, L.; CHEN, Z. G.; ZOU, J. **Promising and Eco-Friendly Cu₂X-Based Thermoelectric Materials: Progress and Applications**, Wiley-VCH Verlag, 2020.

LIU, J.; SUN, Y.; LI, Z.; LI, S.; ZHAO, J. Photocatalytic hydrogen production from water/methanol solutions over highly ordered Ag–SrTiO₃ nanotube arrays. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 5811–5816, 2011. Acesso em: 23 de abril de 2023.

LIU, L.; LI, Y. Understanding the reaction mechanism of photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-based photocatalysts: A review. **Aerosol and Air Quality Research**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 453–469, 2014.

LIU, Y. chun; ZHENG, Y. hua; ZHAN, B.; CHEN, K.; BUTT, S.; ZHANG, B.; LIN, Y. hua. Influence of Ag doping on thermoelectric properties of BiCuSeO. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 845–849, 2015. Acesso em: 4 de outubro de 2022.

LIU, Z.; MA, Z. Ag-SrTiO₃/TiO₂ composite nanostructures with enhanced photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 118, n. April, 2019.

LIU, Z.; QIU, K.; TANG, Q.; WU, Y.; WANG, J. Synthesis of Ag⁺/CaTiO₃:Pr³⁺ with luminescence and antibacterial properties. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 23–29, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.10.003>>

LONGO, V. M.; DE FIGUEIREDO, A. T.; DE LÁZARO, S.; GURGEL, M. F.; COSTA, M. G. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; FRANCO, R. W. A. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 104, n. 2, 2008.

LOW, J.; CAO, S.; YU, J.; WAGEH, S. Two-dimensional layered composite photocatalysts. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 50, n. 74, p. 10768–10777, 2014.

LOWER JOHN P.; PERTERSON KIRK A. **Quantum Chemistry**. 3. ed. [s.l.] : Elsevier, 2006.

LU, Y.; JIA, D.; GAO, F.; HU, T.; CHEN, Z. First-principle calculations of the thermal properties of SrTiO_3 and $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n=1,2$). **Solid State Communications**, [s. l.], v. 201, p. 25–30, 2015.

LUAN, J.; MA, K.; ZHANG, L.; LI, M.; LI, Y.; PAN, B. Research on Different Preparation Methods of New Photocatalysts. [s. l.], v. 86, n. 0, p. 683–698, 2010.

LUNDSTIOM, M.; JEONG, C. **Near-equilibrium transport: Fundamentals and applications**. world scientific ed, 2013. Disponível em: <<http://nanohub.org/topics/LessonsfromNanoscience>>.

LUO, G.; KUECH, T. F.; MORGAN, D. Transition state redox during dynamical processes in semiconductors and insulators. **NPG Asia Materials** **2018 10:4**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 45–51, 2018. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41427-018-0010-0>>. Acesso em: 10 de abril de 2023.

MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. **TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications**, 2007.

MACOUNOVÁ, K. M.; NEBEL, R.; KLUSÁČKOVÁ, M.; KLEMENTOVÁ, M.; KRTIL, P. Selectivity Control of the Photo-Catalytic Water Oxidation on SrTiO_3 Nanocubes via Surface Dimensionality. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 11, n. 18, p. 16506–16516, 2019.

MADDAH, H. A.; BERRY, V.; BEHURA, S. K. Biomolecular photosensitizers for dye-sensitized solar cells: Recent developments and critical insights. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 121, n. December 2019, p. 109678, 2020.

MAHAN, G. D.; BALSEIRO, Ti.; ATOMICO BARILOCHE, C. The best thermoelectric. **Applied Physical Sciences**, [s. l.], v. 93, p. 7436–7439, 1996. Disponível em: <<https://www.pnas.org>>

MAO, Y.; BANERJEE, S.; WONG, S. S. Hydrothermal synthesis of perovskite nanotubes. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 408–409, 2003.

MARANA, N. L.; CASASSA, S. M.; SAMBRANO, J. R. Adsorption of NH_3 with Different Coverages on Single-Walled ZnO Nanotube: DFT and QTAIM Study. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 121, n. 14, p. 8109–8119, 2017.

MARANA, N. L.; CASASSA, S.; SAMBRANO, J. R. Piezoelectricity induced by gaseous molecules adsorbed on ZnO nanotubes. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s. l.], v. 281, 2022.

MARCH, N. H. **Electron Correlation in the Solid State**. World Scientific Publishing, 1999.

MASCHIO, L.; KIRTMAN, B.; RÉRAT, M.; ORLANDO, R.; DOVESI, R. Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. I. Theory. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 139, n. 16, 2013.

MCKINNEY, R. W.; GORAI, P.; STEVANOVIĆ, V.; TOBERER, E. S. Search for new thermoelectric materials with low Lorenz number. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 5, n. 33, p. 17302–17311, 2017.

MEHDIZADEH DEHKORDI, A.; BHATTACHARYA, S.; DARROUDI, T.; GRAFF, J. W.; SCHWINGENSCHLÖGL, U.; ALSHAREEF, H. N.; TRITT, T. M. Large thermoelectric power factor in Pr-doped SrTiO_{3-δ} ceramics via grain-boundary-induced mobility enhancement. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 26, n. 7, p. 2478–2485, 2014. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cm4040853>>. Acesso em: 25 de março de 2023.

MIILLER, K. A.; BURKARD, H. SrTiO₃ an intrinsic quantum paraelectric below 4 K. **PHYSICAL REVIEW B**, [s. l.], v. 19, n. 7, 1979. Acesso em: 16 de fevereiro de 2023.

MING, H.; ZHANG, J.; LIU, L.; -, Al; YAN -, S.; DONG-PING, M.; JI-PING, Z. Energy Spectra, g Factors and Their Pressure-Induced and/or Thermal Shifts of SrTiO₃:Cr³⁺ and SrTiO₃:Mn⁴⁺ III: R-Line Thermal Shifts of SrTiO₃:Mn⁴⁺. **Communications in Theoretical Physics**, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 463, 2001. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0253-6102/36/4/463>>. Acesso em: 3 de março de 2023.

MOHANRAJ, K.; BALASUBRAMANIAN, D.; CHANDRASEKARAN, J.; BOSE, A. C. Synthesis and characterizations of Ag-doped CdO nanoparticles for P-N junction diode application. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 79, p. 74–91, 2018. . Acesso em: 6 de novembro de 2022.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations*. **Physical Review B**, [s. l.], v. 13, 1976.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. **Química nova**, [s. l.], v. 18, p. 44–55, 1994.

MOSES, D.; TALMI, A.; BENGUIGUI, I. **Specific heat of SrTiO₃ near the structural transition**. [s.l: s.n.].

MUÑOZ-SANTIBURCIO, D.; HERNÁNDEZ-LAGUNA, A.; SOTO, J. I. AWESoMe: A code for the calculation of phase and group velocities of acoustic waves in homogeneous solids. **Computer Physics Communications**, [s. l.], v. 192, p. 272–277, 2015.

NEUGEBAUER, J.; HICKEL, T. Density functional theory in materials science. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, [s. l.], v. 3, n. 5, p. 438–448, 2013.

NEWS, R.; HOYER, P. Semiconductor Nanotube Formation by a Two-step Template Process. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 8, 1996.

NOGUERA, C. Polar oxide surfaces. **Journal of Physics Condensed Matter**, [s. l.], v. 12, n. 31, 2000.

OBA, F.; KUMAGAI, Y. **Design and exploration of semiconductors from first principles: A review of recent advances**, Japan Society of Applied Physics, 2018.

OHTA, H.; KIM, S.; MUNE, Y.; MIZOGUCHI, T.; NOMURA, K.; OHTA, S.; NOMURA, T.; NAKANISHI, Y.; IKUHARA, Y.; HIRANO, M.; HOSONO, H.; KOUMOTO, K. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃. **Nature Materials**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 129–134, 2007.

OHTA, S.; NOMURA, T.; OHTA, H.; KOUMOTO, K. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- Or Nb-doped SrTiO₃ single crystals. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 97, n. 3, 2005.

OKUDA, T.; NAKANISHI, K.; MIYASAKA, S.; TOKURA, Y. Large thermoelectric response of metallic perovskites: Sr_{1-x}La_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.1). **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [s. l.], v. 63, n. 11, 2001.

OPOKU, F.; GOVENDER, K. K.; VAN SITTERT, C. G. C. E.; GOVENDER, P. P. Understanding the mechanism of enhanced charge separation and visible light photocatalytic activity of modified wurtzite ZnO with nanoclusters of ZnS and graphene oxide: From a hybrid density functional study. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 41, n. 16, p. 8140–8155, 2017.

OZDOGAN, K.; UPADHYAY KAHALY, M.; ALSHAREEF, H. N.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Anomalous enhancement of the thermoelectric figure of merit by V co-doping of Nb-SrTiO₃. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 100, n. 19, p. 193110, 2012. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4714541>>. Acesso em: 27 de junho de 2022.

PAI, Y. Y.; TYLAN-TYLER, A.; IRVIN, P.; LEVY, J. **Physics of SrTiO₃-based heterostructures and nanostructures: A review**, Institute of Physics Publishing, 2018.

PAN, H.; ZHANG, Y.; JIA, H.; CAO, E.; YANG, Z. Electronic Structures, Stabilities, and Magnetism of SrTiO₃ Monolayer and Ultrathin Nanotubes. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, [s. l.], v. 34, n. 8, p. 2093–2104, 2021.

PARK, D.; JU, H.; KIM, J. One-pot fabrication of Ag–SrTiO₃ nanocomposite and its enhanced thermoelectric properties. **Ceramics International**, [s. l.], v. 45, n. 14, p. 16969–16975, 2019. Acesso em: 18 de junho de 2022.

PATIAL, S.; HASIJA, V.; RAIZADA, P.; SINGH, P.; KHAN SINGH, A. A. P.; ASIRI, A. M. Tunable photocatalytic activity of SrTiO₃ for water splitting: Strategies and future scenario. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 3, 2020.

PENHA, M. D.; GOUVEIA, A. F.; TEIXEIRA, M. M.; DE OLIVEIRA, R. C.; ASSIS, M.; SAMBRANO, J. R.; YOKAICHYA, F.; SANTOS, C. C.; GONÇALVES, R. F.; SIU LI, M.; SAN-MIGUEL, M. A.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Structure, optical properties, and photocatalytic activity of α -Ag₂W_{0.75}Mo_{0.25}O₄. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 132, n. April, p. 111011, 2020.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 105, n. 22, p. 9982, 1998. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.472933>>. Acesso em: 2 de dezembro de 2022.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, [s. l.], v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.45.13244>>. Acesso em: 2 de dezembro de 2022.

PERNOT, P.; CIVALLERI, B.; PRESTI, D.; SAVIN, A. Prediction uncertainty of density functional approximations for properties of crystals with cubic symmetry. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 119, n. 21, p. 5288–5304, 2015.

PERRERO, M.; RÉRAT, M.; ORLANDO, R.; DOVESI, R. The calculation of static polarizabilities of 1-3D periodic compounds. the implementation in the CRYSTAL code. **Journal of Computational Chemistry**, [s. l.], v. 29, n. 9, p. 1450–1459, 2008.

PHOON, B. L.; LAI, C. W.; JUAN, J. C.; SHOW, P. L.; CHEN, W. H. A review of synthesis and morphology of SrTiO₃ for energy and other applications. **International Journal of Energy Research**, [s. l.], v. 43, n. 10, p. 5151–5174, 2019.

PISKUNOV, S.; HEIFETS, E.; EGLITIS, R. I.; BORSTEL, G. Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 165–178, 2004. Acesso em: 15 de fevereiro de 2023.

PISKUNOV, S.; LISOVSKI, O.; BEGEN, J.; BOCHAROV, D.; ZHUKOVSKII, Y. F.; WESSEL, M.; SPOHR, E. C-, N-, S-, and Fe-Doped TiO₂ and SrTiO₃ Nanotubes for Visible-Light-Driven Photocatalytic Water Splitting: Prediction from First Principles. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, n. 32, p. 18686–18696, 2015.

PISKUNOV, S.; SPOHR, E. SrTiO₃ nanotubes with negative strain energy predicted from first principles. **Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.], v. 2, n. 20, p. 2566–2570, 2011.

PLEKHANOV, V. G. **Lead halides: Electronic properties and applications**, 2004.

POIRIER, J.; TARANTOLA, A. A logarithmic equation of state. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, [s. l.], v. 109, p. 1–8, 1998.

PONTES, F. M.; LEE, E. J. H.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. High dielectric constant of SrTiO₃ thin films prepared by chemical process. **Journal of materials science**, [s. l.], v. 35, p. 4783–4787, 2000.

PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; VARELA, J. A. multilayer thin films prepared by a chemical route. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 385, 2001.

POWELL, M. J. D. A fast Algorithm for Nonlinearly Constrained. [s. l.], 1978.

PRIHOD'KO, R. V.; SOBOLEVA, N. M. Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment. **Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 2013, p. 1–8, 2013. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/168701/>>.

PUANGPETCH, T.; SREETHAWONG, T.; YOSHIKAWA, S.; CHAVADEJ, S. Hydrogen production from photocatalytic water splitting over mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystal-based photocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 312, n. 1–2, p. 97–106, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116909003434>>. Acesso em: 11 de dezembro de 2014.

PUTATUNDA, A.; SINGH, D. J. Lorenz number in relation to estimates based on the Seebeck coefficient. **Materials Today Physics**, [s. l.], v. 8, p. 49–55, 2019.

QIAO, H.; ZHANG, C.; DANG, X.; YANG, H.; WANG, Y.; CHEN, Y.; MA, L.; HAN, S.; LIN, H.; ZHANG, X.; LAN, J.; HUANG, Y. Gallium loading into a polydopamine-functionalised SrTiO₃ nanotube with combined osteoinductive and antimicrobial activities. **Ceramics International**, [s. l.], v. 45, n. 17, p. 22183–22195, 2019.

QIU, B.; YAN, X. G.; HUANG, W. Q.; HUANG, G. F.; JIAO, C.; ZHAN, S. Q.; LONG, J. P.; YANG, Z. M.; WAN, Z.; PENG, P. The electronic and optical properties of X-doped SrTiO₃ (X = Rh, Pd, Ag): A first-principles calculations. **International Journal of Modern Physics B**, [s. l.], v. 28, n. 9, p. 1–11, 2014.

RAHMATIZAD KHAJEHPASHA, E.; GOEDECKER, S.; GHASEMI, S. A. New strontium titanate polymorphs under high pressure. **Journal of Computational Chemistry**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 699–705, 2021.

RAVI, V.; FIRDOSY, S.; CAILLAT, T.; BRANDON, E.; VAN DER WALDE, K.; MARICIC, L.; SAYIR, A. Thermal expansion studies of selected high-temperature thermoelectric materials. **Journal of Electronic Materials**, [s. l.], v. 38, n. 7, p. 1433–1442, 2009. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-009-0734-2>>. Acesso em: 3 de março de 2023.

RESHAK, A. H. Thermoelectric properties of Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1} (n=1, 2, 3, ∞) Ruddlesden–Popper Homologous Series. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 76, p. 36–44, 2015.

RIBEIRO, M. Electronic band gaps corrections using total energy with DFT/LDA-½ quasi-particle approximation. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 167, n. January, p. 228–236, 2019.

RIBONI, F.; NGUYEN, N. T.; SO, S.; SCHMUKI, P. **Aligned metal oxide nanotube arrays: Key-aspects of anodic TiO₂ nanotube formation and properties**, Royal Society of Chemistry, 2016.

RICHARD, A. S. **Thermodynamics of Solids**. 2. ed., Wiley, 1972.

RIZWAN, M.; ALI, A.; USMAN, Z.; KHALID, N. R.; JIN, H. B.; CAO, C. B. Structural, electronic and optical properties of copper-doped SrTiO₃ perovskite : A DFT study. **Physical B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 552, n. August 2018, p. 52–57, 2019.

RUSEVICH, L. L.; KOTOMIN, E. A.; ZVEJNIEKS, G.; KRŽMANC, M. M.; GUPTA, S.; DANEU, N.; WU, J. C. S.; LEE, Y. G.; YU, W. Y. Effects of Al Doping on Hydrogen Production Efficiency upon Photostimulated Water Splitting on SrTiO₃ Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 126, n. 50, p. 21223–21233, 2022. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jpcc.2c05993>>. Acesso em: 28 de maio de 2023.

RUSEVICH, L. L.; KOTOMIN, E. A.; ZVEJNIEKS, G.; POPOV, A. I. Ab initio calculations of structural, electronic and vibrational properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ perovskite crystals with oxygen vacancies. **Low Temperature Physics**, [s. l.], v. 46, n. 12, p. 1185–1195, 2020.

RYCZKO, K.; STRUBBE, D. A.; TAMBLYN, I. Deep learning and density-functional theory. **Physical Review A**, [s. l.], v. 100, n. 2, 2019.

SAGHAYEZHIAN, M.; REZAEI SANI, S. M.; ZHANG, J.; PLUMMER, E. W. Rumpling and Enhanced Covalency at the SrTiO₃ (001) Surface. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 123, n. 13, p. 8086–8091, 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jpcc.8b07452>>. Acesso em: 6 de agosto de 2022.

SALVADOR, J. R.; YANG, J.; SHI, X.; WANG, H.; WERESZCZAK, A. A. Transport and mechanical property evaluation of (AgSbTe)_{1-x}(GeTe)_x (x=0.80, 0.82, 0.85, 0.87, 0.90). **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 182, n. 8, p. 2088–2095, 2009. Acesso em: 3 de março de 2023.

SAMBRANO, J. R.; LONGO, V. M.; LONGO, E.; TAFT, C. A. Electronic and structural properties of the (001) SrZrO₃ surface. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, [s. l.], v. 813, n. 1–3, p. 49–56, 2007.

SANSONE, G.; FERRETTI, A.; MASCHIO, L. Ab initio electronic transport and thermoelectric properties of solids from full and range-separated hybrid functionals. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 147, n. 11, 2017.

SCARANTO, J.; GIORGIANNI, S. A systematic study of the influence of the slab thickness on the Lewis acidity of the rutile (110) surface: A quantum-mechanical simulation of CO adsorption. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 473, n. 1–3, p. 179–183, 2009.

SCHANZE, K. S.; KAMAT, P. V.; YANG, P.; BISQUERT, J. Progress in Perovskite Photocatalysis. **ACS Energy Letters**, [s. l.], v. 5, n. 8, p. 2602–2604, 2020.

SCHAROCH, P.; WINIARSKI, M. An efficient method of DFT/LDA band-gap correction. **Computer Physics Communications**, [s. l.], v. 184, n. 12, p. 2680–2683, 2013.

SCHLEDER, G. R.; PADILHA, A. C. M.; ACOSTA, C. M.; COSTA, M.; FAZZIO, A. From DFT to machine learning: recent approaches to materials science—a review. **Journal of Physics: Materials**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 032001, 2019. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7639/ab084b>>. Acesso em: 2 de dezembro de 2022.

SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **The Physical Review**, [s. l.], v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1926.

SEGALL, M. D.; SHAH, R.; PICKARD, C. J.; PAYNE, M. C. **Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials**. [s.l: s.n.].

SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010. Acesso em: 3 de dezembro de 2022.

SHAN, K.; YI, Z. Z.; YIN, X. T.; DASTAN, D.; DADKHAH, S.; COATES, B. T.; GARMESTANI, H. Mixed conductivities of A-site deficient Y, Cr-doubly doped SrTiO₃ as novel dense diffusion barrier and temperature-independent limiting current oxygen sensors. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 31, n. 12, p. 4657–4664, 2020.

SHANG, P. P.; ZHANG, B. P.; LIU, Y.; LI, J. F.; ZHU, H. M. Preparation and thermoelectric properties of La-doped SrTiO₃ ceramics. **Journal of Electronic Materials**, v. 41, p. 926–931, 2011

SHAO, K.; WANG, Y.; IQBAL, M.; LIN, L.; WANG, K.; ZHANG, X.; HE, M.; HE, T. Modification of Ag nanoparticles on the surface of SrTiO₃ particles and resultant influence on photoreduction of CO₂. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 434, p. 717–724, 2018.

SHENOY, U. S.; BHAT, D. K. Electronic structure engineering of tin telluride through co-doping of bismuth and indium for high performance thermoelectrics: a synergistic effect leading to a record high room temperature ZT in tin telluride. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 7, n. 16, p. 4817–4821, 2019. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/tc/c9tc01184f>>. Acesso em: 18 de junho de 2022.

SHENOY, U. S.; BHAT, D. K. Enhanced thermoelectric properties of vanadium doped SrTiO₃: A resonant dopant approach. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 832, 2020.

SHENOY, U. S.; BHAT, D. K. Electronic structure engineering of SrTiO₃ via rhodium doping: A DFT study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 148, p. 109708, 2021. . Acesso em: 18 de junho de 2022.

SHI, C.; MORINAGA, M. Doping effects on proton incorporation and conduction in SrZrO₃. **Journal of Computational Chemistry**, [s. l.], v. 27, n. 6, p. 711–718, 2006.

SHI, L.; ZHANG, Z.; WANG, R.; ZHOU, C.; SUN, C. Synthesis and post-annealing of Ag nanoparticles decorated urchin-like SrTiO₃ particles for enhanced electron/hole separation and photocatalytic activity. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 11, p. 19460–19468, 2020. a.

SHI, X. L.; WU, H.; LIU, Q.; ZHOU, W.; LU, S.; SHAO, Z.; DARGUSCH, M.; CHEN, Z. G. SrTiO₃-based thermoelectrics: Progress and challenges. **Nano Energy**, [s. l.], v. 78, n. July, 2020.

SHI, X. L.; ZOU, J.; CHEN, Z. G. Advanced thermoelectric design: From materials and structures to devices. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 120, n. 15, p. 7399–7515, 2020.

SHOKHOVETS, S.; AMBACHER, O.; GOBSCH, G. Conduction-band dispersion relation and electron effective mass in III-V and II-VI zinc-blende semiconductors. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [s. l.], v. 76, n. 12, p. 125203, 2007. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.76.125203>>. Acesso em: 27 de junho de 2022.

SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. **Density Functional Theory: A Practical Introduction**. Wiley, 2009.

SHROLL, R. M.; EDWARDS, W. D. Excited-state gradients via CPHF equations. **International Journal Quantum Chemistry**, v.56, p. 395-410, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/qua.560560843>>.

SILVA, J. F.; FABRIS, G. S. L.; SAMBRANO, J. R.; ALBUQUERQUE, A. R.; MAIA, A. S. TopIso3D Viewer: Enhancing Topological Analysis through 3D Isosurfaces. **Journal of Chemical Information and Modeling**, [s. l.], 2023. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jcim.3c00302>>. Acesso em: 29 de maio de 2023.

SIMON, S. H. **Solid State Basics**. Oxford, 2013.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid State Chemistry**. Taylor & Francis, 2005.

SONG, G. hong; LI, G. peng; LI, X. yu; DU, H.; HU, F. Thermoelectric performance of copper-rich β -Cu₂Se films with Ag-doping by magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 260, p. 124143, 2021. Acesso em: 10 de agosto de 2022.

SONG, Z.; ZHAO, J.; LIU, Q. Luminescent perovskites: Recent advances in theory and experiments. **Inorganic Chemistry Frontiers**, [s. l.], v. 6, n. 11, p. 2969–3011, 2019.

SRIVASTAVA, D.; NORMAN, C.; AZOUGH, F.; SCHÄFER, M. C.; GUILMEAU, E.; FREER, R. Improving the thermoelectric properties of SrTiO₃-based ceramics with metallic inclusions. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 731, p. 723–730, 2018. . Acesso em: 18 de junho de 2022.

STÖCKER, H.; HANZIG, J.; ZSCHORNAK, M.; MEHNER, E.; JACHALKE, S.; RICHTER, C.; HANZIG, F.; MEUTZNER, F.; LEISEGANG, T.; MEYER, D. C. Strontium titanate: From symmetry changes to functionality. **Crystal Research and Technology**, [s. l.], v. 52, n. 1, p. 1600222, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/crat.201600222>>. Acesso em: 30 de maio de 2023.

SU, Z.; FANG, F.; LI, X.; HAN, W.; LIU, X.; CHANG, K. Synergistic surface oxygen defect and bulk Ti^{3+} defect engineering on SrTiO_3 for enhancing photocatalytic overall water splitting. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 626, p. 662–673, 2022.

SUN, J.; SINGH, D. J. Thermoelectric properties of n -type SrTiO_3 . **APL Materials**, [s. l.], v. 4, n. 10, 2016.

SUN, Q.; HONG, Y.; ZANG, T.; -, AI; PAI, Y.-Y.; TYLAN-TYLER, A.; GALLARDO, M. C.; BURRIEL, R.; ROMERO, F. J.; GUTIÉRREZ, F. J.; H SALJE, E. K. Low-temperature calorimetric study of SrTiO_3 . **J. Phys.: Condens. Matter**, [s. l.], v. 14, p. 1881–1886, 2002.

SUN, Y.; LIU, J.; LI, Z. Design of highly ordered Ag-SrTiO_3 nanotube arrays for photocatalytic degradation of methyl orange. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 184, n. 8, p. 1924–1930, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.037>>.

SURIYA, P.; PRABHU, M.; JAGANNATHAN, K. Synthesis and structural, optical and photovoltaic characteristics of pure and Ag doped TiO_2 nanoparticles for dye sensitized solar cell application. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], 2022. Acesso em: 10 de agosto de 2022.

SWARNKAR, A.; MARSHALL, A. R.; SANEHIRA, E. M.; CHERNOMORDIK, B. D.; MOORE, D. T.; CHRISTIANS, J. A.; CHAKRABARTI, T.; LUTHER, J. M. Quantum dot-induced phase stabilization of $\alpha\text{-CsPbI}_3$ perovskite for high-efficiency photovoltaics. **Science**, [s. l.], v. 354, n. 6308, p. 92–95, 2016.

TAN, B.; YE, Y.; HUANG, Z.; YE, L.; MA, M.; ZHOU, Y. Promotion of photocatalytic steam reforming of methane over $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+ \text{-SrTiO}_3$. **Chinese Chemical Letters**, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 1530–1534, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.11.007>>.

TAO, J.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 91, n. 14, p. 146401, 2003. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.91.146401>>. Acesso em: 2 de dezembro de 2022.

TILLEY, R. J. D. **Perovskite: struture-properties relationships**. Willey, 2016.

TOBERER, E. S.; BARANOWSKI, L. L.; DAMES, C. Advances in Thermal Conductivity. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155040>, [s. l.], v. 42, p. 179–209, 2012. Disponível em: <<https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-matsci-070511-155040>>. Acesso em: 24 de março de 2023.

TREMILIOSI, G. C.; SIMOES, L. G. P.; MI-, D. T.; SANTOS, R. I.; VILELA, D. C. B.; DURIGON, E. L.; MACHADO, R. R. G.; SALES-MEDINA, D. F.; ALEXANDRE, C.; RIBEIRO, L. K.; ROSA, I. L. V; ASSIS, M.; AN-, J.; LONGO, E.; FREITAS-JUNIOR, L. H. Engineering polycotton fiber surfaces, with an antimicrobial activity against *S. aureus*, *E. Coli*, *C. albicans* and SARS-CoV-2. **Japan Journal of Medical Science**, [s. l.], v. 1, n. 47, p. 47–58, 2020.

TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C.; KLIPPENSTEIN, S. J. Current status of transition-state theory. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 100, n. 31, p. 12771–12800, 1996. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp953748q>>. Acesso em: 10 de abril de 2023.

TSE, J.; AZIZ, A.; FLITCROFT, J. M.; SKELTON, J. M.; GILLIE, L. J.; PARKER, S. C.; COOKE, D. J.; MOLINARI, M. Unraveling the Impact of Graphene Addition to Thermoelectric SrTiO₃ and La-Doped SrTiO₃ materials: A Density Functional Theory Study. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 13, n. 34, p. 41303–41314, 2021.

VAN BENTHEM, K.; ELSÄSSER, C.; FRENCH, R. H. Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 90, n. 12, p. 6156–6164, 2001.

VANPOUCKE, D. E. P.; BULTINCK, P.; VAN DRIESCHE, I. Extending Hirshfeld-I to bulk and periodic materials. **Journal of Computational Chemistry**, [s. l.], v. 34, n. 5, p. 405–417, 2013.

VAZQUEZ-MUNOZ, R.; LOPEZ-RIBOT, J. L. Nanotechnology as an Alternative to Reduce the Spread of COVID-19. **Challenges**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 15, 2020.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO S. **Teoria quântica de moléculas e sólido: simulação computacional**. Editora Livraria da Física, 2004.

VINETTS, P.; FERRANTET, J.; SMITH, J. R.; ROSE11, J. H. A universal equation of state for solids. **J. Phys. C: Solid State Phys**, v. 19, n. 487-473, 1986.

VLASTISLAV, C. **Seismic Ray Theory**. 2000. Charles University, Praha, 2000.

WAN, S.; CHEN, M.; OU, M.; ZHONG, Q. Plasmonic Ag nanoparticles decorated SrTiO₃ nanocubes for enhanced photocatalytic CO₂ reduction and H₂ evolution under visible light irradiation. **Journal of CO₂ Utilization**, [s. l.], v. 33, n. May, p. 357–364, 2019.

WANG, G.; QIN, Y.; CHENG, J.; WANG, Y. Influence of Zn doping on the photocatalytic property of SrTiO₃. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 502–507, 2010. a.

WANG, N.; HE, H.; LI, X.; HAN, L.; ZHANG, C. Enhanced thermoelectric properties of Nb-doped SrTiO₃ polycrystalline ceramic by titanate nanotube addition. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 506, n. 1, p. 293–296, 2010. b.

WANG, R.; CHENG, B.; OU, W. Intrinsic and Ag-doped graphdiyne as a two-dimensional material gas sensing detector for the detection of SF₆ decomposition products. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 608, p. 155276, 2023. Acesso em: 6 de novembro de 2022.

WANG, Y.; LI, Z. A DFT-based microkinetic theory for Fe₂O₃ reduction by CO in chemical looping. **Proceedings of the Combustion Institute**, [s. l.], 2022. Acesso em: 10 de abril de 2023.

WANG, Z.; HAO, X.; GERHOLD, S.; NOVOTNY, Z.; FRANCHINI, C.; MCDERMOTT, E.; SCHULTE, K.; SCHMID, M.; DIEBOLD, U. Water adsorption at the tetrahedral titania surface layer of SrTiO₃(110)-(4 × 1). **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 49, p. 26060–26069, 2013. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp407889h>>. Acesso em: 10 de abril de 2023.

WEI, W.; DAI, Y.; GUO, M.; MA, Y.; HUANG, B. Atomic Pt and molecular H₂O adsorptions on SrTiO₃ with and without Nb-doping: Electron trapping center and mediating roles of Pt in charge transfer from semiconductor to water. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 187, p. 64–69, 2012.

WEI, W.; DAI, Y.; GUO, M.; NIU, C.; HUANG, B. Ag-mediated charge transfer from electron-doped SrTiO₃ to CO and NO: A first-principles study. **Surface Science**, [s. l.], v. 605, p. 1331–1335, 2011.

WOLFRAM, T.; ELLIALTIGLU, S. **Electronic and optical properties of d-band perovskites**. Cambridge, 2006.

WORKU, A. K.; AYELE, D. W.; HABTU, N. G.; AMBAW, M. D. Engineering nanostructured Ag doped α-MnO₂ electrocatalyst for highly efficient rechargeable zinc-air batteries. **Heliyon**, [s. l.], v. 8, n. 10, p. e10960, 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405844022022484>>. Acesso em: 6 de novembro de 2022.

XIAO, Y.; CHANG, C.; PEI, Y.; WU, D.; PENG, K.; ZHOU, X.; GONG, S.; HE, J.; ZHANG, Y.; ZENG, Z.; ZHAO, L.-D. Origin of low thermal conductivity in SnSe. **PHYSICAL REVIEW B**, [s. l.], v. 94, p. 125203, 2016. . Acesso em: 16 de fevereiro de 2023.

XIN, Y.; JIANG, J.; HUO, K.; HU, T.; CHU, P. K. Bioactive SrTiO₃ nanotube arrays: Strontium delivery platform on Ti-based osteoporotic bone implants. **ACS Nano**, [s. l.], v. 3, n. 10, p. 3228–3234, 2009.

XU, L.; JIANG, D. en. Understanding hydrogen in perovskites from first principles. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 174, 2020.

XU, Y.; LIANG, Y.; HE, Q.; XU, R.; CHEN, D.; XU, X.; HU, H. Review of doping SrTiO₃ for photocatalytic applications. **Bulletin of Materials Science** 2022 **46:1**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 1–14, 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12034-022-02826-x>>. Acesso em: 24 de março de 2023.

XUE, C.; HU, S.; CHANG, Q.; LI, Y.; LIU, X.; YANG, J. Fluoride doped SrTiO₃/TiO₂ nanotube arrays with a double layer walled structure for enhanced photocatalytic properties and bioactivity. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 78, p. 49759–49768, 2017.

YAMAMOTO, T.; KATAYAMA-YOSHIDA, H. Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO. **Japanese Journal of Applied Physics**. [s.l.] : Publication Board, 1999.

YANG, L.; CHEN, Z. G.; DARGUSCH, M. S.; ZOU, J. **High Performance Thermoelectric Materials: Progress and Their Applications**, Wiley-VCH Verlag, 2018.

YANG, Y.; ZHENG, W.; CHENG, D.; CAO, D. Designing transition metal and nitrogen-codoped SrTiO₃(001) perovskite surfaces as efficient photocatalysts for water splitting. **Sustainable Energy and Fuels**, [s. l.], v. 1, n. 9, p. 1968–1980, 2017.

YAZDI, S.; CUK, T. SrTiO₃ Surface Post Photocatalytic Water Oxidation: TEM Chemical and Structural Analyses. **Microscopy and Microanalysis**, [s. l.], v. 26, n. S2, p. 2194–2196, 2020.

YIN, Y.; LI, Q. A review on all-perovskite multiferroic tunnel junctions. **Journal of Materiomics**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 245–254, 2017.

YINGTAO, Z. H. U.; YING, D. A. I.; WEI, W. E. I.; BAIBIAO, H. First principles study of Ag-doped , Nb-doped and Ag/Nb doped SrTiO₃. **Rare Metals**, [s. l.], v. 30, p. 177–182, 2011.

YÜKSEL, M.; ŞAHİN, B.; BAYANSAL, F. Nano structured CdO films grown by the SILAR method: Influence of silver-doping on the morphological, structural and optical properties. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, n. 5, p. 6010–6014, 2016. Acesso em: 6 de novembro de 2022.

ZAROTTI, F.; DI CASTRO, D.; FELICI, R.; BALESTRINO, G. Structural differences between superconducting and non-superconducting CaCuO₂/SrTiO₃ interfaces. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 539, p. 123–127, 2018.

ZHANG, H.; CHEN, G.; HE, X.; XU, J. Electronic structure and photocatalytic properties of Ag-La codoped CaTiO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 516, p. 91–95, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.142>>

ZHANG, H.; LIU, L.; ZHOU, Z. Towards better photocatalysts: First-principles studies of the alloying effects on the photocatalytic activities of bismuth oxyhalides under visible light. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 1286–1292, 2012.

ZHANG, J.; YU, W.; LIU, J.; LIU, B. Illustration of high-active Ag₂CrO₄ photocatalyst from the first-principle calculation of electronic structures and carrier effective mass. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 457–462, 2015.

ZHANG, L.; SHI, X. L.; YANG, Y. L.; CHEN, Z. G. **Flexible thermoelectric materials and devices: From materials to applications**, Elsevier B.V., 2021.

ZHANG, P. X.; WANG, C.; TAN, S. L.; ZHANG, H.; HABERMEIER, H. U. Improving the performance of thermoelectric devices by doping Ag in LaPbMnO₃ thin films. **Journal of Crystal Growth**, [s. l.], v. 310, n. 11, p. 2732–2737, 2008.

ZHANG, Q. H.; HUANG, X. Y.; BAI, S. Q.; SHI, X.; UHER, C.; CHEN, L. D. **Thermoelectric Devices for Power Generation: Recent Progress and Future Challenges**, Wiley-VCH Verlag, 2016. a.

ZHANG, Q.; HUANG, Y.; XU, L.; CAO, J. J.; HO, W.; LEE, S. C. Visible-Light-Active Plasmonic Ag-SrTiO₃ Nanocomposites for the Degradation of NO in Air with High Selectivity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 4165–4174, 2016. b.

ZHAO, Z.; LI, E.; QIN, Y.; LIU, X.; ZOU, Y.; WU, H.; ZHU, T. Density functional theory (DFT) studies of vanadium-titanium based selective catalytic reduction (SCR) catalysts. **Journal of Environmental Sciences (China)**, [s. l.], v. 90, p. 119–137, 2020.

ZHONG, B.; LONG, Z.; YANG, C.; LI, Y.; WEI, X. Colossal dielectric permittivity in co-doping SrTiO₃ ceramics by Nb and Mg. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 12, p. 20565–20569, 2020.

ZHOU, E.; RAULOT, J. M.; XU, H.; HAO, H.; SHEN, Z.; LIU, H. Structural, electronic, and optical properties of rare-earth-doped SrTiO₃ perovskite: A first-principles study. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 643, p. 414160, 2022. Acesso em: 15 de fevereiro de 2023.

ZHU, G.; RADTKE, G.; BOTTON, G. a. Bonding and structure of a reconstructed (001) surface of SrTiO₃ from TEM. **Nature**, [s. l.], v. 490, n. 7420, p. 384–387, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature11563>>

ZHU, Y.; DAI, Y.; WEI, W.; HUAG, B. First principles study of Ag-doped, Nb-doped and Ag/Nb doped SrTiO₃. **Rare Metals**, [s. l.], v. 30, n. SUPPL.1, p. 177–182, 2011.

ZHU, Y. F.; XU, L.; HU, J.; ZHANG, J.; DU, R. G.; LIN, C. J. Fabrication of heterostructured SrTiO₃/TiO₂ nanotube array films and their use in photocathodic protection of stainless steel. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 121, p. 361–368, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468614000309>>. Acesso em: 21 de setembro de 2014.

APÊNDICE 1

➤ Conjunto de bases utilizadas nesse trabalho

Sr

238 4
HAYWSC
0 1 3 8.0 1.0
16.7295003 -0.0408649838
0.00642885488
2.23218348 1.0 1.0
1.98458795 9.26146754 -0.963768104
0 1 1 2.0 1.0
0.6537827 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.2609586 1.0 1.0
0 3 1 0.0 1.0
0.4699451 1.0

238 6
HAYWSC
0 1 2 8.0 1.0
3.2429 0.23210 -0.12996
2.4027 -0.70898 0.050457
0 1 1 2. 1.
0.694 1. 1.
0 1 1 0. 1.
0.258 1. 1.
0 3 1 0. 1.
1.2 1.
0 3 1 0. 1.
0.4 1.
0 4 1 0. 1.
0.9 1.

Ti

222 6
HAYWSC
0 1 4 8. 1.
16.6627995 0.00528827652 -
0.00247236521
3.82352098 0.348881529 -0.490787025
3.76734787 0.2 0.5
1.33437747 -0.846874184 0.047543445
0 1 1 2. 1.
0.7725692 1.0 1.0
0 1 1 0. 1.
0.4369296 1.0 1.0
0 3 3 2. 1.
21.429541 0.0880789808
6.08722431 0.417373956
2.07945196 1.0
0 3 1 0. 1.
0.8310327 1.0
0 3 1 0. 1.
0.3562744 1.0
22 9
0 0 8 2. 1.
225338 0.000228
6883.61 0.011100
1802.14 0.05
543.063 0.17010
187.549 0.369

73.2133 0.4033
30.3718 0.1445
0 1 6 8. 1.
554.042 -0.0059 0.0085
132.525 -0.0683 0.0603
43.6801 -0.1245 0.2124
17.2243 0.2532 0.3902
7.2248 0.6261 0.4097
2.4117 0.282 0.2181
0 1 4 8. 1.
24.4975 0.0175 -0.0207
11.4772 -0.2277 -0.0653
4.4653 -0.7946 0.1919
1.8904 1.0107 1.3778
0 1 1 2. 1.
0.807363556283 1. 1.
0 1 1 0. 1.
0.339249226927 1. 1.
0 3 3 2. 1.
8.84510207254 0.150823763226
2.73393052121 0.397241364052
1.11345677732 0.535341075348
0 3 1 0. 1.
0 3 1 0. 1.
0.9 1.
0 3 1 0. 1.
0.3 1.

0 4 1 0. 1.

➤ **O**

8 4

0 0 8 2. 1.

8020.0 0.00108

1338.0 0.00804

255.4 0.05324

69.22 0.1681

23.90 0.3581

9.264 0.3855

3.851 0.1468

0 1.0

0 1 1 0. 1.

0.1843 1.0 1.0

➤ **Ag**

247 8

INPUT

19. 0 2 4 4 2 0

12.567714 255.054771 0

6.997662 36.983393 0

11.316496 60.715705 0

10.958063 121.443889 0

7.111400 10.171866 0

6.773319 20.486564 0

8.928437 29.504938 0

11.102567 44.018736 0

5.543212 5.368333 0

3.928835 7.408375 0

11.012913 -12.623403 0

11.019898 -16.764327 0

0 0 3 2 1.0

9.08844200000 -1.980891879700

7.54073100000 2.755451334700

2.79400500000 0.227154083810

0 0 1 2 1.0

1.23043317000 1.000000000000

0 0 1 0 1.0

0.18387114000 1.000000000000

0 2 4 6 1.0

4.45124000000 -0.993521037710

3.67526300000 1.050052523700

1.26106209050 0.647475325370

0.54212477498 0.256215507230

0 2 1 0 1.0

0.15011983000 1.000000000000

0 3 4 9 1.0

7.79566722920 -0.017042912377

2.89265102380 0.234461548030

0.9 1.

1.212 0.0728

0 1 4 6. 1.

49.43 -0.00883 0.00958

10.47 -0.0915 0.0696

3.235 -0.0402 0.2065

1.217 0.379 0.347

0 1 1 0. 1.

0.4567 1.

1.24742732030 0.447658775330

0.49313817671 0.390649545600

0 3 1 0 1.0

Conjunto de base da Ag otimizado com o funcional PBE0

Original		Otimizado
47 12		47 12
0 0 6 2. 1.		0 0 6 2. 1
215086.1000000000	-0.0016282000	215086.1000000000 -0.0016282000
32258.5900000000	-0.0124620700	32258.5900000000 -0.0124620700
7324.3640000000	-0.0625339200	7324.3640000000 -0.0625339200
2061.3100000000	-0.2174846000	2061.3100000000 -0.2174846000
669.7476000000	-0.4636648000	669.7476000000 -0.4636648000
230.6433000000	-0.3824311000	230.6433000000 -0.3824311000
0 0 3 2. 1.		0 0 3 2. 1.
439.1541000000	0.1129571000	439.1541000000 0.1129571000
53.4219400000	-0.6320099000	53.4219400000 -0.6320099000
22.9168500000	-0.4423542000	22.9168500000 -0.4423542000
0 0 3 2. 1.		0 0 3 2. 1.
42.1564100000	-0.2599066000	42.1564100000 -0.2599066000
7.4525890000	0.8150261000	7.4525890000 0.8150261000
3.3834740000	0.3302085000	3.3834740000 0.3302085000
0 0 3 2. 1.		0 0 3 2. 1.
6.5120310000	0.3148473000	6.5120310000 0.3148473000
1.4164640000	-0.7927725000	1.4164640000 -0.7927725000
0.5931208000	-0.3990682000	0.5931208000 -0.3990682000
0 2 5 6. 1.		0 2 5 6. 1.
3110.4580000000	0.0075053880	3110.4580000000 0.0075053880
735.0494000000	0.0576511500	735.0494000000 0.0576511500
234.7803000000	0.2388160000	234.7803000000 0.2388160000
85.0022300000	0.5073984000	85.0022300000 0.5073984000
32.2947900000	0.3590847000	32.2947900000 0.3590847000
0 2 3 6. 1.		0 2 3 6. 1.
128.9916000000	-0.0243955000	128.9916000000 -0.0243955000
15.3032100000	0.4978926000	15.3032100000 0.4978926000
5.7835900000	0.5752186000	5.7835900000 0.5752186000
0 2 2 6. 1. → α_p		0 2 2 6. 1. → α_p
<u>2.5052560000</u>	-0.4091123000	<u>1.907760733033</u> -0.4091123000
<u>1.0423260000</u>	-0.5303257000	<u>1.797293633010</u> -0.5303257000
0 1 1 1. 1.		0 1 1 1. 1.
0.59961 1.0 1.0		0.59961 1.0 1.0
0 1 1 0. 1.		0 1 1 0. 1.
0.20706 1.0 1.0		0.20706 1.0 1.0
0 3 5 10. 1. → α_d		0 3 5 10. 1. → α_d
<u>310.2736000000</u>	-0.0128080400	<u>310.3118365889</u> -0.0128080400
<u>91.1443400000</u>	-0.0917817100	<u>91.27123713332</u> -0.0917817100
<u>33.2196200000</u>	-0.3079296000	<u>33.31582162223</u> -0.3079296000
<u>12.9831500000</u>	-0.5026952000	<u>13.10854504179</u> -0.5026952000
<u>5.0137570000</u>	-0.3158562000	<u>5.122472887843</u> -0.3158562000
0 3 3 10. 1. → α_d		0 3 3 10. 1. → α_d
<u>3.3910</u> 0.122831		<u>5.201969922016</u> 0.122831
<u>1.5990</u> 0.417171		<u>0.7082103548970</u> 0.417171
<u>0.6282</u> 0.453388		<u>0.6711276858285</u> 0.453388
0 3 1 0. 1.		0 3 1 0. 1.
0.2579 1.		0.2579 1.

Figura A1. Modo de vibração negativo calculado pelo método harmônico para TS

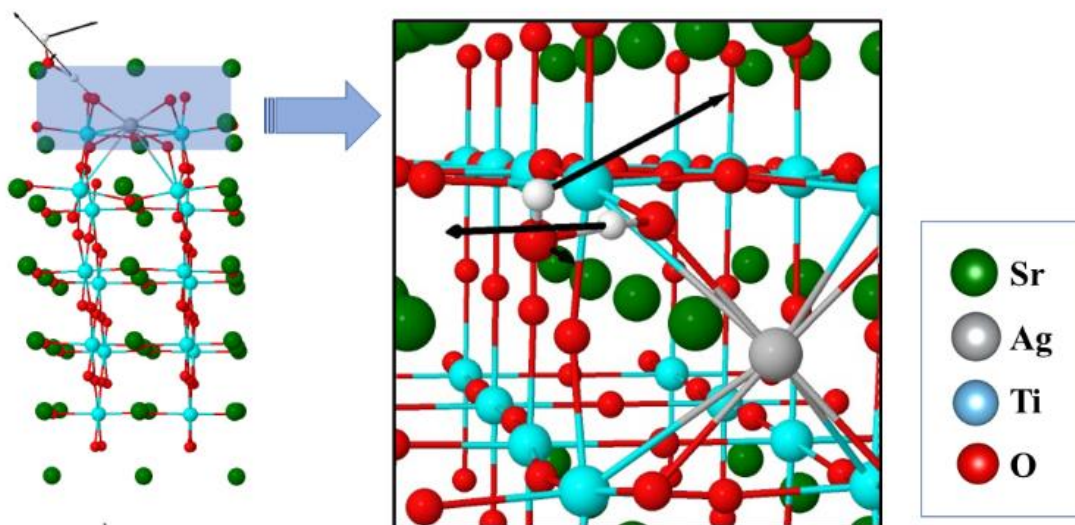
EIGENVALUES (EIGV) OF THE MASS WEIGHTED HESSIAN MATRIX AND HARMONIC TRANSVERSE
 OPTICAL (TO) FREQUENCIES. IRREP LABELS REFER TO SYMMETRY REPRESENTATION
 ANALYSIS; A AND I INDICATE WHETHER THE MODE IS ACTIVE OR INACTIVE,
 RESPECTIVELY. FOR IR AND RAMAN: INTEGRATED IR INTENSITIES IN BRACKETS.

CONVERSION FACTORS FOR FREQUENCIES:

```
1 CM**(-1) = 0.4556335E-05 HARTREE
1 THZ = 0.3335641E+02 CM**(-1)
```

#####

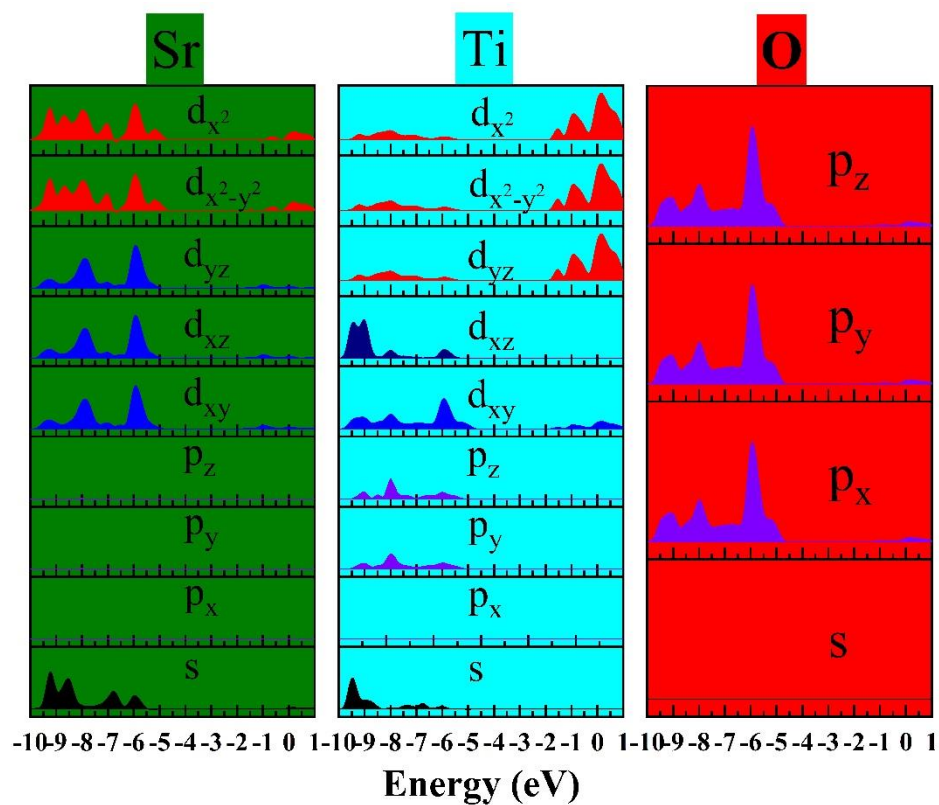
MODES		EIGV (HARTREE**2)	FREQUENCIES (CM**-1)	(THZ)	IRREP	IR	INTENS (KM/MOL)	RAMAN
1-	1	-0.2160E-05	-322.5740	-9.6705	(A)	A	(0.00)	A
2-	2	0.3197E-15	0.0000	0.0000	(A)	A	(0.00)	A
3-	3	0.5276E-15	0.0000	0.0000	(A)	A	(0.00)	A
4-	4	0.5923E-15	0.0053	0.0002	(A)	A	(0.00)	A
5-	5	0.1525E-07	27.1043	0.8126	(A)	A	(0.00)	A
6-	6	0.2611E-07	35.4673	1.0633	(A)	A	(0.00)	A
7-	7	0.4057E-07	44.2090	1.3254	(A)	A	(0.00)	A
8-	8	0.4070E-07	44.2792	1.3275	(A)	A	(0.00)	A
9-	9	0.6276E-07	54.9836	1.6484	(A)	A	(0.00)	A
10-	10	0.7330E-07	59.4196	1.7814	(A)	A	(0.00)	A
11-	11	0.7858E-07	61.5214	1.8444	(A)	A	(0.00)	A
12-	12	0.8403E-07	63.6198	1.9073	(A)	A	(0.00)	A
13-	13	0.9405E-07	66.0050	1.9788	(A)	A	(0.00)	A
14-	14	0.1091E-06	72.4869	2.1731	(A)	A	(0.00)	A
15-	15	0.1258E-06	77.8353	2.3334	(A)	A	(0.00)	A
16-	16	0.1326E-06	79.9216	2.3960	(A)	A	(0.00)	A
17-	17	0.1372E-06	81.3081	2.4376	(A)	A	(0.00)	A
18-	18	0.1826E-06	93.7799	2.8114	(A)	A	(0.00)	A



[1] Symm : A, Freq : -323cm^{-1} , IR activity : A, Raman activity : A

Fonte elaborado pelo autor.

Figura A2. PDOS dos orbitais do STO.

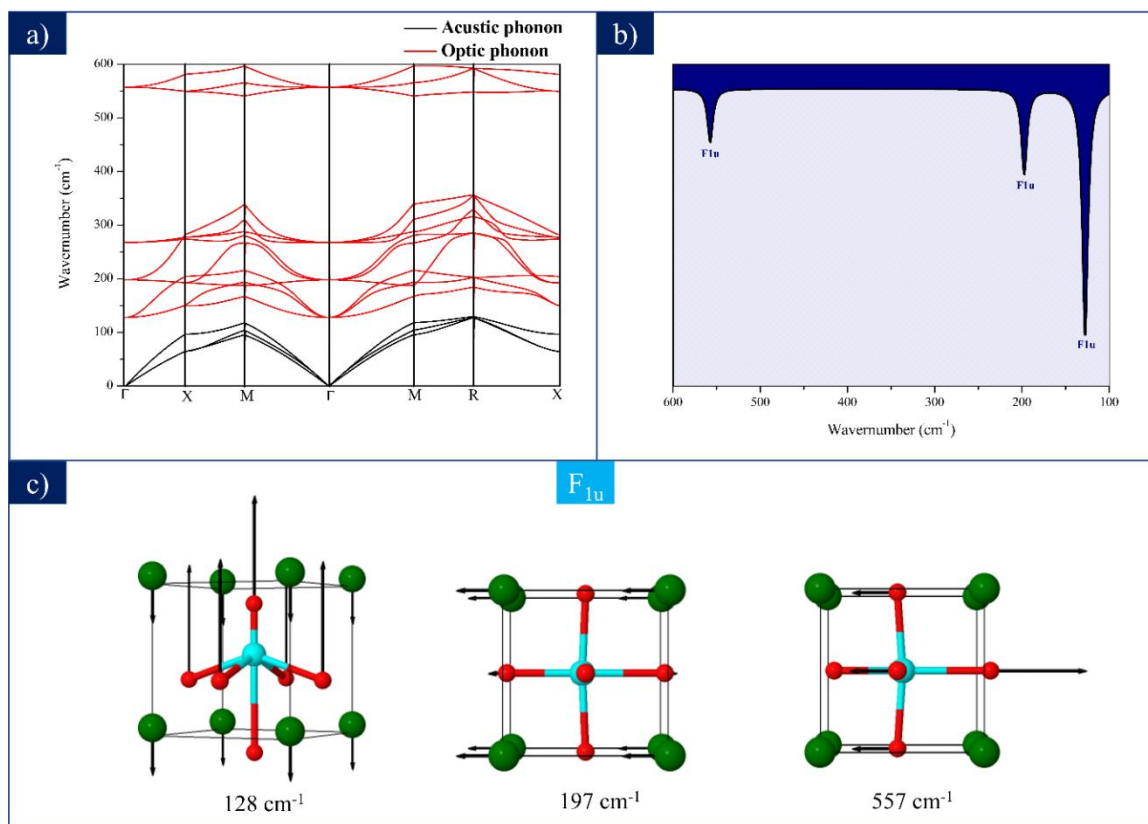


Fonte elaborado pelo autor.

Tabela A1. Operadores de simetria do Ag-STO.

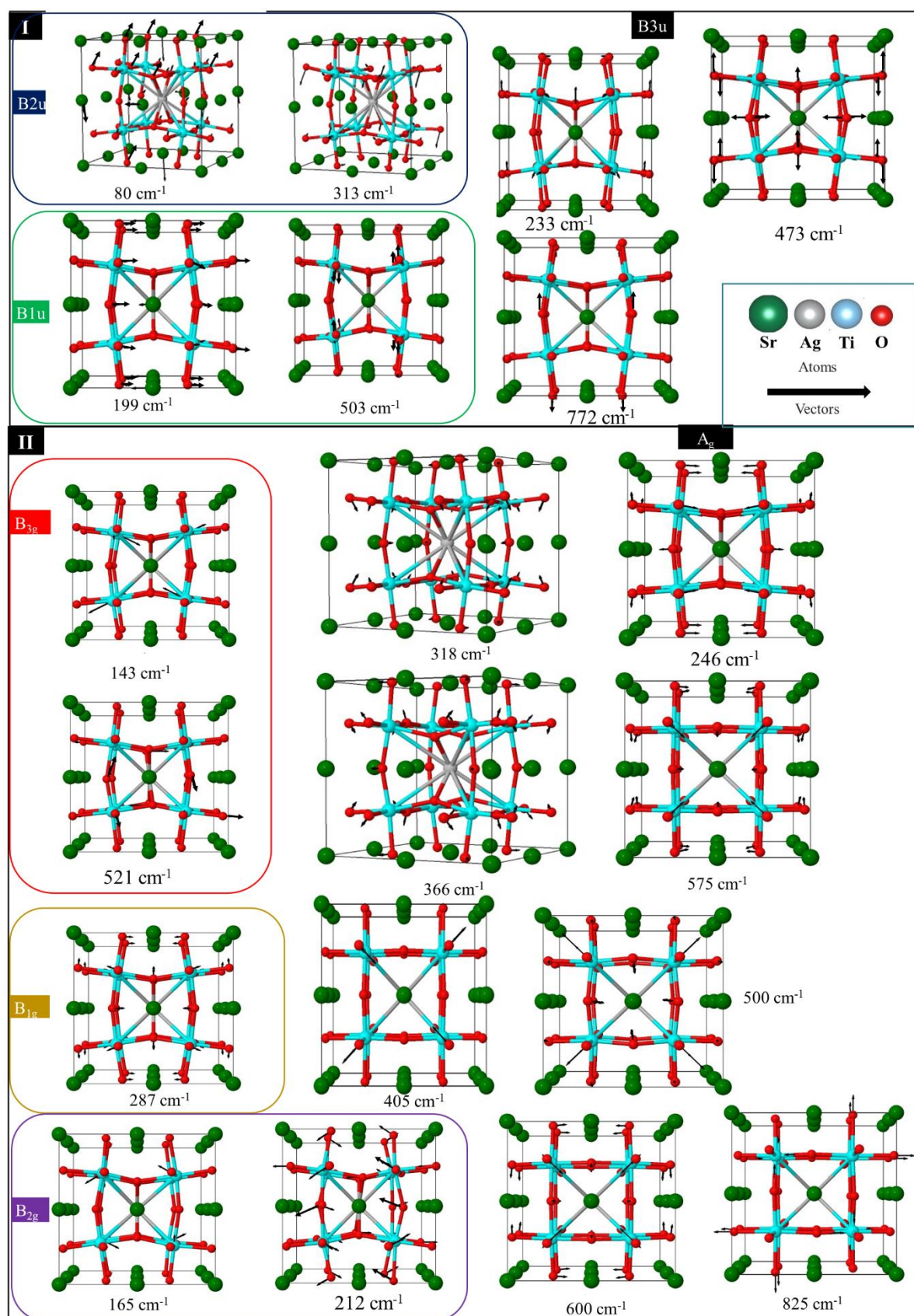
D_{2h}	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	I	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Rotações lineares	Quadráticas
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	x	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	z	

Figura A3. Análise vibracional do STO: a) Dispersão de fônons; b) Espectro de IR; c) modos vibracionais ativos no IR.



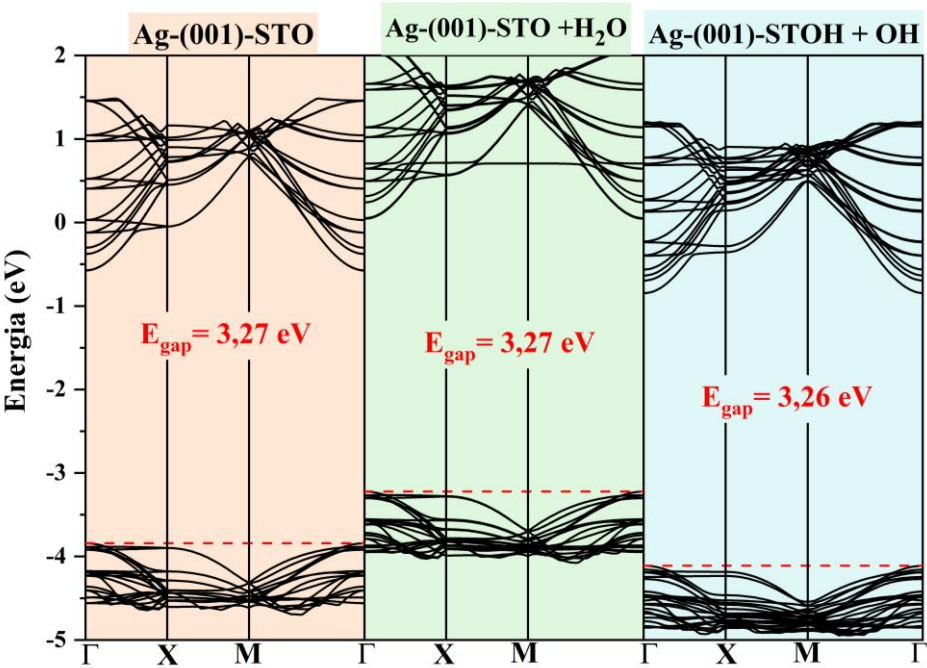
Fonte elaborado pelo autor.

Figura A4. Modos vibracionais ativos: I - IR, II - Raman.



Fonte elaborado pelo autor.

Figura A5. Estrutura de bandas (001)-STO, (001)-STO + H₂O e (001)-STOH + OH.



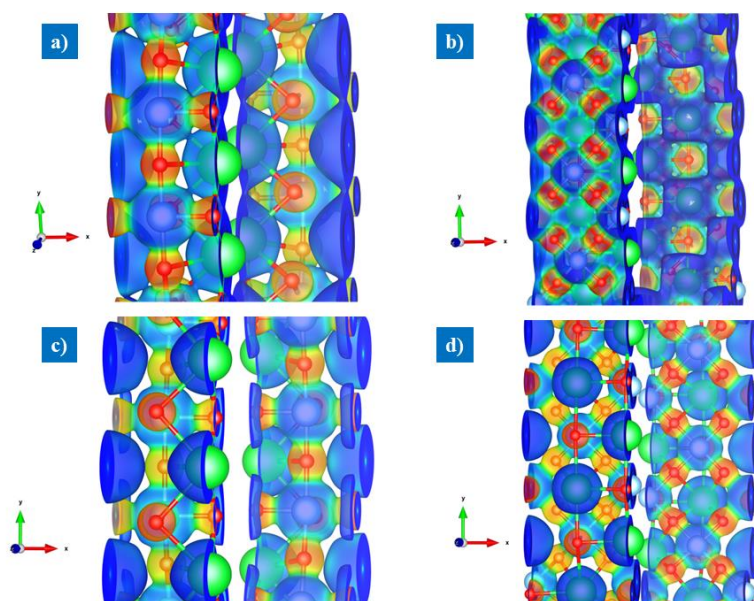
Fonte elaborado pelo autor.

Tabela A2. Propriedades topológicas dos BPC's do (001)-STOH + OH e Ag-(001)-STOH + OH.

BCP	d(A)	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	G	V	$ V/G $	H
(001)-STOH + OH							
O-H (Ads)	0,970	0,328	-1.462	0,081	-0,527	6,587	-0,446
O-H (Surp.)	1,031	0,274	-1.160	0,078	-0,446	5,718	-0,368
O-H (lig.-H)	1,530	0,074	0,182	0,065	-0,085	1,308	-0,020
Ag-(001)-STOH + OH							
O-H (Ads)	0,975	0,327	-1,458	0,081	-0,525	6,528	-0,445
O-H (Surp.)	1,030	0,288	-1,315	0,074	-0,478	6,421	-0,403
O-H (lig.-H)	1,643	0,057	0,156	0,050	-0,061	1,221	-0,011

Todos os valores em unidades atômicas.

Figura A6. Mapa de potencial eletrostático: a) NT-TiO₂-(24,0), b) NT-SrO-(24,0), c) NT-TiO₂-(24,24) e d) NT-SrO-(24,24). Isolinhas $\pm 0,15 \text{ |e|/Bohr}^2$.



Fonte elaborado pelo autor.

APÊNDICE 2

Artigos publicados durante o Doutorado

Computational Materials Science 214 (2022) 111693



Contents lists available at ScienceDirect

Computational Materials Science

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



Full Length Article

An accurate computational model to study the Ag-doping effect on SrTiO₃



Sérgio A. Azevedo^{a,b}, José A.S. Laranjeira^a, Jesus L.P. Ururi^{a,c}, Elson Longo^c, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University – UNESP, 17033-360, Bauru, SP, Brazil

^b Federal Institute of Maranhão – IFMA, 65950-000, Barra do Corda, Ma, Brazil

^c CDMF, Federal University of São Carlos – UFSCar, 14801-907, São Carlos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

SrTiO₃
Ag
DFT
Perovskite
Doping

ABSTRACT

Computational simulations via Density Functional Theory were carried out to study the effect of Ag-doping on SrTiO₃ and its properties. For accurate results, the coefficients of the Ag basis set were optimized, and the Hartree-Fock exchange parameter of the PBE0 functional was modified. It was found that the doping reduces the E_{gap} by 0.15 eV, modifying the indirect band gap to direct and transforming it from an *n*-type to a *p*-type semiconductor. The Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) analysis revealed that the Ag-O bond was stronger for the anti-ligand states. The vibrational results showed that doping with Ag promoted a short-range structural disorder in the STO with the appearance of active Raman modes (Ag, B_{1g}, B_{2g}, and B_{3g}). Therefore, Ag is an appropriate metal for the doping of SrTiO₃ since it improves its optical absorption properties, thus opening up new possibilities for technology.

1. Introduction

The development of new materials with a wide range of applications occurs in several stages. The main one is through the creation of theoretical models close to real systems based on computational simulations linked to high-performance modeling software packages and the advancement of computational technology, which allow one to understand, among others, the structural, electronic, optical, vibrational, magnetic, thermoelectric and mechanical properties of such materials [1–12]. F90.

This work highlights a member of the perovskite family that is considered a functional material, SrTiO₃ (STO) [13–16] – an *n*-type semiconductor, which has an indirect band gap energy (E_{gap}) (~3.2 eV) and a cubic structure (*Pm-3 m*, *a* = 3.9 Å) [17–19]. Its properties can be improved or modified by the introduction of dopants [20–23]. In this context, Ghasemifard and coworkers [24] synthesized Ag- and Ba-doped STO by the combustion method and found a transition phase from cubic to tetragonal symmetry with a reduction of 0.06 eV in the band gap energy.

Among a wide variety of dopants, silver stands out for its well-known ability to improve the antimicrobial properties of materials when used in the form of ions [25–27], nanoparticles [28], and microstructures [29]. Nowadays, silver is regarded as a potent agent to fight SARS-CoV-2

[26,27]. For example, Tremiliosi et al. [30] developed an Ag-based polycotton fiber by the dry-pad-cure method and observed that the Ag nanoparticles promoted antimicrobial activity against *S. aureus*, *E. Coli*, *C. Albicans*, and SARS-CoV-2. Liu et al. [31] used Ag⁺ ions to show the antibacterial activity and photoluminescent properties of Pr³⁺-doped CaTiO₃. On the other hand, silver has also been used in plasmonic nanostructures with wide band gap semiconductors to remove the extension of light absorption to the visible range and improve their photocatalytic activity [12,24,32,33]. It must be mentioned that the use of silver to fight diseases has been a big challenge for experimental research groups and experts aiming to confirm or discard its efficiency. Indeed, this is also part of the challenges and achievements of modeling and computational research.

Concerning the theoretical research on STO, Van Benthem and co-workers [34], who carried out simulations based on the Density Functional Theory (DFT) in conjunction with the local density approximation (LDA) and an experimental study. The authors reported a conflicting result between the theoretical and experimental data, i.e., an indirect E_{gap} of 1.89 eV and a direct E_{gap} of 3.25 eV, respectively. Although a discrepancy between these observations was already expected since the LDA functional tends to overestimate the band gap value, there was a disagreement over the nature of the direct or indirect transition.

On the other hand, García-López et al. [35] synthesized the STO by

* Corresponding author.

E-mail address: sambrano@fc.unesp.br (J.R. Sambrano).

<https://doi.org/10.1016/j.commsci.2022.111693>

Received 19 April 2022; Received in revised form 25 July 2022; Accepted 26 July 2022

Available online 4 August 2022

0927-0256/© 2022 Published by Elsevier B.V.

the Pechini synthesis method and obtained an indirect E_{gap} of 3.2 eV, corroborating the theoretical local density approximation (LDA) results on indirect E_{gap} reported by Benthien [34].

It is noteworthy that the indirect character of the gap involves the transition via phonons, which causes part of the incident energy to be wasted in these transitions, consequently impairing the efficiency of this material in optical applications [36]. To improve the optical efficiency of semiconductors, substitutional doping is the preferred method both to reduce the E_{gap} and to change the transition nature from indirect to direct [10].

Other theoretical studies corroborate the indirect nature of the E_{gap} of STO. For instance, Gillani et al. [9] simulated the STO using the DFT implemented in the CASTEP software with generalized gradient approximation (GGA) and Perdew-Burke-Ernzerhof functional (PBE) and calculated an indirect E_{gap} ($R-\Gamma$) of 1.792 eV and lattice parameters of 3.94 Å. Chen et al. [37] studied the STO using the DFT in the SIESTA code with GGA and a Hubbard correction parameter of 5 eV, and obtained an indirect gap ($R-\Gamma$) of 3.06 eV.

Pernot et al. [38] performed a benchmarking and validation study using the CRYSTAL14 code. The authors analyzed the lattice parameters, bulk modulus, and E_{gap} of a set of 28 crystals with cubic symmetry, and compared 18 different density functionals (local, semi-local, and hybrid functionals). The results indicated that the hybrid functionals are much superior to semi-local functionals in solid E_{gap} calculations due to the inclusion of the Hartree-Fock (HF%) exchange in the generalized Kohn-Sham formalism. Among the hybrid functionals, the PBE0 renders an accurate E_{gap} calculation for cubic structures, with an error of 0.55%.

There are several types of experimental research on metal-doped STO [10,36,39,40]. Particularly concerning the Ag-doped STO, although there is some theoretical research on this structure available in the literature, only a few studies focus on its electronic properties. For example, Qiu et al. [41] used plane wave functions to calculate the E_{gap} of Ag-doped STO at the Ti site, resulting in an indirect E_{gap} of 1.253 eV. Zhu et al. [42] used the DFT/PBE implemented in the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) and the B3LYP functional in the CRYSTAL06 code to simulate Ag-doped STO at two metallic sites. According to the authors, Ag-Sr doping is more energetically favorable and promotes a drastic reduction in the E_{gap} in both software packages used (VASP 2.04 eV to 1.87 eV CRYSTAL06 3.44 eV to 2.88 eV). This research does not describe the Ag-Ti doping E_{gap} .

Considering the materials studied, STO is a stable semiconductor with several properties that make it an excellent ceramic material for doping and Ag is a metal with a high potential application. Therefore, the doping of STO with Ag aiming at new functional materials becomes extremely viable. Consequently, it is necessary to understand the effects of Ag on STO to develop a theoretical basis to support future experimental research and offer crucial information for the discovery of new properties of this material. Herein, the DFT applied to the systematic methodology is used to investigate the structural, electronic, and vibrational properties of Ag-doped STO. The results are discussed based on the analyses of the Density of States (DOS), band structures, Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP), and Raman and infrared (IR) active modes, and compared with available experimental and theoretical data from the literature.

2. Computational method and model system

The computational simulations were performed within the framework of periodic DFT implemented in the CRYSTAL17 code [43]. This software is based on an original expansion of the crystalline wave function into a localized Gaussian-type basis set to represent the crystalline orbitals as a linear combination of Bloch functions. This work was used the PBE0 functional [44–46] and described strontium (Sr), titanium (Ti) and oxygen (O) using the Sr_HAYWSC-311(d11f)G[43], Ti_8-6411(d311f)[47] and O_8-411 [48] basis set, respectively, where [HAYWSC] refers to the Hay-Wadt non-relativistic pseudopotential [49]. All basis

sets are available in the Crystal library (www.crystal.unito.it/basis-sets.php). The crystallographic data of the STO cubic structure ($Pm-3m$) was obtained from JCPDS card No. 35-0734. Computational details can be found in the Supplementary Material.

Once the functional and the atomic basis set are established, it is necessary to select the best basis set for the Ag atom. To this end, two types of basis set were tested to describe the Ag atom valence double-zeta polarization (DZVP) [50] and Ag_extended_ruiz_2003 [43].

The energetically favorable metallic site was determined for the substitutional doping with Ag. Therefore, a 2x2x2 supercell containing 40 atoms (8 Sr, 8 Ti, and 24O) and eight bulk units (SrTiO_3) was constructed (Fig. 1a). To determine the most stable metallic site for doping, the doping energy (E_d) [51,52] was calculated according to the following formula

$E_d = E_{\text{doped}} - E_{\text{undoped}} - u_{\text{Ag}} + u_{\text{x}}$ ($\text{x} = \text{Sr or Ti}$), where E_{doped} , E_{undoped} , u_{Ag} and u_{x} are the total energies of the doped, undoped bulk, and chemical potential of Ag and Sr (or Ti) atoms, respectively, obtained from the total energy of each most stable metallic structure of the element [42].

As already expected, the Sr-site is more energetically favorable for doping, with $E_d = 4.66$ eV, while doping at the Ti-site has an $E_d = 15.86$ eV, confirming literature data [42]. Thus, STO doping was performed with both bases of Ag replacing Sr in the central position of the supercell (see Fig. 1b), resulting in a $\text{Sr}_7\text{AgTi}_8\text{O}_{24}$ stoichiometry (Ag-STO) and a doping percentage of 12.5%, which is compatible with experimental data [53,54].

Table 1 shows the results obtained from both Ag basis sets compared to those found in the literature [55]. It is possible to observe a good agreement between the experimental lattice parameters for both Ag basis sets however, the E_{gap} is significantly overestimated, and the doping does not change the nature of the E_{gap} .

It should be noted that the basis sets are not always adapted to the target system for this reason, when different basis sets already used for other systems are selected, it may be necessary to perform a new optimization of contraction coefficients or exponents [55]. However, each selected basis set is pre-designed and adapted to other systems. Consequently, when put together to simulate a new system, this may require

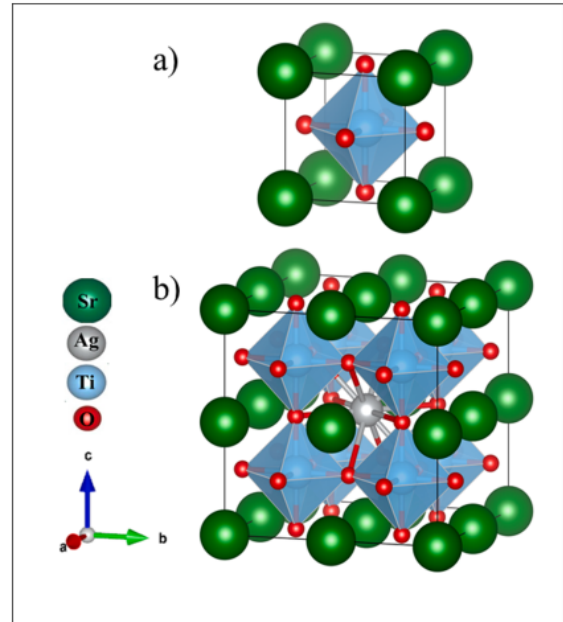


Fig. 1. a) STO bulk and b) Ag-STO 2x2x2 supercell.

Table 1
Lattice parameters (a , Å) and band gap energy (E_{gap} , eV) of Ag-STO.

Stoichiometry	a	E_{gap}	Nature
¹ Ag-STO*	3.89(-0.01)	4.15(+0.95)	Indirect (R – Γ)
¹ Ag-STO**	3.90	3.33(+0.13)	Indirect (R – Γ)
¹ Ag-STO***	3.88(-0.02)	3.19(-0.01)	Direct (Γ – Γ)
² Ag-STO	3.91	1.87	–
² Ag-STO	3.94	2.88	–
³ Ag-STO	3.89	1.25	Indirect (R – Γ)
⁴ STO	3.90	3.20	Indirect (R – Γ)

The brackets show the difference in relation to experimental data [17]. **Ag DZVP; Ag sll-electron (extended_ruiz_2003) [43], ***Ag optimized all-electron (extended_ruiz_2003) [47]. ¹This work ($A = 16.5\%$); ²DFT [42]. ³DFT [41]. ⁴Experimental [17].

an adaption to the target system.

Therefore, an optimization process of the selected Ag basis set must take place. Additionally, the computational cost, the steps for choosing the functional and the basis set, and the basis set optimization along with the Hartree Fock exchange percentage (HF) of the hybrid functional must also be considered.

At this point, an adequate procedure is to follow the algorithm proposed by Gomes et al. [55]. In this work, such a procedure was initially done by modifying the HF percentage and, when necessary, by performing a subsequent basis set optimization. Powell's [56] algorithm method was used for basis set optimization with the 10^{-6} Hartree energy convergence threshold [55]. The original basis set and the optimized coefficients are available in the [Supplementary Material](#).

In the case of this study, the optimization process to minimize the total energy as a function of the exponents of the external basis set valence parameters α_p and α_d for the basis set Ag_extended_ruiz_2003 [43] aimed to obtain results of E_{gap} and lattice parameter closer to experimental ones (Tables 1 and 2).

The optimization of the Ag basis set led to an E_{gap} reduction of 0.14 eV compared to the original basis set (extended_ruiz_2003[43]) and 0.01 eV in relation to the reference band gap reported in the literature [17].

Table 3 shows the Ag-STO structure with the optimized Ag basis set, where it is possible to observe that the Ag-Ti (3.33 Å) bond length is smaller than the Sr-Ti (3.40 Å) bond, causing deformation in the [TiO₆] cluster and a reduction of 1.2° in the [O – $\widehat{\text{Ti}}$ – O] bonding angle. Structural data demonstrate that doping with Ag slightly modifies the structural parameters of the STO, corroborating a similar result previously reported in theoretical studies on Ag-TiO₂ doping [57,58]. On the other hand, bond length and angles reflect a short-range disorder that creates new active vibrational modes, implying a change in the vibrational properties of the structure.

The band structure, DOS, and COHP were analyzed with the same k-point sampling employed for the diagonalization of the Fock matrix in the optimization process. The vibrational modes at the Γ -point were

Table 2
Optimized outer valence shell functions, α_p and α_d , of the selected basis set.

	Ag ^a	Ag ^b
α_p	2.505	1.907
	1.042	1.797
α_d	310.274	310.312
	91.144	91.271
	33.219	33.315
	12.983	13.108
	5.013	5.122
	3.391	5.207
	1.599	0.708
	0.628	0.671

^a Ag basis set coefficients (extended_ruiz_2003)[43] and ^b coefficients after optimization.

Table 3
Bond length (Å) and bond angle (degree) of Ag-STO.

Length	Angle
Sr–Ag = 3.88	[O–Ag–O] = 60°
Ti–Ag = 3.33	[Ti–Ag–Ti] = 70.5°
Ag–O = 2.74	[O–Ti–O] = 178.8°
Ti–O = 1.96	
Sr–Ti = 3.40	
Sr–O = 2.76	

evaluated using the numerical second derivatives of the total energies estimated with the coupled perturbed HF/Kohn-Sham algorithm [59].

The parameters described below were used in all calculations performed in the present study. The precision of Coulomb and exchange infinite series was controlled by five thresholds, i.e., 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , and 10^{-16} , which represent the overlap and penetration for Coulomb integrals, the overlap for HF exchange integrals, and the pseudo-overlap, respectively. Energy convergence parameters based on the self-consistent field theory for the geometrical optimization and frequency calculations were set to 10^{-10} Ha. In contrast, the shrinking factor (Pack-Monkhorst and Gilat nets) was set to 8 for the STO and Ag-STO[60]. The Raman modes were calculated using the coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method[61].

3. Results and discussion

3.1. Electronic properties

Fig. 2a and 2b illustrate the band structure of the STO and Ag-STO. The results show that the E_{gap} of the STO is indirect (3.34 eV) at R – Γ points, which is in agreement with what was predicted in the literature [17]. Substitutional doping with Ag decreased the E_{gap} by 0.15 eV. Furthermore, Ag changed the nature of the band gap from indirect to direct (Γ – Γ), increasing the Fermi energy (E_f) by 1.17 eV and resulting in the allocation of the valence band (VB) and the conduction band (CB) to more significant energy levels. This was attributed to the formation of [Ag–O] bonds, and consequently to the emergence of the new states near the region of the VB maximum and the CB minimum. On the other hand, metallic silver increased electron transfer from the semiconductor. These modifications in the STO may enhance the photocatalytic activity and the two-way photoconductivity of the material as a result of improved radiation absorption caused by the increased electronic recombination compared to the undoped STO – where phonon emission is a necessary step before the occurrence of radiative recombination in the system[36]. These results had already been confirmed in an experimental study carried out by Shi et al.[62], who synthesized STO with the (1 1 1) surface deposition of Ag nanoparticles. The authors observed a better dynamic in electron transfer and a reduction in the radiative recombination rate, indicating the occurrence of a direct band gap due to the improved optical properties of the STO. The band structure of Ag-STO suggests that doping with Ag may develop photoluminescent properties in the STO. This corroborates the work by Longo et al. [63], who conducted a theoretical and experimental study on STO and verified that structural changes in the lattice modifier (Sr) can create a short-range disorder in the [TiO₆] cluster, with a consequent reduction in the E_{gap} caused by new states above E_f , resulting in photoluminescent properties in the STO semiconductor.

The DOS of the STO (Fig. 2c) shows that the O and Ti atoms have the highest electronic contributions in the VB and CB, respectively, while the Sr atom has the lowest contribution in both bands. Furthermore, the region close to the VB maximum is formed primarily by [Ti–O] interactions, implying that the optical properties of STO are slightly associated with these interactions.

Regarding the Ag-STO, the DOS (Fig. 2d) demonstrates that the Ag-doping altered the electronic states in the band gap region, with the

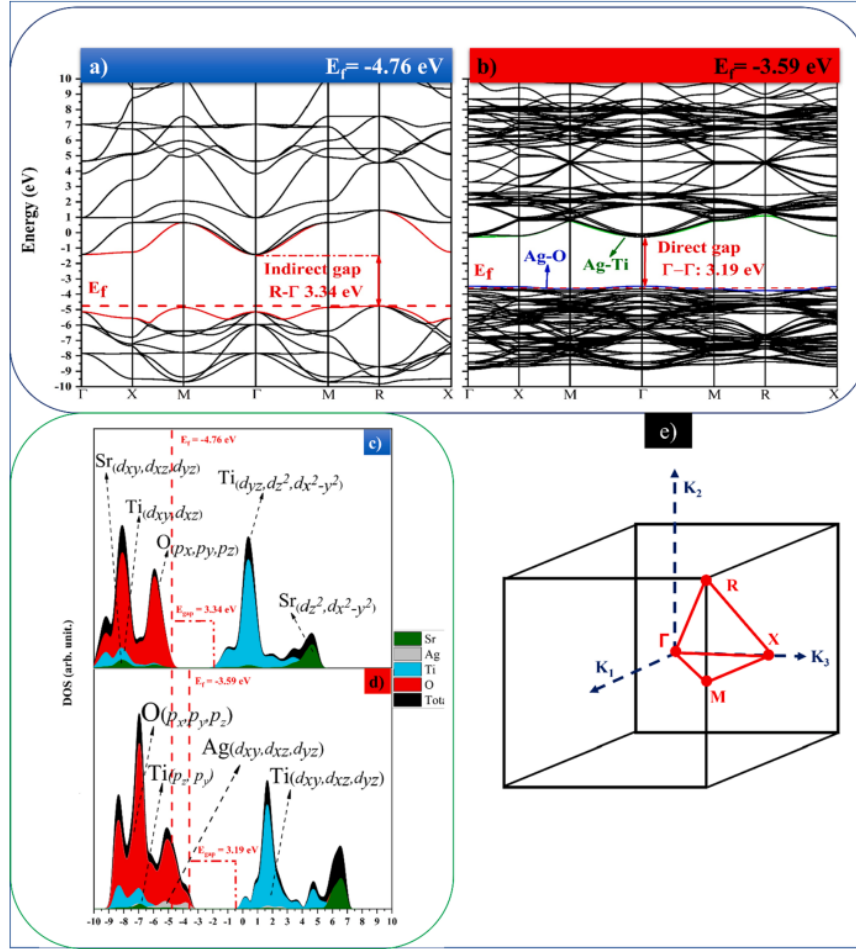


Fig. 2. a) and b) STO and Ag-STO band structures, respectively, c) and d) STO and Ag-STO DOS, respectively, and e) first Brillouin zone with high symmetry points.

oxygen atom retaining a higher DOS in the VB and the Ag atom influencing the reduction of Ti states in the VB with predominant bonding states [Ag—O] in the VB maximum region. In contrast, the electronic states in the CB are derived from Ti, O and Ag atoms, with a predominance of electron density arising from [Ti—O] bonds and a reduction of 0.15 eV in E_g – which occurs due to the introduction of new states from the linear combination of orbitals (d , p , and s) of [Ag—O] bonds at the VB maximum and [Ti—O] and [Ag—Ti] bonds at the CB minimum. It should be noted that the Sr atom does not exhibit states at the VB maximum and the CB minimum.

The partial density of states (PDOS) for the Ag-STO orbitals (Fig. 3) indicates that the electron density of O atoms comes from triply degenerate p -type orbitals. While the Sr atom has no d -type orbital density in the VB, converging with the configuration of the Sr^{2+} ion (which has a $4p^6 5s^0$ valence configuration), the Ti atom has a valence configuration in the Ti^{4+} ($4s^0 3d^0$) oxidation. However, as shown in Fig. 3, the DOS derives from $4p_x$ and $4p_y$ degenerate orbitals and the hybridization occurs in the sp -type CB ($5s + 4p_x$), which has unfolding in the crystalline field of d orbitals due to a breakdown of symmetry of d_{xy} , d_{xz} and d_{yz} (symmetry t_{2g}) as well as $d_{x^2-y^2}$ and d_z (symmetry e_g). The Ag atom in the CB region has a DOS arising from $4d$ orbitals, with a slight

unfolding in the crystalline field between the d_{xy}^2 , d_z^2 (symmetry e_g) and d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (t_{2g} symmetry) orbitals. It should be highlighted that the orbitals with e_g symmetry has lower energy, and consequently higher electron contribution. Because the electronic interaction in the VB occurs in the [Ag—O] bond (with a predominance of d Ag and p O states), the substitution of Ag by Sr favors a short-range disorder in the $[TiO_6]$ octahedron.

Overall, the doping significantly altered the electronic properties of the STO by inhibiting Sr states in the VB region and significantly changing the crystalline unfolding of Ti and Sr d orbitals in both the VB and the CB (Figure S2 in the Supplementary Material).

Fig. 4a and 4b reveal the charge maps of the STO and Ag-STO structures, with a cut section in the (110) plane exhibiting the chemical bonds of the atomic species inside the structure. The red region represents an accumulation of negative charges caused by polarization of the covalent bond, whereas the blue region corresponds to an area of low polarization of negative charges.

By analyzing the charge density map of the STO and Ag-STO structures, the interactions observed between Ti and O atoms are covalent bonds, while between Sr and O atoms, there are electrostatic interactions characterized by ionic bonding. Despite the higher

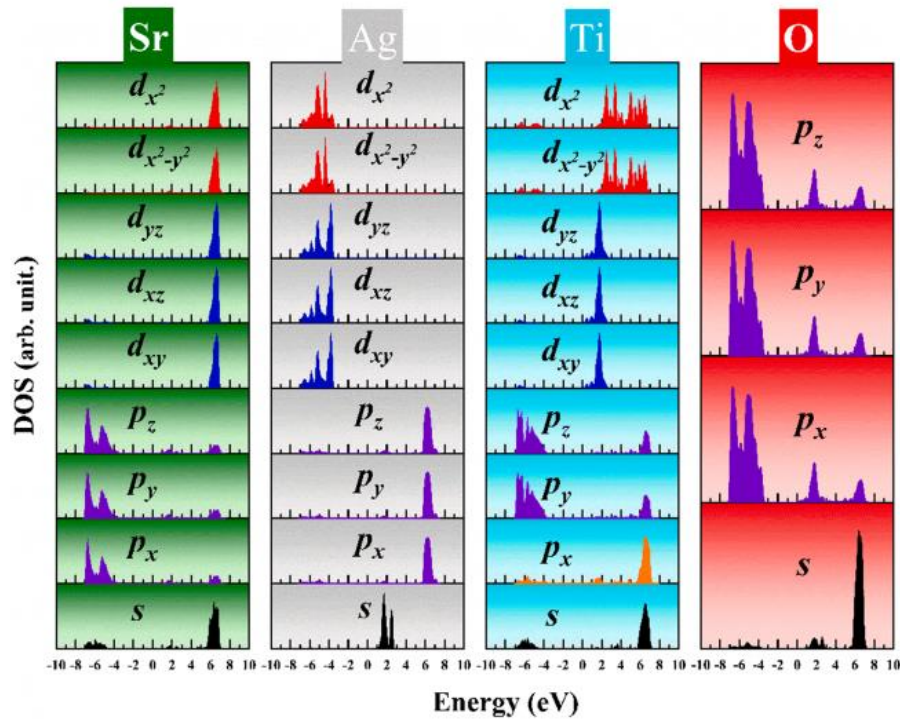


Fig. 3. Projected DOS for the orbitals of Ag-STO.

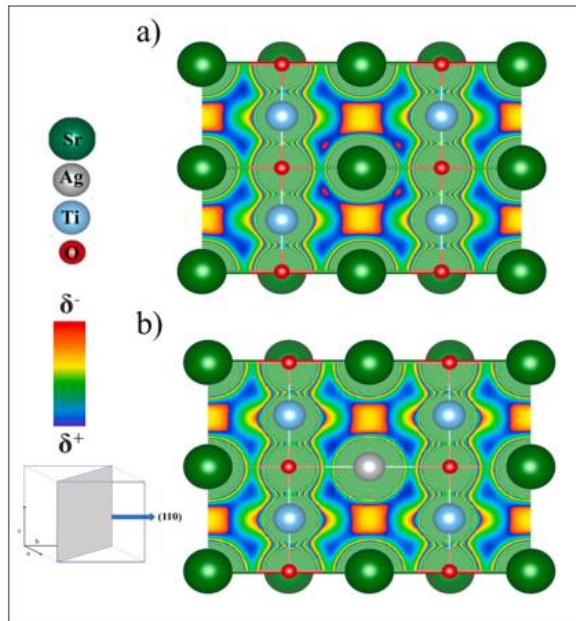


Fig. 4. Charge density map a) STO and b) Ag-STO.

electronegativity of Ag to Sr, the replacement of Sr by Ag in both structures demonstrates that the substitutional doping does not promote any changes in the nature of chemical bonds in the structure, as both structures are characterized by electron clouds referring to covalent and ionic bonds.

The analysis of atomic charges of the STO ($\text{Sr} = +1.919$, $\text{Ti} =$

$+2.456$, $\text{O} = -1.468$) and Ag-STO ($\text{Ag} = +0.836$, $\text{Sr} = +1.800$, $\text{Ti} = +2.232$, $\text{O} = -1.368$ and -1.256) by the Hirshfeld's method [64,65] shows that Ag decreases the charge of Ti and Sr and increases the charge of O as a result of the electron-hole reorganization promoted by the appearance of a hole created by the oxidation difference during the replacement of Sr^{2+} by Ag^{1+} in the doping process, causing the Ag-STO to become an extrinsic p-type semiconductor.

COHP calculations were carried out to interpret the Ag interaction, in which the energy of the band structure is partitioned, yielding information about the bonding and antibonding nature of the chemical bond between two elements [66]. In the VB region of the COHP plot (Fig. 5a), there is a predominant Ag-O interaction with a combination of antibonding orbitals in the regions with energy of -4.0 eV. In addition, it can be seen that the bond is stronger at the top of the VB due to overlapping bonding orbitals. Because of the electron density of these elements in their respective valence layers, the region of negative overlap of Ag-Ti orbitals reveals a weak covalent bond between these two species. The ICOHP data were obtained by integrating the COHP curve, which indicated that the strongest Ag bond occurs in the Ag-O interaction due to a smaller number of antibonding molecular orbitals arising from the overlapping orbitals of the elements.

The Ag-O bond is formed by the interaction of d orbitals of Ag and p orbitals of O. The COHP data (Fig. 5b) of these interactions demonstrate the strongest bond of the combination of Ag orbitals (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) and O orbitals (p_x , p_y , p_z) resulting from the out-of-plane interactions configuring a π -type chemical bond.

3.2. Vibrational properties

At room temperature, the cubic structure of STO has 3 acoustic and 12 optical modes [10]. At point Γ , there are 3 polar optical modes along with acoustic modes and a non-polar triply degenerate mode (with all active vibrational modes of the structure in the infrared (IR) region), where the 3 IR active degenerate F_{1u} modes correspond to the acoustic

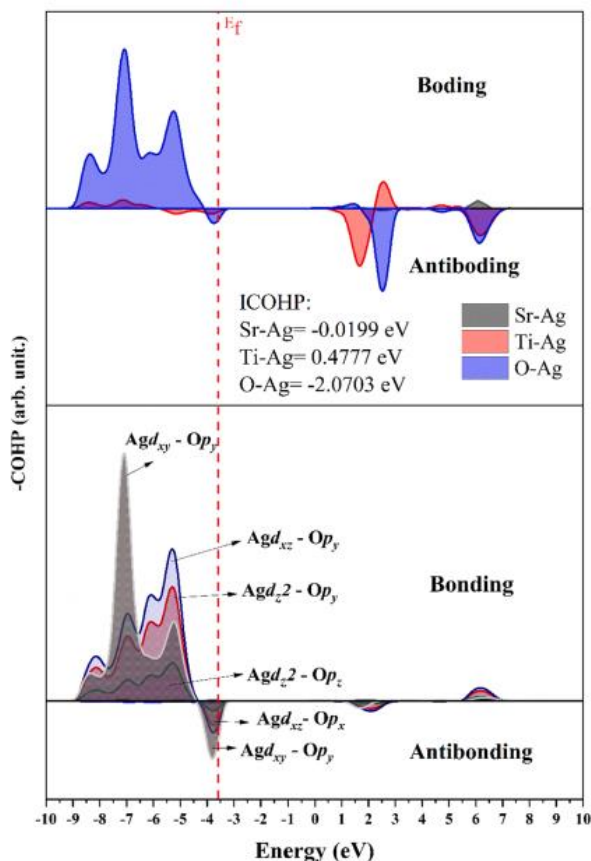


Fig. 5. COHP of the Ag-STO structure a) interaction between constituents and b) interaction of Ag-O orbitals.

mode, while the inactive F_{2u} modes correspond to an optically silent mode (see Figure S3 in the Supplementary Material).

Fig. 6 shows the infrared and Raman spectra of the Ag-STO structure. It can be observed that the structure has irreducible symmetric $\Gamma = A_g + B_{1g} + B_{3g} + B_{2g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ with 120 vibrational modes, among

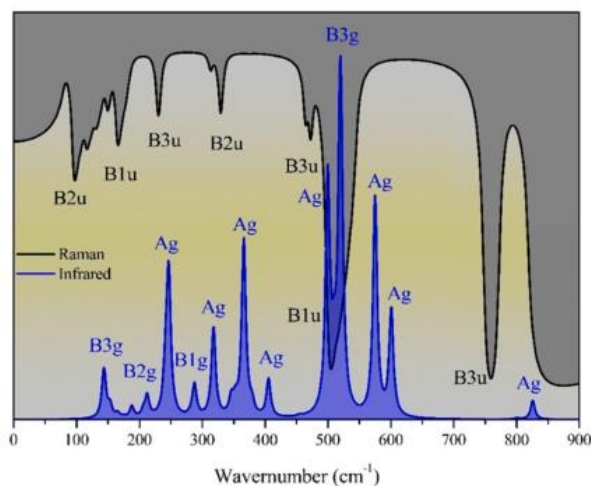


Fig. 6. IR and Raman spectra of Ag-STO. (For more details, see the video in the Supplementary Material).

which 62 are IR active modes ($20B_{1u} + 21B_{2u} + 21B_{3u}$), 48 are Raman active modes ($14A_g + 12B_{1g} + 11B_{3g} + 11B_{2g}$) and 10 are optically silent inactive A_u -type modes.

The B_{1u} symmetry in the region of 199 cm^{-1} in the active IR modes refers to symmetrical axial deformations in all structure atoms. On the other hand, at 503 cm^{-1} , that is, the region with higher vibrational absorption in the IR, there is a symmetrical angular deformation in the plane of O atoms in the [Ti—O] bond. The B_{2u} symmetry represents a bending angular deformation of O atoms in the [Ti—O] bond. At 80 cm^{-1} there is a symmetrical angular twist outside the plane of Sr atoms. Finally, the low-frequency B_{3u} modes are symmetrical and asymmetrical angular deformations in the plane. At 772 cm^{-1} , it is possible to observe an axial deformation due to symmetrical stretching (see Figure S4 in Supplementary Material).

In the IR active modes, the Ag symmetry refers to symmetrical and asymmetrical angular deformations in the plane of the [Ti—O] bond, except for the 825 cm^{-1} frequency mode, which corresponds to the symmetrical stretching mode of the [Ti—O] bond. B_{1g} is the out-of-plane symmetrical angular strain of the [Ti—O] bond. Regarding B_{2g} , at a frequency of 165 cm^{-1} it is an out-of-plane asymmetrical angular strain of Ti atoms of the [TiO₆] cluster, whereas, at 212 cm^{-1} there is a symmetrical angular deformation in the plane of O atoms in the [Ti—O] bond. Lastly, the B_{3g} symmetry is an asymmetrical, angular deformation outside the plane of Ti atoms at 143 cm^{-1} and O atoms at 521 cm^{-1} of the [TiO₆] cluster (see Figure S4 in the Supplementary Material).

In summary, the vibrational results show that at low frequencies, the metals present in the structure suffer more significant vibrational effects. In addition, the structure stability is strongly dependent on the [TiO₆] cluster, considering that the most crucial number of vibrational modes are vibrations of the [Ti—O] bonds. In contrast, at high frequencies the vibrational modes are stretching in both spectra (IR and Raman).

Therefore, the emergence of Raman active modes as a result of the replacement of Sr by Ag in the doping process promotes a short-range disorder in the interaction between titanium and oxygen atoms of the Ti-O cluster. The existence of A_g , B_{1g} , B_{1g} , and B_{3g} symmetry modes suggests that there may be a change in symmetry in the doped system from $Pm-3m$ to $I4-mcm$ – which in the STO structure only occurs at temperatures below 105 K [67].

4. Conclusion

The computational study using DFT simulations was fundamental to understanding the effects of Ag-doping on SrTiO₃. Based on the findings, it can be inferred that the optical absorption and emission properties of the Ag-STO structure are derived from Ag, since the interactions of states near the top and bottom of the valence and conduction bands are dominated by the [Ag—O] bond, resulting in a band gap change from indirect ($R - \Gamma$) to direct ($\Gamma - \Gamma$) and a reduction in the STO band gap value. The STO doping with Ag creates an electron hole, causing the Ag-SrTiO₃ to become a *p*-type semiconductor. The COHP data show that the Ag has a strong bonding with O and an almost non-existent bonding with Sr. Additionally, the [Ag - O] bond has a strong antibonding region in the innermost part of the VB and a strong bonding interaction at the VB maximum.

According to the analysis of vibrational properties of the material, there are 120 new active modes resulting from a short-range disorder in the chemical bonds.

For such reasons, Ag appears to be an appropriate metal for doping, as it does not cause changes in the STO symmetry and improves its electronic properties by switching the band gap from indirect to a direct gap, making this semiconductor more effective in optical applications. Therefore, the STO doping with Ag is a promising alternative for the development of new materials with multiple functionalities.

CRediT authorship contribution statement

Sérgio A. Azevedo: Conceptualization, Investigation, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing. **José A.S. Laranjeira:** Data curation, Visualization, Formal analysis, Writing – original draft. **Jesus L.P. Ururi:** Writing – original draft. **Elson Longo:** Funding acquisition. **Julio R. Sambrano:** Conceptualization, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

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

Acknowledgments

This work was supported by the following Brazilian funding agencies FAPESP (2019/08928-9, 2013/07296-2, 2020/10380-9, 2020/01144-0 and 2022/03959-6) and CNPq (307213/2021-8). The computational facilities were supported by resources supplied by the Laboratory of Molecular Simulations, São Paulo State University – UNESP, Bauru, Brazil. Besides, we would like to thank the Federal Institute of Maranhão – IFMA, which granted a license and financially supported Azevedo S. A.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111693>.

References

- [1] Z. Zhao, E. Li, Y. Qin, X. Liu, Y. Zou, H. Wu, T. Zhu, Density functional theory (DFT) studies of vanadium-titanium based selective catalytic reduction (SCR) catalysts, *J. Environ. Sci. (China)*. 90 (2020) 119–137, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.11.008>.
- [2] P. Scharoch, M. Winiarski, An efficient method of DFT/LDA band-gap correction, *Comput. Phys. Commun.* 184 (2013) 2680–2683, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.07.008>.
- [3] M. Ribeiro, Electronic band gaps corrections using total energy with DFT/LDA- $\frac{1}{2}$ quasi-particle approximation, *Comput. Mater. Sci.* 167 (2019) 228–236, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.048>.
- [4] A.D. Laurent, D. Jacquemin, TD-DFT benchmarks a review, *Int. J. Quantum Chem.* 113 (2013) 2019–2039, <https://doi.org/10.1002/qua.24438>.
- [5] K. Ryczko, D.A. Strubbe, I. Tamblyn, Deep learning and density-functional theory, *Phys. Rev. A* 100 (2019), <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.022512>.
- [6] J. Landers, G.Y. Gor, A.V. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*. 437 (2013) 3–32, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.
- [7] J. Neugebauer, T. Hickel, Density functional theory in materials science, *wiley interdisciplinary reviews computational molecular, Science* 3 (2013) 438–448, <https://doi.org/10.1002/wcms.1125>.
- [8] A.H. Reshak, Thermoelectric properties of $\text{Sr}_{n+1}\text{TiO}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \infty$) ruddlesden-popper homologous series, *Renew. Energy* 76 (2015) 36–44, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.006>.
- [9] S.S.A. Gillani, R. Ahmad, Islah-u-din, M. Rizwan, M. Shakil, M. Rafique, G. Murtaza, H.B. Jin, First-principles investigation of structural, electronic, optical and thermal properties of Zinc doped SrTiO_3 , *Optik (Stuttg.)*. 201 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jilleo.2019.163481>.
- [10] M.N. Gastiasoro, J. Ruhman, R.M. Fernandes, Superconductivity in dilute SrTiO_3 a review, *Ann. Phys.* 417 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.aop.2020.168107>.
- [11] R.B. Ahirao, S.R. Khatik, Materials Today Proceedings Photoconductivity study of spray pyrolyzed pure and Cu-modified SrTiO_3 thin films, *Mater. Today Proceedings*. (2020), <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.517>.
- [12] Z. Liu, Z. Ma, Ag- $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite nanostructures with enhanced photocatalytic activity, *Mater. Res. Bulletin J.* 118 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110492>.
- [13] D.D. Athayde, D.F. Souza, A.M.A. Silva, D. Vasconcelos, E.H.M. Nunes, J.C.D. Da Costa, W.L. Vasconcelos, Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods, *Ceram. Int.* 42 (2016) 6555–6571, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130>.
- [14] G.R. Adams, O.I. Okoli, A review of perovskite solar cells with a focus on wire-shaped devices, *Renew. Energy Focus*. 25 (2018) 17–23, <https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.02.002>.
- [15] Y. Yin, Q. Li, A review on all-perovskite multiferroic tunnel junctions, *J. Materiomics* 3 (2017) 245–254, <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.09.001>.
- [16] E. Rahmatizad Khajepasha, S. Goedecker, S.A. Ghasemi, New strontium titanate polymorphs under high pressure, *J. Comput. Chem.* 42 (2021) 699–705, <https://doi.org/10.1002/jcc.26490>.
- [17] G. Wang, Y. Qin, J. Cheng, Y. Wang, Influence of Zn doping on the photocatalytic property of SrTiO_3 , *J. Fuel Chem. Technol.* 38 (2010) 502–507, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60042-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60042-4).
- [18] Y. Du, M.S. Zhang, J. Wu, L. Kang, S. Yang, P. Wu, Z. Yin, Optical properties of SrTiO_3 thin films by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Processing*. 76 (2003) 1105–1108, <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1998-z>.
- [19] X.L. Shi, H. Wu, Q. Liu, W. Zhou, S. Lu, Z. Shao, M. Dargusch, Z.G. Chen, SrTiO_3 -based thermoelectrics progress and challenges, *Nano Energy* 78 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105195>.
- [20] B. King, Minerals explained 57 Perovskite, *Geol. Today* 20 (2004) 34–37, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2451.2004.00444.x>.
- [21] D. Fu, M. Itoh, Ferroelectricity in Silver Perovskite Oxides, in *Ferroelectrics, Material Aspects*, 2011. 10.5772/17261.
- [22] G.A.S. Alves, H.A. Centurion, J.R. Sambrano, M.M. Ferrer, R. v. Gonçalves, Band Gap Narrowing of Bi-Doped NaTaO_3 for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Simulated Sunlight A Pseudocubic Phase Induced by Doping, *ACS Applied Energy Materials*. 4 (2021) 671–679. 10.1021/ACSAPM.0C02547/SUPPL_FILE/AE0C02547_SI_001.PDF.
- [23] C. Shi, M. Morinaga, Doping effects on proton incorporation and conduction in SrZrO_3 , *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 711–718, <https://doi.org/10.1002/jcc.20381>.
- [24] M. Ghasemifard, M.E. Abrishami, M. Iziy, Effect of different dopants Ba and Ag on the properties of SrTiO_3 nanopowders, *Results Phys.* 5 (2015) 309–313, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2015.10.005>.
- [25] R. Vazquez-Munoz, J.L. Lopez-Ribot, Nanotechnology as an Alternative to Reduce the Spread of COVID-19, *Challenges*. 11 (2020) 15, <https://doi.org/10.3390/challe11020015>.
- [26] S.S. Jeremiah, K. Miyakawa, T. Morita, Y. Yamaoka, A. Ryo, Potent antiviral effect of silver nanoparticles on SARS-CoV-2, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 533 (2020) 195–200, <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2020.09.018>.
- [27] C. Balagna, S. Perero, E. Percivalle, E.V. Nepita, M. Ferraris, Virucidal effect against coronavirus SARS-CoV-2 of a silver nanocluster/silica composite sputtered coating, *Open Ceramics*. 1 (2020), 100006, <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100006>.
- [28] S.P. Deshmukh, S.M. Patil, S.B. Mullani, S.D. Delekar, Silver nanoparticles as an effective disinfectant a review, *Mater. Sci. Eng., C* 97 (2019) 954–965, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.102>.
- [29] M.D. Penha, A.F. Gouveia, M.M. Teixeira, R.C. de Oliveira, M. Assis, J. R. Sambrano, F. Yokaichya, C.C. Santos, R.F. Gonçalves, M. Siu Li, M.A. San-Miguel, J. Andrés, E. Longo, Structure, optical properties, and photocatalytic activity of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, *Mater. Res. Bull.* 132 (2020), 111011, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111011>.
- [30] G.C. Tremiliosi, L.G.P. Simoes, D.T. Mi, R.I. Santos, D.C.B. Vilela, E.L. Durigon, R. R.G. Machado, D.F. Sales-medina, C. Alexandre, L.K. Ribeiro, L.L. V. Rosa, M. Assis, J. An, E. Longo, L.H. Freitas-junior, Engineering polycotton fiber surfaces, with an antimicrobial activity against *S. aureus*, *E. Coli*, *C. albicans* and SARS-CoV-2, *Japan Journal of Medical Science*. 1 (2020) 47–58.
- [31] Z. Liu, K. Qiu, Q. Tang, Y. Wu, J. Wang, Synthesis of $\text{Ag}^+/\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ with luminescence and antibacterial properties, *Adv. Powder Technol.* 30 (2019) 23–29, <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.10.003>.
- [32] Q. Zhang, Y. Huang, L. Xu, J.J. Cao, W. Ho, S.C. Lee, Visible-Light-Active Plasmonic Ag- SrTiO_3 Nanocomposites for the Degradation of NO in Air with High Selectivity, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 4165–4174, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11887>.
- [33] S. Patial, V. Hasija, P. Raizada, P. Singh, A.A.P. Khan Singh, A.M. Asiri, Tunable photocatalytic activity of SrTiO_3 for water splitting strategies and future scenario, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103791>.
- [34] K. Van Benthem, C. Elsässer, R.H. French, Bulk electronic structure of SrTiO_3 experiment and theory, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 6156–6164, <https://doi.org/10.1063/1.1415766>.
- [35] E. García-López, G. Marci, B. Megna, F. Parisi, L. Armelao, A. Trovarelli, M. Boaro, L. Palmisano, SrTiO_3 -based perovskites Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime under simulated solar irradiation, *Journal of Catalysis*. 321 (2015) 13–22. 10.1016/j.jcat.2014.10.014.
- [36] M. Rizwan, A. Ali, Z. Usman, N.R. Khalid, H.B. Jin, C.B. Cao, Physica B condensed Matter Structural, electronic and optical properties of copper-doped SrTiO_3 perovskite a DFT study, *Phys. B Condensed Matter*. 552 (2019) 52–57, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.022>.
- [37] A. Chen, S.V. Nair, B. Miljkovic, C. Souza, H.E. Ruda, Z. Ji, Electronic structure of bulk and two-dimensional SrTiO_3 DFT calculation with GGA + U methods, *J. Nanopart. Res.* 22 (2020), <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04994-5>.
- [38] P. Pernot, B. Civalieri, D. Presti, A. Savin, Prediction uncertainty of density functional approximations for properties of crystals with cubic symmetry, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 5288–5304, <https://doi.org/10.1021/jp509980w>.
- [39] H.A. Maddah, V. Berry, S.K. Behura, Biomolecular photosensitizers for dye-sensitized solar cells recent developments and critical insights, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 121 (2020), 109678, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109678>.

- [40] B. Zhong, Z. Long, C. Yang, Y. Li, X. Wei, Colossal dielectric permittivity in co-doping SrTiO₃ ceramics by Nb and Mg, *Ceram. Int.* 46 (2020) 20565–20569, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.174>.
- [41] B. Qiu, X.G. Yan, W.Q. Huang, G.F. Huang, C. Jiao, S.Q. Zhan, J.P. Long, Z. M. Yang, Z. Wan, P. Peng, The electronic and optical properties of X-doped SrTiO₃ (X = Rh, Pd, Ag) a first-principles calculations, *Int. J. Mod Phys B* 28 (2014) 1–11, <https://doi.org/10.1142/S0217979214500313>.
- [42] Y. Zhu, Y. Dai, W. Wei, B. Huang, First principles study of Ag-doped, Nb-doped and Ag/Nb doped SrTiO₃, *Rare Met.* 30 (2011) 177–182, <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0264-y>.
- [43] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, wiley interdisciplinary reviews computational molecular, *Science* 8 (2018) 1–36, <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>.
- [44] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [45] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters the PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170, <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- [46] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, Assessment of the Perdew – Burke –, Ernzerhof 110 (1999) 5029–5036.
- [47] A. Erba, K.E. El-Kelany, M. Ferrero, I. Baraille, M. Rérat, Piezoelectricity of SrTiO₃ an ab initio description, *Phys. Rev. B - Condensed Matter and Mater. Phys.* 88 (2013) 1–10, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.035102>.
- [48] J. Scaranto, S. Giorgianni, A systematic study of the influence of the slab thickness on the Lewis acidity of the rutile (1 1 0) surface a quantum-mechanical simulation of CO adsorption, *Chem. Phys. Lett.* 473 (2009) 179–183, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.03.036>.
- [49] M.P. Habas, R. Dovesi, A. Lichanot, The B1 = B2 phase transition in alkaline-earth oxides a comparison of ab initio Hartree-Fock and density functional calculations, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 6897–6909, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/31/008>.
- [50] J. Laun, D. Vilela Oliveira, T. Bredow, Consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations, *J. Comput. Chem.* 39 (2018) 1285–1290, <https://doi.org/10.1002/jcc.25195>.
- [51] N. Li, K.L. Yao, The electronic and optical properties of carbon-doped SrTiO₃ density functional characterization, *AIP Adv.* 2 (2012), <https://doi.org/10.1063/1.4746023>.
- [52] A.R. Albuquerque, A. Bruix, I.M.G. dos Santos, J.R. Sambrano, F. Illas, DFT study on Ce-doped anatase TiO₂ nature of Ce3+ and Ti3+ centers triggered by oxygen vacancy formation, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 9677–9689, <https://doi.org/10.1021/jp501757f>.
- [53] D. Park, H. Ju, J. Kim, One-pot fabrication of Ag-SrTiO₃ nanocomposite and its enhanced thermoelectric properties, *Ceram. Int.* 45 (2019) 16969–16975, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.245>.
- [54] S. Wan, M. Chen, M. Ou, Q. Zhong, Plasmonic Ag nanoparticles decorated SrTiO₃ nanocubes for enhanced photocatalytic CO₂ reduction and H₂ evolution under visible light irradiation, *J. CO₂ Util.* 33 (2019) 357–364, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.06.024>.
- [55] E.O. Gomes, G.S.L. Fabris, M.M. Ferrer, F. v. Motta, M.R.D. Bomio, J. Andres, E. Longo, J.R. Sambrano, Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems, *Computational Materials Science*. 170 (2019) 109176, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109176>.
- [56] M.J.D. Powell, A fast Algorithm for Nonlinearly Constrained, (1978).
- [57] M. Khan, J. Xu, N. Chen, W. Cao, Asadullah, Z. Usman, D.F. Khan, Effect of Ag doping concentration on the electronic and optical properties of anatase TiO₂ a DFT-based theoretical study, *Res. Chem. Intermed.* 39 (4) (2013) 1633–1644.
- [58] A. Angeline Dorothy, N. Ganapathi Subramaniam, P. Panigrahi, Tuning electronic and optical properties of TiO₂ with Pt/Ag doping to a prospective photocatalyst a first principles DFT study, *Mater. Res. Express* 6 (2019), <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf556>.
- [59] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. I. Theory, *J. Chem. Phys.* 139 (2013), <https://doi.org/10.1063/1.4824442>.
- [60] D.J. Chadi, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1746–1747, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1746>.
- [61] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. II. validation and comparison with experiments, *J. Chem. Phys.* 139 (2013), <https://doi.org/10.1063/1.4824443>.
- [62] L. Shi, Z. Zhang, R. Wang, C. Zhou, C. Sun, Synthesis and post-annealing of Ag nanoparticles decorated urchin-like SrTiO₃ particles for enhanced electron/hole separation and photocatalytic activity, *Ceram. Int.* 46 (2020) 19460–19468, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.294>.
- [63] V.M. Longo, A.T. de Figueiredo, S. de Lázaro, M.F. Gurgel, M.G.S. Costa, C. O. Paiva-Santos, J.A. Varela, E. Longo, V.R. Mastelaro, F.S. de Vicente, A. C. Hernandez, R.W.A. Franco, Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃ an experimental and theoretical approach, *J. Appl. Phys.* 104 (2008), <https://doi.org/10.1063/1.2956741>.
- [64] F.L. Hirshfeld, Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities, *Theoret. Claim. Acta (Berl.)* 44 (2) (1977) 129–138.
- [65] D.E.P. Vanpoucke, P. Bultinck, I. van Driessche, Extending Hirshfeld-I to bulk and periodic materials, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 405–417, <https://doi.org/10.1002/jcc.23088>.
- [66] V.L. Deringer, A.L. Tchougréeff, R. Dronskowski, Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 5461–5466, <https://doi.org/10.1021/jp202489s>.
- [67] L.L. Rusevich, E.A. Kotomin, G. Zvezniks, A.I. Popov, Ab initio calculations of structural, electronic and vibrational properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ perovskite crystals with oxygen vacancies, *Low Temp. Phys.* 46 (2020) 1185–1195, <https://doi.org/10.1063/1.50002472>.



Full Length Article

Ag doping effect on electronic and thermoelectric properties of SrTiO₃ (001) surfaceSérgio A. Azevedo^{a,b}, José A. S. Laranjeira^a, Nicolas F. Martins^a, Júlio R. Sambrano^{a,*}^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University – UNESP, 17033-360 Bauri, SP, Brazil^b Federal Institute of Maranhão – IFMA, 65050-000 Barra do Corda, MA, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
SrTiO₃
Ag
Doping
(001) surface and thermoelectric

ABSTRACT

The search for sustainable energy sources has been a global demand in recent decades. In this context, thermoelectric materials (TE) have been an interesting alternative for this purpose and constitute a relevant research topic for increasing the efficiency of sustainable energy production. In this sense, computational simulation of the functionalization of SrTiO₃ is proposed via Ag-doping on the (001) surface. The results show the emergence of a midgap trap state, leading to a band gap energy decrease, an increase in dielectric constants and the effective mass electron. The Ag-doping generates a decrease in electrical conductivity and an increase in the figure of merit, which are associated with a significant reduction in thermal conductivity (~5 times), indicating that the material can be used with TE at high temperatures. The Ag-SrTiO₃ (001) surface is promising for developing new thermoelectric devices.

1. Introduction

The demand for new sustainable energy sources is a global necessity to efficiently and sustainably supply energy. Thermoelectric (TE) materials can convert temperature differences into electrical voltage and vice versa. This class of materials has attracted much attention due to the several practical applications, including heat recovery in the industrial process and temperature sensors, providing a robust alternative to green energy production [1–3]. In addition, the use of TE devices to generate energy in remote missions, the automotive industry, solar-thermal systems, gas sensors, and other applications is reported. These devices are expected to be part of daily life through materials engineering advances [4].

Thermoelectric devices classically consist of two or more different materials: a conductor and a semiconductor sandwiched between two metal plates [5]. When a temperature difference is applied, the conductor electrons and the semiconductor holes move in opposite directions, creating an electrical potential difference across the device [2,6]. However, the TE efficiency is limited by the material used and how they are constructed [6,7].

TE materials with high performance are characterized by high power factor (PF) and dimensionless electronic figure of merit (ZT_e). The PF is defined as $PF = S^2 \sigma$, where S and σ are the Seebeck coefficient and

electrical conductivity, respectively. The ZT_e is given by $ZT_e = S^2 \sigma T / \kappa$, in this equation T and κ are the temperature and electronic thermal conductivity, respectively [8,9].

Based on the PF and ZT_e definitions, a promising TE material must have large Seebeck coefficient and electrical conductivity and low thermal conductivity for minimal heat loss. The optimization of TE performance is complex since increasing σ and κ , S decreases [2,10]. For TE applications, materials with $ZT_e \geq 1$ are ideal [1,2,11]. Nowadays, the increased demand for efficiency leads to the search by new materials to be used as an alternative to traditional TE. One strategy is the functionalization of materials already known and well-established in the literature.

Strontium titanate (SrTiO₃, named here as STO) is an n-type semiconductor with high electron effective mass ($\sim 4.49 m_0$), possessing a significant S value ($\sim 381.12 \mu V K^{-1}$) at $T = 300 K$ and band gap energy around 3.2 eV [12–14]. In this material, the transition metal (TM) doping can increase carrier concentration, resulting in higher PF and ZT_e and improve TE performance [15–17].

Also, it was demonstrated that the ZT_e can be improved via metal doping optimizing the carrier accumulation [13]. In particular, Shenoy and Baht [18,19] studied the V and Ru-doping on STO verifying the appearance of resonance levels just below the conduction bands, increasing the Seebeck coefficient. Chen and co-workers [17], in a

* Corresponding author.

E-mail address: jr.sambrano@unesp.br (J.R. Sambrano).<https://doi.org/10.1016/j.commsci.2023.112274>

Received 21 February 2023; Received in revised form 29 March 2023; Accepted 16 May 2023

Available online 25 May 2023

0927-0256/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

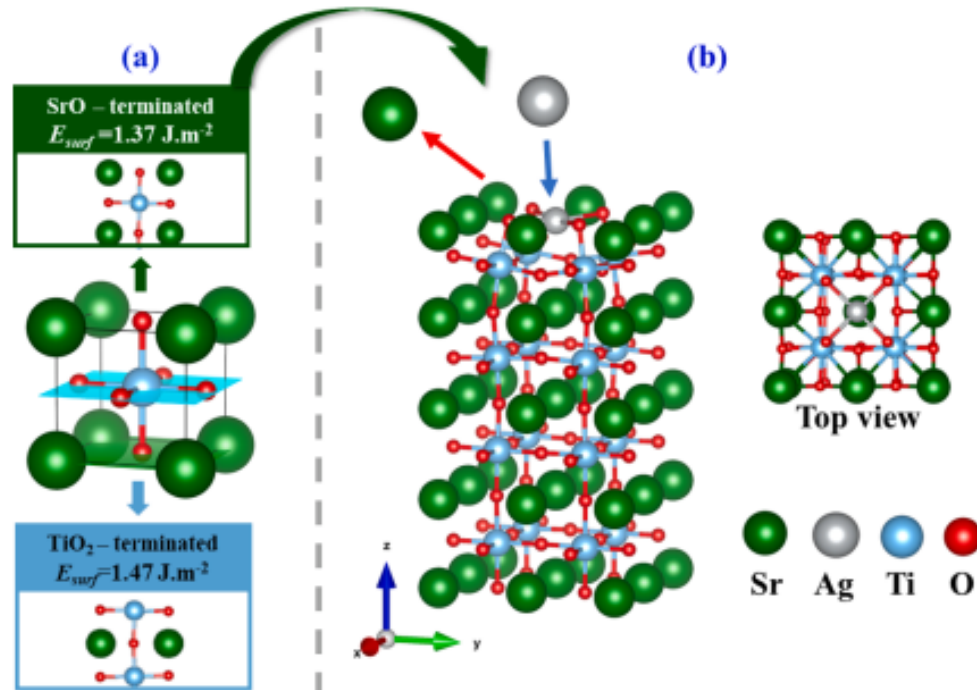


Fig. 1. a) side view of both TiO₂ and SrO surfaces terminations and b) Ag-doping on the (001)-STO (Ag-(001)-STO).

theoretical-experimental study, demonstrated that Ag-co-doping on STO increases S from -133.51 to $-230.13 \mu\text{V.K}^{-1}$, and the average ZT_s from 0.09 to 0.25 . Via density functional theory (DFT) simulations, Ozgöden and co-workers [20,21] indicate a high ZT_s for SrTi_{0.50}Nb_{0.25}VO_{0.25}O₃ (-0.44 to 400 K). On the other hand, an experimental report verifies a ZT of ~ 0.29 to 1000 K for a thin film of SrTi_{0.9}Nb_{0.2}O_{2.75} [20,21].

Nevertheless, few computational studies have reported 2D TE materials based on pure and TM-doped perovskite oxides. Among them, by first-principles calculations, Alam and co-workers [22] showed that the TE performance of ATiO₃ ($A = \text{Pb}$ and Sn) cubic perovskites is improved for AO-terminated (001) surfaces with $ZT_s = 0.93$ and 0.97 for PbO and SnO-terminated, respectively; the La-doping on STO (001) surface ((001)-STO) was studied by Tse and co-workers [22], whose S values founded were 1.333 and $1.475 \mu\text{V.K}^{-1}$ to 600 K for pure and doped systems, respectively.

There is a significant need for new studies to unveil the thermoelectric properties of 2D materials, taking into account the promising properties of STO-based systems and the potential of TM-doping to improve TE performance [23–25]. Therefore, this computational research aims to report the Ag-doping effects in the electronic and TE properties on (001)-STO via DFT simulations. The results open the possibility of developing new TE materials based on Ag-doping perovskite oxides.

2. Computational setup

The simulations were performed using the DFT framework implemented in the CRYSTAL17 code [26], and combined with the modified PBE0 functional (16.5% of Hartree-Fock (HF) exchange) [27–29]. The Sr, Ti, and O atomic centers were described by 311(d11f)G [26], 8-6411(d311f) [30] and 8-411 [31] basis sets, respectively, and the Ag center by the modified 6-33311-532(d531) basis sets [32]. Thermoelectric

properties (S , σ and κ_e) were calculated using the semiclassical Boltzmann theory implemented in the CRYSTAL17 environment [33]. The calculations from Boltzmann transport theory for σ and κ_e were performed within the relaxation-time (τ) approximation and this is an unknown parameter [2]. Higher values for τ were tested; nevertheless, the results did not have significant differences in σ and κ_e . Therefore, adopted $\tau = 12 \text{ fs}$ for the pristine and doped model because it has been shown in literature as reasonable time [17].

The calculation of the infinite Coulomb and HF exchange series was regulated by five parameters (α_i), with $i = 1-5$, where α_1 is the overlap, α_2 is the penetration for Coulomb integrals, α_3 is the overlap for HF exchange integrals, and α_4 and α_5 are the pseudo-overlaps (HF exchange series). The contributions of two electrons are disregarded when the overlap between atomic functions is less than 10^{-6} , the α_i parameters were set to 8, 8, 8, 8 and 16. The Monkhorst-Pack and Gilat [34] (shrinking) factor was set to 8, corresponding to 8×8 k-points mesh in the irreducible Brillouin zone. Energy convergence parameters based on the self-consistent field (SCF) theory for the geometrical optimization were set to $10^{-10} \text{ Ha.cell}^{-1}$.

The band structure, density of states (DOS), crystal orbital Hamilton population (COHP), and TE transport properties were analyzed using 48×48 k-point mesh sampling along the high symmetry path of the Brillouin zone. The coupled perturbed Kohn-Sham (CPKS) method was used to compute the polarity and dielectric tensors [35].

The effective mass of the electron (m_e^*) and holes (m_h^*) were calculated by the parabolic fitting of the conduction band (CB) minimum and valence band (VB) maximum as an approximation to calculating their second derivative. The m_e^* and m_h^* values were calculated according to the expression $1/m^* = \hbar^{-2}(d^2E_n(k)/dk^2)$, where $E_n(k)$ is the dispersion relative of the electronic band to the wave vector k , and $\hbar$ is the reduced Planck constant ($\hbar/2\pi$).

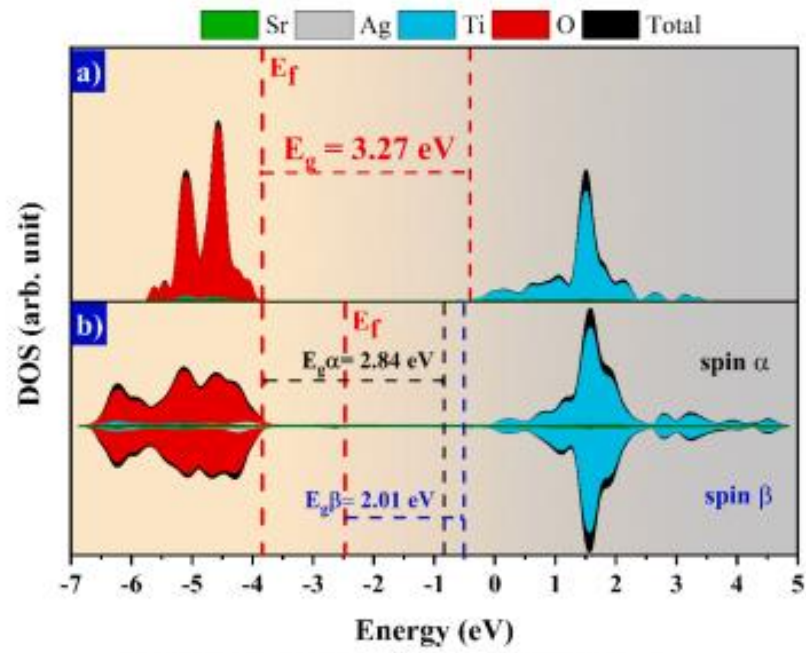


Fig. 2. The density of states of a) (001)-STO and b) Ag-(001)-STO surfaces.

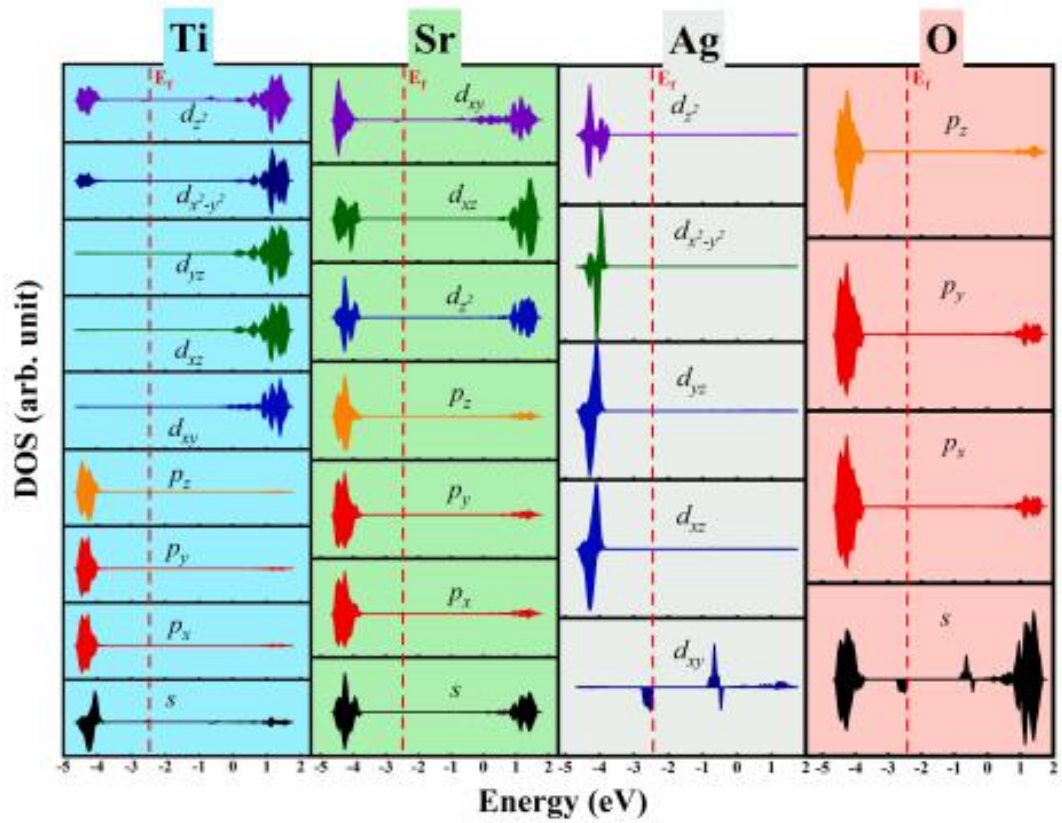


Fig. 3. Projected density of states for Ag-(001)-STO orbitals.

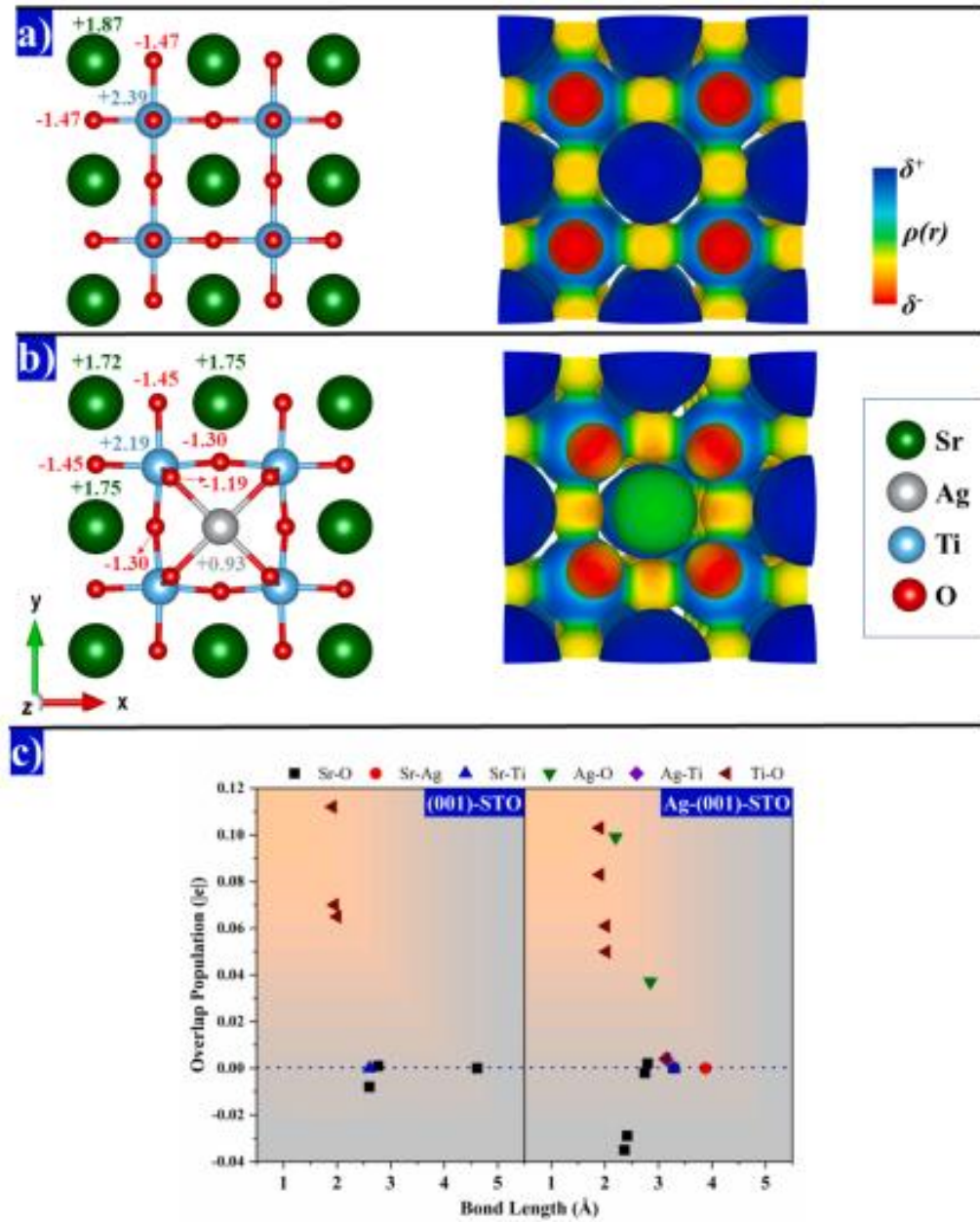


Fig. 4. Hirshfeld charges and electrostatic potential maps for a) (001)-STO, b) Ag-(001)-STO and c) atomic overlap populations.

3. Model system

The (001) surface was built from the optimized STO cubic structure ($Pm\bar{3}m$), $a = 3.90\text{Å}$ [32]. This surface is composed of alternating SrO and TiO_2 layers along the z-axis, resulting in two possible terminations (SrO or TiO_2). The surface models are symmetric and non-stoichiometric, representing a finite system in the z-direction and periodic in the xOy plane. These models are represented in Fig. 1a.

The surface energy (E_{surf}) was used as a criterion to find the most stable surface termination. To calculate the E_{surf} using non-stoichiometric and symmetric models should be considered two sur-

face models when stacked, resulting in a stoichiometric model. The E_{surf} for an α ($\alpha = \text{SrO}$ or TiO_2) termination ($E_{\text{surf}}(\alpha)$), which can be calculated by $E_{\text{surf}}(\alpha) = (E_C + E_{\text{opt}}(\alpha))/A$ [36,37], in this equation E_C is the cutting energy given by $E_C = [E_{\text{slab}}^{\text{non-opt}}(\text{SrO}) + E_{\text{slab}}^{\text{non-opt}}(\text{TiO}_2) - nE_{\text{bulk}}]/4$, where $E_{\text{slab}}^{\text{non-opt}}$ is the E_{surf} of SrO and TiO_2 termination before the structural optimization, n is the bulk units number in the two surfaces, E_{bulk} is the energy of the optimized bulk structure, and the factor (1/4) is due to the cutting procedure creating four terminations. Finally, $E_{\text{opt}}(\alpha)$ is the optimization energy for termination α , which is given by $E_{\text{opt}}(\alpha) = [E_{\text{slab}}(\alpha) - E_{\text{slab}}^{\text{non-opt}}(\alpha)]/2$, where $E_{\text{slab}}(\alpha)$ is the surface energy with

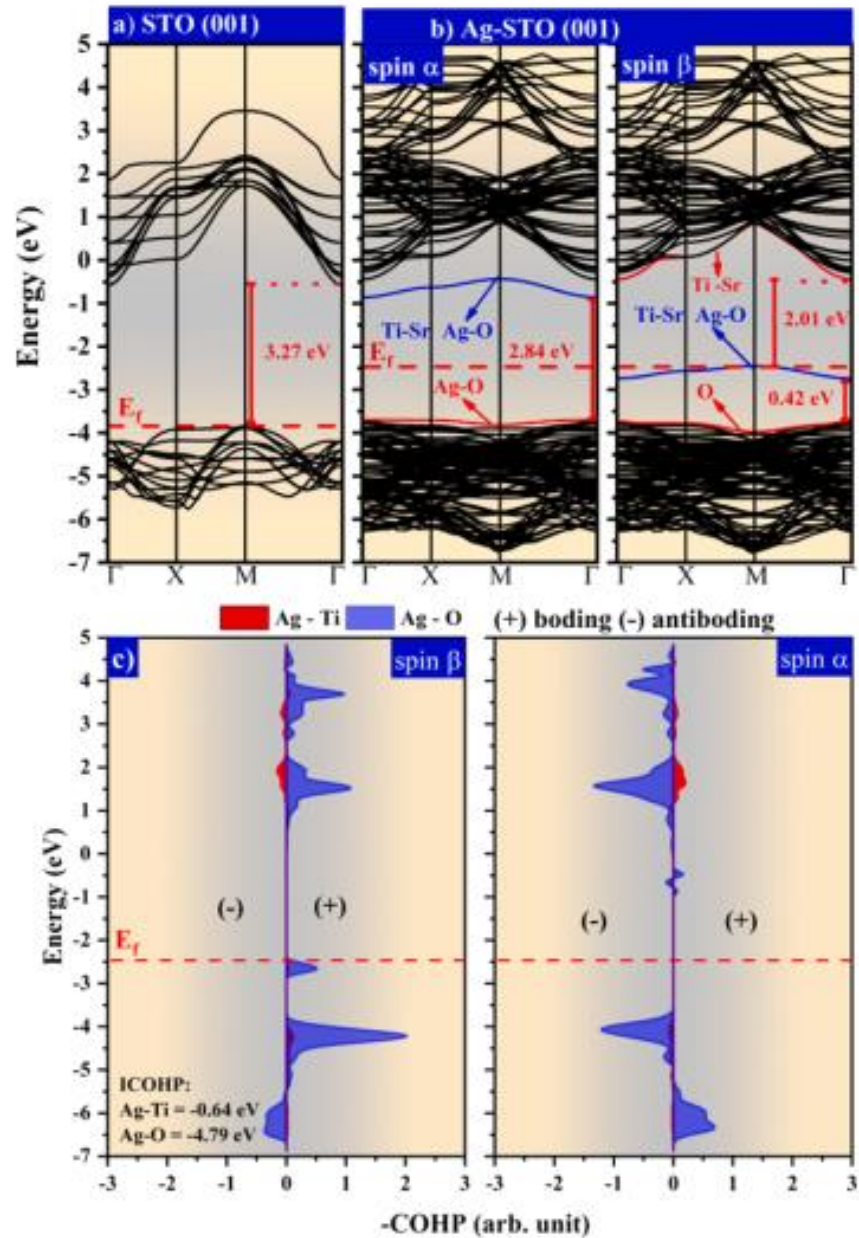


Fig. 5. Band structures of (001)-STO (a) and Ag-(001)-STO (b), COHP of Ag-(001)-STO for spin α (c) and spin β (d).

termination α after optimization, and A is the surface unit cell area [36–38].

The E_{surf} convergency was reached for 9 atomic layers, and the SrO- and TiO₂-terminated surfaces have $E_{surf} = 1.37$ and 1.47 J.m⁻², respectively. Therefore, the SrO-terminated surface is the most stable, agreeing with theoretical and experimental results [39–42], being selected as the base structure for Ag-doping. From the (001)-STO SrO-terminated surface, the Ag insertion was made using a 2x2 supercell (Fig. 1b). The lattice modifier (Sr) was chosen because it is the most stable site for Ag-doping [29].

4. Results and discussion

4.1. Electronic properties

Fig. 2 depicts the density of states (DOS) of (001)-STO and Ag-(001)-STO surfaces. The (001)-STO has a band gap energy (E_g) of 3.27 eV, which is similar to the bulk (3.34 eV) [43], with an absorption range greater than 395 nm in the UV region. It is observed that the O and Ti atoms have the highest electronic contributions in the VB and CB, respectively, for both pristine and doped systems.

For Ag-(001)-STO, the Fermi energy (E_F) is shifted by +1.37 eV, indicating a substantial charge transfer from Ag to the structure, which can be observed by the introduction of new states associated with the

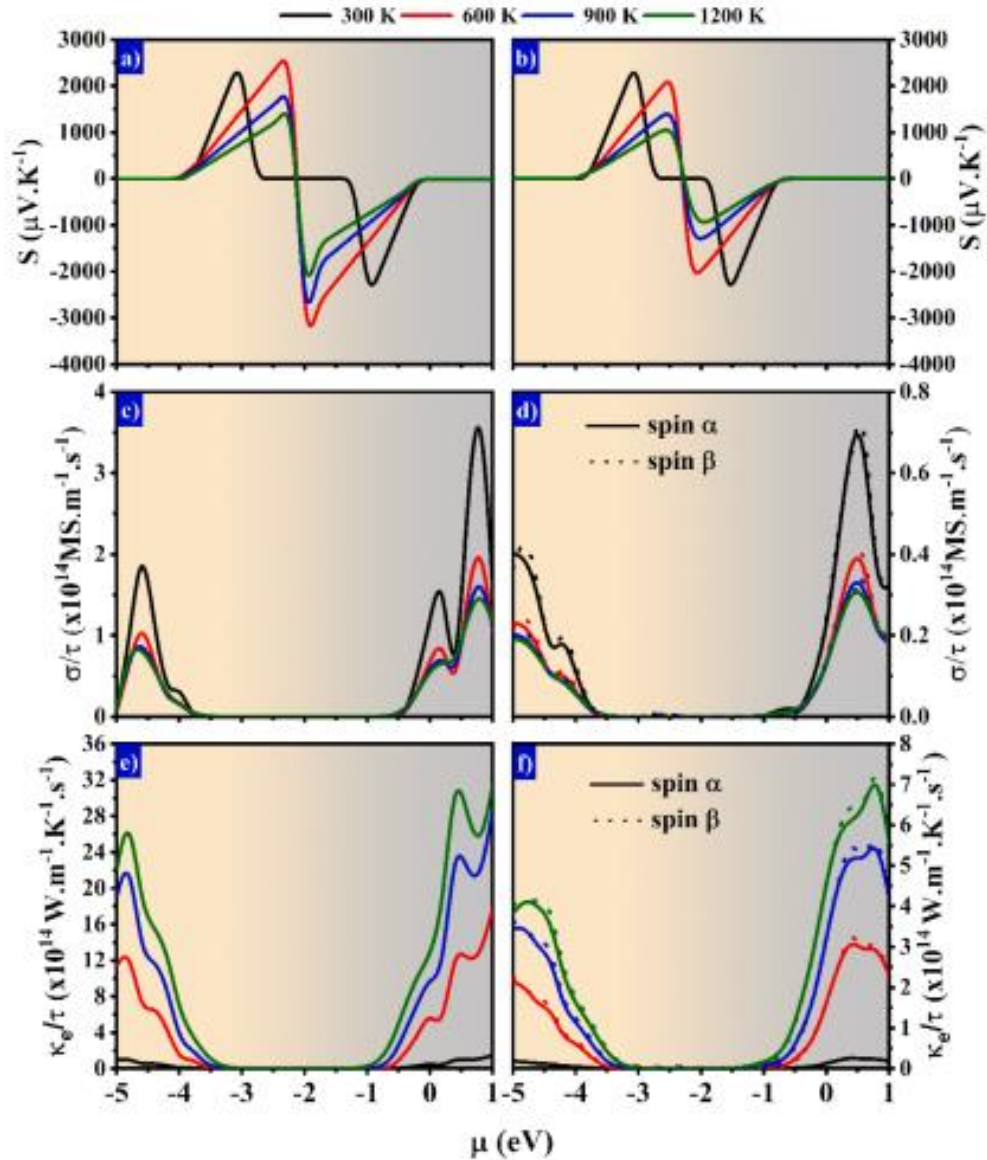


Fig. 6. Thermoelectric properties of STO (left) and Ag-STO (right), where: a) and b) Seebeck constant; c) and d) electrical conductivity; e) and f) thermal conductivity.

chemical potential (μ) ranging from -5 to 1 eV at $T = 300, 600, 900$ and 1200 K, where $\mu < E_f$ represents p-type doping, $\mu = E_f$ represents the intrinsic condition of the system, and $\mu > E_f$ represents n-type doping [9,17,64]. Thus, a high-power factor and low κ_e can be achieved by adjusting the values of μ to improve the TE performance.

The (001)-STO reaches a maximum S at 600 K of $-2540 \mu\text{V.K}^{-1}$ in $\mu = -2.34$ eV and $-3184.7 \mu\text{V.K}^{-1}$ $\mu = -1.91$ eV (Fig. 6a). When temperature increases, the maximum S value decreases, a typical characteristic of n-type doping semiconductors [65]. In Ag-(001)-STO (Fig. 6b), S decreases as the temperature increases, with a maximum value of $2303.62 \mu\text{V.K}^{-1}$ to 300 K in the $\mu = -3.08$ eV (p-type region) and $-2295.69 \mu\text{V.K}^{-1}$ to 300 K in the $\mu = -1.52$ eV (n-type region), demonstrating that this system has a p-type semiconductor behavior. The temperature increase leads to an S and σ reduction.

The σ occurs due to the movement of electrons from high- to low-

temperature regions. In the Ag-(001)-STO surface, there is no difference between spin α and β . The maximum conductivity values in both states are obtained at $T = 300$ K. The temperature increase causes the σ decrease, which converges for high temperatures. The Ag-doping reduces the maximum σ values (-3.5 for $0.7 \times 10^{14} \text{ MS.m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in 300 K). The σ maximum is observed for $\mu = 0.8$ eV and $\mu = 0.5$ eV for (001)-STO and Ag-(001)-STO, respectively. These results indicate that Ag-(001)-STO films can be electrically insulating despite the reduction of E_g with doping. Tse and co-workers [22] reported a similar tendency regarding the S and σ results. Dehkordi and co-workers [66] synthesized Pr-STO, obtained σ greater than $2 \times 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ at low temperatures, additionally, the doping increased density of carriers, which resulted in the σ increase. The flat bands in BV of the Ag-(001)-STO reduces electronic mobility and is the main factor for σ reduction [67].

The thermal conductivity can be separated into two components: the

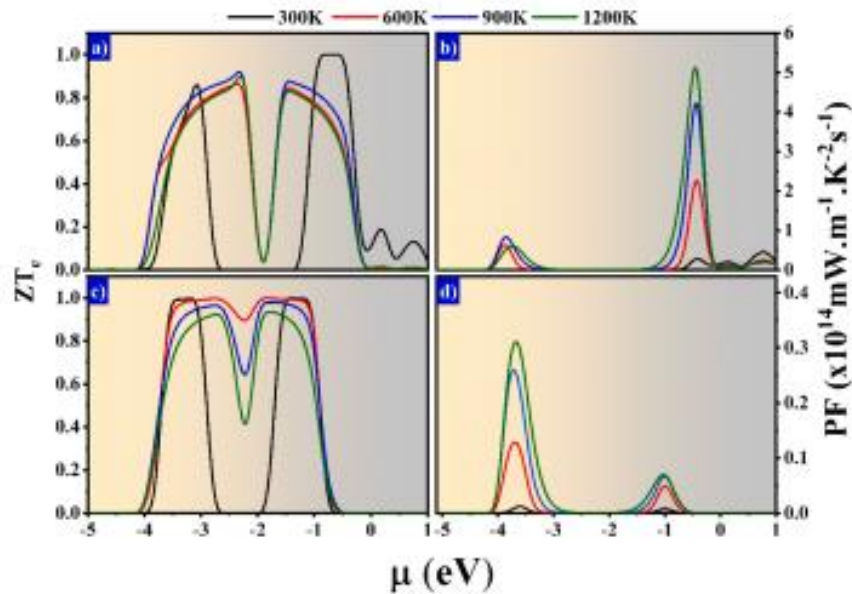


Fig. 7. ZT_e : a) (001)-STO and c) Ag-(001)-STO; PF: b) (001)-STO and d) Ag-(001)-STO.

lattice thermal conductivity (κ_l) and electronic thermal conductivity (κ_e). The κ_l refers to the transfer of heat through phonon dispersion [68,69]. According to Alam and co-workers [70], κ_l contribution is too small in 2D semiconductors; therefore, it can be ignored to simplify calculations. In addition, phonons calculations of doped STO and experimental data have shown that Ag doping and other transition metals systems tend to reduce κ_l [16,17].

The band structure reveals that Ag-doping facilitates the promotion of electrons from VB to CB and heat transfer. The temperature increment induces an κ_e increase in both structures; therefore, Ag-(001)-STO drastically reduces κ_e due to a disorder generated by Ag doping [65]. This behavior is important since lower κ_e is excellent for TE materials [9]. The (001)-STO and Ag-(001)-STO has κ_e maximum of the $30 \times 10^{14} \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ in $\mu = 0.4 \text{ eV}$ and $7 \times 10^{14} \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ in $\mu = 0.8 \text{ eV}$ respectively. The Ag-doping generates a decrease in $\kappa_e - 5$ times, indicating that films of these materials can be promising for applications with thermal insulation. The κ_e reduction with Ag-doping agrees with other experimental results reported in the literature [71,72].

The ZT_e of (001)-STO is lower than the Ag-(001)-STO and follows the same trend as temperature rises (Fig. 7a). On the other hand, Ag-doping decreases the ZT_e with temperature increasing (Fig. 7c). The PF (Fig. 7b and 7d) appoints that the (001)-STO is an n-type, while the Ag-(001)-STO is a p-type semiconductor. It is also observed that the Ag-doping decreases the PF of (001)-STO by greater than 10 times. High ZT_e and PF can be achieved by adjusting the values of μ to obtain the best TE performance of the material.

The theoretical results represent the maximum value that can be obtained for ideal structures, nevertheless, all materials contain defects that promote conductivity of n or p-type, and carrier concentrations are therefore strongly dependent on the preparation of the material. Moreover, the experimental area and thickness control of the Ag-(001)-STO is fundamental because it can cause high κ_l due to an increase in the DOS of phonon and mean free path of phonons and consequently reduces ZT_e , which can derail applications at low temperatures. TE materials scanned with $ZT_e \geq 1$ is not exclusively the only factor that should be considered for application. An actual TE device is constructed of two materials, an n and p-type, using different strategies to get efficient materials like TE devices [73]. For this purpose, Ag-doping associated with low dimensionality can improve thermoelectric efficiency

and be a strategy for developing thermoelectric devices.

5. Conclusion

Computational modeling and DFT calculations were crucial for comprehending the effects of Ag-doping on (001)-STO surface. Simulations showed that Ag-doping creates charge modification forming coordinated bonds [Ag-O] with the emergence of bonding states and producing a midgap trap state. Results improve the optical properties, which decrease the band gap energy, atomic charges, carrier mobility and increase the dielectric constant in the xOy-direction.

The calculated TE parameters for (001)-STO and Ag-(001)-STO show a large Seebeck coefficient of the 2303.62 and 2295.69 $\mu\text{V.K}^{-1}$, respectively, and the Ag-doping significantly reduces the thermal conductivity of the 30×10^{14} to $7 \times 10^{14} \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ at 1200 K, indicating that the material can be used with TE materials at high temperatures. Finally, the findings support the understanding that Ag-doping in (001)-STO surface can be a suitable candidate for TE application.

CRediT authorship contribution statement

Sérgio A. Azevedo: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. José A. S. Laranjeira: Data curation, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – review & editing. Nicolas F. Martins: Data curation, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – review & editing. Júlio R. Sambrano: Validation, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

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

Data availability

Data will be made available on request.

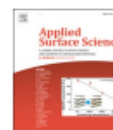
Acknowledgments

This work was supported by the following Brazilian funding agencies: FAPESP (2019/08928-9, 2013/07296-2, 2020/10380-9, 2020/01144-0 and 2022/03959-6) and CNPq (307213/2021-8). The computational facilities were supported by resources supplied by the Laboratory of Molecular Simulations, São Paulo State University – UNESP, Bauru, Brazil. Besides, we would like to thank the Federal Institute of Maranhão – IFMA, which granted a license and financially supported Azevedo S. A.

References

- [1] L. Zhang, X.L. Shi, Y.L. Yang, Z.G. Chen, Flexible thermoelectric materials and devices: From materials to applications, *Mater. Today* 46 (2021) 62–108, <https://doi.org/10.1016/j.matmod.2021.02.016>.
- [2] Y. Du, J. Xu, B. Paul, P. Eklund, Flexible thermoelectric materials and devices, *Appl. Mater. Today* 12 (2018) 366–388, <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.07.004>.
- [3] W.-D. Liu, L. Yang, Z.-G. Chen, J. Zou, Promising and Eco-Friendly Cu₂X-Based Thermoelectric Materials: Progress and Applications, *Adv. Mater.* 32 (8) (2020) 1905703, <https://doi.org/10.1002/adma.201905703>.
- [4] L. Yang, Z.-G. Chen, M.S. Dargusch, J. Zou, High Performance Thermoelectric Materials: Progress and Their Applications, *Adv. Energy Mater.* 8 (6) (2018), <https://doi.org/10.1002/aenm.201701797>.
- [5] R. He, G. Schieming, K. Nielsch, Thermoelectric Devices: A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization, *Adv. Mater. Technol.* 3 (4) (2018), <https://doi.org/10.1002/adem.201700256>.
- [6] A.N. Alakalany, Y. Ismail, A. Al-Akhalany, Thermoelectric Devices: Cooling and Power Generation Thermoelectric Devices Cooling and Power, *Generation* (2014), <https://doi.org/10.48550/arXiv.1403.3836>.
- [7] Q.H. Zhang, X.Y. Huang, S.Q. Bai, X. Shi, C. Uher, L.D. Chen, Thermoelectric Devices for Power Generation: Recent Progress and Future Challenges, *Adv. Eng. Mater.* 18 (2016) 194–213, <https://doi.org/10.1002/adem.201500333>.
- [8] H. Ohta, S. Kim, Y. Maue, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto, Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃, *Nat. Mater.* 6 (2007) 129–134, <https://doi.org/10.1038/nmat1821>.
- [9] S. Bousmaidi, A. Marjani, A. Talbi, M. Zouari, K. Nouneh, L. Setti, A DFT study of electronic, optical and thermoelectric properties of Ge-halide perovskites GeX₂ (X=F, Cl and Br), *Comput. Condens. Matter* 31 (2022) e00663.
- [10] X.L. Shi, H. Wu, Q. Liu, W. Zhou, S. Lu, Z. Shao, M. Dargusch, Z.G. Chen, SrTiO₃-based thermoelectric: Progress and challenges, *Nano Energy* 78 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105195>.
- [11] G.D. Mahan, T. Balarin, C. Atomico Bariloch, The best thermoelectric, *Appl. Phys. Sci.* 93 (1996) 7436–7439, <https://doi.org/10.1073/pnas.93.15.7436>.
- [12] Y. Yin, Q. Li, A review on all-perovskite multiferroic tunnel junctions, *J. Materom.* 3 (2017) 245–254, <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.09.001>.
- [13] F. Oba, Y. N. Kamagaki, Design and exploration of semiconductors from first principles: A review of recent advances, *Appl. Phys. Express* 11 (6) (2018) 060101.
- [14] G.R. Adams, O.I. Okun, A review of perovskite solar cells with a focus on wine-shaped devices, *Renewable Energy Focus* 25 (2018) 17–23, <https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.02.002>.
- [15] F. Azough, A. Ghollinia, D.T. Alvarez-Ruiz, E. Duran, D.M. Kepaptsoglou, A. S. Eggeman, Q.M. Ramasse, R. Freer, Self-Nanostructuring in SrTiO₃: A Novel Strategy for Enhancement of Thermoelectric Response in Oxides, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 32833–32843, <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B06483>.
- [16] D. Park, H. Ju, J. Kim, One-pot fabrication of Ag–SrTiO₃ nanocomposite and its enhanced thermoelectric properties, *Ceram. Int.* 45 (2019) 16969–16975, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.245>.
- [17] Q. Chen, P. Zhang, M. Qin, Z. Lou, L. Gong, J. Xu, J. Kong, H. Yan, F. Gao, Effect of La³⁺, Ag⁺ and Bi³⁺ doping on thermoelectric properties of SrTiO₃: First-principles investigation, *Ceram. Int.* 48 (2022) 13803–13816, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.262>.
- [18] U.S. Shenoy, D.K. Bhat, Electronic structure engineering of SrTiO₃ via rhodium doping: A DFT study, *J. Phys. Chem. Solid* 148 (2021), 109708, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109708>.
- [19] U.S. Shenoy, D.K. Bhat, Enhanced thermoelectric properties of vanadium doped SrTiO₃: A resonant dopant approach, *J. Alloy. Compd.* 832 (2020) 154958.
- [20] K. Ozdogan, M. Upadhyay Kabaly, H.N. Alsharief, U. Schwingschäffl, Anomalous enhancement of the thermoelectric figure of merit by V co-doping of Nb-SrTiO₃, *Appl. Phys. Lett.* 100 (19) (2012) 193110.
- [21] S.R.S. Kumar, A.Z. Barasheed, H.N. Alsharief, High temperature thermoelectric properties of strontium titanate thin films with oxygen vacancy and niobium doping, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 7268–7273, <https://doi.org/10.1021/AM4015956>.
- [22] J. Ye, A. Aziz, J.M. Fliteroff, J.M. Skelton, L.J. Gillie, S.C. Parker, D.J. Cooke, M. Molinari, Unravelling the Impact of Graphene Addition to Thermoelectric SrTiO₃ and La-Doped SrTiO₃ Materials: A Density Functional Theory Study, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 41303–41314, <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c10865>.
- [23] S. Yazdi, T. Cuk, SrTiO₃ Surface Post Photocatalytic Water Oxidation: TEM Chemical and Structural Analyses, *Microsc. Microanal.* 26 (2020) 2194–2196, <https://doi.org/10.1017/s1431927620020772>.
- [24] G.-H. Song, G.-P. Li, X.-y. Li, H. Du, F. Hu, Thermoelectric performance of copper-rich β -Cu₂Se films with Ag-doping by magnetron sputtering, *Mater. Chem. Phys.* 260 (2021) 124143.
- [25] P. Suriya, M. Prabhu, K. Jagannathan, Synthesis and structural, optical and photovoltaic characteristics of pure and Ag doped TiO₂ nanoparticles for dye sensitized solar cell application, *Mater. Today: Proc.* 65 (2022) 100–105.
- [26] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, R. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018) 1–36, <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>.
- [27] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [28] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170, <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- [29] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof 110 (1999) 5029–5036.
- [30] A. Erba, K.E. El-Kelany, M. Ferrero, I. Baraille, M. Rérat, Piezoelectricity of SrTiO₃: An ab initio description, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 88 (2013) 1–10, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.035102>.
- [31] J. Scaramio, S. Giorgianni, A systematic study of the influence of the slab thickness on the Lewis acidity of the rutile (110) surface: A quantum-mechanical simulation of CO adsorption, *Chem. Phys. Lett.* 473 (2009) 179–183, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.03.036>.
- [32] S.A. Azevedo, J.A.S. Laranjeira, J.L.P. Ururi, E. Longo, J.R. Sambrano, An accurate computational model to study the Ag-doping effect on SrTiO₃, *Comput. Mater. Sci.* 214 (2022), 111693, <https://doi.org/10.1016/j.commater.2022.111693>.
- [33] G. Sansone, A. Ferretti, L. Maschio, Ab initio electronic transport and thermoelectric properties of solids from full and range-separated hybrid functionals, *J. Chem. Phys.* 147 (11) (2017) 114101.
- [34] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations*, *Phys. Rev. B* 13 (1976).
- [35] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, The calculation of static polarizabilities of 1–3D periodic compounds: the implementation in the CRYSTAL code, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 1450–1459, <https://doi.org/10.1002/jcc.20905>.
- [36] S. de Lazaro, E. Longo, J.R. Sambrano, A. Beltrán, Structural and electronic properties of PbTiO₃ slabs: a DFT periodic study, *Surf. Sci.* 552 (2004) 149–159, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.01.041>.
- [37] J.R. Sambrano, V.M. Longo, E. Longo, C.A. Taft, Electronic and structural properties of the (001) SrZrO₃ surface, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 813 (2007) 49–56, <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.02.022>.
- [38] D. Jain, S. Chaudh, P. Khullar, S. Govindaraj Srinivasan, R. Rai, Bulk and surface DFT investigations of inorganic halide perovskites screened using machine learning and materials property databases, *PCCP* 21 (2019) 19423–19436, <https://doi.org/10.1039/c9cp03240a>.
- [39] R.L. Egglitz, Comparative first-principles calculations of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ and CaTiO₃ (001), (011) and (111) surfaces, *Ferroelectrics* 483 (2015) 53–67, <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1058673>.
- [40] R. Bachelet, F. Sánchez, F.J. Palomares, C. Ocal, J. Fontcuberta, Atomically flat SrO-terminated SrTiO₃ (001) substrate, *Appl. Phys. Lett.* 95 (14) (2009) 141915.
- [41] M. Saghayezian, S.M. Rezaei Sani, J. Zhang, E.W. Plummer, Rumppling and Enhanced Covalency at the SrTiO₃ (001) Surface, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 8086–8091, <https://doi.org/10.1021/ACS.jpcc.8b07452>.
- [42] G. Zhu, G. Radtke, G. a. Botton, Bonding and structure of a reconstructed (001) surface of SrTiO₃ from TEM, *Nature* 490 (2012) 384–387, <https://doi.org/10.1038/nature11563>.
- [43] G. Wang, Y. Qin, J. Cheng, Y. Wang, Influence of Zn doping on the photocatalytic property of SrTiO₃, *J. Fuel Cell. Technol.* 38 (2010) 502–507, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60042-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60042-4).
- [44] Y. Wu, T. He, Ag loading induced visible light photocatalytic activity for perovskite SrTiO₃ nanofibers, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 199 (2018) 283–289, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.078>.
- [45] Z. Jiao, T. Chen, J. Xiong, T. Wang, G. Lu, J. Ye, Y. Bi, Visible-light-driven photoelectrochemical and photocatalytic performances of Cr-doped SrTiO₃/TiO₂ heterostructured nanotube arrays, *Sci. Rep.* 3 (2013), <https://doi.org/10.1038/srep02720>.
- [46] Y. Ping, D. Rocca, G. Galli, Electronic excitations in light absorbers for photoelectrochemical energy conversion: First principles calculations based on many body perturbation theory, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2437–2469, <https://doi.org/10.1039/c3cs00007a>.
- [47] D.E.P. Vanzooske, P. Bultinck, I. van Driessche, Extending Hirshfeld-I to bulk and periodic materials, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 405–417, <https://doi.org/10.1002/jcc.23088>.
- [48] F.L. Hirshfeld, Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 44 (2) (1977) 129–138.
- [49] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials, *Phys. Rev. B* 54 (23) (1996) 16317–16320.
- [50] C. Noguera, Polar oxide surfaces, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (31) (2000) R367–R410.

- [51] K. van Benthem, C. Elsässer, R.H. French, Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory, *J Appl Phys.* 90 (2001) 6156–6164, <https://doi.org/10.1063/1.1415766>.
- [52] T. Okuda, K. Nakamichi, S. Miyasaka, Y. Tokura, Large thermoelectric response of metallic perovskites: Sr_{1-x}La_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.1), *Phys. Rev. B Condens Matter Phys.* 63 (2001), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.113104>.
- [53] L.H.d.S. Lacerda, E. Longo, J. Andrés, M.A. San-Miguel, A diagnosis approach for semiconductor properties evaluation from ab initio calculations: Ag-based materials investigation, *J. Solid State Chem.* 305 (2022) 122670.
- [54] F. Opoku, K.K. Govender, C.G.C.E. van Sittert, P.P. Govender, Understanding the mechanism of enhanced charge separation and visible light photocatalytic activity of modified wurtzite ZnO with nanoclusters of ZnS and graphene oxide: From a hybrid density functional study, *New J. Chem.* 41 (2017) 8140–8155, <https://doi.org/10.1039/c7nj01942d>.
- [55] M.R. Ashwin Kishore, P. Ravindran, Tailoring the Electronic Band Gap and Band Edge Positions in the C2N Monolayer by P and As Substitution for Photocatalytic Water Splitting, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 22216–22224, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07776>.
- [56] J. Sun, D.J. Singh, Thermoelectric properties of n-type SrTiO₃, *Appl. Mater.* 4 (10) (2016) 104803.
- [57] S. Shokhovets, O. Ambacher, G. Gobsch, Conduction-band dispersion relation and electron effective mass in III-V and II-VI zinc-blende semiconductors, *Phys. Rev. B Condens Matter Mater Phys.* 76 (2007), 125203, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.125203>.
- [58] Y. Xu, Y. Liang, Q. He, R. Xu, D. Chen, X. Xu, H. Hu, Review of doping SrTiO₃ for photocatalytic applications, *Bulletin of Materials Science* 2022 46:1–46 (2022) 1–14, <https://doi.org/10.1007/S12034-022-02826-X>.
- [59] F.M. Pontes, E.J.H. Lee, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, High dielectric constant of SrTiO₃ thin films prepared by chemical process, n.d.
- [60] F.M. Pontes, E.R. Leite, E.J.H. Lee, E. Longo, J.A. Varela, multilayer thin films prepared by a chemical route, 2001.
- [61] A.A. Al-Muntaser, R. Adel Pashameah, K. Sharma, E. Alzahrani, S.T. Hameed, M. A. Morsi, Boosting of structural, optical, and dielectric properties of PVA/CMC polymer blend using SrTiO₃ perovskite nanoparticles for advanced optoelectronic applications, *Opt. Mater. (Amst)* 132 (2022), 112799, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112799>.
- [62] A. Putatunda, D.J. Singh, Lorenz number in relation to estimates based on the Seebeck coefficient, *Mater. Today Phys.* 8 (2019) 49–55, <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.01.001>.
- [63] R.W. McKinney, P. Gorai, V. Stevanović, E.S. Toberer, Search for new thermoelectric materials with low Lorenz number, *J. Mater. Chem. A Mater.* 5 (2017) 17302–17311, <https://doi.org/10.1039/c7ta04332e>.
- [64] U.S. Shenoy, D.K. Bhat, Electronic structure engineering of tin telluride through co-doping of bismuth and indium for high performance thermoelectrics: a synergistic effect leading to a record high room temperature ZT in tin telluride, *J. Mater. Chem. C Mater.* 7 (2019) 4817–4821, <https://doi.org/10.1039/C9TC01184F>.
- [65] D. Srivastava, C. Noeman, F. Azeough, M.C. Schiffer, E. Guillemeau, R. Freer, Improving the thermoelectric properties of SrTiO₃-based ceramics with metallic inclusions, *J. Alloy. Compd.* 731 (2018) 723–730, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.033>.
- [66] A. Mehdizadeh Dehkordi, S. Bhattacharya, T. Darroudi, J.W. Graff, U. Schwingschlägl, H.N. Alsharief, T.M. Tritt, Large thermoelectric power factor in Pr-doped SrTiO₃-δ ceramics via grain-boundary-induced mobility enhancement, *Chem. Mater.* 26 (2014) 2478–2485, <https://doi.org/10.1021/CS4040853>.
- [67] A. Baki, M. Abdeldayem, C. Morales, J.J. Fleg, D. Klimm, O. Bierwagen, J. Schwarzkopf, Potential of La-Doped SrTiO₃ Thin Films Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy for Thermoelectric Applications, *Cryst. Growth Des.* (2022), <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.2C01438>.
- [68] D.A. Benito, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo, D.A. Stewart, Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles, *Appl. Phys. Lett.* 91 (23) (2007) 231922.
- [69] E.S. Toberer, L.L. Baranowski, C. Dames, Advances in Thermal Conductivity, <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155040>, 42 (2012) 179–209, <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155040>.
- [70] N.N. Alan, N.A. Malik, M.H. Samat, N.H. Hussin, N.K. Jaafar, A. Radzwan, M. Z. Mohyedin, B.U. Haq, A.M.M. Ali, O.H. Hassan, M.Z.A. Yahya, M.F.M. Taib, Underlying mechanism of surface (001) cubic ATiO₃ (A = Pb, Sn) in enhancing thermoelectric performance of thin-film application using density functional theory, *Surf. Interfaces* 27 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101524>.
- [71] J.Q. Li, N. Yang, S.M. Li, Y. Li, F.S. Liu, W.Q. Ao, Enhancement of Thermoelectric Properties in SnTe with (Ag, In) Co-Doping, *J. Electron. Mater.* 47 (1) (2018) 205–211.
- [72] Y.-C. Liu, Y.-H. Zheng, B. Zhan, K. Chen, S. Butt, B. Zhang, Y.-H. Lin, Influence of Ag doping on thermoelectric properties of BiCuSeO, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2) (2015) 845–849.
- [73] X.L. Shi, J. Zou, Z.G. Chen, Advanced thermoelectric design: From materials and structures to devices, *Chem. Rev.* 120 (2020) 7399–7515, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>.



Full Length Article

Surface-dependent properties and morphological transformations of rutile GeO₂ nanoparticles

José A.S. Laranjeira^a, Sérgio A. Azevedo^{a,c}, Guilherme S.L. Fabris^b, Anderson R. Albuquerque^c, Mateus M. Ferrer^d, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, 17033-360, Bauri, SP, Brazil

^b Department of Materials Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, Brazil

^c Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, RN, Brazil

^d Graduate Program in Materials Science and Engineering, Center for Technology Development, Federal University of Pelotas, 96010-610 Pelotas, RS, Brazil

^e Federal Institute of Maranhão – IFMA, 65950-000, Barra do Corda, MA, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Rutile
Germanium dioxide
Morphology
Wulff
DFT

ABSTRACT

Recently, the knowledge of surface-dependent properties has attracted a lot of attention since it is crucial for materials functionalization based on the morphological control of nanoparticles (NPs). This study describes the surface-dependent properties and morphological transformation routes of rutile germanium dioxide (r-GeO₂) using the density functional theory (DFT) and the Wulff construction procedure. The calculations revealed the following order of relative surface stability: (1 1 0) > (1 0 0) > (3 2 1) > (3 1 1) > (2 0 1) > (2 1 1) > (1 0 1) > (1 0 3) > (0 0 1) > (1 1 1), with the Ge-O bonds being attributed to Ge_{4p}-O_{2p} and Ge_{4s}-O_{2p} interactions. The results demonstrate that the different coordination breakages on the outermost polyhedra are related to atomic charges, band gap, relative stability, and Fermi energy. Additionally, a map of the morphological transformation routes and the band alignment were elaborated, showing that cubic, octahedral, or hexadecahedral morphologies can have photocatalytic activity for H₂ production via water splitting. The methodology and results reported herein can help target the synthesis and functionalization of rutile-type materials.

1. Introduction

The class of ultra-wide band gap (UWBG) materials has attracted the attention of researchers and industries due to their potential use as luminescent phosphors, oxygen sensors [1–3], quantum computer components [4], deep-ultraviolet optoelectronic devices [5,6], photo-sensitive sensors [7], water purifying and food sterilizing agents [8], among others [9]. Furthermore, UWBG materials are promising candidates for high-power and efficient electrical energy conversions [10]. Inside this class of compounds, rutile germanium dioxide (r-GeO₂) has a band gap energy of ~ 4.68 eV and exhibits high transmittance, dielectric constant [11], thermal stability [12], and carrier mobility [13]. On the other hand, it is known that the nanoparticle (NP) morphology depends on synthesis parameters, such as reaction time, temperature, pH, surfactants or the presence of dopants [14,15]. In this regard, Wang et al. [16] synthesized r-GeO₂ NPs with square prism morphologies via the hydrothermal method, which proved to have superior photocatalytic activity compared to the r-TiO₂ for H₂ production by water splitting.

Associations between morphology and nanomaterial features can be made from the knowledge of the structural and electronic properties of its exposed (*hkl*) surfaces. However, a complete description of these properties cannot be easily obtained experimentally. In this sense, computational methods such as electronic structure calculations based on density functional theory (DFT) have been widely used in materials science and engineering [17–20]. The Wulff model [21] allows morphological characterization through the relation between the surface-dependent properties and its relative exposure rate [22]. When combined with theoretical methods, this approach becomes a useful tool to explain or predict experimental results [23–27].

Tamijani et al. [28] showed that the relative stability order of r-GeO₂ surfaces is (1 1 0) > (1 0 0) > (1 0 1) > (0 0 1), in agreement with that observed for other rutile-type materials [29–33]. However, these studies are limited to low miller indices surfaces. Especially regarding the r-GeO₂, no studies dealing with the characteristics and routes of morphological transformations of their NPs were found. Furthermore, including non-conventional (*hkl*) indices in surface modeling can open

* Corresponding author.

E-mail address: jr.sambrano@unesp.br (J.R. Sambrano).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155321>

Received 23 August 2022; Received in revised form 11 October 2022; Accepted 13 October 2022

Available online 26 October 2022

0169-4332/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

new perspectives for experimental studies aiming to obtain them for a specific application.

Motivated by this literature gap, the present research focuses on the structural and electronic study of *r*-GeO₂ surface-dependent properties based on (DFT) simulations. For this purpose, the (001), (100), (101), (103), (110), (111), (201), (211), (311) and (321) surfaces were simulated. The results allow the construction of a morphological mapping that can describe all crystalline habits that encompass any surface studied herein. This approach can help experimentalists in the synthesis control to obtain and describe desired NP shapes.

2. Computational setup

The simulations were performed using the DFT methodology implemented in the CRYSTAL17 [34] package in conjunction with the B3LYP-D3 [35], which is the B3LYP functional with the empirical and semi-classical Grimme dispersion correction D3 [36]. The Ge and O atomic centers were described by the 9-7631(511d)G [37] and 6-2111d1G [38] all-electron basis sets, respectively. A modified version of the B3LYP-D3 functional (23.3 % HF exchange) was adopted using the same methodology applied by Gomes et al. [39] to improve its approximation to the experimental reference data [40,41].

In the simulations, the precision of the infinite Coulomb and the HF exchange series was controlled by five parameters α_i , with $i = 1, 2, 3, 4$ and 5, where α_1 is the overlap, α_2 is the penetration for Coulomb integrals, α_3 is the overlap for HF exchange integrals, and α_4 and α_5 are the pseudo-overlaps (HF exchange series). As two-electron contributions are neglected when the overlap between atomic functions is below 10^{-6} , the five parameters α_i were set to 8, 8, 8, 8, and 16, respectively. The convergence criteria were 1.5×10^{-3} Ha Bohr⁻¹ for the largest force component, and for electronic energy were set to 10^{-6} hartree/cell. The reciprocal space integration used an 8x8x8 k-point mesh in the irreducible Brillouin zone.

The Hirshfeld-I charge calculation model [42] was used to calculate the atomic charges. This model is a modification of the original Hirshfeld method, where the superposition density of all atoms is replaced by calculating iteratively optimized weighted symmetric functions.

3. Model system

The tetragonal *r*-GeO₂ structure belongs to the space group *P*4(2)/mm (*n*^o 136). This structure is formed by [GeO₆] polyhedron and characterized by two lattice parameters ($a = b = 4.3975$ Å and $c = 2.959$ Å) and the internal parameter $u = 0.3059$ [40], which determines the positions of the O atom with respect to the Ge atom (Fig. 1).

The results of bulk structural optimization using the B3LYP-D3 and B3LYP-D3 (23.3 %) functionals for a , c , u and E_{gap} and the experimental reference data [40,43–45] are shown in Table 1.

The HF modification considerably improved the E_{gap} value from 4.23

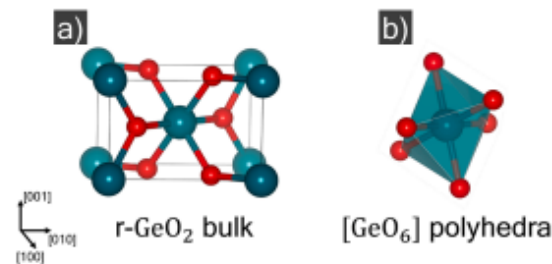


Fig. 1. (a) Unit cell of *r*-GeO₂ and (b) [GeO₆] polyhedron present in the structure. The green and red spheres represent the Ge and O atoms, respectively.

Table 1
r-GeO₂ lattices parameters (Å) and band gap energy (E_{gap}) (eV).

Functional	$a = b$	c	u	E_{gap}
B3LYP-D3	4.3796 (0.54 %)	2.8992 (0.17 %)	0.3053 (0.21 %)	4.23 (9.62 %)
B3LYP-D3-(23.3 %)	4.3720 (0.72 %)	2.8944 (0.00 %)	0.3052 (0.24 %)	4.68 (0.00 %)
Experimental	–	–	–	4.68 [45]
	4.3975 [40]	2.9590 [40]	0.3059 [40]	–
	4.397 [43]	2.863 [43]	0.3061 [43]	–
	4.397 [44]	2.8619 [44]	0.3060 [44]	–

The values in parentheses are the deviations calculated by the mean of the experimental data.

eV to 4.68 eV, in agreement with the experimental reference data [45]. This process increased the reliability of predicting the electronic and structural properties of the surfaces. From the optimized bulk structure, it was possible to build symmetrical and stoichiometric 2D slab models (finite in the *z*-direction but periodic in the *x*- and *y*-directions), which were optimized as a function of its internal coordinates.

The number of slab layers (thickness) plays a significant role in the accuracy of surface modeling. The slab thickness was selected as a function of surface energy (E_{surf}) convergence, i.e., when the energy difference between two consecutive slab models is smaller than 0.01 J/m². Herein the E_{surf} is defined by: $E_{\text{surf}} = (E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}})/2A$, where E_{slab} is the total energy of the surface model in the (*hkl*) direction, E_{bulk} is the total energy of the bulk per molecular unit, n is the number of molecular units in the model, and A is the unit cell area of the slab. The convergence of E_{surf} was reached with slab thicknesses of 32.16, 21.65, 18.48, 13.94, 30.40, 26.72, 17.21, 19.29, 7.73 and 11.31 Å for the (001), (100), (101), (103), (110), (111), (201), (211), (311) and (321) surfaces, respectively. Fig. 2 shows all surface models and the atomic arrangement of its outermost layers. No reconstruction was observed during the surface simulations.

Taking into account the outermost [GeO₄] polyhedra, the (100), (101) and (110) surfaces have the coordination number (CN) equal to 5 (CN = 5); the (001), (201), (211), (311) and (321), CN = 4; and the (111), CN = 3. Furthermore, all surfaces are terminated in two-fold oxygen atoms (O_(2f)).

The coordination number (CN) is used as an approximation to describe the electronic environment in which each atom is inserted. However, using a parameter that counts atoms without distinguishing their distance from a central atom may not accurately describe relatively distorted polyhedra. For example, despite having the same coordination (CN = 5), the (100), (110), and (101) surfaces can differ structurally due to distortions from the optimization process (Table 2). Therefore, it is necessary to use the effective coordination number (ECoN) [46,47] as a descriptor that quantifies such distortions. In the ECoN calculation, bonds are not counted as integers but fractions, with values between 0 and 1 that get closer to zero for larger distances from the central atom. The difference between CN and ECoN expresses how distorted a polyhedron is.

4. Results and discussion

The $E_{\text{surf}}^{\text{corr-act}}$ expresses the cutting slab energy, while the E_{surf} incorporates this energy and its variation due to structural optimization (Table 2). The calculated stability order after optimization is (110) > (100) > (321) > (311) > (201) > (211) > (101) > (103) > (001) > (111). It should be noted that the lower the $E_{\text{surf}}(\text{hkl})$, the greater the relative stability of the (*hkl*) surface.

The (100) and (110) surfaces are almost degenerate, in agreement with what was observed by Tamijani et al. [28]. The high instability of the (111) surface can be associated with the lowest coordination of the [GeO₃] polyhedra, which appears only on this surface (Fig. 2).

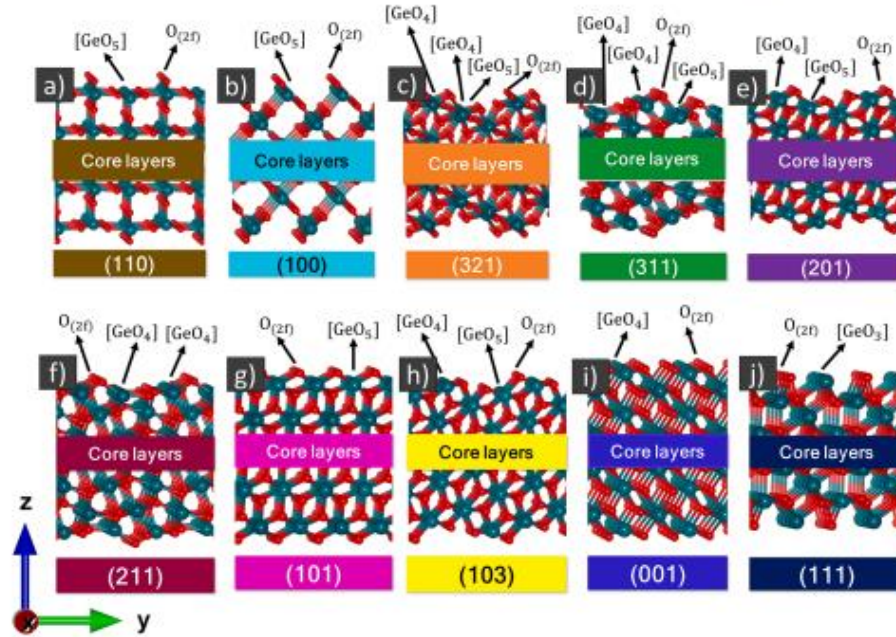


Fig. 2. Side view of the a) (110), b) (100), c) (321), d) (311), e) (201), f) (211), g) (101), h) (103), i) (001) and j) (111) surfaces.

Table 2

Surface energy before ($E_{surf}^{non-opt}$) and after (E_{surf}) structural optimization, band gap energy (E_{gap}) and effective coordination number (ECoN) for the outermost $[GeO_4]$ polyhedra with coordination breakdown.

Surface	$E_{surf}^{non-opt}$ (J.m ⁻²)	E_{surf} (J.m ⁻²)	E_{gap} (eV)	ECoN
(110)	2.03	12.47	4.05	4.94
(100)	2.04	9.26	4.83	4.76
(321)	2.39	6.64	4.33	3.88
(311)	2.43	5.53	4.21	3.88
(201)	2.45	7.58	4.41	3.97
(211)	2.47	9.48	4.51	3.84
(101)	2.52	9.06	3.82	4.55
(103)	2.88	8.08	3.85	3.96
(001)	3.00	14.50	3.60	3.99
(111)	4.31	12.67	4.16	2.99

As already mentioned, the (110), (101), and (100) surfaces have CN = 5. The (110) and (100) are the most stable, probably due to the high values of ECoN (4.94 and 4.76, respectively) when compared to (101) (4.55). On the other hand, the (001), (103), (201), (211), (311) and (321) surfaces possess CN = 4.

The (103), (201), (211), (311), and (321) surfaces have more than one polyhedron with coordination breakdown (see Figure S1 in Supplementary Material), which become impossible to associate the ECoN or CN with their relative stabilities. The (201), (211), (311), and (321) surfaces have the lowest E_{surf} values than the conventional surfaces (101), (001) and (111), and can be more likely to appear in NP morphology. Additionally, these surfaces possess more distorted outermost polyhedra, susceptible to interactions that recover the lost symmetry due to coordination breakdowns.

According to Fig. 3, the smallest differences between $E_{surf}^{non-opt}$ and E_{surf} can be observed for the (201), (321) and (311) surfaces, indicating that these structures were slightly modified in the optimization and

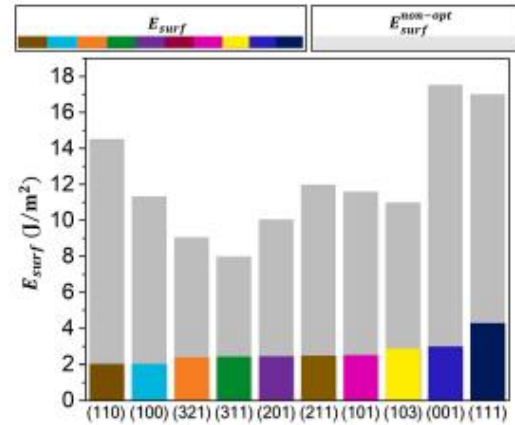


Fig. 3. E_{surf} (J/m²) (grey) and $E_{surf}^{non-opt}$ (J/m²) (colorful) before and after optimization, respectively.

could explain their higher stability in comparison with other surfaces that also have CN = 4. Considering that these differences may not represent surface stability (being only a tendency), the results demonstrate the importance of considering the optimization effects.

Since dimensionality is crucial for the electronic structure and determines the macroscopic optical properties of NPs, the density of states (DOS) is shown for r-GeO₂ surfaces (Fig. 4). The valence bands (VB) are dominated by states associated with O atoms, while for the conduction bands (CB) the Ge and O contributions are almost equal. Regarding the E_{gap} , it can be noted that the surface with the highest value is the (100),

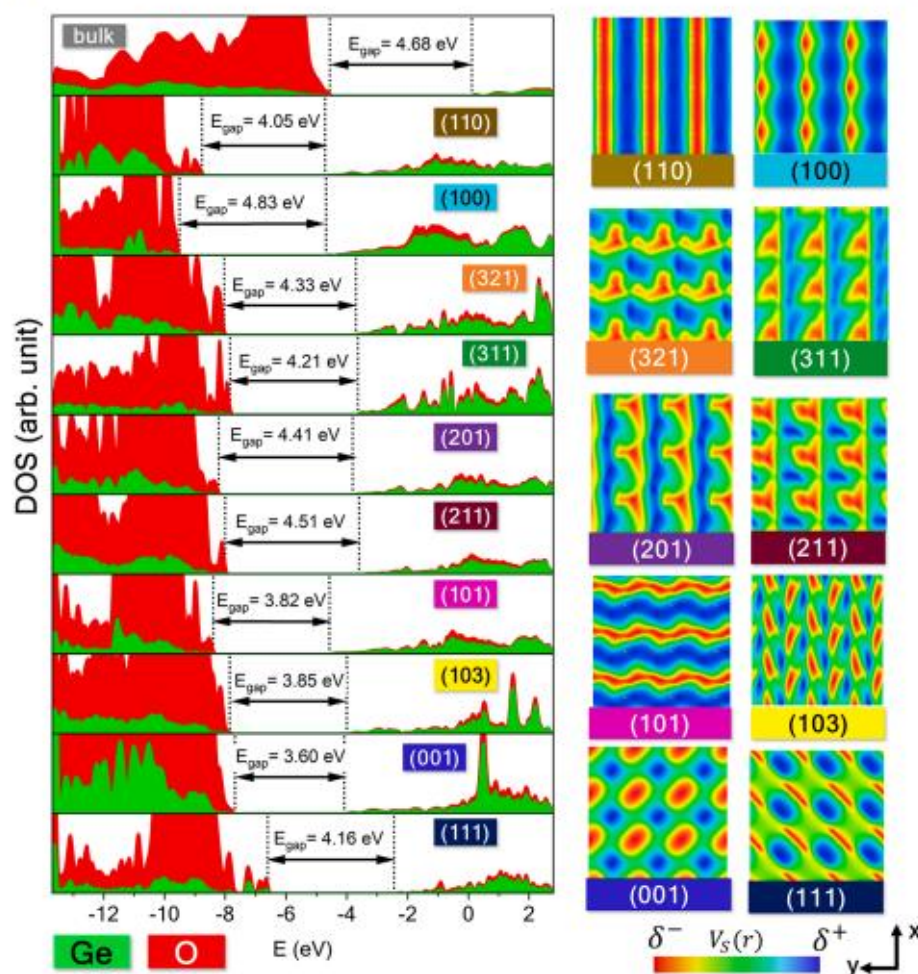


Fig. 4. Projected density of states (DOS) of $r\text{-GeO}_2$ surfaces following the relative stability order (from top to bottom): (110), (100), (321), (311), (201), (211), (101), (103), (001) and (111), and top view (on the right side) of the electrostatic potential surfaces ($V_S(r)$) of each one of them.

i.e., 4.83 eV, in agreement with G. Deng et al. [48], which reported (100) films of $r\text{-GeO}_2$ with $E_{\text{gap}} = 5.12$ eV, value superior to the bulk (4.68 eV). The (001), (101), and (103) surfaces have E_{gap} values below 4.00 eV and are among the most unstable. These differences allow band gap engineering mechanisms to be proposed through the $r\text{-GeO}_2$ morphological control.

Arranging the surfaces to increase the Fermi energy (E_F) (which corresponds to the top of the VB), that is, (100) < (110) < (101) < (201) < (211) < (321) < (311) < (103) < (001) < (111), it can be seen that the surfaces with higher CN in their outermost polyhedra are those with lower E_F values, suggesting that the more modified a surface concerning the bulk, the higher its chemical potential.

The electrostatic potential isosurfaces (Fig. 4) show different charge distribution patterns for each surface. For example, there is a pattern of continuous bands of negative charges interspersed with positive charges for the (110), (100), and (101) surfaces. The (100) and (110) surfaces show wider bands of positive charge density. The (001), (103), (111), (201), (211), (311), and (321) surfaces exhibit more significant areas

associated with charge neutrality (in green), evidencing that NPs with these exposed surfaces generally have a greater tendency to exhibit long-distance interactions.

Fig. 5 shows the analysis results performed using the Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) [49] method for the Ge–O bonds on each surface. Table S1 (more details in Supplementary Information) includes the different contributions of the orbital pairs and the corresponding energies observed from curve integration for the intervals considered (ICOHP). On all surfaces, only anti-bonding interactions occur in the CB, and in the VB has a predominance of bonding interactions. Furthermore, it can be verified that the (001), (101), and (103) surfaces exhibit lower ICOHP values, suggesting more intense Ge–O bonds in the coordination polyhedra on these surfaces.

The $\text{Ge}_{3d} - \text{O}_{2p}$ and $\text{Ge}_{4s} - \text{O}_{2p}$ interactions were not considered, as they did not exhibit significant values of ICOHP. The Ge–O bonds are interactions predominantly of the $\text{Ge}_{4p} - \text{O}_{2p}$ and $\text{Ge}_{4s} - \text{O}_{2p}$ type, indicating the occurrence of hybridization between s and p orbitals of the Ge atom. The $\text{Ge}_{4p} - \text{O}_{2s}$ and $\text{Ge}_{4s} - \text{O}_{2s}$ orbital interactions result in anti-

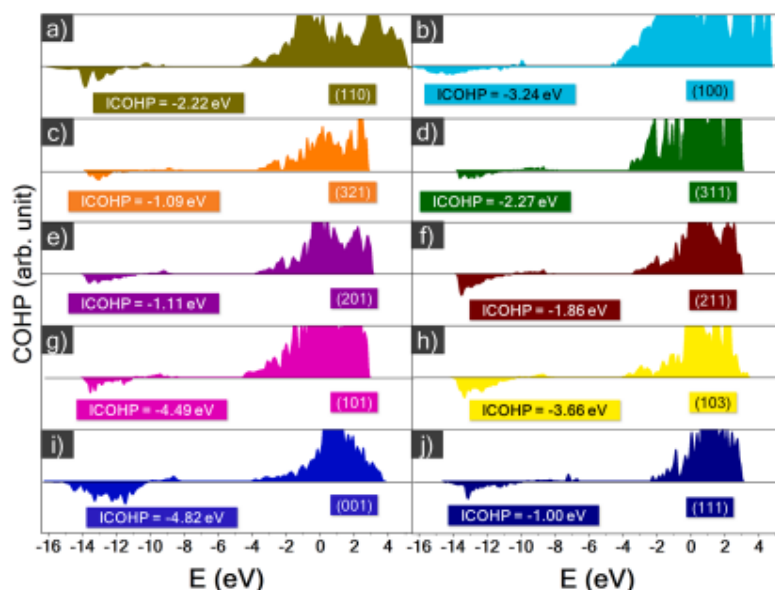


Fig. 5. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) for the Ge-O bonds on the (001), (100), (101), (103), (110), (111), (201), (211), (311) and (321) *r*-GeO₂ surfaces and ICOHP (eV) values calculated up to Fermi level. The positive and negative values correspond to anti-bonding and bonding states, respectively.

bonding orbitals, with the Ge_{4p}-O_{2s} being responsible for the most significant number of anti-bonding states.

Table S2 (more details in Supplementary Information) shows the Hirshfeld atomic charges of the outermost polyhedra. For comparison, in the *r*-GeO₂ bulk, the O atom has a charge of -1.159, while on the (111) surface, this value is -0.460. The (110), (001), (101), and (100) surfaces are those with the greatest charge module values for the total charge average of the O atom. These surfaces also have higher ECoN values, demonstrating that the charge of O atoms is associated with polyhedra distortions: the greater the distortions, the higher the charges of the O atoms.

The total charge associated with Ge atoms varies between +2.254 for the (110) surface and +1.039 for the (111). Except for the (111) surface (which has a lower charge on the outermost Ge atoms due to its low coordination), the charges of each central Ge atom are always greater than +2.000. Regarding the average charge of the outermost [GeO_n] polyhedra ($Q_{\text{polyhedra}} = (n \cdot Q_{\text{O}} + Q_{\text{Ge}}) / (n + 1)$), the highest charges can be seen for the (100), (110), and (101) surfaces. In addition, these surfaces exhibit greater $Q_{\text{polyhedra}}$ values, as demonstrated in Fig. 4, in which it is possible to observe that these surfaces also have greater charge density (areas in red or blue).

In the *r*-GeO₂ bulk, the charges of Ge atoms are higher due to the absence of bond breakages. In contrast, the charges were redistributed due to O vacancies in the outermost atomic layers of the surfaces. Moreover, the charge modules tend to increase in the innermost layers of the surface models, considering that they reproduce the bulk structure.

Using the Wulff model together with the $E_{\text{surf}}^{\text{non-opt}}$ and E_{surf} values (see Table 1), it was possible to represent the crystals referring to these two states. As it can be seen, in the crystal obtained from the $E_{\text{surf}}^{\text{non-opt}}$, only the (311) and (103) surfaces become exposed, with a relative exposure rate of 92.8 % and 7.2 %, respectively (see Fig. 6).

As a result of optimization, the (110), (100), (321), (101), (201), (211) and (311) become exposed. The (100) and (110) surfaces are the most stable and almost degenerate for E_{surf} values exhibit very close

relative exposure rates, i.e., 22.2 % and 22.7 %, respectively. The exposure of each surface is not strictly related to its E_{surf} , since the (101) plane has greater E_{surf} than the (100) and (110) surfaces and a relative exposure of 24.1 %. This occurs because of the different growth dynamics of each plane, where different variations in the relative exposure rate are observed for the same variations of E_{surf} . If the (101) surface had E_{surf} close to that of the (100) and (110) surfaces, the NPs would look similar to v_7 (Fig. 7).

According to the model used by Laranjeira et al. [51,52], it is possible to impose the modulation of the E_{surf} value for each surface to obtain a crystal corresponding to the highest possible exposure for each (*hkl*) surface ($v_1 - v_{10}$), which is represented by the ratio of surface energies (Γ) matrix, where all E_{surf} values were divided by the E_{surf} value of the most stable surface (in this case, the $E_{\text{surf}}^{(110)}$).

In Fig. 7, the crystals e_{1-10} correspond to the combinations of E_{surf} modulations occurred in v_{1-10} . For example, in crystal e_1 the E_{surf} are simultaneously changed for the (110) and (100) surfaces, as occurred in v_1 and v_2 , respectively. As the Γ^* decreases, the characteristic morphology of each (*hkl*) surface becomes evident, as are the cases of $\Gamma_{(110)}$ and $\Gamma_{(100)}$. According to the graph, the morphologies are rod-like. The morphologies obtained by decreasing $\Gamma_{(201)}$, $\Gamma_{(101)}$ and $\Gamma_{(111)}$, exhibit an octahedral shape, while those associated with decreases in $\Gamma_{(321)}$, $\Gamma_{(311)}$ and $\Gamma_{(211)}$ have hexadecahedral geometric shapes. For the $\Gamma_{(001)}$ and $\Gamma_{(111)}$, the crystals become increasingly flattened. As a consequence, when Γ^* is closer to zero, the lateral facets practically disappear, forming disk-like morphologies.

Considering that the surfaces with the corner of the coordination polyhedra exposed have the biggest growth rate compared to those with the face exposed [53], C. Jing et al. [54] proposed the velocity surface growth order: (111) > (001) > (101) > (100) > (110) for *r*-GeO₂. This order agrees with the stability order calculated here; most stable surfaces have the lowest velocity growth. The authors also described a growth mechanism for rod-like *r*-GeO₂ nanoparticles (Fig. 8a and 8b). Take into account that the surfaces with lower E_{surf} have preferential

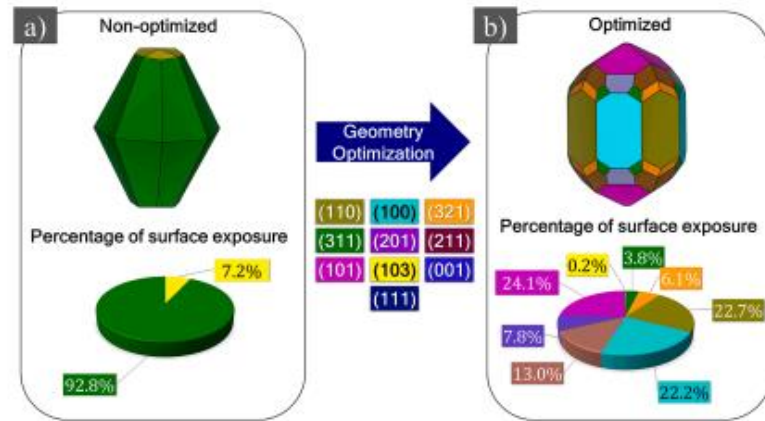


Fig. 6. Morphology obtained from (a) $E_{surf}^{non-opt}$ and (b) E_{surf} values [50] and the respective percentages of exposed surface area.

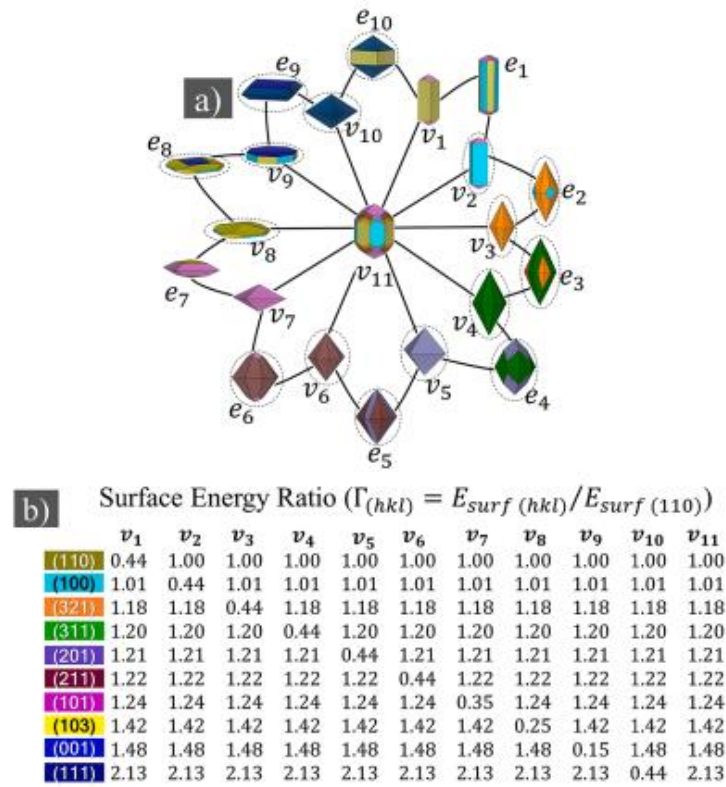


Fig. 7. (a) Graph of morphologies with all possible variations for surfaces with maximum exposed areas and combined two by two, highlighting morphologies with exposed surfaces with possible photocatalytic activity for H_2 production via water splitting, and (b) matrix modification of the represented morphologies in (a).

growth in NPs, here was proposed a new growth mechanism for rod-like r-GeO₂ (Fig. 8c), where the sharps that before were associated with (111) surface growth can be due to (321).

Wang et al. [16] compared the r-GeO₂ and r-TiO₂ based on their photocatalytic activities for H_2 production via water splitting. These authors synthesized r-GeO₂ by the hydrothermal method and obtained a

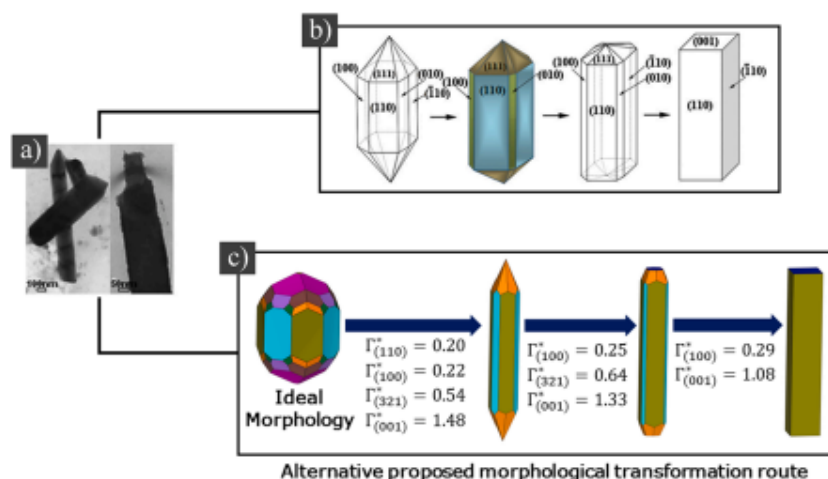


Fig. 8. (a) Transmission Electron Microscopy (TEM) images of rod-like r-GeO₂ obtained via liquidus phase deposition for 0.5–2 h, (b) proposed morphological transformation route by C. Jin et al. [54] and (c) alternative route using the results reported here.

square prism morphology (Fig. 10c). From TEM data, it can be verified that one of the exposed surfaces in the crystal is the (110). However, according to the band alignment (Fig. 9), the (110) surface does not have photocatalytic activity for the H^+/H_2 process. This suggests the occurrence of another exposed surface, the (001). Through modulations in $\Gamma_{(001)}$ and $\Gamma_{(110)}$ (Fig. 9a and 9b), it is possible to obtain the theoretical morphology corresponding to experimentally observed NP.

Furthermore, the (001), (103), (201), (211), (311) and (321) surfaces have a band alignment favorable for the production of H_2 (Fig. 9). Nonetheless, this does not mean that under experimental conditions, it would be possible to produce H_2 in the same way for all mentioned surfaces since factors such as the kinetics of different reactions for each surface must be considered. The surfaces with CN = 5 in their outermost polyhedra do not have a conduction band minimum

favorable for the occurrence of the H^+/H_2 process.

In addition to the (001) surface, it is observed that the NPs with (111), (201), (211), (311), and (321) exposed facets tend to have photocatalytic activity for H_2 production. In short, cubic, octahedral or hexadecahedral morphologies have possible photocatalytic activity for r-GeO₂-based systems (Fig. 10).

5. Conclusions

The relative surface stability order (110) > (100) > (321) > (311) > (201) > (211) > (101) > (103) > (001) > (111) was determined for r-GeO₂. The (211), (201) and (321) surfaces occupy the middle part of the stability order and exhibit chemical and structural characteristics of interest with low *E*CoN values in the outermost polyhedra, demonstrating the importance of considering surfaces with *(h/k)* indices higher than the low Miller indices. The COHP analysis showed that the (001), (101) and (103) surfaces exhibit a greater number of bonding interactions, indicating that the Ge–O bonds present in the coordination polyhedra on these surfaces are more intense and that the Ge_{4y}–O_{2p} and Ge_{4x}–O_{2p} couplings are responsible for bond stabilization in all analyzed systems.

It was also demonstrated that the (001) surface possesses the lowest E_{gap} value (3.60 eV), while the (1 0 0) surface has the highest (4.83 eV), evidencing that the optoelectronic properties of r-GeO₂-systems can be significantly altered according to morphology. Based on the E_{surf} values and the Wulff construction, it was possible to make a systematically morphological transformation mapping and to know the characteristic morphology of each (hkl) surface. This approach allows a better understanding of the relationship between the NP morphology and the material properties, as exemplified in the determination of morphologies with photocatalytic activity for H₂ production via water splitting.

CRediT authorship contribution statement

José A.S. Laranjeira: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Sérgio A. Azevedo:** Data curation, Validation, Investigation, Writing – review & editing. **Guilherme S.L. Fabris:** Data curation, Validation, Investigation, Visualization. **Anderson R. Albuquerque:** Methodology, Validation, Data curation, Visualization.

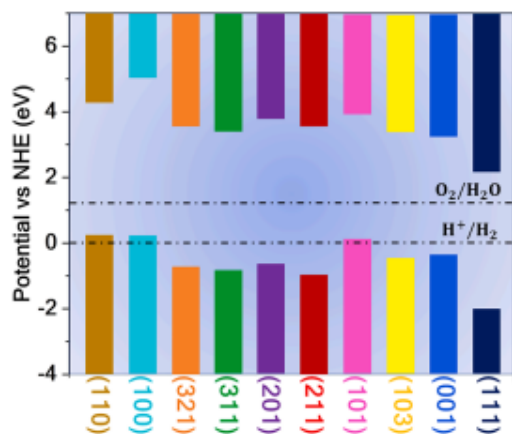


Fig. 9. Band alignment for r-GeO₂ surfaces, based on the methodology reported by Toroker et al. [55]. The positions of the conduction band minimum (E_{CBM}) and the valence band maximum (E_{VBM}) are defined by $E_{CBM/VBM} = E_{BGC} \pm 0.5E_{gap} - E_v$, where E_{BGC} is the energy of the band gap center, and E_v is the Normal Hydrogen Electrode (NHE) potential (4.44 eV).

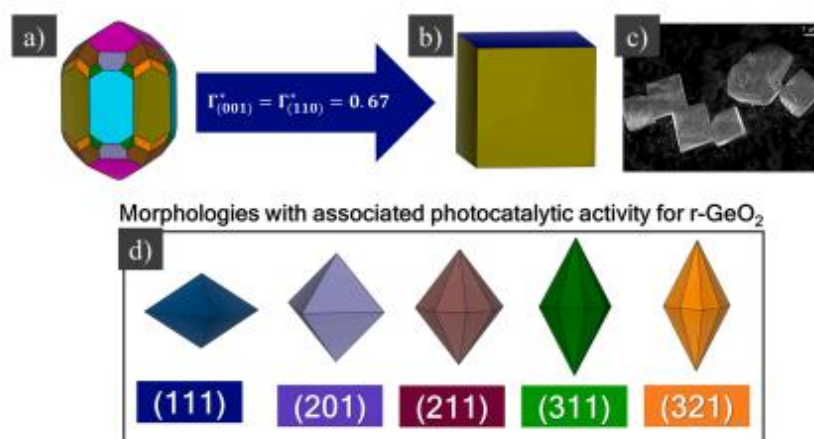


Fig. 10. (a) Ideal crystal, (b) square prisms of the theoretical $r\text{-GeO}_2$, (c) experimental crystal synthesized by Wang et al. via the hydrothermal method [16] and (d) morphologies with associated photocatalytic activity. Reprinted with permission of ref [16].

Writing – review & editing, **Mateus M. Ferrer**: Data curation, Validation, Visualization, **Julio R. Sambrano**: Conceptualization, Validation, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

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

Data availability

Data will be made available on request.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155321>.

References

- [1] L. Nagarajan, R.A. de Souza, D. Samulic, L. Valov, A. Böger, J. Janek, K.D. Becker, P.C. Schmidt, M. Martin, A chemically driven insulator–metal transition in non-stoichiometric and amorphous gallium oxide, *Nature Materials* 2008 7:5. 7 (2008) 391–398. [10.1038/nmat2164](https://doi.org/10.1038/nmat2164).
- [2] J. Kim, T. Sekiya, N. Miyokawa, N. Watanabe, K. Kimoto, K. Ide, Y. Toda, S. Ueda, N. Ohashi, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya, Conversion of an ultra-wide bandgap amorphous oxide insulator to a semiconductor, *NPG Asia Materials* 2017 9:3. 9 (2017) e359–e359. [10.1038/am.2017.20](https://doi.org/10.1038/am.2017.20).
- [3] E. Chikoidze, D.J. Rogers, F.H. Teherani, C. Rubio, G. Sauthier, H.J. von Bardeleben, T. Tcheldize, C. Ton-That, A. Fellous, P. Bove, E. v. Sandana, Y. Dumont, A. Perez-Tomas, Puzzling robust 2D metallic conductivity in undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films, *Materials Today Physics* 8 (2019) 10–17. [10.1016/j.mtphys.2018.11.006](https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2018.11.006).
- [4] J. He, Comparison between the ultra-wide band gap semiconductor AlGaIn and GaN, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 738 (2020), 012009, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/738/1/012009>.
- [5] E. Chikoidze, C. Sarte, I. Madaci, H. Mohamed, C. Vilar, B. Ballesteros, F. Belarrie, E. del Corro, P. Vales-Castro, G. Sauthier, L. Li, M. Jennings, V. Sallet, Y. Dumont, A. Perez-Tomas, P-Type Ultrawide-Band-Gap Spinel ZnGa_2O_4 : new perspectives for energy electronics, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 2535–2546, https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.9B01669/ASSET/IMAGES/ACS.CGD.9B01669.SOCIAL_IPEG_V03.
- [6] I. Hany, G. Yang, C.C. Chung, Fast X-ray detectors based on bulk $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Fe), *J. Mater. Sci. SS* (2020) 9461–9469, <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04665-9/TABLES/1>.
- [7] C. v. Ramana, G. Carbajal-Franco, R.S. Vemuri, I.B. Troitskaya, S.A. Gromilov, V. V. Atuchin, Optical properties and thermal stability of germanium oxide (GeO_2) nanocrystals with α -quartz structure, *Materials Science and Engineering: B* 174 (2010) 279–284. [10.1016/j.mseb.2010.03.060](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.060).
- [8] K.A. Mengle, S. Chae, E. Kioupakis, Quasiparticle band structure and optical properties of rutile GeO_2 , an ultra-wide-band-gap semiconductor, *J. Appl. Phys.* 126 (2019), 085703, <https://doi.org/10.1063/1.5111318>.
- [9] M. Higashiwaki, R. Kippl, J. Pernot, H. Zhao, Ultrawide bandgap semiconductors, *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021), 200401, <https://doi.org/10.1063/5.0055292>.
- [10] S. Chae, K. Mengle, K. Bushick, J. Lee, N. Sanders, Z. Deng, Z. Mi, P.F.P. Poudeu, H. Paik, J.T. Heron, E. Kioupakis, Toward the predictive discovery of ambipolarly doped ultra-wide-band-gap semiconductors: the case of rutile GeO_2 , *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021), 260501, <https://doi.org/10.1063/5.0056674>.
- [11] H. Takane, K. Kaneko, Establishment of a growth route of crystallized rutile GeO_2 thin film ($\geq 1 \mu\text{m}/\text{h}$) and its structural properties, *Appl. Phys. Lett.* 119 (2021), 062104, <https://doi.org/10.1063/5.0060785>.
- [12] S. Chae, K.A. Mengle, R. Lu, A. Olvera, N. Sanders, J. Lee, P.F.P. Poudeu, J. T. Heron, E. Kioupakis, Thermal conductivity of rutile germanium dioxide, *Appl. Phys. Lett.* 117 (2020), 102106, <https://doi.org/10.1063/5.0011358>.
- [13] K. Bushick, K.A. Mengle, S. Chae, E. Kioupakis, Electron and hole mobility of rutile GeO_2 from first principles: an ultrawide-bandgap semiconductor for power electronics, *Appl. Phys. Lett.* 117 (2020), 182104, <https://doi.org/10.1063/5.0033284>.
- [14] P. Chen, J. Liu, B. Yang, M. Gao, L. You, Y. Zhang, Z. Li, L. Guo, T. Li, M. Liu, Facile synthesis of new polyhedron-like WO_3 /butterfly-like Ag_2MoO_4 p–n junction photocatalysts with higher photocatalytic activity in UV/solar region light, *New J. Chem.* 44 (2020) 3194–3205, <https://doi.org/10.1039/C9NJ05801J>.
- [15] T. Cheng, H. Gao, X. Sun, T. Xian, S. Wang, Z. Yi, G. Liu, X. Wang, H. Yang, An excellent Z-scheme $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ heterojunction photocatalyst: construction strategy and application in environmental purification, *Adv. Powder Technol.* 32 (2021) 951–962, <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.01.039>.
- [16] R. Wang, Q. Li, W. Li, P. Jiang, R. Cong, T. Yang, d10 or d0? Theoretical and experimental comparison between rutile GeO_2 and TiO_2 for photocatalytic water splitting, *Chem. Commun.* 57 (2021) 536–539, <https://doi.org/10.1039/D0CC06883G>.
- [17] M. Rostami, M. Afkani, M.R. Torkamani, F. Kanjouri, Bulk and surface DFT investigations of the electronic and magnetic properties of CaXNO ($X = \text{Mg, Ca}$ and Sr) quaternary Heusler alloys, *Mater. Chem. Phys.* 248 (2020), 122923, <https://doi.org/10.1016/j.materchemphys.2020.122923>.
- [18] B. Wei, M. Calatayud, The subsurface diffusion of hydrogen on rutile TiO_2 surfaces: a Periodic DFT Study, *Top. Catal.* 65 (2022) 270–280, <https://doi.org/10.1007/s11244-021-01518-W/FIGURES/8>.
- [19] T. Zhang, X. Yang, Q. Ge, CH_4 dissociation and CC coupling on Mo-terminated MoC surfaces: a DFT study, *Catal. Today* 339 (2020) 54–61, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.020>.
- [20] R. Oukhrif, B. el Ibrahim, H. Abou Oualid, Y. Abdellou, S. el Issami, L. Bazzi, M. Hilali, H. Bourzi, In silico investigations of alginate biopolymer on the Fe (110), Cu (111), Al (111) and Sn (001) surfaces in acidic media: quantum chemical and molecular mechanic calculations, *J. Mol. Liq.* 312 (2020), 113479, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113479>.
- [21] G. Wulff, Xcv. Zur, Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 34 (1901), <https://doi.org/10.1524/zkr.1901.34.1.449>.
- [22] A.R. Albuquerque, I.M.G. Santos, J.R. Sambrano, Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO_2 anatase: cálculos B3LYP-D³ em sistemas periódicos bidimensionais, *Quim. Nova* 37 (2014) 1318–1323, <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140187>.

- [23] V. Teodoro, A.F. Gouveia, T.R. Machado, A.B. Trench, N. Jacomaci, M. Assis, G. E. Marques, M.D. Teodoro, M.A. San-Miguel, J. Andrés, J. Bettini, E. Longo, Connecting morphology and photoluminescence emissions in β -Ag₂MoO₄ microcrystals, *Ceram. Int.* 48 (2022) 3740–3750, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.156>.
- [24] L.H. da S. Lacerda, M.A. San-Miguel, DFT approaches unravelling the surface and morphological properties of MnMoO₄, *Appl. Surf. Sci.* 567 (2021) 150882, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150882>.
- [25] A. Piovano, M. D'Amore, T. Wada, P. Cleto Bruzzese, G. Takasao, A. Thakur, P. Chammingkwan, M. Terano, B. Civalieri, S. Bordiga, T. Tanilke, E. Groppo, Revisiting the identity of δ -MgCl₂: Part II. Morphology and exposed surfaces studied by vibrational spectroscopies and DFT calculation, *J. Catal.* 387 (2020) 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.017>.
- [26] L. Cheng, X. Yu, J. Zhang, W. Li, C. Zhao, Z. Wang, L. Jin, DFT investigations into surface stability and morphology of δ -MoC catalyst, *Appl. Surf. Sci.* 497 (2019), 143790, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143790>.
- [27] X. Tian, P. Li, T. Wang, Morphology of MoP catalyst under hydrogenation conditions: a DFT based thermodynamics study, *Molecular, Catalysis*. 464 (2019) 57–62, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.010>.
- [28] A. Abbaspour Tamijani, E. Ebrahimiagha, Anomalous behavior of rutile GeO₂ facets: A computational study, *Mater. Chem. Phys.* 199 (2017) 552–556, <https://doi.org/10.1016/j.materchemphys.2017.07.027>.
- [29] D.A. Tompsett, S.C. Parker, M.S. Islam, Rutile (β)-MnO₂ surfaces and vacancy formation for high electrochemical and catalytic performance, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1418–1426, https://doi.org/10.1021/JA4092962.SUPPL_FILE/JA4092962_SI_001.PDF.
- [30] M. de Aquino Barbosa, G. da Silva Lopes, M.M. Fabris, D.H.M. de Ferrer, J.R. S. Azevedo, Computational simulations of morphological transformations by surface structures: the case of rutile TiO₂ phase, *Mater. Res.* 20 (2017) 920–925, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0709>.
- [31] F. Jiang, L. Yang, D. Zhou, G. He, J. Zhou, F. Wang, Z.G. Chen, First-principles atomistic Wulff constructions for an equilibrium rutile TiO₂ shape modeling, *Appl. Surf. Sci.* 436 (2018) 989–994, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.050>.
- [32] T.A. Mellan, R. Grau-Crespo, Density functional theory study of rutile VO₂ surfaces, *J. Chem. Phys.* 137 (2012), 154706, <https://doi.org/10.1063/1.4758319>.
- [33] A. Beltrán, J. Andrés, J.R. Sambrano, E. Longo, Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for TiO₂/SnO₂/TiO₂ and SnO₂/TiO₂/SnO₂ composite systems, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 8943–8952, https://doi.org/10.1021/JF801604N/ASSET/IMAGES/LARGE/JF-2008-01604N_0003.JPEG.
- [34] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Balma, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018) e1360.
- [35] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 1040. <https://doi.org/10.1063/1.470829>.
- [36] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799, <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- [37] P.B.C.S.M.R.D. G. Sophia, Systematic influence of atomic substitution on the phase diagram of ABO₃ ferroelectric perovskites, (2014).
- [38] J. Balma, A. Erba, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, Beryllium oxide nanotubes and their connection to the flat monolayer, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 12864–12872, <https://doi.org/10.1021/JP402340Z>.
- [39] E.O. Gomes, G.S.L. Fabris, M.M. Ferrer, F. v. Motta, M.R.D. Bomio, J. Andres, E. Longo, J.R. Sambrano, Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems, *Comput. Mater. Sci.* 170 (2019) 109176, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109176>.
- [40] W.H. Baur, A.A. Khan, IUCr, Rutile-type compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures, *Umlsua:0567-7408*. 27 (1971) 2133–2139. <https://doi.org/10.1107/S0567740871005466>.
- [41] S. Chae, J. Lee, K.A. Mengle, J.T. Heron, E. Kiospakis, Rutile GeO₂: an ultrawide-band-gap semiconductor with ambipolar doping, *Appl. Phys. Lett.* 114 (2019), 102104, <https://doi.org/10.1063/1.5088370>.
- [42] D.E.P. Vanpoucke, P. Bultinck, I. van Driessche, Extending Hirshfeld-I to bulk and periodic materials, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 405–417, <https://doi.org/10.1002/jcc.23088>.
- [43] R.M. Hazen, L.W. Finger, Bulk moduli and high-pressure crystal structures of rutile-type compounds, *J. Phys. Chem. Solids* 42 (1981) 143–151, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90074-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90074-3).
- [44] A.A. Bolzan, C. Fong, B.J. Kennedy, C.J. Howard, Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides, *Umlsua:0108-7681*. 53 (1997) 373–380, <https://doi.org/10.1107/S0108768197001468>.
- [45] M. Stapelbroek, B.D. Evans, Exciton structure in the u.v.-absorption edge of tetragonal GeO₂, *Solid State Commun.* 25 (1978) 959–962, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90311-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)90311-3).
- [46] K. Robinson, G. v. Gibbs, P.H. Ribbe, Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra, *Science* (1979). 172 (1971) 567–570. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.172.3983.567>.
- [47] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H.P. Müller, K. Bernet, A new route to charge distributions in ionic solids, *J. Less Common Metals*. 156 (1989) 105–122, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90411-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90411-6).
- [48] G. Deng, Y. Huang, Z. Chen, K. Saito, T. Tanaka, M. Arita, Q. Guo, Heteroepitaxy of (1 0 0)-oriented rutile GeO₂ film on c-plane sapphire by pulsed laser deposition, *Mater. Lett.* 326 (2022), 132945, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132945>.
- [49] V.L. Deringer, A.L. Tchougréeff, R. Dronskowski, Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 5461–5466, https://doi.org/10.1021/JF202489S/ASSET/IMAGES/LARGE/JF-2011-02489S_0002.JPEG.
- [50] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *Umlsua:0021-8898*. 41 (2008) 653–658, <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>.
- [51] J.A.S. Laranjeira, G.S.L. Fabris, M.M. Ferrer, A.R. Albuquerque, J.R. Sambrano, Morphological Transformation Network of Nanoparticles via DFT Simulations, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 4600–4611, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00423>.
- [52] J.A.S. Laranjeira, G.S.L. Fabris, A.R. Albuquerque, M.M. Ferrer, J.R. Sambrano, Morphological transformations mapping of GaXO₄ (X = Mo or W) and their surface stability, *Mater. Today Commun.* (2022) 104178. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104178>.
- [53] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, Z.W. Yin, Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *J. Cryst. Growth*. 203 (1999) 186–196, [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00076-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00076-7).
- [54] C. Jing, W. Sun, W. Wang, Y. Li, J. Chu, Morphology and crystal phase evolution of GeO₂ in liquid phase deposition process, *J. Cryst. Growth*. 338 (2012) 195–200, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.024>.
- [55] M.C. Toroker, D.K. Kanan, N. Alidoust, L.Y. Isseroff, P. Liao, E.A. Carter, First principles scheme to evaluate band edge positions in potential transition metal oxide photocatalysts and photoelectrodes, *PCCP* 13 (2011) 16644–16654, <https://doi.org/10.1039/C1CP22128K>.



One- and two-dimensional penta-graphene-like structures

José A.S. Laranjeira^{a,*}, Nicolas F. Martins^a, Sergio A. Azevedo^{a,b}, Guilherme S.L. Fabris^c, Julio R. Sambrano^a

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, Bauri, SP, Brazil

^b Federal Institute of Maranhão, 65950-000 Barra do Corda, MA, Brazil

^c Postgraduate Program in Science and Engineering of Materials, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, RN, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Penta-graphene

Penta-SiC₂

Penta-GeC₂

DFT

Monolayer

Nanotubes

ABSTRACT

The discovery of graphene led to the emergence of a two-dimensional (2D) world and the investigation of numerous 2D carbon allotropes through computational simulation methods. Among these, penta-graphene (PG) has received significant attention and has served as the basis for several new 2D inorganic structures. In this context, this study aimed to investigate one- and two-dimensional PG-like structures (P- XC_2 where $\text{X} = \text{C}, \text{Si}$ or Ge) and their electronic, structural, dielectric, piezoelectric and catalytic properties via density functional theory simulations. The results showed that P- XC_2 systems have an indirect band gap energy ranging from 2.65 to 3.55 eV. Furthermore, P-GeC₂ exhibits the highest dielectric and piezoelectric constants values, followed by P-SiC₂ and P-GeC₂, while penta-graphene has higher elastic constants compared to P-SiC₂ and P-GeC₂. Notably, armchair and zigzag nanotubes exhibit elastic constants closer to those observed for the respective 2D structure, with penta-graphene showing the biggest differences. Additionally, smaller nanotubes exhibit the largest dielectric constant, which is larger than the respective monolayers. Finally, the band alignment indicates that P- XC_2 and their respective nanotubes could favor hydrogen production through water splitting.

1. Introduction

After the discovery of graphene [1], a revolution in materials science was initiated, giving rise to extensive studies on two-dimensional (2D) structures due to their promising physical and chemical properties [2–6]. However, over the past years, the search for new 2D materials has been based on empirical methodologies, strongly dependent on physical and chemical intuition. Moreover, these strategies require high computational costs, resulting in lower efficiency. Nowadays, machine learning (ML) algorithms [7] have successfully explored new materials, surpassing some state-of-the-art models in several fields. However, for the efficiency of predictions based on ML algorithms, a source of reliable and accurate data is necessary, which quantum-mechanical calculations can offer. Among the most used quantum-mechanical methods, the density functional theory (DFT) [8,9] has become a general tool for exploring the structure and properties with high accuracy and a relatively low computational cost. Metals, semiconductors and insulators can have their band structures simulated via DFT, and effective masses of electrons and holes, band gap energy and optical transitions can be analyzed. The calculations of structural properties consider strain

tensors, bulk modulus and phonon spectra, which can confirm or predict the structural stability of materials.

In this context, many 2D carbon allotropes were simulated, being unrevealed fascinating properties, such as the presence of Dirac cones [10], ferromagnetism [11], catalytic activity [12] and superconductivity [13]. These properties evidence the importance of the relationship between properties and structure and motivate the search for new anisotropic 2D materials, among which penta-graphene (PG) stands out as a promising candidate due to its high asymmetry compared to hexagon- or tetragon-based 2D materials.

Indeed, PG has received attention for being used as a basis for new 2D inorganic structures such as penta-silicene [14], penta-germanene [15], penta-CN₂ [16], penta-B₂C [17], penta-BN₂ [18] and penta-PdSe₂ [19]. These materials have several physical and chemical properties such as negative Poisson's ratio [20–23], spontaneous polarization and piezoelectricity [24,25], ferroelectricity [26] and ferromagnetism [27–31]. Moreover, because of their unique anisotropic properties, they can be used in anisotropic memorizers, crystal-orientation-induced diodes, and polarization-sensitive photodetectors [32,33].

* Corresponding author.

E-mail address: jose.laranjeira@unesp.br (J.A.S. Laranjeira).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106090>

Received 19 March 2023; Received in revised form 15 April 2023; Accepted 27 April 2023

Available online 28 April 2023

2352-4928/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Some studies report the synthesis of penta-PdSe₂ [34], penta-PdS₂ [35], penta-NiN₂ [36] and pentagonal silicon nanoribbons [37], and have shown that they can be applied in several fields of technology, such as metal-ion batteries [38–41], spintronics [42], thermoelectricity [43, 44], water splitting [45–48], gas sensors [49–51], and heterojunctions [52–54].

Kilic et al. [55] investigated the stability and electronic properties of P-XC₂ (X = C, Si, Ge, and Sn) compounds through DFT/PBE simulations, revealing that these materials have great stability and an indirect band gap energy ranging from 1.35 to 2.39 eV, which makes them promising candidates for photocatalytic water splitting applications. Additionally, their carrier mobility can be significantly modified through X alloying, opening up opportunities for tunable optoelectronic applications.

The study of one-dimensional (1D) systems, such as nanotubes, has become an active research area due to their unique electronic, thermal, optical, and mechanical properties, which are significantly different from their bulk counterparts [56,57]. For instance, the size confinement in nanotubes leads to quantum confinement effects, which can result in a discrete energy spectrum. The large surface area of nanotubes makes them ideal candidates for various applications, including sensors [58], energy storage [59], and nanoelectronics [60]. In this sense, penta-graphene (PG) has also been explored as a precursor for synthesizing nanotubes with potentially unique properties. PG can be rolled up into nanotubes, exhibiting different electrical and mechanical properties than traditional carbon nanotubes [61]. Furthermore, chiral PG nanotubes are thermodynamically stable under ambient conditions [62].

Therefore, based on the promising properties of P-XC₂ monolayers and the absence of studies devoted to its respective single-walled nanotubes of inorganic PG-like structures, this work aimed to investigate the structural, electronic, vibrational, and photocatalytic properties of one- and two-dimensional P-XC₂ (X = C, Si and Ge) structures via DFT simulations. Their electronic properties were analyzed via density of states (DOS), band structures, Crystal Orbital Hamilton Population (COHP), band alignment to analyze photocatalytic activity and effective mass of carriers. The quantum theory of atoms in molecules and crystals (QTAIMC) analysis was used to describe the nature of chemical bonds.

2. Methodology

The computational simulations were carried out using the CRYSTAL17 package [63] based on the DFT in conjunction with the WC1LYP hybrid functional, which is described by the following equation: $E_{XC}[\rho] = aE_{HF}^X + (1-a)E_{DFT}^X + E_{DFT}^C$, where E_{HF}^X is the exchange Hartree-Fock functional, E_{DFT}^X is the WC exchange functional, E_{DFT}^C is the LYP correlation functional, and a represents the mixing of the non-local HF exchange with the WC exchange functional ($a = 16\%$). The triple-zeta valence with polarization (TZVP) [64] basis set was used to describe the C, Si and Ge atomic centers.

The precision of the infinite Coulomb and HF exchange series is controlled by five α_i parameters with $i = 1, 2, 3, 4$ and 5 , where α_1 is the overlap, α_2 is the penetration for Coulomb integrals, α_3 is the overlap for HF exchange integrals, and α_4 and α_5 are the pseudo-overlaps (HF exchange series). The two-electron contributions are neglected when the overlap between atomic functions is lower than 10^{-6} . For the calculations, the five α_i parameters were set to 8, 8, 8, 8, and 16, respectively. The convergence criteria for the electronic energy were set to 10^{-6} a.u./cell for all calculations.

For periodic systems, the only mandatory parameter is the shrinking factor, which generates a proportional grid of k-points in reciprocal space according to the Monkhorst-Pack method [65]. In this work was used in a $8 \times 8 \times 1$ k-point mesh in the irreducible Brillouin zone.

The band structure, DOS and COHP were analyzed with the same k-point sampling employed for the diagonalization of the abovementioned Fock matrix. The vibrational modes at the Γ point were evaluated using the numerical second derivatives of the total energies estimated with the

coupled perturbed HF/Kohn-Sham algorithm [65].

The QTAIMC [66,67] was adopted herein to understand the nature of chemical bonds based on the electronic density ($\rho(r)$) at the bond critical points (BCPs). Several parameters can be calculated and analyzed from the BCPs, such as the electronic density laplacian ($\nabla^2\rho(r)$), the potential energy density ($U(r)$), the kinetic energy density ($G(r)$), and the total electronic energy density, $H(r) = U(r) + G(r)$. Furthermore, the virial theorem can offer the relationship between these quantities according to the below expression:

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(r) = U(r) + 2G(r) = H(r) + G(r) \quad (1)$$

By these parameters, the nature of bond interactions can be determined as follows:

- Covalent bonds possess negative $\nabla^2\rho$, and $H(r)$ and $U(r)/G(r)$ must be higher than two due to an excess of potential energy in BPC;
- Transient bonds (these bonds exhibit a character between covalent and ionic) are described by positive $\nabla^2\rho$, the bond degree ($H(r)/\rho(r)$) closer to zero and $1 < U(r)/G(r) < 2$;
- Ionic, hydrogen bonds and van der Waals interactions are characterized by positive $\nabla^2\rho(r)$ and $H(r)$, and a $U(r)/G(r)$ ratio lower than one, due to the predominance of kinetic energy at the BCP.

3. Results and discussion

3.1. P-XC₂ monolayers

The PG structure has a square unit cell that belongs to the space group $P4_2/m$ (n° 136) [61]. This unit cell contains two C atoms with internal coordinates (0.3704, 0.8704, -0.0306) and (0.000, 0.000, 0.000), lattice parameters $a = b = 3.62$ Å (0.55%) and structural buckling $\Delta = 1.22$ Å (1.87%). The P-SiC₂ and P-GeC₂ structures were constructed by replacing the central C atom by Si and Ge, respectively. Both P-SiC₂ and P-GeC₂ structures have internal coordinates C (0.391, 0.891, -0.033) and Si (0.000, 0.000, 0.000), and C (0.396, 0.896, -0.034) and Ge (0.000, 0.000, 0.000) with $a = b = 4.40$ Å (0.22%) and 4.56 Å (0.88%) and $\Delta = 1.31$ Å (1.50%) and 1.37 Å (0.00%), respectively. The values in parenthesis indicate the percentual differences from the average values reported in the literature [55,68–73] (for more details, see Supplementary Material, Table S1). The lower percentual differences demonstrate the higher accuracy of the model utilized herein.

The respective bond lengths (l_1 and l_2) and bond angles (α , β and γ)

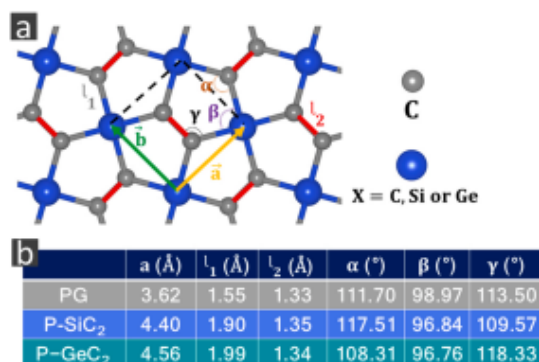


Fig. 1. (a) Top view of P-XC₂ monolayers where gray and blue spheres represent C and X (X = C, Si or Ge) atoms, respectively. Two bond lengths (l_1 and l_2) and three different angles (α , β and γ) characterize these structures, (b) lattice parameters ($a = b$), l_1 , l_2 , α , β and γ values for each system.

Some studies report the synthesis of penta-PdSe₂ [34], penta-PdS₂ [35], penta-NiN₂ [36] and pentagonal silicon nanoribbons [37], and have shown that they can be applied in several fields of technology, such as metal-ion batteries [38–41], spintronics [42], thermoelectricity [43, 44], water splitting [45–48], gas sensors [49–51], and heterojunctions [52–54].

Kilic et al. [55] investigated the stability and electronic properties of P-*XC*₂ (X = C, Si, Ge, and Sn) compounds through DFT/PBE simulations, revealing that these materials have great stability and an indirect band gap energy ranging from 1.35 to 2.39 eV, which makes them promising candidates for photocatalytic water splitting applications. Additionally, their carrier mobility can be significantly modified through X alloying, opening up opportunities for tunable optoelectronic applications.

The study of one-dimensional (1D) systems, such as nanotubes, has become an active research area due to their unique electronic, thermal, optical, and mechanical properties, which are significantly different from their bulk counterparts [56,57]. For instance, the size confinement in nanotubes leads to quantum confinement effects, which can result in a discrete energy spectrum. The large surface area of nanotubes makes them ideal candidates for various applications, including sensors [58], energy storage [59], and nanoelectronics [60]. In this sense, penta-graphene (PG) has also been explored as a precursor for synthesizing nanotubes with potentially unique properties. PG can be rolled up into nanotubes, exhibiting different electrical and mechanical properties than traditional carbon nanotubes [61]. Furthermore, chiral PG nanotubes are thermodynamically stable under ambient conditions [62].

Therefore, based on the promising properties of P-*XC*₂ monolayers and the absence of studies devoted to its respective single-walled nanotubes of inorganic PG-like structures, this work aimed to investigate the structural, electronic, vibrational, and photocatalytic properties of one- and two-dimensional P-*XC*₂ (X = C, Si and Ge) structures via DFT simulations. Their electronic properties were analyzed via density of states (DOS), band structures, Crystal Orbital Hamilton Population (COHP), band alignment to analyze photocatalytic activity and effective mass of carriers. The quantum theory of atoms in molecules and crystals (QTAIMC) analysis was used to describe the nature of chemical bonds.

2. Methodology

The computational simulations were carried out using the CRYSTAL17 package [63] based on the DFT in conjunction with the WC1LYP hybrid functional, which is described by the following equation: $E_{XC}[\rho] = aE_{HF}^X + (1-a)E_{DFT}^X + E_{DFT}^C$, where E_{HF}^X is the exchange Hartree-Fock functional, E_{DFT}^X is the WC exchange functional, E_{DFT}^C is the LYP correlation functional, and a represents the mixing of the non-local HF exchange with the WC exchange functional ($a = 16\%$). The triple-zeta valence with polarization (TZVP) [64] basis set was used to describe the C, Si and Ge atomic centers.

The precision of the infinite Coulomb and HF exchange series is controlled by five α_i parameters with $i = 1, 2, 3, 4$ and 5 , where α_1 is the overlap, α_2 is the penetration for Coulomb integrals, α_3 is the overlap for HF exchange integrals, and α_4 and α_5 are the pseudo-overlaps (HF exchange series). The two-electron contributions are neglected when the overlap between atomic functions is lower than 10^{-6} . For the calculations, the five α_i parameters were set to 8, 8, 8, 8, and 16, respectively. The convergence criteria for the electronic energy were set to 10^{-6} a.u./cell for all calculations.

For periodic systems, the only mandatory parameter is the shrinking factor, which generates a proportional grid of k-points in reciprocal space according to the Monkhorst-Pack method [65]. In this work was used in a $8 \times 8 \times 1$ k-point mesh in the irreducible Brillouin zone.

The band structure, DOS and COHP were analyzed with the same k-point sampling employed for the diagonalization of the abovementioned Fock matrix. The vibrational modes at the Γ point were evaluated using the numerical second derivatives of the total energies estimated with the

coupled perturbed HF/Kohn-Sham algorithm [65].

The QTAIMC [66,67] was adopted herein to understand the nature of chemical bonds based on the electronic density ($\rho(r)$) at the bond critical points (BCPs). Several parameters can be calculated and analyzed from the BCPs, such as the electronic density laplacian ($\nabla^2\rho(r)$), the potential energy density ($U(r)$), the kinetic energy density ($G(r)$), and the total electronic energy density, $H(r) = U(r) + G(r)$. Furthermore, the virial theorem can offer the relationship between these quantities according to the below expression:

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(r) = U(r) + 2G(r) = H(r) + G(r) \quad (1)$$

By these parameters, the nature of bond interactions can be determined as follows:

- Covalent bonds possess negative $\nabla^2\rho$, and $H(r)$ and $U(r)/G(r)$ must be higher than two due to an excess of potential energy in BPC;
- Transient bonds (these bonds exhibit a character between covalent and ionic) are described by positive $\nabla^2\rho$, the bond degree ($H(r)/\rho(r)$) closer to zero and $1 < U(r)/G(r) < 2$;
- Ionic, hydrogen bonds and van der Waals interactions are characterized by positive $\nabla^2\rho(r)$ and $H(r)$, and a $U(r)/G(r)$ ratio lower than one, due to the predominance of kinetic energy at the BCP.

3. Results and discussion

3.1. P-*XC*₂ monolayers

The PG structure has a square unit cell that belongs to the space group $P4_2/m$ ($n^\circ 136$) [61]. This unit cell contains two C atoms with internal coordinates (0.3704, 0.8704, -0.0306) and (0.000, 0.000, 0.000), lattice parameters $a = b = 3.62$ Å (0.55%) and structural buckling $\Delta = 1.22$ Å (1.87%). The P-SiC₂ and P-GeC₂ structures were constructed by replacing the central C atom by Si and Ge, respectively. Both P-SiC₂ and P-GeC₂ structures have internal coordinates C (0.391, 0.891, -0.033) and Si (0.000, 0.000, 0.000), and C (0.396, 0.896, -0.034) and Ge (0.000, 0.000, 0.000) with $a = b = 4.40$ Å (0.22%) and 4.56 Å (0.88%) and $\Delta = 1.31$ Å (1.50%) and 1.37 Å (0.00%), respectively. The values in parenthesis indicate the percentual differences from the average values reported in the literature [55,68–73] (for more details, see Supplementary Material, Table S1). The lower percentual differences demonstrate the higher accuracy of the model utilized herein.

The respective bond lengths (l_1 and l_2) and bond angles (α , β and γ)

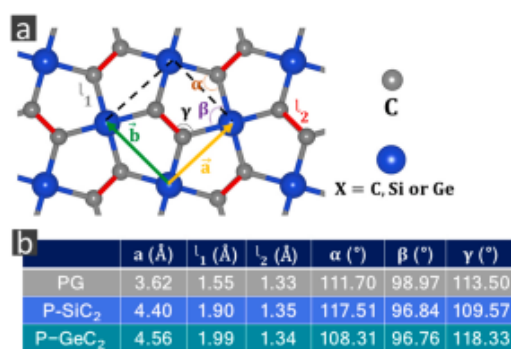


Fig. 1. (a) Top view of P-*XC*₂ monolayers where gray and blue spheres represent C and X (X = C, Si or Ge) atoms, respectively. Two bond lengths (l_1 and l_2) and three different angles (α , β and γ) characterize these structures, (b) lattice parameters ($a = b$), l_1 , l_2 , α , β and γ values for each system.

are depicted in Fig. 1. The I_1 (C–X bonds) corresponds to 1.55 Å, 1.90 Å and 1.99 Å and I_2 (C–C bonds) to 1.33 Å, 1.35 Å and 1.34 Å for X = C, Si and Ge, respectively.

Through the QTAIMC analysis (Table 1), it was verified that the PG has a higher covalent character in its C–C bonds because the negative values of $\nabla^2\rho(r)$ and the $H/\rho(r)$, and the $U(r)/G(r)$ ratio superior than 2. For P-SiC₂ and P-GeC₂, the results suggest that bond interactions are transient, characterized by positive $\nabla^2\rho(r)$ values, lower $\rho(r)$ and $U(r)/G(r)$ ratio between 1 and 2. The higher absolute values of the $H/\rho(r)$ and $U(r)/G(r)$ ratio closer to 2 indicate that these bonds are most closely to the covalent than ionic character.

As shown in the band structures (see Figs. 2a, b and c), the P-XC₂ structures have an indirect band gap with energy values (E_{gap}) of 3.55, 2.74 and 2.65 eV for X = C, Si and Ge, respectively. The valence band maximum (VBM) is located between Γ and X points for PG and at M point for both P-SiC₂ and P-GeC₂, while the conduction band minimum (CBM) is located between M and Γ points for all structures.

Figs. 2d, e and f depict the DOS, being observed for PG an absence of states in the interval of -8.5 to -8.0 eV in the valence bands (VB). In the VB, for X = Si and Ge, the highest contribution can be associated with the Si and Ge states, respectively. Regarding the conduction bands (CB), all structures have no electronic states between -0.5 and -1.0 eV. This interval decreases for X = C, Si and Ge (in that sequence). The Si and Ge incorporation in the P-XC₂ structures introduces new states in the VBM, decreasing the E_{gap} .

According to the electrostatic potential isosurfaces (Figs. 2g, h and i), the PG monolayer has larger regions with charge neutrality. For P-SiC₂, there are larger regions of negative charge density on C atoms, with islands of positive charge density associated with Si atoms. Lastly, the P-GeC₂ structure has bonds with a greater covalent character than the P-SiC₂, larger neutral regions, lower negative charge density on C atoms and regions of positive charge density on Ge atoms. Such results agree with the topological descriptors (Table 1), which show bonds with greater ionic character for P-SiC₂ than the others.

The pCOHP (partial Crystal Orbital Hamilton Population) identifies bonding, non-bonding and anti-bonding interactions for orbital pairs, partitioning the band structure to obtain the bond energy. For the PG monolayer, note that $C_s - C_s$ and $C_p - C_p$ couplings are bonding in the VB and CB, the analogous behavior for both interactions reveals a high hybridization between these orbitals. On the other hand, for the P-SiC₂ and P-GeC₂, the bonding states occur closer to VBM and are associated with $C_s - X_p$, $C_p - X_s$ and $C_p - X_p$ interactions, while for CBM, the bonding interactions are due to $C_s - X_s$ and $C_p - X_p$ (X = Si or Ge) couplings.

Notice that for the PG monolayer, the highest occupied crystal orbital (HOCO) is present in the C–C bond axis, in hybridized $2sp^2$ orbitals (Fig. 3d), while for the P-SiC₂ (Fig. 3e) and P-GeC₂ (Fig. 3f), in the $2p_z$ C orbitals, the $3p_z$ Si orbitals and the $4d_{z^2}$ Ge orbitals. In contrast, the lowest unoccupied crystal orbital (LUCCO) is in the hybrid $2sp^2$ orbitals of three-coordinated C and in the $2p_z$ orbitals of four-coordinated C, while for the other structures, it is in the $2p_z$ orbitals of C and in the $3p_z$ Si orbitals, and in the $4d_{z^2}$ Ge orbitals.

Carrier mobility is essential in areas such as photocatalysis, optoelectronic devices and light emission. In this work, the effective mass of electrons (m_e/m_0), holes.

(m_h/m_0) and the m_h/m_e ratio were thoroughly investigated (Table 2). It is known that a promising photocatalyst has a lower carrier

recombination rate. Such recombination process, which corresponds to the migration of e^- and h^+ , decreases the photocatalytic activity, resulting in lower carrier stability. The carrier stability can be analyzed from m_h/m_e ratio, for which the desired values are lower than 0.5 or higher than 1.5 [74].

The P-XC₂ monolayers have lower values of m_e/m_0 and m_h/m_0 , which characterizes higher carrier mobility for these materials. The monolayer with the lowest m_e and m_h values is the P-GeC₂, with $m_e > m_h$ for the $\Gamma - X$ and $M - \Gamma$ pathways – a behavior similar to that observed for the P-SiC₂, and the inverse is noted for PG, i.e., $m_h > m_e$. The lowest values of m_e/m_0 occur in the $M - \Gamma$ pathway for PG and in the $\Gamma - X$ pathway for P-SiC₂ and P-GeC₂, whereas the lowest values of m_h/m_0 occur in the $X - M$ pathway for all monolayers. Moreover, the PG and P-SiC₂ exhibit m_h/m_e between the previously specified limits for two pathways, being most promising for photocatalytic processes compared to P-GeC₂, where this occurs only for $X - M$ pathway.

The elastic (C_{11} , C_{12} and C_{66}), piezoelectric (e_{36}) and dielectric ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ and ϵ_{zz}) constants were analyzed for the P-XC₂ monolayers (Table 3). Because of anisotropy, these properties differ according to the symmetry operations associated with different directions. Only components with non-null values were computed. To analyze the mechanical stability of the P-XC₂ monolayers, the standard Voigt notation was used, with 1-xx, 2-yy and 6-xy corresponding to the elastic strain per area, which can be given by:

$$U(e) = \frac{1}{2}C_{11}e_{xx}^2 + \frac{1}{2}C_{22}e_{yy}^2 + C_{12}e_{xx}e_{yy} + 2C_{66}e_{xy}^2, \quad (2)$$

where C_{11} , C_{22} and C_{66} are components of the elastic modulus tensor. To ensure the mechanical stability of 2D materials, based on the Born-Huang criterion, the elastic constants must satisfy the condition $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$ and $C_{66} > 0$ due to the symmetry $C_{11} = C_{22}$. As observed, the PG monolayer has the highest values of elastic constants (C_{11} , C_{12} , and C_{66}), followed by P-SiC₂ and P-GeC₂. Additionally, it is the only structure with negative C_{12} , which according to Zhang et al. [68] indicates a negative Poisson's ratio $\nu_{12} = C_{12}/C_{11}$, i.e., for transverse compressions, longitudinal compressions tend to occur simultaneously, being this an unusual behavior [75].

Piezoelectricity describes the ability of a material to produce an electrical potential difference when subjected to mechanical deformation, i.e., the capacity of a material to convert mechanical energy into electrical energy. Piezoelectricity is only possible in materials with non-centrosymmetric structure and band gap, i.e., non-metallic. Systems with this property have been used in several applications, such as sensors of pressure, strain, mass or gas, energy storage, and motors [76,77]. In two-dimensional materials, the reduced thickness can affect the symmetry of the material and its electronic structure, which can bring about changes in the piezoelectric properties [78]. Concerning the P-XC₂ monolayers, it is noted that the PG has a relatively small value of e_{36} ($e_{36} = -0.01$ C/m²) when compared to the P-SiC₂ ($e_{36} = -0.13$ C/m²) and the P-GeC₂ ($e_{36} = -0.33$ C/m²), which are superior to P-BNSI ($e_{36} = -0.26$) [79], P-BCN ($e_{36} = -0.08$) [80] and P-CNP ($e_{36} = -0.11$) [24]. On the other hand, the P-BNSI, P-BCN and P-CNP exhibit other non-null components for piezoelectric tensors. The founded values for P-XC₂ monolayers are smaller than those observed for well-known semiconductors such as hexagonal boron nitride monolayer (~ 0.9 C/m²) [81], and ZnO (1.22 C/m²) [82], however, it is higher than functionalized graphene (~ 0.12 C/m²) [83], GaInS₃ nanosheet (0.23 C/m²) [84], MoSe₂ (~ 0.12 C/m²), MoTe₂ (~ 0.14 C/m²), WS₂ (~ 0.08 C/m²), WSe₂ (~ 0.01 C/m²) and WTe₂ (~ 0.01 C/m²) [85].

The ϵ measures the potential difference in a material when subjected to an electric field. Dielectric materials are essential for the development of several devices and responsible for generating electric fields, capacitance effects, resistive switching, and so on [86–88]. In the P-XC₂ structures, the $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ components exhibit high values (5.36, 6.83 and 7.41 for X = C, Si and Ge, respectively). These values are superior to

Table 1
QTAIMC analysis of P-XC₂ monolayers on the BCPs.

	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$U(r)/G(r)$	$H/\rho(r)$	bond
PG	0.232	-0.523	4.18	-0.82	covalent
P-SiC ₂	0.114	0.127	1.70	-0.66	transient
P-GeC ₂	0.118	0.013	1.95	-0.55	transient

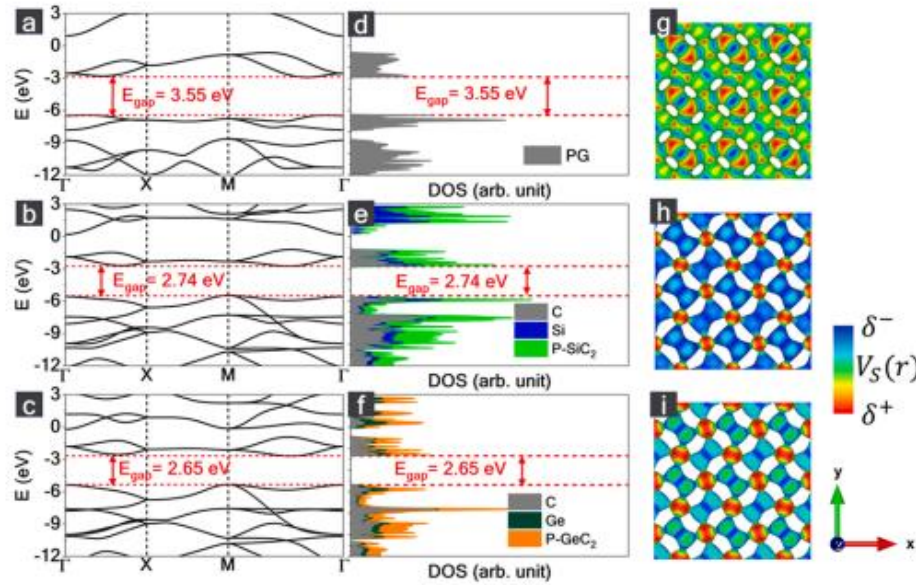


Fig. 2. Band structure, density of states (DOS) and top view of the isosurface of electrostatic potential $V_s(r)$ for PG (a, d and g), P-SiC₂ (b, e and h) and (c) P-GeC₂ (c, f and i).

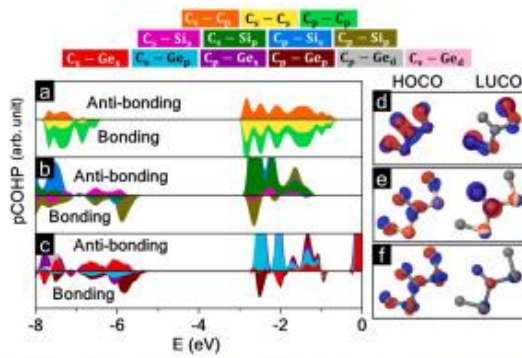


Fig. 3. pCOHP and highest occupied (HOCO) and lowest unoccupied crystal orbitals (LUCCO) for PG (a and d), P-SiC₂ (b and e) and P-GeC₂ (c and f).

Table 2
Effective mass of electrons (m_e/m_0) and holes (m_h/m_0), m_h/m_e ratio for high-symmetry pathways in the Brillouin zone and band gap energy (E_{gap}) for P-XC₂ monolayers.

		$\Gamma-X$	$X-M$	$M-\Gamma$	E_{gap} (eV)
PG	m_e/m_0	2.483	3.211	1.738	3.57
	m_h/m_0	4.94	2.678	4.597	
	m_h/m_e	1.989	0.834	2.645	
P-SiC ₂	m_e/m_0	1.419	5.953	1.662	2.74
	m_h/m_0	2.560	0.828	2.161	
	m_h/m_e	1.804	0.139	1.300	
P-GeC ₂	m_e/m_0	1.346	2.655	1.478	2.65
	m_h/m_0	1.904	0.594	1.710	
	m_h/m_e	1.415	0.224	1.157	

the SiO₂ (3.9) [89], similar to h-BN dielectric constant (6.93 and 6.82 for bulk and monolayer, respectively) [90] and although inferior, comparable to those exhibited by Al₂O₃ (0001) films (11.86) [91]. Since the P-XC₂ monolayers have relatively high values of ϵ [92], P-XC₂ compounds are promising candidates for use in devices such as batteries, antennas and field effect transistors.

The calculated Raman spectra demonstrates that the P-XC₂ structures have 17 active Raman modes ($\Gamma_{\text{Raman}} = 10E + 2B_1 + 3B_2 + 2A_1$) (Fig. 4). The A₁ and A₂ modes are symmetric on the principal axis but not perpendicular ones. The B₁ and B₂ modes are anti-symmetric concerning the rotation of the principal axis, and so is E, with three-dimensional deformations. For the PG monolayer, the highest peak is associated with A₁ (1667.84 cm⁻¹), while for X = Si and Ge, the most intense peaks are assigned to the B₂ mode located at 1549.35 cm⁻¹ and 1492.22 cm⁻¹, respectively.

3.2. P-XC₂ nanotubes

The armchair (n,n) and zigzag (n,0) P-XC₂ nanotubes (NTs) (n = 6, 7, 8, ..., 25, 30, 50 and 100) are rolled up from their respective monolayers and depicted in Fig. 5.

The strain energy (E_{strain}) is defined by $E_{\text{strain}} = (E_{\text{NT}}/n_{\text{NT}}) - E_{\text{sheet}}$, where E_{NT} is the energy of the NT and n_{NT} is the number of atoms in the NT unit cell. The E_{strain} was adopted as a criterion for estimating nanotube stability (Tables S2-7, Supplementary Information).

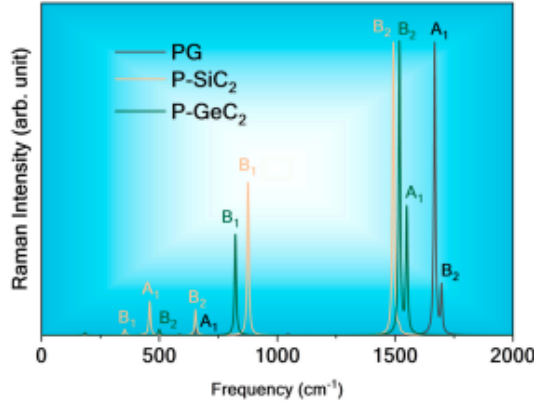
Fig. 6 illustrates the behavior of E_{strain} and E_{gap} as a function of NT diameter, both properties converge at diameters of ~120 Å and ~80 Å for armchair and zigzag nanotubes, respectively.

In all cases E_{strain} is positive, indicating that the P-XC₂ 2D structures are more stable than the corresponding 1D structures. The decrease of E_{strain} with the increasing diameter suggests that NTs with larger diameters are more likely to form from the analog monolayer. In smaller NTs, atoms interact not only with neighbors but also with those diametrically opposite, increasing the E_{strain} .

Moreover, it can be seen the E_{gap} increasing with the diameter and approaching to the respective precursors E_{gap} . For both chiralities, the

Table 3Elastic (C_{11} , C_{12} and C_{66}), piezoelectric (e_{33}) and dielectric (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} and ϵ_{zz}) constants for P-XC₂ monolayers.

	C_{11} (GPa)	C_{66} (GPa)	C_{12} (GPa)	e_{33} (C/m ²)	ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	ϵ_{zz}
PG	608.32	347.01	-48.69	-0.01	5.36	5.36	1.49
P-SiC ₂	321.38	174.91	13.26	-0.13	6.83	6.83	1.47
P-GeC ₂	286.50	152.59	16.08	-0.33	7.41	7.41	1.44

**Fig. 4.** Raman spectra of the P-XC₂ monolayers.

ascending order for E_{gap} is P-GeC₂ < P-SiC₂ < PG. The smallest P-XC₂ (X = C, Si and Ge) NTs exhibit E_{gap} values of 2.61, 1.82 and 1.69 eV for armchair, and 2.84, 1.79 and 1.19 eV for zigzag cases, respectively (Supplementary Material, Tables S2-7).

The E_{gap} converges for PG, P-SiC₂ and P-GeC₂ to 3.43 (3.92%), 2.64 (3.65%) and 2.54 eV (4.15%) for armchair, and 3.50 (1.96%), 2.66 (2.92%) and 2.57 eV (3.00%) for zigzag NTs, respectively. The values between the parenthesis indicate the percentage difference concerning the 2D precursors. E_{gap} variations lower than 5% indicate that larger NTs have electronic properties similar to analog monolayers independently of the rolling direction.

The elastic (C_{11}) and dielectric constants (ϵ_{xx} and ϵ_{yy}) for small ($n = 6$), medium ($n = 10$) and large ($n = 50$) NTs were analyzed (Table 4). Because of 1D periodicity, the properties can be described straightforwardly using fewer components. The mechanical strength of

PG NTs is the highest, followed by P-Si(Ge)C₂ NTs. Armchair NTs have slightly higher C_{11} . It is worth noting that the elastic constants for both chiralities are closer to those observed in the 2D case. The greatest differences occur for PG, with zigzag NTs having a higher C_{11} than the monolayers (673.65 and 702.87 GPa for (6,0) and (10,0), respectively). C_{11} differences between P-Si(Ge)C₂ were less than 10%. Furthermore, for very large NTs ($n = 50$), the C_{11} values tend to be similar to those observed for monolayers.

The highest component of the dielectric tensor was found for ϵ_{xx} . P-GeC₂ exhibited the highest values, followed by P-SiC₂ and PG. An interesting behavior was observed for ϵ_{xx} and ϵ_{yy} , which decreased as the diameter increased. For $n = 6$ or 10, armchair and zigzag P-XC₂ nanotubes exhibit larger ϵ_{xx} than the monolayers. For larger NTs, ϵ_{xx} decrease drastically, approximately 50% less than the surfaces for $n = 50$. When compared to the zigzag, armchair NTs have the highest ϵ_{xx} .

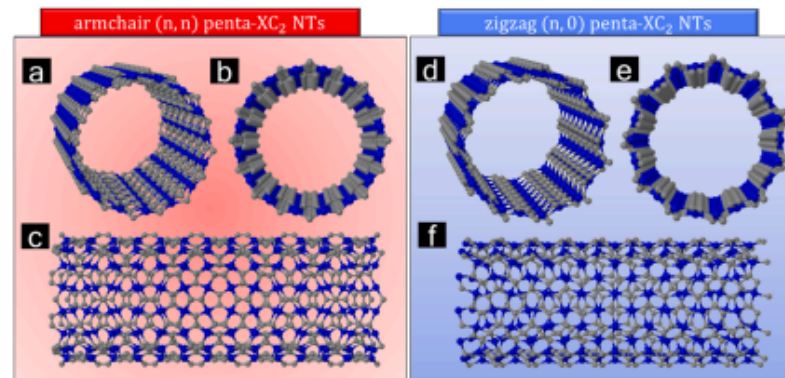
The effective mass carriers (Table 5) follow the same pattern as the monolayer, increasing carrier mobility in the following order: PG < P-SiC₂ < P-GeC₂ (Table 5). Another factor that can influence carrier mobility is chirality. P-XC₂ (X = Si or Ge) NTs have holes lighter than electrons. Still, except for P-SiC₂ (6,6), all of these NTs have m_h/m_e lower than 0.5. These m_h/m_e values indicate that carrier separation is easier in these systems, which is beneficial for photocatalytic processes. Furthermore, the carrier mobility in these NTs decreases as the diameter increases.

In the case of PG NTs, electrons are lighter than the holes for $n = 6$ or 10; however, the zigzag exhibits the opposite behavior. Armchair and zigzag NTs have holes heavier than electrons for $n = 50$. With increasing diameter, m_e/m_0 decreases and m_h/m_0 increases for PG. In this sense, larger NTs can improve carrier separation.

3.3. Photocatalytic activity

Fig. 7 depicts the band alignment for P-XC₂ monolayers and NTs concerning the normal hydrogen electrode (NHE).

E_{gap} values greater than 1.23 eV are required for an efficient photocatalytic activity for H_2 production via water splitting is a primary

**Fig. 5.** Armchair and zigzag P-XC₂ NTs in perspective (a and d), front (b and e) and side views (c and f), respectively.

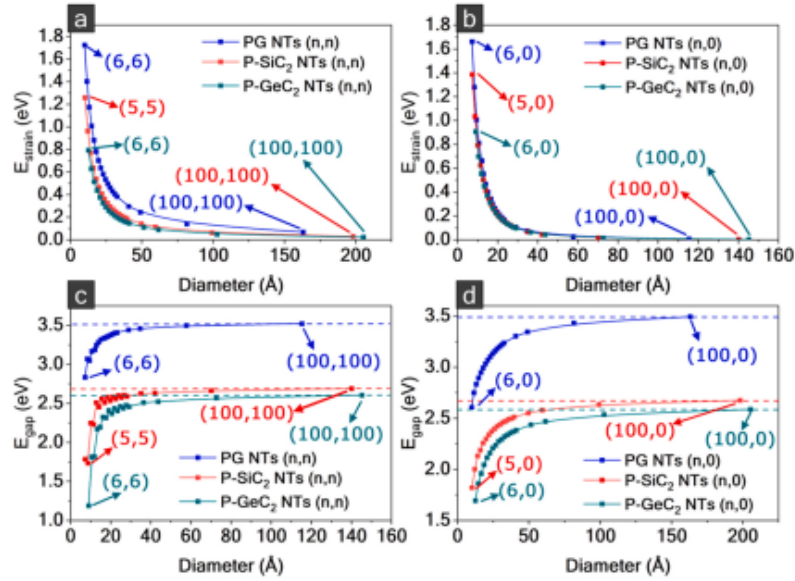


Fig. 6. Behavior of $E_{\min}$ and E_{gap} for zigzag (a and c) and armchair (b and d) NTs versus diameter.

Table 4
Elastic (C_{11}) and dielectric (ϵ_{xx} and ϵ_{yy}) constants for P-XC₂ NTs.

	C_{11} (GPa)	ϵ_{xx}	ϵ_{yy}
PG (6,6)	550.33	5.87	2.17
PG (6,0)	673.65	6.34	2.10
PG (10,10)	583.71	5.56	2.36
PG (10,0)	702.87	6.23	2.39
PG (50,50)	615.52	2.77	1.66
PG (50,0)	607.91	2.77	1.61
P-SiC ₂ (6,6)	339.16	8.34	2.34
P-SiC ₂ (6,0)	344.55	7.96	2.27
P-SiC ₂ (10,10)	339.99	7.43	2.60
P-SiC ₂ (10,0)	333.79	7.18	2.46
P-SiC ₂ (50,50)	342.03	3.43	1.82
P-SiC ₂ (50,0)	321.59	3.37	1.73
P-GeC ₂ (6,6)	298.04	9.48	2.37
P-GeC ₂ (6,0)	296.28	9.19	2.28
P-GeC ₂ (10,10)	294.05	7.93	2.50
P-GeC ₂ (10,0)	302.11	8.21	2.66
P-GeC ₂ (50,50)	304.24	3.68	1.86
P-GeC ₂ (50,0)	286.34	3.62	1.77

mechanism to generate renewable energy. As previously demonstrated, P-XC₂ monolayers and nanotubes have an adequate E_{gap} for this process. Moreover, the band edge alignment positions must be appropriate, with E_{CBM} above the reduction potential of H^+/H_2 and E_{VBM} below is the oxidation potential of O_2/H_2O .

The following equation was used to calculate the band edge positions (E_{VBM} and E_{CBM}): $E_{\text{VBM/CBM}} = E_{\text{BGC}} \pm E_{\text{gap}} - E_e$, where E_{BGC} is the band gap center energy and E_e is the normal hydrogen electrode potential (−4.5 eV). The difference between oxidation (reduction potential of hydrogen) and E_{VBM} (E_{CBM}) is referred to as oxidizing power (reducing power). The PG and PG-NTs have a reducing power greater than for P-Si(Ge)C₂ structures, while the oxidizing power for P-SiC₂ systems is highest. With the exception of $n = 6$ and 10 PGNTs, and (6,6) P-GeC₂ (where the E_{VBM} is lower than the oxidation potential of O_2/H_2O) all systems have a band alignment favorable to H_2 production via water splitting.

The E_{VBM} increases (decreases) for zigzag (armchair) NTs as the

Table 5
Effective mass of electrons (m_e/m_0) and holes (m_h/m_0), m_h/m_e ratio and band gap energy (E_{gap}) for P-XC₂ NTs.

	m_e/m_0	m_h/m_0	m_h/m_e	E_{gap}
PG (6,6)	2.288	3.779	1.65	2.61
PG (6,0)	3.645	2.759	0.76	2.84
PG (10,10)	2.039	9.341	4.58	2.95
PG (10,0)	2.907	3.471	1.19	3.19
PG (50,50)	1.738	10.360	5.96	3.43
PG (50,0)	2.705	4.911	1.82	3.50
P-SiC ₂ (6,6)	2.193	1.487	0.68	2.00
P-SiC ₂ (6,0)	2.465	1.117	0.45	1.74
P-SiC ₂ (10,10)	3.130	1.080	0.34	2.30
P-SiC ₂ (10,0)	2.864	1.042	0.36	2.46
P-SiC ₂ (50,50)	7.347	1.414	0.19	2.64
P-SiC ₂ (50,0)	4.852	1.054	0.22	2.66
P-GeC ₂ (6,6)	1.238	0.536	0.43	1.69
P-GeC ₂ (6,0)	1.460	0.625	0.43	1.19
P-GeC ₂ (10,10)	1.668	0.752	0.45	2.11
P-GeC ₂ (10,0)	3.442	0.645	0.19	2.19
P-GeC ₂ (50,50)	2.964	1.117	0.38	2.54
P-GeC ₂ (50,0)	2.085	0.790	0.38	2.57

diameter increases. In the case of P-SiC₂ and P-GeC₂, E_{VBM} is higher for zigzag than armchair NTs, while the inverse is observed for E_{CBM} . The E_{VBM} and E_{CBM} become closer to their respective 2D analogs as the diameter increases.

4. Conclusion

This research applied DFT simulations to analyze the electronic, structural, piezoelectric, dielectric and catalytic properties of one and two-dimensional PG-like systems, which can help provide information and direct the synthesis of these new structures.

P-Si(Ge)C₂ are structurally similar to PG but have longer bond lengths and angles. According to the QTAIMC analysis, the PG bonds are covalent, while P-Si(Ge)C₂ have an incipient covalent character. The carrier mobility of PG is lower than that of the P-Si(Ge)C₂. In PG, however, carrier separation occurs more easily. The dielectric and

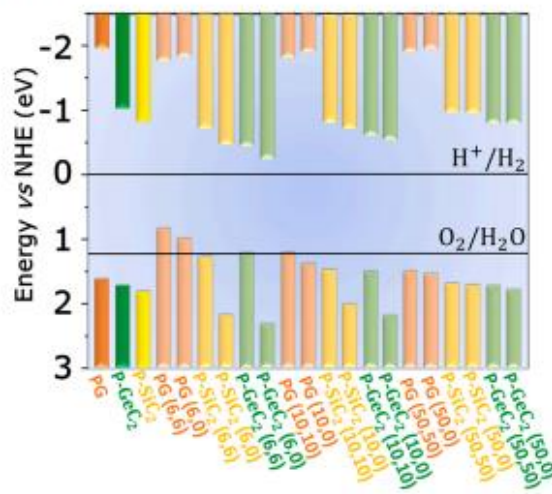


Fig. 7. Band alignment for P-XC₂ monolayers and nanotubes

piezoelectric constant values of P-GeC₂ are the highest, followed by P-SiC₂ and PG. Finally, the elastic constants of the PG monolayer are higher than those of its two inorganic analogs. The Raman spectra of these structures revealed that the P-Si(Ge)C₂ have analogous peaks and vibration modes that differ from the PG, which could explain why these materials have different structural and mechanical properties.

In the case of NTs, it was demonstrated that the E_{gap} increases with the diameter for both chiralities. The E_{gap} values for smaller NTs are 2.61, 1.82 and 1.69 eV for armchair, and 2.84, 1.79, and 1.19 eV for zigzag P-XC₂ (X = C, Si, and Ge, respectively). The E_{gap} values for PG, P-SiC₂, and P-GeC₂ converge in 3.43, 2.64, and 2.54 eV for armchair and 3.50, 2.66, and 2.57 eV for zigzag NTs, respectively, and these values are similar to those observed for analog monolayers.

It should be noted that the elastic constants for the armchair and zigzag NTs are closer to those observed in the 2D case. The highest component of the dielectric tensor of NTs was found for ϵ_{xx} . The highest values are found in P-GeC₂, followed by P-SiC₂ and PG. An interesting behavior was observed for ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , which decreases with increasing diameter.

For $n = 6$ or 10 , the armchair and zigzag P-XC₂ NTs have ϵ_{xx} greater than the monolayers. Additionally, ϵ_{xx} decreases significantly for large NTs, becoming approximately 50% lower than the surfaces for $n = 50$. P-GeC₂ structures have greater carrier mobility than P-SiC₂ and PG structures. Finally, all P-XC₂ monolayers and NTs have a promising band alignment for producing H₂ via water splitting.

CRediT authorship contribution statement

José A. S. Laranjeira: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Nicolas M. Ferreira:** Data Curation, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – review & editing. **Sérgio A. Azevedo:** Data curation, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – review & editing. **Guilherme S. L. Fabris:** Data curation, Validation, Investigation, Visualization. **Julio R. Sambrano:** Validation, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence

the work reported in this paper.

Data Availability

Data will be made available on request.

Appendix A. Supporting information

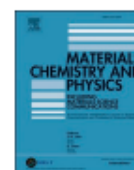
Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.lmtcomm.2023.106090](https://doi.org/10.1016/j.lmtcomm.2023.106090).

References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. v Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. v Dubonos, I. v Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 1979–1986, https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1102896/SUPPL_FILE/NOVOSELOV_SOM.PDF.
- [2] H. Gwon, N.S. Kim, K.U. Lee, D.H. Seo, Y.C. Park, Y.S. Lee, B.T. Ahn, K. Kang, Flexible energy storage devices based on graphene paper, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1277–1283, <https://doi.org/10.1039/C0EE00640H>.
- [3] Q. Tang, Z. Zhou, Z. Chen, Innovation and discovery of graphene-like materials via density-functional theory computations, *Wiley Inter. Rev. Comput. Mol. Sci.* 5 (2015) 360–379, <https://doi.org/10.1002/WCMS.1224>.
- [4] Q. Tang, Z. Zhou, Graphene-analogous low-dimensional materials, *Prog. Mater. Sci.* 58 (2013) 1244–1315, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.04.003>.
- [5] A.J. Mannix, B. Kiraly, M.C. Hersam, N.P. Guisinger, Synthesis and chemistry of elemental 2D materials, *Nat. Rev. Chem.* 1 (2017) 1–14, <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0014>.
- [6] N.R. Glavin, R. Rao, V. Varshney, E. Bianco, A. Apté, A. Roy, E. Ringe, P.M. Ajayan, 2D materials: emerging applications of elemental 2D materials, *Adv. Mater.* 32 (2020) 2070052, <https://doi.org/10.1002/ADMA.202070052>.
- [7] K.T. Butler, D.W. Davies, H. Cartwright, O. Isayev, A. Walsh, Machine learning for molecular and materials science, *Nature* 559 (2018) 547–555, <https://doi.org/10.1038/a41586-018-0337-2>.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864, <https://doi.org/10.1103/PHYSREV.136.B864/Figure/1/THUMB>.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133, <https://doi.org/10.1103/PHYSREV.140.A1133/Figure/1/THUMB>.
- [10] D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, A. Görling, Competition for graphene: graphynes with direction-dependent Dirac cones, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), 086804, <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLett.108.086804/FIGURES/4/MEDIUM>.
- [11] M. Mariyama, S. Okada, Two-dimensional sp² carbon network of fused pentagons: all carbon ferromagnetic sheet, *Appl. Phys. Express* 6 (2013), 095101, <https://doi.org/10.7567/APEX.6.095101/XML>.
- [12] J. Liu, G. Yu, X. Huang, W. Chen, The crucial role of strained ring in enhancing the hydrogen evolution catalytic activity for the 2D carbon allotropes: a high-throughput first-principles investigation, *2d Mater.* 7 (2019), 015015, <https://doi.org/10.1088/2053-1583/AB546F>.
- [13] Y. Ge, Z. Wang, X. Wang, W. Wan, Y. Liu, Superconductivity in the two-dimensional nonbenzenoid biphenylene sheet with Dirac cone, *2d Mater.* 9 (2021), 015035, <https://doi.org/10.1088/2053-1583/AC4573>.
- [14] Y. Ding, Y. Wang, Hydrogen-induced stabilization and tunable electronic structures of penta-silicene: a computational study, *J. Mater. Chem. C* Mater. 3 (2015) 11341–11348, <https://doi.org/10.1039/C5TC02504D>.
- [15] Z. Gao, Z. Zhang, G. Liu, J.S. Wang, Ultra-low lattice thermal conductivity of monolayer penta-silicene and penta-germanene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 26033–26040, <https://doi.org/10.1039/C9CP05246A>.
- [16] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, P. Jena, Beyond graphite carbon nitride: nitrogen-rich penta-CN2 sheet, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 3993–3998, https://doi.org/10.1021/ACS.jpcc.5b12510/SUPPL_FILE/JPC5B12510_SI_001.PDF.
- [17] F. Li, K. Tu, H. Zhang, Z. Chen, Flexible structural and electronic properties of a pentagonal B2C monolayer via external strain: a computational investigation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 24151–24156, <https://doi.org/10.1039/C5CP03885E>.
- [18] J. Li, X. Fan, Y. Wei, G. Chen, Penta-Bx Ny sheet: a density functional theory study of two-dimensional material, *Sci. Rep.* 6 (2016), <https://doi.org/10.1038/SREP31840>.
- [19] A.D. Oyedele, S. Yang, L. Liang, A.A. Puretzky, K. Wang, J. Zhang, P. Yu, P. R. Pudasaini, A.W. Ghosh, Z. Liu, C.M. Rouleau, B.G. Sumpter, M.F. Chisholm, W. Zhou, P.D. Rack, D.B. Geohegan, K. Xiao, PdSe₂: pentagonal two-dimensional layers with high air stability for electronics, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 14090–14097, https://doi.org/10.1021/JACS.7B04865/SUPPL_FILE/JA7B04865_SI_001.PDF.
- [20] T. Zhang, J.H. Lin, X.L. Zhou, X. Jia, Stable two-dimensional pentagonal tellurene: a high ZT thermoelectric material with a negative Poisson's ratio, *Appl. Surf. Sci.* 559 (2021), 149851, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149851>.
- [21] S. Sun, F. Meng, Y. Xu, J. He, Y. Ni, H. Wang, Flexible, auxetic and strain-tunable two dimensional penta-XZC family as water splitting photocatalysts with high carrier mobility, *J. Mater. Chem. A Mater.* 7 (2019) 7791–7799, <https://doi.org/10.1039/C8TA12405A>.

- [22] L.S. Zhao, Y. Wang, C.P. Chen, L.L. Liu, H.X. Yu, Y. Zhang, Y. Chen, X.C. Wang, Elastic, electronic and optical properties of stable pentagonal ZnO₂, *Phys. E Low Dimens Syst. Nanostruct.* 91 (2017) 82–87, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.03.017>.
- [23] M. Yagmurkardes, H. Sahin, J. Kang, E. Torun, F.M. Peeters, R.T. Senger, Pentagonal monolayer crystals of carbon, boron nitride, and silver azide, *J. Appl. Phys.* 118 (2015), 104303, <https://doi.org/10.1063/1.4930086>.
- [24] W. Sun, Y. Shen, Y. Guo, Y. Chen, Q. Wang, 1,2,4-Azadiphosphole-based piezoelectric penta-CNP sheet with high spontaneous polarization, *Appl. Surf. Sci.* 554 (2021), 149499, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149499>.
- [25] K. Zhao, Y. Guo, Y. Shen, Q. Wang, Y. Kawazoe, P. Jena, Penta-BCN: a new ternary pentagonal monolayer with intrinsic piezoelectricity, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 3501–3506, <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.0C00824/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JZC00824.0004.GIF>.
- [26] Y. Guo, C. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, P. Jena, Lattice dynamic and instability in pentasilicene: a light single-element ferroelectric material with high curie temperature, *Phys. Rev. Appl.* 11 (2019), <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.064063>.
- [27] J. Li, X. Fan, Y. Wei, H. Liu, S. Li, P. Zhao, G. Chen, Half-metallicity and ferromagnetism in penta-AlN 2 nanostructure, *Sci. Rep.* 6 (2016), <https://doi.org/10.1038/srep33060>.
- [28] Y. Shao, M. Shao, Y. Kawazoe, X. Shi, H. Pan, Exploring new two-dimensional monolayers: pentagonal transition metal borides/carbides (penta-TMB/Cs), *J. Mater. Chem. A Mater.* 6 (2018) 10226–10232, <https://doi.org/10.1039/C8TA00635K>.
- [29] L. Liu, I. Kankam, H.L. Zhuang, Single-layer antiferromagnetic semiconductor CoS₂ with pentagonal structure, *Phys. Rev. B* 98 (2018), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.205425>.
- [30] L. Liu, H.L. Zhuang, Computational prediction and characterization of two-dimensional pentagonal arsenopyrite FeAs₂, *Comput. Mater. Sci.* 166 (2019) 105–110, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.04.040>.
- [31] K. Zhao, Q. Wang, High Curie temperature ferromagnetism in penta-MnN₂ monolayer, *Appl. Surf. Sci.* 505 (2020), 144620, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144620>.
- [32] J. Zhao, D. Ma, C. Wang, Z. Guo, B. Zhang, J. Li, G. Nie, N. Xie, H. Zhang, Recent advances in anisotropic two-dimensional materials and device applications, *Nano Res.* 14 (2020) 897–919, <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3018-Z>.
- [33] S. Zhao, B. Dong, H. Wang, H. Wang, Y. Zhang, Z.V. Han, H. Zhang, In-plane anisotropic electronics based on low-symmetry 2D materials: progress and prospects, *Nanoscale Adv.* 2 (2020) 109–139, <https://doi.org/10.1039/C9NA00623K>.
- [34] W.L. Chow, P. Yu, F. Liu, J. Hong, X. Wang, Q. Zeng, C.H. Hsu, C. Zhu, J. Zhou, X. Wang, J. Xia, J. Yan, Y. Chen, D. Wu, T. Yu, Z. Shen, H. Lin, C. Jin, B.K. Tay, Z. Liu, High mobility 2D palladium diselenide field-effect transistors with tunable ambipolar characteristics, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1602969, <https://doi.org/10.1002/ADMA.201602969>.
- [35] P.K. Cheng, S. Liu, S. Ahmed, J. Qu, J. Qiao, Q. Wen, Y.H. Tsang, Ultrafast Yb-doped fiber laser using few layers of PdSe₂ saturable absorber, *Nanomaterials* 10 (2020) 2441, <https://doi.org/10.3390/NANO10122441>.
- [36] M. Bykov, E. Bykova, A. V. Ponomareva, F. Tasmadi, S. Chariton, V.B. Prakashenka, K. Glazyrin, J.S. Smith, M.F. Mahmoud, I.A. Abrikosov, A.F. Goncharov, Realization of an ideal Cairo tessellation in nickel diazenide NiN₂: high-pressure route to pentagonal 2D materials, *ACS Nano* 15 (2021) 13539–13546, https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.1C04325/SUPPL_FILE/NNI1C04325_SI_002.CIF.
- [37] J.I. Cerdá, J. Slawinska, G. le Lay, A.C. Marele, J.M. Gómez-Rodríguez, M. E. Dávila, Unveiling the pentagonal nature of perfectly aligned single- and double-strand Si nano-ribbons on Ag(110), *Nat. Commun.* 7 (2016), <https://doi.org/10.1038/NCOMMS13076>.
- [38] T. Zhang, Y. Ma, B. Huang, Y. Dai, Two-dimensional penta-BN 2 with high specific capacity for Li-ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2019), https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B20566/SUPPL_FILE/AM8B20566_SI_001.PDF.
- [39] L. Chen, W. Du, J. Guo, H. Shu, Y. Wang, J. Dai, Modelling of monolayer penta-PN₂ as an anode material for Li/Na-ion storage, *Mater. Chem. Phys.* 262 (2021), 124312, <https://doi.org/10.1016/j.materchemphys.2021.124312>.
- [40] Z. Cheng, X. Zhang, H. Zhang, J. Gao, H. Liu, X. Yu, X. Dai, G. Liu, G. Chen, Pentagonal B₂C monolayer with extremely high theoretical capacity for Li-/Na-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 6278–6285, <https://doi.org/10.1039/D0CP06363K>.
- [41] M. Debbichi, A. Mallah, M.H. Dhaou, S. Lebègue, First-principles study of monolayer penta - Co S₂ as a promising anode material for Li / Na -ion batteries, *Phys. Rev. Appl.* 16 (2021), <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.16.024016>.
- [42] Y. Ma, L. Kou, X. Li, Y. Dai, T. Heine, Room temperature quantum spin Hall states in two-dimensional carbides composed of pentagonal rings and their quantum wells, *e264–e264*, *NPG Asia Mater.* 8 (2016), <https://doi.org/10.1038/am.2016.51>.
- [43] W.L. Tao, Y.Q. Zhao, Z.Y. Zeng, X.R. Chen, H.Y. Geng, Anisotropic thermoelectric materials: pentagonal PTM₂ (M = S, Se, Te), *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 8700–8709, https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C19460/SUPPL_FILE/AMOC19460_SI_001.PDF.
- [44] Y.S. Lan, X.R. Chen, C.E. Hu, Y. Cheng, Q.F. Chen, Penta-PdX₂ (X = S, Se, Te) monolayers: promising anisotropic thermoelectric materials, *J. Mater. Chem. A Mater.* 7 (2019) 11134–11142, <https://doi.org/10.1039/C9TA02138H>.
- [45] K. Zheng, H. Cui, H. Luo, J. Yu, S. Wang, C. Tan, L. Wang, X. Li, L.Q. Tao, X. Chen, Two-dimensional penta-SiAs₂: a potential metal-free photocatalyst for overall water splitting, *J. Mater. Chem. C Mater.* 8 (2020) 11980–11987, <https://doi.org/10.1039/D0TC01206H>.
- [46] X. Yang, Y. Zhou, J. He, Two unexplored two-dimensional MSe₂ (M = Cd, Zn) structures as the photocatalysts of water splitting and the enhancement of their performances by strain, *Vacuum* 182 (2020), 109728, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109728>.
- [47] X. Li, Y. Dai, M. Li, W. Wei, B. Huang, Stable Si-based pentagonal monolayers: high carrier mobilities and applications in photocatalytic water splitting, *J. Mater. Chem. A Mater.* 3 (2015) 24055–24063, <https://doi.org/10.1039/C5TA05770A>.
- [48] Y. Zhou, X. Yang, J. He, PdSe₂: two-dimensional pentagonal Janus structures with strong visible light absorption for photovoltaic and photocatalytic applications, *Vacuum* 181 (2020), 109649, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109649>.
- [49] N. Sathishkumar, S.Y. Wu, H.T. Chen, Charge-regulated, electric-field and combined effect controlled switchable CO₂ capture and separation on penta-C₂N nanosheet: a computational study, *Chem. Eng. J.* 407 (2021), 127194, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127194>.
- [50] H. Yang, Y. Li, Z. Yang, X. Shi, Z. Lin, R. Guo, L. Xu, H. Qu, S. Zhang, First-principles calculations of the electronic properties of two-dimensional pentagonal structure XS₂ (X = Ni, Pd, Pt, Vacuum 174 (2020), 109176, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109176>.
- [51] L. Tang, M.Q. Cheng, Q. Chen, T. Huang, K. Yang, W.Q. Huang, W. Hu, G.F. Huang, Ultrahigh sensitivity and selectivity of pentagonal SiC₂ monolayer gas sensors: the synergistic effect of composition and structural topology, *Phys. Status Solidi (b)*. 257 (2020) 1900445, <https://doi.org/10.1002/PSSB.201900445>.
- [52] M. Jakhar, J. Singh, A. Kumar, K. Tankeswar, Pressure and electric field tuning of Schottky contacts in PdSe₂/Zr-MoSe₂ van der Waals heterostructure, *Nanotechnology* 31 (2020), 145710, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AB5DE1>.
- [53] A. Hassan, Y. Guo, Q. Wang, Performance of the pentagonal PdSe₂ sheet as a channel material in contact with metal surfaces and graphene, *ACS Appl. Electron Mater.* 2 (2020) 2535–2542, <https://doi.org/10.1021/ACS.AEM.0C00438/ASSET/IMAGES/MEDIUM/ELC00438.0009.GIF>.
- [54] K. Zhao, Y. Guo, Q. Wang, Contact properties of a vdW heterostructure composed of penta-graphene and penta-BN₂ sheets, *J. Appl. Phys.* 124 (2018), 165103, <https://doi.org/10.1063/1.5047539>.
- [55] M.E. Kilic, K.R. Lee, Penta carbides: Two-dimensional group-IV semiconductors containing C₂ dimers for nanoelectronics and photocatalytic water splitting, *Phys. Rev. Mater.* 5 (2021), 065404, <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.065404/FIGURES/9/MEDIUM>.
- [56] M.S. Dresselhaus, J.C. Charlier, E. Hernández, Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes, philosophical transactions of the Royal Society of London. series a: mathematical, Phys. Eng. Sci. 362 (2004) 2065–2098, <https://doi.org/10.1098/STA.2004.1430>.
- [57] M. Samykano, Progress in one-dimensional nanostructures, *Mater. Charact.* 179 (2021), 111373, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111373>.
- [58] I.V. Zaporotkova, N.P. Boroznina, Y.N. Parkhomenko, I.V. Kozhitov, Carbon nanotubes: sensor properties. a review, *Mod. Electron. Mater.* 2 (2016) 95–105, <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.02.002>.
- [59] L. Sun, X. Wang, Y. Wang, Q. Zhang, Roles of carbon nanotubes in novel energy storage devices, *Carbon N Y* 122 (2017) 462–474, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.006>.
- [60] V. Sgobba, D.M. Guldi, Carbon nanotubes —electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2008) 165–184, <https://doi.org/10.1039/B802652C>.
- [61] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena, Penta-graphene: a new carbon allotrope, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112 (2015) 2372–2377, <https://doi.org/10.1073/PNAS.1416591112>.
- [62] J.J. Quijano-Briones, H.N. Fernández-Escamilla, A. Tlahuice-Flores, Chiral penta-graphene nanotubes: structure, bonding and electronic properties, *Comput. Theor. Chem.* 1108 (2017) 70–75, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.03.019>.
- [63] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Balma, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Inter. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018), e1360, <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>.
- [64] M.F. Peintinger, D.V. Oliveira, T. Bredow, Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 451–459, <https://doi.org/10.1002/jcc.23153>.
- [65] M. Ferrero, M. Erat, B. Kirtman, R. Dovesi, Calculation of first and second static hyperpolarizabilities of one- to three-dimensional periodic compounds. Implementation in the CRYSTAL code, *J. Chem. Phys.* 129 (2008), 244110, <https://doi.org/10.1063/1.3043366>.
- [66] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Quantum theory of atoms in molecules-dalton revisited, *Adv. Quantum Chem.* 14 (1981) 63–124, [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60326-3](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60326-3).
- [67] C. Gatti, Chemical bonding in crystals: new directions, *Z. Fur Krist.* 220 (2005) 399–457, <https://doi.org/10.1524/ZKR.220.5.399.65073/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- [68] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena, Penta-graphene: a new carbon allotrope, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112 (2015) 2372–2377, https://doi.org/10.1073/PNAS.1416591112/SUPPL_FILE/PNAS.1416591112.SAPP.PDF.
- [69] J. Deb, N. Seriani, U. Sarkar, Ultrahigh carrier mobility of penta-graphene: a first-principle study, *Phys. E Low Dimens Syst. Nanostruct.* 127 (2021), 114507, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114507>.
- [70] H. Alborzma, M. Naseri, N. Fatahi, Buckling strain effects on electronic and optical aspects of penta-graphene nanostructure, *Superlattices Micro* 133 (2019), 106217, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.106217>.

- [71] I. Bouziani, Z. Haman, M. Kibbou, Y. Benhouria, I. Essaoudi, A. Ainane, R. Ahuja, Ab initio study of electronic and optical properties of penta-SiC2 and -SiGeC4 monolayers for solar energy conversion, *Superlattices Micro* 142 (2020), 106524, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106524>.
- [72] G.R. Berdiyev, M.E.A. Madjet, First-principles study of electronic transport and optical properties of penta-graphene, penta-SiC2 and penta-CN2, *RSC Adv.* 6 (2016) 50867–50873, <https://doi.org/10.1039/C6RA10376F>.
- [73] Y. Xu, Z. Ning, H. Zhang, G. Ni, H. Shao, B. Peng, X. Zhang, X. He, Y. Zhu, H. Zhu, Anisotropic ultrahigh hole mobility in two-dimensional penta-SiC2 by strain-engineering: electronic structure and chemical bonding analysis, *RSC Adv.* 7 (2017) 45705–45713, <https://doi.org/10.1039/C7AD6903K>.
- [74] L.H. da, S. Lacerda, M.A. San-Miguel, DFT approaches unraveling the surface and morphological properties of MnMoO4, *Appl. Surf. Sci.* 567 (2021), 150882, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150882>.
- [75] C. Huang, L. Chen, C.W. Huang, L. Chen, Negative Poisson's ratio in modern functional materials, *Adv. Mater.* 28 (2016) 8079–8096, <https://doi.org/10.1002/ADMA.201601363>.
- [76] R. Ahmed, F. Mir, S. Banerjee, A. Morel, J. Juillard, M. Safaei, H.A. Sodano, S. R. Anton, A review of energy harvesting using piezoelectric materials: state-of-the-art a decade later (2008–2018), *Smart Mater. Struct.* 28 (2019), 113001, <https://doi.org/10.1088/1361-665X/AB36E4>.
- [77] C. Chen, X. Wang, Y. Wang, D. Yang, F. Yao, W. Zhang, B. Wang, G.A. Sewandi, D. Yang, D. Hu, Additive manufacturing of piezoelectric materials, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 2005141, <https://doi.org/10.1002/ADFM.202005141>.
- [78] L. Li, W. Han, L. Pi, P. Niu, J. Han, C. Wang, B. Su, H. Li, J. Xiong, Y. Bando, T. Zhai, Emerging in-plane anisotropic two-dimensional materials, *InfoMat* 1 (2019) 54–73, <https://doi.org/10.1002/INF2.12005>.
- [79] M.J. Vazjovi, M.E. Kilic, E. Durgun, Ternary pentagonal BNSI monolayer: two-dimensional structure with potentially high carrier mobility and strong excitonic effects for photocatalytic applications, *Phys. Rev. Mater.* 6 (2022), 034004, <https://doi.org/10.1103/PHYSREVMATERIALS.6.034004>, <https://doi.org/10.1103/PHYSREVMATERIALS.6.034004/FIGURES/8/MEDIUM>.
- [80] K. Zhao, Y. Guo, Y. Shen, Q. Wang, Y. Kawazoe, P. Jena, Penta-BCN: a new ternary pentagonal monolayer with intrinsic piezoelectricity, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 3501–3506, <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.0C00824>, <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.0C00824/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ0C00824.0003.JPEG>.
- [81] P. Ares, T. Cea, M. Holwell, Y.B. Wang, R. Roldán, F. Guinea, D.V. Andreeva, L. Fuqagalli, K.S. Novoselov, C.R. Woods, Piezoelectricity in monolayer hexagonal boron nitride, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1905504, <https://doi.org/10.1002/ADMA.201905504>.
- [82] G. Carloti, G. Socino, A. Petri, E. Verona, Acoustic investigation of the elastic properties of ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1998) 1889, <https://doi.org/10.1063/1.98502>.
- [83] S. Chandrasekhar, P. Sharma, Coaxing graphene to be piezoelectric, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012), 023114, <https://doi.org/10.1063/1.3676084>.
- [84] W. Chen, H. Yin, S. Jiang, S. Liu, C. Liu, B. Wang, G.P. Zheng, Anomalous layer-dependent electronic and piezoelectric properties of 2D GaInS3 nanosheets, *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021), 213103, <https://doi.org/10.1063/5.0050854>.
- [85] Z. Liu, B. Wang, C. Cazorla, Strain engineering of two-dimensional piezophotocatalytic materials for improved hydrogen evolution reaction, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 10 (2022) 16924–16934, <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.2C05838>, <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.2C05838/ASSET/IMAGES/LARGE/SC2C05838.0007.JPEG>.
- [86] H.Y. Lo, C.Y. Yang, G.M. Huang, C.Y. Huang, J.Y. Chen, C.W. Huang, Y.H. Chu, W. Wu, Observing topotactic phase transformation and resistive switching behaviors in low power SrCoOx memristor, *Nano Energy* 72 (2020), 104683, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104683>.
- [87] B. Niketi-Yawson, Y.Y. Noh, Recent progress on high-capacitance polymer gate dielectrics for flexible low-voltage transistors, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1802201, <https://doi.org/10.1002/ADFM.201802201>.
- [88] K. Zou, Y. Dan, H. Xu, Q. Zhang, Y. Lu, H. Huang, Y. He, Recent advances in lead-free dielectric materials for energy storage, *Mater. Res. Bull.* 113 (2019) 190–201, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.02.002>.
- [89] M. Osada, T. Sasaki, Two-dimensional dielectric nanosheets: novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks, *Adv. Mater.* 24 (2012) 210–228, <https://doi.org/10.1002/ADMA.201103241>.
- [90] A. Laturia, M.L. Van de Put, W.G. Vandenberghe, Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk, *Npj 2D Mater. Appl.* 2 (2018) 1–7, <https://doi.org/10.1038/s41699-018-0050-x>.
- [91] S. Fukushima, R.K. Kalia, A. Nakano, F. Shimojo, P. Vashishta, Thickness dependence of dielectric constant of alumina films based on first-principles calculations, *Appl. Phys. Lett.* 121 (2022), 062902, <https://doi.org/10.1063/5.0106721>.
- [92] J. Brebels, J. v Manca, L. Lutsen, D. Vanderzande, W. Maes, High dielectric constant conjugated materials for organic photovoltaics, *J. Mater. Chem. A Mater.* 5 (2017) 24037–24050, <https://doi.org/10.1039/C7TA06808E>.



Effects of the surface-dependent properties on the morphological modeling of SrMoO₄ nanoparticles

José A.S. Laranjeira^a, Sergio A. Azevedo^{a,b}, Alessandro G. de Sousa^c, Guilherme S.L. Fabris^{d,*}, Carlos A. Paskocimas^e, Julio R. Sambrano^a

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University (Unesp), Bauri, SP, Brazil

^b Federal Institute of Maranhão – IFMA, 65950-000, Barra do Corda, MA, Brazil

^c Department of Exact and Natural Sciences, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, BR 415, KM 03, S/Nº, 45700-000, Itapetinga, Bahia, Brazil

^d Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pelotas, 96010-610, Pelotas, RS, Brazil

^e Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brazil

HIGHLIGHTS

- Nanoparticle morphology can significantly affect its properties.
- SrMoO₄ surfaces have different outermost polyhedra coordination and distortion degrees.
- Wulff/Gibbs framework was used to obtain a general morphological mapping of SrMoO₄.
- Stability order for SrMoO₄ surfaces: (001)>(112)>(101)>(110)>(111)>(103)>(211)>(100).
- SrMoO₄ have band alignment favorable for oxidation and reduction processes.

ARTICLE INFO

Keywords:
SrMoO₄
Scheelite
Nanoparticle
Surface
DFT

ABSTRACT

The nanoparticle morphology can significantly affect its physical, chemical, and optical properties. In the scheelite group, strontium molybdate (SMO) is an inorganic material widely investigated due to thermal and chemical stability under higher pressure, and their synthesis has been reported via different routes. This work reported a detailed description of the bulk and (001), (100), (101), (103), (111), (112) and (211) surfaces of SMO and a general mapping of morphological transformations, which can be applied to any material that exhibits the scheelite symmetry. The stability order observed for SMO surfaces was: (001) > (112) > (101) > (110) > (111) > (103) > (211) > (100). Surfaces with the same coordination for outermost Sr-centered polyhedra, the higher distortion, the most unstable. In general, it was observed that the most stable surfaces have a higher E_{gap} compared to the unstable. The highest E_{gap} is associated with (101) surface (4.48 eV), while the lowest is with (100) (3.25 eV). Disk-like morphologies are associated with (001) surface stabilization, while (112), (101), (111), (103), and (211) minimizations favor the generation of octahedral morphologies, and finally, (110) and (100) surfaces growth induces rod-like morphologies. The relationship between the morphology and surface-dependent properties can be useful for obtaining multifunctional SMO-related systems and optimizing its application in several areas, such as catalysis, photocatalysis, electronics and optics.

1. Introduction

The morphology of a nanoparticle can significantly affect its physical, chemical, and optical properties, including the surface atomic configuration of its exposed layers. This dependence occurs because, in

this region, the atoms have lower coordination than the bulk, which can influence their chemical bonds, stability, and catalytic activity [1–5]. Understanding the relationship between the nanoparticle morphology and its surface regions is important to control and optimize its properties and applications in several areas, such as medicine [6,7], electronics [8]

* Corresponding author.

E-mail address: guilherme.fabris@unesp.br (G.S.L. Fabris).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128017>

Received 31 March 2023; Received in revised form 23 May 2023; Accepted 30 May 2023

Available online 31 May 2023

0254-0584/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

and energy [9,10].

The surface growth kinetics can significantly influence the morphology of nanoparticles [6]. This parameter describes the appearance rates of atoms and chemical bonds on the surface of a nanoparticle, which can lead to different particle shapes and sizes. In nanoparticles with isotropic growth, the growth occurs equally in all directions, resulting in spherical particles. However, in nanoparticles with anisotropic growth, the growth is faster in one direction than the others, resulting in more complex shapes such as cubes, octahedrons and tetrahedrons [11–16]. Furthermore, the growth kinetics can also affect the orientation of crystalline planes on the nanoparticle surface, which can influence the arrangement of atoms and chemical bonds on the surface.

In this sense, great efforts have been made to reveal the surface chemical and physical characteristics through the knowledge of their terminations, stability and reactivity. However, determining these parameters is still not trivial for experimentalists because it is necessary the control several parameters such as environment, pressure, temperature, surfactants, pH, and reaction time to generate a specific morphology [17–20]. In this sense, electronic structure calculations based on Density Functional Theory (DFT) can be useful to surpass this difficulty or at least try to lead the way to a model that facilitates the mechanism understanding.

In computational simulations, the surfaces are free of contaminants and can be easily constructed; and a crucial parameter for surface modeling is the surface energy (E_{surf}), which describes the surface stability relative to the bulk. According to Wulff/Gibbs construction [21], taking into account the geometric constraints associated with the material symmetry and along with the values of E_{surf} , it is possible to describe the relative growth rates of the faces of a nanoparticle, which due to the growth kinetics of a system, morphological transformations occur, favoring a certain $\{hkl\}$ plane over the other. As E_{surf} increases, the particle growth rate increases due to the thermodynamically favorable interaction between the added atoms or molecules and the surface. This can lead to faster growth in certain directions, resulting in anisotropic morphologies. On the other hand, nanoparticles with low E_{surf} tend to grow more slowly and can form isotropic morphologies, such as spheres or cubes.

These ideas constitute an already consolidated approach in materials science, allowing the elaboration of an infinity of routes of morphological transformations, predictions, associations with experimental results, description of the atomic configuration in the surface regions of a crystal, and its structural and electronic properties [22–25].

Several studies have focused on the morphology exhibited by metallic molybdates and tungstates [26] which constitutes an important and numerous compounds group with several applications such as optical fibers [27], sparkling materials [28,29], and multiferroics [30,31], humidity sensors [32,33], high-temperature lubricants [34], corrosion inhibitors [35,36], batteries [37], antennas [38] and catalysts [39,40].

The scheelite type metallic molybdates and tungstates with formula ABO_4 , where $A = Ba, Ca, Cd, Pb$ or Sr and $B = Mo$ or W , and has body-centered tetragonal symmetry with space group $I4_1/a$ ($n^\circ 88$) and point group C_{4h} .

These structures have been the source of several studies and research due to their excellent optical properties and electronics, high surface energies, number of active sites and high selectivity [41,42].

In the scheelite group, strontium molybdate ($SrMoO_4$ or SMO) is a material widely investigated due to thermal and chemical stability under higher pressure [43–45] and their synthesis has been reported via different routes [46–48]. Furthermore, $SrMoO_4$ possesses promising optical and electronic properties for photocatalysis and photovoltaic process [49–56]. Concerning morphological control, Zhu et al. [57] reported the synthesis of $SrMoO_4$ samples via the hydrothermal method with different agitation speeds. By changing the agitation velocities, fusiform and succulent-shaped morphologies were obtained. The UV–vis results demonstrate that the band gap of the samples is sensitive to the

agitation speed. Finally, the agitation improves the luminescent and photocatalytic activities and photodegradation of methyl blue.

Regarding theoretical studies, it is possible to find several works using DFT calculations to study SMO. Renzineh et al. [58] reported the SMO phase transition using the FP-LAPW method, revealing that the zircon to scheelite transition occurs at negative pressure and a direct band gap of 4.30 eV in the scheelite, whereas 2.18 eV in the zircon phase. Wang et al. [59] using the DFT combined with finite-size correction, analyzed the electronic structure and optical properties of SMO crystals; their results indicate that the trapped electrons in the form of polarons are all localized on the Mo atom, which is nearest to oxygen vacancy V_O^x or V_O not on the oxygen vacancy. The calculated absorption and emission peaks are 4.38 eV and 2.85 eV, respectively.

Considering the studies mentioned above and the excellent properties of the ABO_4 scheelite structures, we report a study of the SMO morphological transformations via DFT. Where a detailed description of the bulk and (001), (100), (101), (103), (111), (112) and (211) surfaces of SMO were made using the methodology proposed by Laranjeira et al. [60], a general mapping of morphological transformations, which can be applied to any material that exhibits the scheelite symmetry.

2. Computational details

The simulations were performed using the DFT framework implemented in the CRYSTAL17 [61] package in combination with the WC1LYP [62] hybrid functional. The local atom-centered Gaussian basis of the Mo, O and Sr atoms were described by the 311(d31)G [63], 8-411d1 [64], and s2111p411d1 [65]. The geometrical optimization convergence was checked on gradient components and nuclear displacements with tolerances on their root mean square set to 0.0001 and 0.0004 a.u., respectively. The precision of the convergence criteria for bi-electronic integrals was controlled by a set of five thresholds (10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-14}) which represent the overlap and penetration for Coulomb integrals, the overlap for HF exchange integrals, and the pseudo-overlap, respectively. The reciprocal space was sampled with a shrinking factor of 8, corresponding to 64-k-points in the irreducible Brillouin zone.

Herein the surface energy (E_{surf}) is defined by $E_{surf} = (E_{model} - nE_{bulk})/2A$, where E_{model} is the total energy of the surface model, and n is the number of bulk units in the surface model, E_{bulk} is the total energy of the bulk, and A is the unit cell surface area. The (001), (100), (101), (103), (110), (111), (112) and (211) surfaces were simulated and analyzed using models that have reached the E_{surf} convergence ($\Delta E_{surf}(z) < 0.01 \text{ J/m}^2$) as a function of the increases of stoichiometric atomic layers in the z -direction. A complete morphological mapping was built from a combination of E_{surf} modulations based on the methodology employed by Laranjeira et al. [60].

To construct the band alignment diagram, the approach proposed by Toroker et al. [66] was adopted here. The following equation was used to calculate the band edge positions, $E_{CBM/VBM} = E_{BGC} \pm 0.5E_{gap}$, where VBM is the valence band maximum, CBM is the conduction band minimum, E_{BGC} is the band gap center energy concerning the vacuum level, and E_{gap} is the band gap energy.

The effective coordination number (ECoN) was used to evaluate the distortion degree of coordination polyhedra. In this model, the neighbor atoms are not counted as integers but as fractional numbers depending on the distance to the polyhedron central atom [67–69].

The Raman intensities were computed with the solutions of first and second-order coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn Sham (CPHF/KS) self-consistent equations [70,71].

A study of chemical bonds in the bulk structure was performed using the Bader theory on the Quantum Theory of Atoms in Molecules and Crystals (QTAIMC) [72–74]. This approach considers four topological parameters at the bond critical points (BCPs): electronic density ($\rho(r)$), laplacian of the electronic density ($\nabla^2\rho(r)$), ratio between the virial (V

(r) and the kinetic ($G(r)$) density energies, and the bond degree ($H(r)/\rho(r)$).

For computational cost reduction, the Hirshfeld-I charge calculation model [75] was used to calculate the outermost atomic charges for the surfaces. This model is a modification of the original Hirshfeld method, where the superposition density of all atoms is replaced by calculating iteratively optimized weighted symmetric functions.

3. Results and discussion

Fig. 1 depicts the structural data of SMO bulk structure. The calculated lattice parameters, $a = b = 5.48$, $b = c = 12.11$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ and internal coordinates Sr (0.000, 0.250, 0.625), Mo (0.000, 0.250, 0.125) and O (0.359, 0.015, 0.2933), are in good concordance with experimental data [54,55,76,77].

The SMO structure is formed by $[\text{SrO}_8]$ and $[\text{MoO}_4]$ coordination polyhedra. There are two different lengths (2.62 Å and 2.64 Å) in the $[\text{SrO}_8]$. The bond length difference shows that there is a distortion in this polyhedra. In contrast, in the $[\text{MoO}_4]$, the bond lengths are equal (1.80 Å); therefore, there is no distortion.

The electrostatic potential map colored by charge density (see Fig. 1b) demonstrates the overlap potentials associated with the Mo–O bond. At the same time, this not occurs for Sr–O bonds. This finding motivated the topological analysis of SMO bonds (Table 1), being observed that the Sr–O bonds are ionic, with smaller differences in $\nabla^2\rho(r)$, $U(r)/G(r)$ and $H(r)/\rho(r)$. According to this analysis, the Mo–O bonds are incipient covalent, which explains the overlap observed in the electrostatic potential map. On the other hand, the Sr–O bonds are ionic, without potential overlap.

The vibrational analysis is important to complement experimental results. The SMO has 36 zone-center phonon modes $\Gamma = 3A_g + 10E_g + 5B_g + 5A_u + 10E_u + 3B_u$, between these modes, $3B_u$ are silent modes and $1A_u + 2E_u$, acoustic modes. The active optical modes are $3A_g + 10E_g + 5B_g$ and $4A_u + 4E_u$ as Raman and IR-active, respectively. Fig. 2 shows the Raman spectrum and XRD patterns. The Raman spectrum is important because this technique provides valuable information about a material and molecular structure, including its chemical composition, molecular conformation, chemical bonds, degree of crystallinity, and molecular orientation.

In the Raman spectrum, the highest-intensity active mode is the $A_g = 879 \text{ cm}^{-1}$ where the motions are attributed to the O atoms, and in the

Table 1

Topological parameters based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules and Crystals (QTAIMC) analysis for $(\text{Sr} - \text{O})_1$, $(\text{Sr} - \text{O})_2$ and $\text{Mo} - \text{O}$ bonds in the SMO bulk, where $\rho(r)$ is the electronic density, $\nabla^2\rho(r)$ is the laplacian of the electronic density, $U(r)/G(r)$ is the ratio between the virial ($U(r)$) and the kinetic density energies ($G(r)$), and $(H(r)/\rho(r))$ is the bond degree all calculated on the bond critical points (BCPs).

	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$U(r)/G(r)$	$H(r)/\rho(r)$
$(\text{Sr} - \text{O})_1$	0.023	0.119	0.864	0.153
$(\text{Sr} - \text{O})_2$	0.023	0.115	0.865	0.112
$\text{Mo} - \text{O}$	0.192	0.738	1.307	−0.426

same band, a $B_g = 860 \text{ cm}^{-1}$ is observed, associated with deformations of the $[\text{MoO}_4]^{2-}$ polyhedron. These modes are followed by the $E_g = 811 \text{ cm}^{-1}$ and are characterized by the motion of only one O atom of the $[\text{MoO}_4]^{2-}$ polyhedron. Table S1 lists the theoretical Raman modes and a comparison with experimental reports. The results demonstrate that the present model has good accuracy concerning the results reported by Santos et al. [76] and Santiago et al. [78], with lower percentual differences for most intense peaks (Table S1). The animation of Raman vibration modes is depicted in Fig. S1.

Given the structural accuracy predicted in the Raman data, another important property for experimentalists in identifying structures is the XRD patterns, used in the Rietveld refinement to determine the crystalline structure of solid materials, which can be fundamental for developing new materials. The sequence of peaks and the $[hkl]$ planes associated with each one agree with several experimental results [54,55,76,77], showing the accuracy of the present model and being able to serve as a data source for analyzing SMO-related systems.

To understand the electronic properties of SMO were calculated the band structure and density of states (DOS) (see Fig. 3). The results show that the SMO has a band gap energy (E_{gap}) of 4.42 eV, with direct transition at Γ point, following the literature results (4.4 eV) [56,77]. In the valence bands (VB) the main contribution is associated with the O atoms states, and lower and similar contributions are assigned to the Sr and Mo atoms. The Sr and Mo contributions in the conduction bands (CB) become most relevant, but the O states domain the distribution. For CB, the appearance of an interval with the absence of bands at $\sim 1 \text{ eV}$ can be noted. This lack of bands in CB can have important implications for the efficiency of semiconductor devices such as transistors and diodes, allowing semiconductors to be used for electrical insulation or as

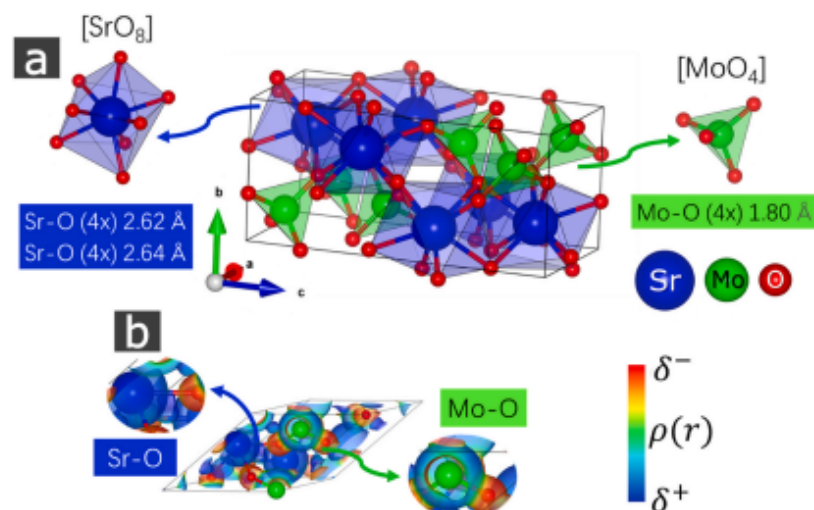


Fig. 1. (a) Conventional SMO unit cell and tetragonal $[\text{MoO}_4]$ and dodecahedral $[\text{SrO}_8]$ coordination polyhedra, and (b) electrostatic potential map ($V_e(r)$) colored by charge density ($\rho(r)$) in the SMO primitive cell.

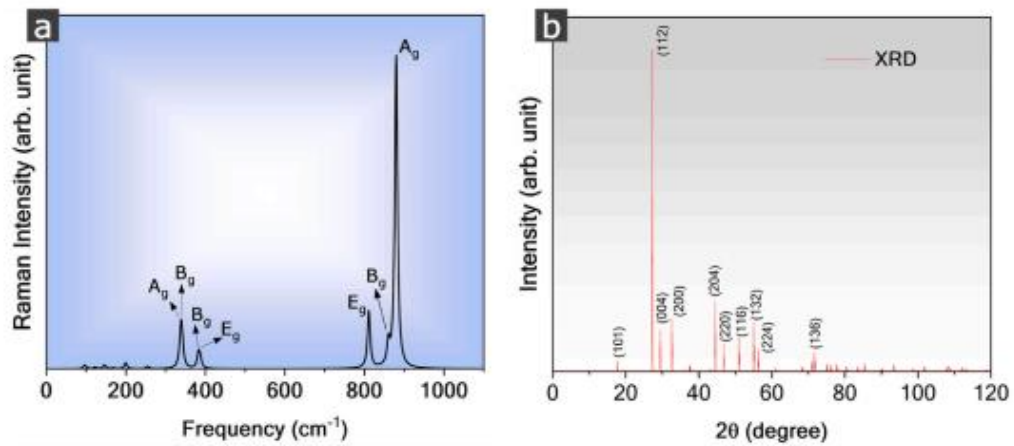


Fig. 2. (a) Raman spectrum and (b) XRD patterns of SMO optimized bulk. The XRD pattern of the optimized structure was determined through the RIETAN-RF methodology [79] implemented in the VESTA software [80].

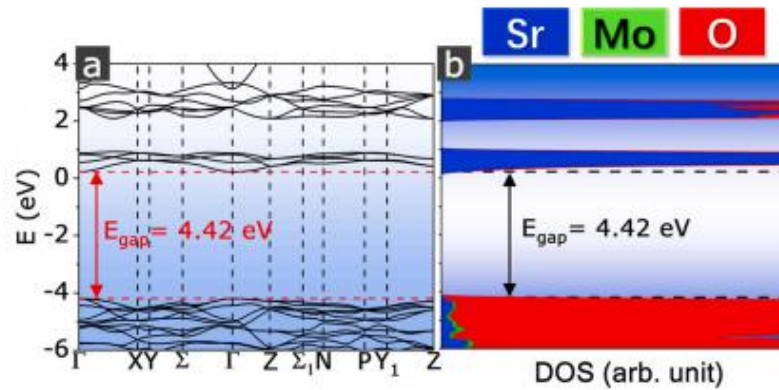


Fig. 3. (a) Band structure and (b) density of states (DOS) of SMO bulk, the blue, green and red colors indicate Sr, Mo and O states, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

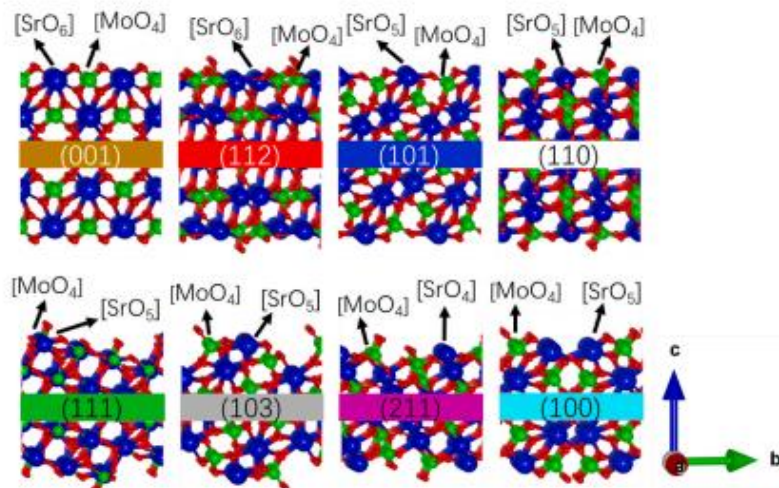


Fig. 4. Side view of SMO surfaces with the coordination of outermost Sr and Mo-centered polyhedra.

materials with interesting optical properties.

The cleavage in a solid along a crystallographic plane takes in undercoordinated sites that affect the neighborhood geometry, electronic structure, work function, oxygen vacancy formation energy and other properties. Understanding how these defects form, couple, agglomerate or repel in each $\{hkl\}$ surface is key to functionalizing the material properties in the nanoscale. Analyzing Fig. 4, it is possible to see the outermost coordination polyhedra for each surface after the coordination breakdown. Notice that coordination breakages occur only at the Sr-centered polyhedra with oxygen vacancies. These vacancies are crucial in shaping the functional properties of semiconductor oxides. The (001) and (112) surfaces results in $[SrO_6]$ outermost polyhedra, while the (101), (110), (111), (103) and (100) in $[SrO_5]$ and the (211) is unique that was exhibited $[SrO_4]$ polyhedra. In the (112), (110), (111), (103), (211) and (100) surfaces are verified outermost O atoms with CN = 1, and for (001) and (101), with CN = 2.

The polyhedra distortion is accounted in Table 2 through $ECoN$ and the average bond length of outermost $[SrO_x]$ and $[MoO_x]$ polyhedra. Considering that a perfect polyhedron (with equal all bond lengths) has $CN = ECoN$, the distortion can be evaluated by the difference between CN and $ECoN$. Between the surfaces with $CN = 6$, in the Sr-centered polyhedra, the (001) has the lowest distortion and the (112) the highest and for $CN = 5$, the (101) has the lowest and the (100), the highest. The (112), (110) and (111) surfaces present $[MoO_x]$ distortion is bigger than the $[SrO_x]$, differently to occurs for the bulk, where the $[MoO_4]$ is perfect, and the $[SrO_6]$ presents a smaller distortion. Concerning the average bond length, for the $[SrO_x]$ polyhedra, a decrease was verified with CN ; in other words, as lower the CN most compressed the polyhedra. All average bond lengths are equal for the $[MoO_x]$ polyhedra, associated with the lack of coordination breakdown.

The accumulation of electronic density that occurs around the atoms present in a structure results from the combination of several parameters, such as the difference in electronegativity between species, the total charge of the structure, and electronic resonance effects, among others. Solid physical and chemical properties strongly depend on the lack or excess of electrons around their atoms. This influence becomes even greater when surfaces are considered, which present different atomic arrangements in their outermost layers depending on the crystallographic plane (hkl) considered. To study these aspects, the electrostatic potential maps colored by charge density are represented in Fig. 5.

The positive charge density is most accentuated in Sr atoms, which presents a potential overlap with O smaller than those observed for Mo, a characteristic verified for the bulk structure, revealing that the Mo-O bonds are most covalent for all surfaces compared to Sr-O. A lower charge density can be verified for the innermost atoms in the (211), (103) and (100) surfaces. In general, the Sr and Mo atoms are distributed in bands alternating and spaced according to the atomic arrangement of each surface.

The Hirshfeld charges for the outermost Sr, Mo and O atoms for each $\{hkl\}$ surface were calculated (Table 3). Concerning the Hirshfeld charges not observed significant changes for the outermost Sr atoms ($\Delta Q_{Sr} < 0.016$) even with different CN , corroborating the higher

ionicity of Sr-O bonds. In contrast, for Mo atoms, the charges vary considerably ($\Delta Q_{Mo} < 0.120$) in agreement with the incipient covalent character for Mo-O bonds observed for the bulk. For the Q_O are noted higher variations associated with the O atoms coordination and bond type.

The dangling bonds of outermost atoms in semiconductor surfaces affect the electronic properties due to the periodicity breakdown that generates surface-specific states, strongly affecting the semiconductor performance. The density of states of SMO surfaces (Fig. 6) can illustrate this. The main difference between the surfaces are the Fermi energy (E_F) and E_{gap} .

From the calculations were obtained the E_F values of -7.21 eV, -7.13 eV, -5.69 eV, -6.88 eV, -5.85 eV, -6.53 eV, -6.91 eV and -6.10 eV for (001), (112), (101), (110), (111), (211), (103) and (100) surfaces, respectively. The highest E_F are noted for (101) and (111) surfaces (-5.69 eV and -5.85 eV, respectively), while all others have Fermi levels below -6 eV. It can be observed that the most stable surfaces have a higher E_{gap} compared to the unstable. The highest E_{gap} is associated with (101) surface (4.48 eV), while the lowest is with (100) (3.25 eV). General aspects can be noted as the highest O contribution for CB and VB, the lowest associated with Sr states, and Mo with more states than Sr, principally in CB. The interval with bands absence mentioned for bulk also can be seen in all surfaces, except for (111) and (211).

The E_{surf} variations are described in Fig. 7a. Before geometry optimization, the stability order was (001) > (101) > (112) > (100) > (111) > (110) > (211) > (103), and as a result of this process it can be observed the following stability order: (001) > (112) > (101) > (110) > (111) = (103) > (211) > (100). It never hurts to remember that the surfaces do not possess bond distortion in their outermost polyhedra before the optimization. This can explain the significant change in the (100) surface position, with the highest distortion in their outermost Sr-centered polyhedra after optimization. Fig. 7b represents the morphologies before when only (101) and (001) surfaces were exposed, and after, when (112) and (110) surfaces become exposed beside these two, the appearance of the (110) and (112) surfaces is the main result of the geometry optimization.

In general, the distortion of polyhedra and surface stability can be related in the following way: for surfaces with the same CN for outermost Sr-centered polyhedra, the higher $ECoN_{[SrO_x]}$ most stable is the surface, thus the stability of the (001) surface is higher than (112) ($CN = 6$), and the stability order for $CN = 5$ is (101) > (110) > (111) = (103) > (100).

The complete morphological mapping of SMO is represented in Fig. 8. According to Fig. 8b, the decrease of $E_{surf}^{(001)}$ results in disk-like morphologies, $E_{surf}^{(112)}$, $E_{surf}^{(101)}$, $E_{surf}^{(111)}$, $E_{surf}^{(103)}$ or $E_{surf}^{(211)}$ minimizations favor the formation of octahedral morphologies with those associated with (112) and (103) more flattening than the others, and finally, $E_{surf}^{(110)}$ or $E_{surf}^{(100)}$ decreasing forms rod-like morphologies. The combinations between the E_{surf} modulations that generate v_{1-9} are given by the e_{10-33} morphologies. The e_{14} , e_{19} , e_{23} and e_{26} possess the same aspect, with the lateral faces associated with rod-like and the edges with octahedral morphologies, and the e_{12} , e_{13} , e_{16} , e_{22} , e_{21} , e_{30} and e_{31} present a similar characteristic with a lateral rhombus geometric shape. In the e_{10} , e_{17} , e_{18} , e_{24} , e_{27} and e_{32} the (001) surface is responsible for a flattening in the morphologies that do not differ concerning to lateral faces of those v_{1-9} analogs. In respect to e_{11} and e_{20} the morphologies correspond to octahedra, where the lateral edges become faces with (112) and (101) surfaces exposed, respectively.

Different nanoparticle morphologies can be obtained depending on the synthesis method and particular parameters such as temperature, pressure, pH, surfactants and others. These morphologies can have their faces exposed with different atomic terminations, and this different chemical environment is responsible for the differences found in their respective photocatalytic properties [77,82,83]. High surface area and

Table 2

Effective coordination number $ECoN$ of $[SrO_x]$ ($ECoN_{[SrO_x]}$) and $[MoO_x]$ outermost polyhedra, and the average bond length of $[SrO_x]$ ($d_{av}[SrO_x]$) (Å) and $[MoO_x]$ ($d_{av}[MoO_x]$) (Å) outermost polyhedra.

Surface	$ECoN_{[SrO_x]}$	$ECoN_{[MoO_x]}$	$d_{av}[SrO_x]$	$d_{av}[MoO_x]$
(001)	5.94	3.98	2.59	1.80
(112)	5.91	3.90	2.58	1.80
(101)	4.96	3.99	2.51	1.80
(110)	4.95	3.89	2.54	1.80
(111)	4.94	3.89	2.53	1.80
(103)	4.91	3.92	2.53	1.80
(211)	3.96	3.91	2.46	1.80
(100)	4.74	3.88	2.51	1.80

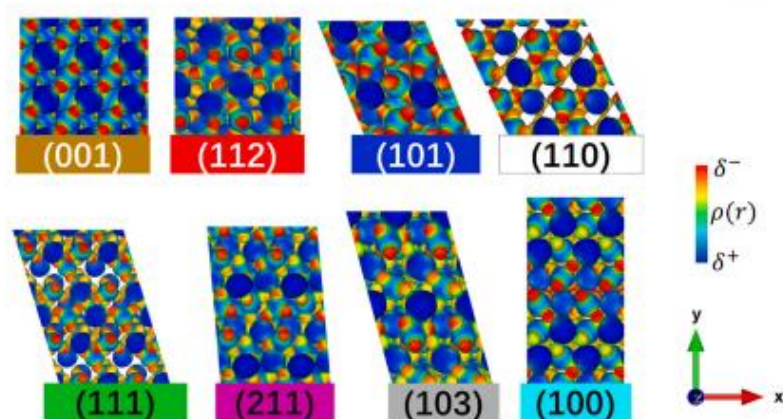


Fig. 5. Top view of charge density $\rho(r)$ isosurface colored by electrostatic potential $V_e(r)$ for (001), (112), (101), (110), (111), (211), (103) and (100) SMO surfaces. The red, green and blue colors indicate negative, neutral and positive $V_e(r)$, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 3
Hirshfeld charges of outermost Sr (Q_{Sr}), Mo (Q_{Mo}) and O (Q_O) atoms for each [hkl] surface.

	Q_{Sr}	Q_{Mo}	Q_O
(001)	2.053	2.264	-0.965
(112)	2.066	2.269	-0.707
(101)	2.048	2.301	-1.024
(110)	2.049	2.237	-0.741
(111)	2.059	2.227	-0.993
(211)	2.049	2.185	-0.742
(103)	2.041	2.181	-1.128
(100)	2.059	2.274	-0.693

well-defined morphologies can enhance photocatalytic performance, facilitating light absorption, promoting charge separation, and reducing the recombination rate of carriers [24].

Due to their low cost and high efficiency, attributed to their structural flexibility and composition [84], ABO_3 and ABO_4 oxides have gained significant attention in fuel cells as catalysts for the oxygen reduction reaction. Recent articles have demonstrated the promising performance of ABO_4 compounds for hydrogen and oxygen evolution reactions in alkaline media [85–87].

Numerous factors influence the catalytic activity of these materials, including A/B-site cation doping, the presence of oxygen vacancies or excess oxygen, morphology, and modification with additive species, among others. Recent advancements in this field have demonstrated that A-site deficiency can serve as an effective strategy to enhance the

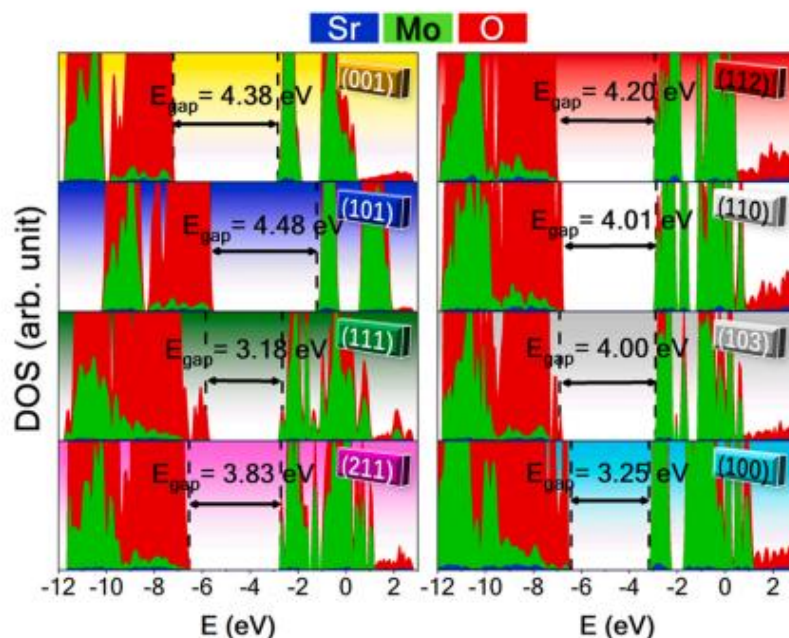


Fig. 6. Density of states for (001), (112), (101), (110), (111), (103), (211) and (100) SMO surfaces.

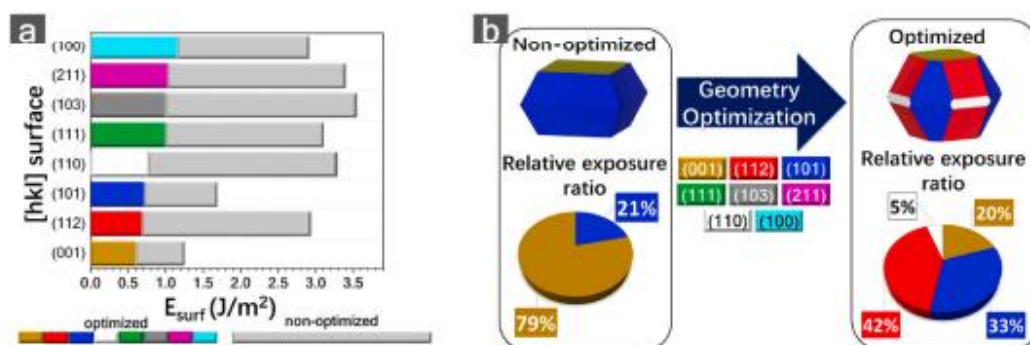


Fig. 7. (a) E_{surf} after (colorful bars) and before (gray bars) optimization process and (b) morphologies that correspond to after and before optimization with its respective relative exposure ratios.

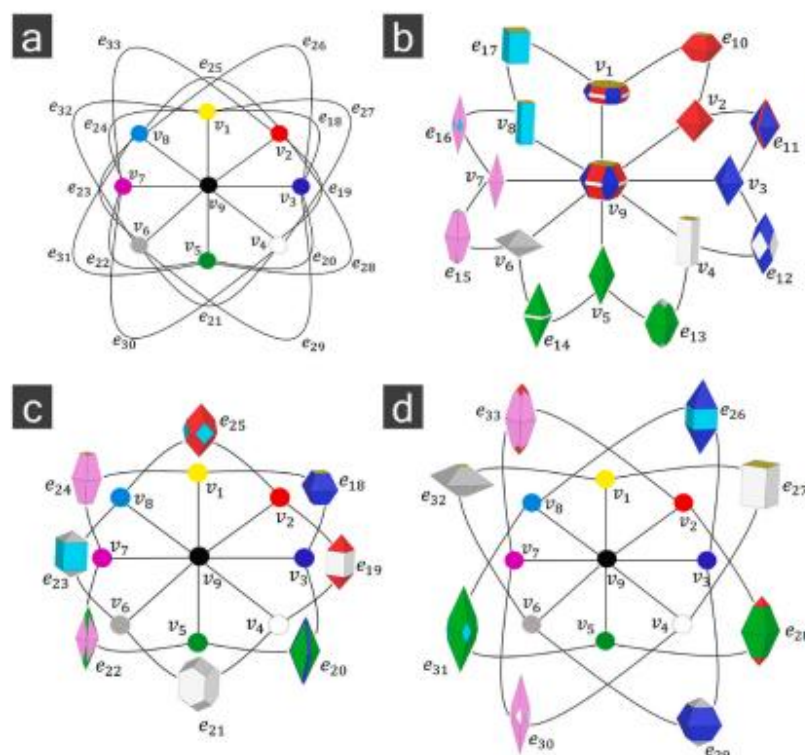


Fig. 8. (a) Complete morphological mapping of SMO $G = (V, E, \varphi) = (9, 33, 8)$ elaborated according to the methodology proposed by Laranjeira et al. [60,81]. The v_1 – v_8 corresponds to the morphologies obtained from E_{surf} modulations for each plan (the vertices) and e_{10-33} to the combinations of these modulations two-by-two (the edges). The paths that connect (b) the next neighbor (e_{10-17}), (c) the second neighbor (e_{18-25}), and (d) the third neighbor (e_{26-33}) to the vertices of the crystals are given by the edges that do not pass through the thermodynamic crystal (v_9).

activity of oxygen reduction reactions, as it alters the valence of the B-site cations and promotes the formation of oxygen vacancies on the surface.

Recently, several researchers have reported diverse morphologies of scheelite compounds exhibiting photocatalytic activity for removing organic pollutants from wastewater [88,89]. Reactive oxygen species ($\bullet OH$, $O_2^{\bullet -}$ and $\bullet OOH$) can effectively interact with organic pollutants in water, forming various intermediates depending on the nature of the pollutant.

The photocatalytic separation of water using sunlight for the production of oxygen (O_2) and hydrogen (H_2) and pollutants photodegradation via the reduced oxygen species (ROS) are promising approaches to solving environmental problems.

To effectively develop a semiconductor photocatalyst capable of

using sustainable and safe solar energy, it needs to have proper alignment of CBM and VBM concerning water reduction and oxidation potential, respectively, to meet the thermodynamic criterion of water separation. The band alignment was elaborated to analyze the potential use of SMO in these processes (Fig. 9). The redox potentials $E_0(O_2/\bullet O_2^-)$ and $E_0(OH^-/\bullet OH)$ was highlighted to evaluate the possibility of ROS generation. The bulk and (101) surface does not have band edge positions favorable for the occurrence of the oxidation process H_2O/O_2 and $OH^-/\bullet OH$. All SMO structures have band alignment for the occurrence of the reduction processes $O_2/\bullet O_2^-$ and H^+/H_2 .

According to the results reported by Li et al. [90], on transition-metal oxides (TMOs) surfaces, the O–O bonds breakage becomes a rate-determining step for the reaction due to the weak interaction with oxygen. The effects of the electric field are most intense on the TMOs

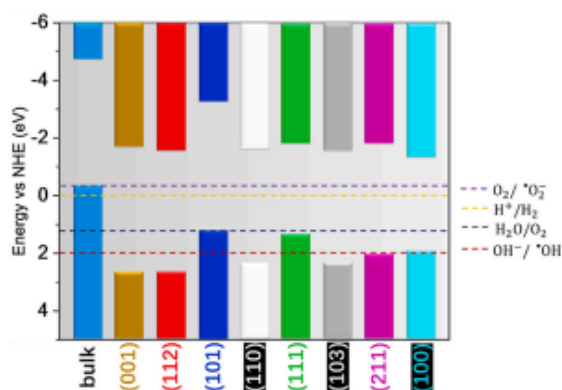


Fig. 9. Band alignment concerning the normal hydrogen electrode potential of the SMO bulk and surfaces.

surfaces, which makes breaking the O–O bonds even more difficult, resulting in an inferior performance compared to transition metals. These considerations indicate that the catalytic reactions can occur preferentially on the Sr-centered coordination polyhedra, especially in alkaline media.

4. Conclusion

This study investigated the structural, vibrational and electronic properties of SMO, along with their surface-dependent properties via DFT simulations. The Wulff/Gibbs framework was employed to elaborate a general morphological mapping. Considering the bulk, the Sr–O bonds were confirmed as ionic, while the Mo–O bonds exhibit an incipient covalent character. The SMO surfaces showed different polyhedra coordination with various distortion degrees. The Hirshfeld charges do not reveal significant changes for the outermost Sr atoms, while there is a considerable variation for Mo atoms, which agrees with the bond nature observed in bulk. The surface stability order is found to be (001) > (112) > (101) > (110) > (111) = (103) > (211) > (100), and the band edge positions for oxidation processes $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ and $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ are unfavorable for the bulk and (101) surface, while on the other hand, all SMO surfaces exhibit a good band alignment for reduction processes $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ and H^+/H_2 . Overall, this study provides important insights into the physical and chemical properties of SMO, especially of its surfaces, which could lead to potential implications for developing new materials and devices that can be applied in photoluminescence, photocatalysis and antimicrobial systems.

CRediT authorship contribution statement

José A.S. Laranjeira: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Sergio A. Azevedo:** Data curation, Validation, Formal analysis, Investigation. **Alexsandro G. de Sousa:** Data curation, Formal analysis, Investigation. **Guilherme S.L. Fabris:** Conceptualization, Data curation, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision. **Carlos A. Paskocimas:** Data curation, Validation, Formal analysis, Investigation, Funding acquisition. **Julio R. Sambrano:** Software, Validation, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial

interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

G. S. L. Fabris thanks to the *National Council for Scientific and Technological Development* – CNPq grant #150187/2023-8 and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – FAPERGS for the postdoc scholarship. Julio R. Sambrano acknowledges FAPESP for financial support through grant # 2022-03959-6, #2019/08928-9 and #2013/07296-2 and CNPq #2021-3072132021-8. C. A. Paskocimas acknowledges CNPq for financial support through grant #482473/2010-0, #446126/2014-4, #308548/2014-0, #307236/2018-8 and #302887/2022-9. J. A. S. Laranjeira thanks to the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel – CAPES grant #88887.827928/2023-00 for doctoral scholarship, and FAPESP grant #2020/01144-0. This research was supported by resources provided by the Molecular Simulations Laboratory, São Paulo State University, Bauru, Brazil.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128017>.

References

- [1] L. Zhang, J. Zhu, X. Li, S. Mu, Francis Verpoort, Junmin Xue, Z. Kou, J. Wang, Nurturing the marriages of single atoms with atomic clusters and nanoparticles for better heterogeneous electrocatalysis, *Interdisciplinary Materials* 1 (2022) 51–87, [10.1002/IDM2.12011](https://doi.org/10.1002/IDM2.12011).
- [2] J.R. Reimers, M.J. Ford, S.M. Marcuccio, J. Ulstrup, N.S. Hush, Competition of van der Waals and chemical forces on gold–sulfur surfaces and nanoparticles, *Nat. Rev. Chem* 1 (2017) 1–13, <https://doi.org/10.1038/s41579-017-0017-1>, 2017 1–2.
- [3] M. Ma, Y. Zhang, W. Yu, H.Y. Shen, H.Q. Zhang, N. Gu, Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 212 (2003) 219–226, [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00305-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00305-9).
- [4] B. Hvolbek, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J. K. Nørskov, Catalytic activity of Au nanoparticles, *Nano Today* 2 (2007) 14–18, [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70113-5](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70113-5).
- [5] S. Angappane, J. Park, Y. Jang, T. Hyeon, J.G. Park, Magnetic Pd nanoparticles: effects of surface atoms, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008), 295209, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/29/295209>.
- [6] J. Verma, C. Warsame, R.K. Seenivasagam, N.K. Katiyar, E. Aleem, S. Goel, Nanoparticle-mediated cancer cell therapy: basic science to clinical applications, *Cancer Metastasis Rev.* 1 (2023) 1–27, <https://doi.org/10.1007/S10555-023-10086-2>, 2023.
- [7] A. Mansoor, Z. Khurshid, M.T. Khan, E. Mansoor, F.A. Butt, A. Jamal, P.J. Palma, Medical and dental applications of titania nanoparticles: an overview, *Nanomaterials* 12 (2022) 3670, <https://doi.org/10.3390/NANO12203670>, 12 (2022) 3670.
- [8] S. Srivastava, A. Bhargava, Green Nanoparticles: the Future of Nanobiotechnology, *Green Nanoparticles: the Future of Nanobiotechnology*, 2022, <https://doi.org/10.1007/978-981-16-7106-7>.
- [9] M.R. Atta, N. Algethami, M.O. Farea, Q.A. Alsulami, A. Rajeh, Enhancing the structural, thermal, and dielectric properties of the polymer nanocomposites based on polymer blend and barium titanate nanoparticles for application in energy storage, *Int. J. Energy Res.* 46 (2022) 8020–8029, <https://doi.org/10.1002/ER.7703>.
- [10] U. Nithyanantham, A. Zaki, Y. Grosu, L. González-Fernández, A. Agnostonopoulos, M.E. Navarro, Y. Ding, J.M. Igartua, A. Falk, Effect of silica nanoparticle size on the stability and thermophysical properties of molten salts based nanofluids for thermal energy storage applications at concentrated solar power plants, *J. Energy Storage* 51 (2022), 104276, <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.104276>.
- [11] J. Diaz, M. Pinna, A. Zvelindovsky, I. Pagonabarraga, Nanoparticle anisotropy induces sphere-to-cylinder phase transition in block copolymer melts, *Soft Matter* 18 (2022) 3638–3643, <https://doi.org/10.1039/D2SM000214K>.
- [12] J. Wong, V. Toader, L. Reven, Lyotropic Nematic Phases of Isotropic Nanoparticles via Semiflexible Polymer Ligands, *Macromol Rapid Commun.* 2023, 2200951, <https://doi.org/10.1002/MARC.202200951>.
- [13] H. Rafeeq, A. Hussain, A. Ambreen, Zill-e-Huma, M. Waqas, M. Bilal, H.M.N. Iqbal, Functionalized nanoparticles and their environmental remediation potential: a

- review, *J. Nanostruct. Chem.* 12 (2022) 1007–1031, <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00468-9>, 2021 12:6.
- [14] M. Estrader, K. Soulatnik, B. Chaudret, Organometallic synthesis of magnetic metal nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 61 (2022), e202207301, <https://doi.org/10.1002/anie.202207301>.
- [15] Y. Zhao, Y. Li, Y. Cao, G.H. Mehl, F. Liu, G. Ungar, The effect of mesogenic coronas on the type and anisotropy of gold nanoparticle superlattices: when can the tail wag the dog? *Chem. Eur. J.* 29 (2023), e202203673 <https://doi.org/10.1002/chem.202203673>.
- [16] J.S. Kahn, O. Gang, Designer nanomaterials through programmable assembly, *Angew. Chem.* 134 (2022), e202105678, <https://doi.org/10.1002/ange.202105678>.
- [17] D.J. Eaglesham, A.E. White, L.C. Feldman, N. Moriya, D.C. Jacobson, Equilibrium shape of Si, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 1643–1646, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.1643>.
- [18] J.J. Gilman, Direct measurements of the surface energies of crystals, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 2208–2218, <https://doi.org/10.1063/1.1735524>.
- [19] C. Bombis, A. Emundts, M. Nowicki, H.P. Bonzel, Absolute surface free energies of Pb, *Surf. Sci.* 511 (2002) 83–96, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01554-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01554-6).
- [20] J.J. Métois, P. Müller, Absolute surface energy determination, *Surf. Sci.* 548 (2004) 13–21, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.11.027>.
- [21] G. Wulff, XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen, *Z. für Kristallogr. - Cryst. Mater.* 34 (1901) 449–530, <https://doi.org/10.1524/zkri.1901.34.1.449>.
- [22] B.G. Alamani, J.D. Gale, J.D. Rimer, Zinc ions modify calcium oxalate growth by distinct transformation of crystal surface termination, *Cryst. Growth Des.* 21 (2021) 3375–3383, <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.1C00166>, SUPPL. FILE/CG1C00166.S1.004.MP4.
- [23] L.H. da S. Lacerda, M.A. San-Miguel, S.R. de Lazaro, Surface and morphological studies of LiNbO₃ p-type semiconductivity on stoichiometric surfaces, *New J. Chem.* 45 (2021) 16594–16605, <https://doi.org/10.1039/D1NJ02429A>.
- [24] L.H. da S. Lacerda, M.A. San-Miguel, DFT approaches unraveling the surface and morphological properties of MnMoO₄, *Appl. Surf. Sci.* 567 (2021), 150882, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150882>.
- [25] Z. Yan, W. Xue, D. Mei, Density functional theory study on the morphology evolution of hydroxylated β -cristobalite silica and desilication in the presence of methanol, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 7868, <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCCC.0C11368>, SUPPL. FILE/JPOC11368.S1.001.PDF, –7879.
- [26] K. Dai, H. Liu, T. Gao, Q. Wang, H. Chen, CdMoO₄ micro-ellipsoids: controllable synthesis, growth mechanism, and photocatalytic activity, *Mater. Res.* 20 (2016) 36–45, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0731>.
- [27] F. Zhu, Z. Xiao, F. Zhang, L. Yan, A. Huang, Donor doping process and white light generation in CaMoO₄ powders with multivalence Pr codoping, *J. Lumin.* 131 (2011) 22–24, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.08.019>.
- [28] L.L. Nagomaya, F.A. Danevich, A.M. Dubovik, B.V. Grinyov, S. Henry, V. Kapustyanyk, H. Kraus, D.V. Poda, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, M. Panasyuk, O.G. Polischuk, V. Rudyk, V. Tsybulskiy, L.A. Tupitsyna, Y. Y. Vostretsov, Tungstate and molybdate scintillators to search for dark matter and double beta decay, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 56 (2009) 2513–2518, <https://doi.org/10.1109/TNS.2009.2022268>.
- [29] A.M. Kaczmarek, R. Van Deure, Rare earth tungstate and molybdate compounds – from 0D to 3D architectures, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 8835–8848, <https://doi.org/10.1039/C3CS60166H>.
- [30] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature* 442 (2006) 759–765, <https://doi.org/10.1038/nature05023>.
- [31] H. Wiegmann, B.K. Ponomarev, J. van Tol, A.G.M. Jansen, P. Wyder, B. S. Red'kin, Magnetoelectric properties of ferroelectric rare earth molybdates, *Ferroelectrics* 183 (1996) 195–204, <https://doi.org/10.1080/00150199608224106>.
- [32] T.A. Blank, L.P. Ekspierandova, K.N. Belikov, Recent trends of ceramic humidity sensors development: a review, *Sensor. Actuator. B Chem.* 228 (2016) 416–442, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.015>.
- [33] M.V. Arularasu, R. Sundaram, C.M. Magdalane, K. Kanimozhi, K. Kasinathan, F. T. Thema, D. Letsholathebe, G.T. Mola, M. Maaza, Synthesis, humidity sensing, photocatalytic and antimicrobial properties of thin film nanoporous PbWO₄-WO₃ nanocomposites, *J. Nanostruct.* 7 (2017) 47–56, <https://doi.org/10.22052/JNS.2017.01.006>.
- [34] W. Gulbinski, T. Suszko, W. Sienicki, B. Warcholinski, Tribological properties of silver- and copper-doped transition metal oxide coatings, *Wear* 254 (2003) 129–135, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00292-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00292-2).
- [35] W.D. Robertson, Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 94, <https://doi.org/10.1149/1.2778118>.
- [36] M.S. Vukosovich, J.P.G. Farr, Molybdate in corrosion inhibition—a review, *Polyhedron* 5 (1986) 551–559, [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84963-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84963-3).
- [37] J. Sottmann, M. Herrmann, P. Vajeston, A. Ruud, C. Drathen, H. Emerich, D. S. Wrang, H. Fjellvåg, Bismuth vanadate and molybdate: stable alloying anodes for sodium-ion batteries, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2803–2810, <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.6B04699>.
- [38] H.-H. Xi, D. Zhou, H.-D. Xie, B. He, Q.-P. Wang, Raman spectra, infrared spectra, and microwave dielectric properties of low-temperature firing [(Li_{0.5}Ln_{0.5})_{1-x}Cax]MoO₄ (Ln = Sm and Nd) solid solution ceramics with scheelite structure, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 587–593, <https://doi.org/10.1111/jace.13332>.
- [39] C. Li, G. Chen, J. Sun, J. Rao, Z. Han, Y. Hu, Y. Zhou, A novel mesoporous single-crystal-like Bi₂WO₆ with enhanced photocatalytic activity for pollutants degradation and oxygen production, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 25716–25724, <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B06995>.
- [40] M. Ratova, G.T. West, P.J. Kelly, Photocatalytic visible-light active bismuth tungstate coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Vacuum* 115 (2015) 66–69, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.02.008>.
- [41] N.V. Pillai, V.P.M. Pillai, R. Vinodkumar, I. Navas, V. Ganesan, P. Koshy, Influence of europium oxide doping on the structural and optical properties of pulsed laser ablated barium tungstate thin films, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 2745–2752, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.061>.
- [42] W. Du, L. Liu, K. Zhou, X. Ma, Y. Hao, X. Qian, Black lead molybdate nanoparticles: facile synthesis and photocatalytic properties responding to visible light, *Appl. Surf. Sci.* 328 (2015) 428–435, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.068>.
- [43] N. Zhang, W. Bu, Y. Xu, D. Jiang, J. Shi, Self-assembled flowerlike europium-doped lanthanide molybdate microarchitectures and their photoluminescence properties, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5014–5019, <https://doi.org/10.1021/jp0646240>.
- [44] Y. Zhang, F. Yang, J. Yang, Y. Tang, P. Yuan, Synthesis of crystalline SrMoO₄ nanowires from polyoxometalates, *Solid State Commun.* 133 (2005) 759–763, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.01.016>.
- [45] G. Zhang, R. Jia, Q. Wu, Preparation, structural and optical properties of AWO₄ (A = Ca, Ba, Sr) nanofilms, *Mater. Sci. Eng., B* 128 (2006) 254–259, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.11.040>.
- [46] J. Diaz-Algara, J.C. Rendón-Angel, Z. Matamoros-Veloz, K. Yanagisawa, J. L. Rodríguez-Galicia, J.M. Rivera-Cobo, Single-step synthesis of SrMoO₄ particles from SrSO₄ and their anti-corrosive activity, *J. Alloys Compd.* 607 (2014) 73–84, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.151>.
- [47] Z. Du, H. Zhao, C. Yang, Y. Shen, C. Yan, Y. Zhang, Optimization of strontium molybdate based composite anode for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* 274 (2015) 568–574, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.062>.
- [48] C. Shivakumara, R. Saraf, Eu³⁺-activated SrMoO₄ phosphors for white LEDs applications: synthesis and structural characterization, *Opt. Mater.* 42 (2015) 178–186, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.01.006>.
- [49] D. Errandonea, R.S. Kumar, X. Ma, C. Tu, High-pressure X-ray diffraction study of SrMoO₄ and pressure-induced structural changes, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 355–364, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.12.010>.
- [50] S.L. Pôrto, E. Longo, P.S. Pizani, T.M. Boschi, L.G.P. Simões, S.J.G. Lima, J. M. Ferreira, L.E.B. Soledade, J.W.M. Espinoza, M.R. Cássia-Santos, M.A.M. A. Maurera, C.A. Paskocimas, L.M.G. Santos, A.G. Souza, Photoluminescence in the CaSr_{1-x}WO₄ system at room temperature, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1876–1881, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.04.015>.
- [51] L.S. Cavalcante, J.C. Szecanowski, N.C. Batista, E. Longo, J.A. Varela, M.O. Orlandi, Growth mechanism and photocatalytic properties of SrWO₄ microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution, *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 344–353, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.08.007>.
- [52] Z. Shan, Y. Wang, H. Ding, F. Huang, Structure-dependent photocatalytic activities of MWo₄ (M = Ca, Sr, Ba), *J. Mol. Catal. Chem.* 302 (2009) 54–58, <https://doi.org/10.1016/j.jmccata.2008.11.030>.
- [53] J. Liao, B. Qiu, H. Wen, J. Chen, W. You, L. Liu, Synthesis process and luminescence properties of Tm³⁺ in AWO₄ (A = Ca, Sr, Ba) blue phosphors, *J. Alloys Compd.* 487 (2009) 758–762, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.068>.
- [54] Z. Li, J. Wang, H. Zhang, H. Yu, Z. Pan, Growth and characterization of large SrMoO₄ crystals, *J. Cryst. Growth* 318 (2011) 679–682, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.207>.
- [55] T. Thongtem, S. Kungwankunakorn, B. Kuntalue, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO₄, SrMoO₄, CaWO₄ and SrWO₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature, *J. Alloys Compd.* 506 (2010) 475–481, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.033>.
- [56] J. Bi, L. Wu, Y. Zhang, Z. Li, J. Li, X. Fu, Solvothermal preparation, electronic structure and photocatalytic properties of PbMoO₄ and SrMoO₄, *Appl. Catal., B* 91 (2009) 135–143, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.016>.
- [57] Y. Zhu, G. Zheng, Z. Dai, L. Zhang, Y. Ma, Photocatalytic and luminescent properties of SrMoO₄ phosphors prepared via hydrothermal method with different stirring speeds, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 23–29, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.019>.
- [58] M. Benzineb, F. Chikier, H. Khachai, H. Meradji, Uğur, S.H. Naqib, S. bin Omran, X. Wang, R. Khenata, A comparative study of structural, thermal, and optoelectronic properties between zircon and scheelite type structures in SrMoO₄ compound: an ab-initio study, *Optik* 238 (2021), 166714, <https://doi.org/10.1016/j.jlileo.2021.166714>.
- [59] Z. Wang, T. Liu, H. Liu, Z. Yang, First-Principles calculations study of small polarons around oxygen vacancies in SrMoO₄, *J. Electron. Mater.* (2023) 1–8, <https://doi.org/10.1007/s11664-023-10215-1>, FIGURES/7.
- [60] J.A.S. Laranjeira, G.S.L. Fabris, M.M. Ferrer, A.R. Albuquerque, J.R. Sambrano, Morphological transformation network of nanoparticles via DFT simulations, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 4600–4611, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00423>.
- [61] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Réat, S. Casassa, J. Balma, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018), <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>.
- [62] R. Demicheli, B. Civalieri, M. Ferrabone, R. Dovesi, On the performance of eleven DFT functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates, *Int. J. Quant. Chem.* 110 (2010) 406–415, <https://doi.org/10.1002/qua.22301>.
- [63] F. Corà, A. Patel, N.M. Harrison, C. Roetti, C.R.A. Catlow, Anab initio Hartree-Fock study of α -MoO₃, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 959–967, <https://doi.org/10.1039/a607439a>.

- [64] T. Bredow, K. Jug, R.A. Evarestov, Electronic and magnetic structure of ScMnO_3 , *Phys. Status Solidi* (2006) 243, <https://doi.org/10.1002/psb.200541403>, R10–R12.
- [65] J. Laun, T. Bredow, <sc>BSSE-corrected</sc> consistent Gaussian basis sets of <sc>triple-zeta</sc> valence with polarization quality of the fifth period for <sc>solid-state</sc> calculations, *J. Comput. Chem.* 43 (2022) 839–846, <https://doi.org/10.1002/jcc.26839>.
- [66] M.C. Toroker, D.K. Kanan, N. Alidoust, L.Y. Isseroff, P. Liao, E.A. Carter, First principles scheme to evaluate band edge positions in potential transition metal oxide photocatalysts and photoelectrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 16644–16654, <https://doi.org/10.1039/C1CP22128K>.
- [67] K. Robinson, G.v. Gibbs, P.H. Ribbe, Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra, *Science* 172 (1979) 567–570, <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.172.3983.567>, 1971.
- [68] R. Hoppe, Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR), *Z. für Kristallogr. - Cryst. Mater.* 150 (1979) 23–52, <https://doi.org/10.1524/ZKR.1979.150.14.23>.
- [69] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H.P. Müller, K. Bernert, A new route to charge distributions in ionic solids, *J. Less Common Met.* 156 (1989) 105–122, [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90411-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90411-6).
- [70] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, The calculation of static polarizabilities of 1-3D periodic compounds: the implementation in the crystal code, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 1450–1459, <https://doi.org/10.1002/jcc.20905>.
- [71] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, Coupled perturbed Hartree-Fock for periodic systems: the role of symmetry and related computational aspects, *J. Chem. Phys.* 128 (2008), 014110, <https://doi.org/10.1063/1.2817596>.
- [72] R.F.W. Bader, Atoms in molecules, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 9–15, <https://doi.org/10.1021/ar00109a003>.
- [73] C. Gatti, V.R. Saunders, C. Roetti, Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: the case of urea, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10686–10696, <https://doi.org/10.1063/1.467882>.
- [74] C. Gatti, Chemical bonding in crystals: new directions, *Z. für Kristallogr. - Cryst. Mater.* 220 (2005), <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.399.65073>.
- [75] D.E.P. Vanpoucke, P. Bultinck, I. van Driessche, Extending Hirshfeld-I to bulk and periodic materials, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 405–417, <https://doi.org/10.1002/JCC.23088>.
- [76] D.F. Dos Santos, L.X. Lovisa, A.A.G. Santiago, M.S. Li, E. Longo, M.R.D. Bomio, F. V. Motta, Growth mechanism and vibrational and optical properties of SrMoO_4 : Tb^{3+} , Sm^{3+} particles: green–orange tunable color, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 8610–8629, <https://doi.org/10.1007/S10853-020-04623-5/FIGURES/11>.
- [77] Y.N. Zhu, G.H. Zheng, Z.X. Dai, J.J. Mu, Z.F. Yao, Mono-disperse SrMoO_4 nanocrystals: synthesis, luminescence and photocatalysis, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 834–842, <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2017.03.008>.
- [78] A.A.G. Santiago, R.L. Tranquillín, P. Botella, F.J. Manjón, D. Errandonea, C. A. Paskocimas, F.V. Motta, M.R.D. Bomio, Spray pyrolysis synthesis and characterization of $\text{Mg}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MoO}_4$ heterostructure with white light emission, *J. Alloys Compd.* 813 (2020), 152235, <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.152235>.
- [79] F. Izumi, K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, *Solid State Phenom.* 130 (2007) 15–20, [10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/SSP.130.15](https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/SSP.130.15).
- [80] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis, vol. 41, 2008, pp. 653–658, <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>, Urncssn:0021-8898.
- [81] J.A.S. Laranjeira, G.S.L. Fabris, A.R. Albuquerque, M.M. Ferrer, J.R. Sambrano, Morphological transformations mapping of CaXO_4 (X = Mo or W) and their surface stability, *Mater. Today Commun.* (2022), 104178, <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.104178>.
- [82] T. Cheng, H. Gao, X. Sun, T. Xian, S. Wang, Z. Yi, G. Liu, X. Wang, H. Yang, An excellent Z-scheme $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ heterojunction photocatalyst: construction strategy and application in environmental purification, *Adv. Powder Technol.* 32 (2021) 951–962, <https://doi.org/10.1016/J.APT.2021.01.039>.
- [83] K. Badurová, M. Motola, A. Janczura, T. Roch, L. Satrapinský, J. Greguš, E. Dworniczek, G. Flesch, Structural transformation of Ag_3PO_4 and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ induced by visible light and Cl^- ions: its impact on their photocatalytic, antimicrobial, and antifungal performance, *Chem. Pap.* 74 (2020) 2785–2797, <https://doi.org/10.1007/S11696-020-01118-0>.
- [84] Y. Xue, S. Sun, Q. Wang, Z. Dong, Z. Liu, Transition metal oxide-based oxygen reduction reaction electrocatalysts for energy conversion systems with aqueous electrolytes, *J. Mater. Chem. A Mater.* 6 (2018) 10595–10626, <https://doi.org/10.1039/C7TA10569J>.
- [85] A. Li, Y. Sun, T. Yao, H. Han, Earth-abundant transition-metal-based electrocatalysts for water electrolysis to produce renewable hydrogen, *Chemistry* 24 (2018) 18334–18355.
- [86] Y. Qian, X. Xu, Y. He, L. Lei, Y. Xia, X. Zhang, A novel monoclinic metal oxide catalyst for oxygen evolution reactions in alkaline media, *Inorg. Chem. Front.* 9 (2022) 941–949, <https://doi.org/10.1039/D1QI01453F>.
- [87] J. Zhang, S. Geng, R. Li, X. Zhang, Y. Zhou, T. Yu, Y. Wang, S. Song, Z. Shao, Novel monoclinic ABO_4 oxide with single-crystal structure as next generation electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Chem. Eng. J.* 420 (2021), 130492, <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.130492>.
- [88] S.K. Ray, J. Hur, Surface modifications, perspectives, and challenges of scheelite metal molybdate photocatalysts for removal of organic pollutants in wastewater, *Ceram. Int.* 46 (2020) 20608–20622, <https://doi.org/10.1016/J.Ceramint.2020.05.245>.
- [89] G.S. Kamble, Y.C. Ling, Solvothermal synthesis of facet-dependent BiVO_4 photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutant: assessment of toxicity by zebrafish embryo, *Sci. Rep.* 10 (2020), <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69706-4>.
- [90] H. Li, S. Kelly, D. Guevarra, Z. Wang, Y. Wang, J.A. Haber, M. Anand, G.T.K. K. Gunasooriya, C.S. Abraham, S. Vijay, J.M. Gregoire, J.K. Nørskov, Analysis of the limitations in the oxygen reduction activity of transition metal oxide surfaces, *Nat. Catal.* 4 (2021) 463–468, <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00618-w>, 2021 4:6.



Novel octa-graphene-like structures based on GaP and GaAs

José A. S. Laranjeira¹ · Nicolas F. Martins¹ · Sérgio A. Azevedo^{1,2} · Guilherme S. L. Fabris³ · Julio R. Sambrano¹

Received: 27 March 2023 / Accepted: 26 May 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract

Context The discovery of graphene gave way to the search for new two-dimensional structures. In this regard, octa-graphene is a carbon allotrope consisting of 4- and 8-membered rings in a single planar sheet, drawing the research community's attention to study their inorganic analogs. Considering the promising properties of octa-graphene-like structures and the role of GaAs and GaP in semiconductor physics, this study aims to propose, for the first time, two novel inorganics buckled nanosheets based on the octa-graphene structure, the octa-GaAs and octa-GaP. This work investigated the structural, electronic, and vibrational properties of these novel octa-graphene-based materials. The octa-GaP and octa-GaAs have an indirect band gap transition with a valence band maximum between M and Γ points and a conduction band minimum at Γ point with energy of 3.05 eV and 2.56 eV, respectively. The QTAIMC analysis indicates that both structures have incipient covalent in their bonds. The vibrational analysis demonstrates the occurrence of $\Gamma_{\text{Raman}} = 6A_g + 6B_g$ and $\Gamma_{\text{Raman}} = 12A' + 12B''$ for octa-GaP and octa-GaAs, respectively. The symmetry reduction of octa-GaAs leads to activating inactive modes observed in the octa-GaP structure. The frontier crystalline orbitals are composed by Ga(p_x) and P(p_y and p_z) orbitals for octa-GaP and Ga(p_x and p_y) and As(s , p_y , and p_z) for octa-GaAs in the valence bands while in the conduction bands by Ga(p_y , p_z , and s) for both compounds and P(p_x and p_z) and As(p_y). The phonon bands demonstrate the absence of the negative frequency modes and the structural stability of these new nanosheets. This report aims to reveal the fundamental properties of both newfound materials for stimulating experimental research groups in the search for synthesis routes to obtain this structure. **Methods** This work used the DFT/B3LYP approach implemented in the CRYSTAL17 computational package. Ga, As, and P atomic centers were described by triple-zeta valence with polarization (TZVP) basis set. The vibrational analysis was carried out via coupled-perturbed Hartree–Fock/Kohn–Sham (CPHF/KS) method, and the chemical bonds were evaluated via the quantum theory of atoms in molecules and crystals (QTAIMC).

Keywords GaAs · GaP · Octa-graphene · T-graphene · Octa-GaP · Octa-GaAs · Buckling

Introduction

The discovery of graphene, in 2004, by Geim and Novoselov [1], gave way to the search for new two-dimensional structures. Graphene has a honeycomb lattice formed by sp^2 carbon atoms, presenting a one-atom-thick layer. The low-dimensional arrangement of graphene makes it a nanosheet with impressive properties, such as high electrical and thermal conductivity [2–4], mechanical resistance [5, 6], and excellent optical transparency [7, 8].

In addition to graphene, other two-dimensional materials have been highlighted, such as molybdenum disulfide (MoS_2) [9–11] and boron nitride (BN) [12–14], which are highlighted structures with remarkable properties. These materials have unique and promising properties,

This paper belongs to the Topical Collection IX Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – IX SeedMol

✉ Julio R. Sambrano
jr.sambrano@unesp.br

¹ Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University (Unesp), Bauru, SP 17033-360, Brazil

² Federal Institute of Maranhão – IFMA, Barra do Corda, MA 65950-000, Brazil

³ Post-Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pelotas, Pelotas, RS 96010-610, Brazil

and their study can lead to new technologies and applications. Although most of these materials are planar, some of them are distinguished by structural bucklings, such as germanene [15, 16], silicene [17–19], phosphorene [20, 21], and, more recently, hematene [22]. This vertical distortion can affect the electronic behavior and chemical reactivity of 2D nanosheets, leading to special geometries compared to ideally flat lattices like graphene [23].

The knowledge acquired from these 2D structures can lead to significant advances in several areas, such as electronics [24, 25], energy [26], sensors [27–29], catalysts [30], and composite [31, 32] materials. Also, studies concerning these new structures via theoretical framework can help understand their properties at the nanoscale, which can guide experimentalists [29] toward further research. In this regard, octa-graphene (or T-graphene, as called in some studies) is a hypothetical allotrope of carbon consisting of 4- and 8-membered rings in a single planar sheet and reported for the first time in 2012 [33].

Octa-graphene has semiconductor character and demonstrates that it could be a high-temperature superconductor, with T_c around 180 K according to variational Monte Carlo simulations [34]. This nanosheet can be used in hydrogen storage [35, 36], sensors [37, 38], and batteries [39–41], among other applications. Furthermore, octa-graphene nanoribbons and nanotubes were also reported [42–45]. On the other hand, the prediction of novel inorganic materials based on octa-graphene nanosheets has been reported, such as SiC [46], BN [47], Ge [48], Si [49], GaN, and AlN [50]. Therefore, more research is needed to explore the possible applications of this hypothetical allotrope of carbon and to determine whether it is feasible to synthesize it on a large scale.

In this way, density functional theory (DFT) calculations are a fundamental tool for studying new structures [51–53]. These calculations allow the prediction of physical and chemical properties of materials, such as binding energy, molecular geometry, and vibration spectra [54]. DFT simulations are widely used to studying chemical reactions [55], estimating material properties [56], and drug delivery processes [57], among other applications [54, 58].

In this sense, gallium arsenide (GaAs) and phosphide (GaP) are technologically important semiconductors, especially for manufacturing electronic devices such as LEDs [59], solar cells [60–62], high-frequency transistors [63–65], and optoelectronic devices [66]. GaAs has a band gap energy of about 1.46 eV [67] and high electron mobility with electronic properties superior to silicon [68], the most used semiconductor material. Besides this, GaP possesses high luminous efficiency [69, 70] and the possibility of adjusting its light emission range [71, 72]. GaAs and GaP have similar properties and play a key role in

developing new technologies such as high-speed wireless communication, solar energy, and efficient lighting.

Motivated by the abovementioned, this computational study aims to propose two new inorganic nanosheets based on the octa-graphene structure, the octa-GaAs and octa-GaP, via DFT simulations. To characterize and predict the properties of these new materials were carried out the following analyses: band structures, the density of states (DOS), crystal orbital Hamilton population (COHP), quantum theory of atoms in molecules and crystals (QTAIMC) and a vibrational study. This report is expected to contribute to predicting the properties of new materials taken to developing new technologies and applications.

Computational setup

This work employed the periodic DFT approach implemented in the CRYSTAL17 package [73], which expresses the crystalline orbitals in terms of Bloch functions. These calculations were executed using the hybrid B3LYP functional [74], and the all-electron *triple-zeta valence with polarization* (TZVP) basis set [75] to describe Ga, As, and P atomic centers.

The geometrical optimization convergence was checked on gradient components and nuclear displacements with tolerances on their root mean square (RMS) set to 0.0001 and 0.0004 a.u., respectively. The precision of the convergence criteria for bi-electronic integrals was controlled by a set of five thresholds (10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-14}) using the TOLINTEG keyword, representing the overlap and penetration for Coulomb integrals, the overlap for HF exchange integrals, and the pseudo-overlap, respectively. The reciprocal space was sampled with a shrinking factor defined as 8 (SHRINK keyword), corresponding to 64-k-points in the irreducible Brillouin zone (BZ).

The band structure and density of states (DOS) were analyzed using the same k-point sampling employed for the diagonalization of the Fock matrix in the optimization process along the high-symmetry BZ path.

The Raman intensities were computed with the solutions of first and second-order coupled-perturbed Hartree–Fock/Kohn–Sham (CPHF/KS) self-consistent equations [76, 77].

A study of chemical bonds was performed using the Bader theory present in the quantum theory of atoms in molecules and crystals (QTAIMC) [78, 79]. This approach considers the bond critical points (BCPs) to obtain four topological parameters: charge density ($\rho(r)$), laplacian of the charge density ($\nabla^2\rho(r)$), ratio between the virial ($V(r)$) and the kinetic ($G(r)$) density energy, and the bond degree ($H(r)/\rho(r)$).

Results and discussion

The octa-GaP and GaAs structures have a square unit cell that belongs to the space group ($P\overline{4}_2m$, $n^\circ 113$) with $a = b = 7.735$ Å and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ and ($P2_1/c$, $n^\circ 14$) with $a = b = 8.085$ Å and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, respectively (see Fig. 1). These unit cells contain two irreducible atoms with internal coordinates Ga (0.6449, 0.1449, 0.0076) and P (0.1544, 0.6544, -0.0305) for octa-GaP and Ga (0.0044, 0.6475, 0.1443) and As (0.0352, 0.6422, 0.8485) for octa-GaAs. Two different bond lengths were observed (l_1 and l_2) for both structures. For octa-GaP $l_1 = 2.353$ Å and $l_2 = 2.327$ Å, while for octa-GaAs, $l_1 = 2.470$ Å and $l_2 = 2.448$ Å. Concerning the intra-ring angles (Fig. 1c), there is a fundamental difference: the θ and ω angles are equal for octa-GaP and distinct for octa-GaAs, which generates a symmetry reduction in the last.

The QTAIMC data for octa-GaP and octa-GaAs nanosheets are summarized in Table 1. The $\rho(r)$ and $\nabla^2\rho(r)$ are lower and positive, indicating transient character for Ga–X bonds ($X = \text{P or As}$). However, a high absolute (and negative) of $H/\rho(r)$ and $U(r)/G(r)$ closer to 2 values suggest the presence of transient bonds with incipient covalent character. Additionally, the chemical similarity of octa-GaP and octa-GaAs is evidenced by the closer electronegativities of P and As and buckling height values shared by both nanosheets.

The octa-GaAs and octa-GaP band structures, DOS and electrostatic potential isosurfaces can be verified in Fig. 2. Figures 2a and d show that both structures are semiconductors with a band gap in the visible region. The octa-GaP and octa-GaAs have an indirect band gap transition with a valence band maximum between M and Γ points, while the conduction band minimum is located at Γ point with energy (E_{gap}) of 3.05 eV and 2.56 eV, respectively.

Table 1 Topological parameters based on the quantum theory of atoms in molecules and crystals (QTAIMC) analysis for l_1 and l_2 bonds in the octa-GaP and octa-GaAs, where $\rho(r)$ is the charge density, $\nabla^2\rho(r)$ is the laplacian of the charge density, $U(r)/G(r)$ is the ratio between the virial ($V(r)$) and the kinetic density energy ($G(r)$), and $(H(r)/\rho(r))$ is the bond degree all calculated on the bond critical points (BCPs)

Bond	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$U(r)/G(r)$	$H/\rho(r)$	Nature
octa-GaP (l_1)	0.077	0.042	1.722	−0.350	Incipient covalent
octa-GaP (l_2)	0.078	0.042	1.736	−0.354	Incipient covalent
octa-GaAs (l_1)	0.068	0.021	1.796	−0.321	Incipient covalent
octa-GaAs (l_2)	0.066	0.023	1.781	−0.316	Incipient covalent

The E_{gap} values are significantly lower than those reported for other octa-graphene inorganic analogs, such as octa-BN (5.49 eV) [80] and octa- $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ (4.72 to 6.47 eV) [50], which suggest superior optical performance.

For both nanosheets, in the VB and CB regions, degenerate bands are noted along the $X-M$ pathway; such degeneracy is broken at the $\Gamma-X$ and $M-\Gamma$ pathways. The bands at the VB maximum are nearly flat, suggesting strongly correlated states and showing that the band structure is closely linked to the symmetry elements of the crystalline lattice.

Concerning DOS (Fig. 2b and e), it can be observed that the VB is dominated by P and As states for octa-GaP and octa-GaAs, respectively. At the CB, the Ga contributions become similar to P or As (for octa-GaAs) and greater than in the VB. The abrupt interruption of DOS in the valence band maximum (VBM) and the few states in the conduction band minimum (CBM) suggest lower and higher carrier mobility, respectively. This behavior can be corroborated by the band

Fig. 1 a Front and b side view of octa-GaX ($X = \text{P or As}$) and c structural data for both structures where $a = b$ and $\alpha = \beta = \gamma$ are the lattice parameters, l_1 and l_2 are the bond lengths, Δ is the buckling, and δ , θ , ω , φ are the intra-ring bond angles

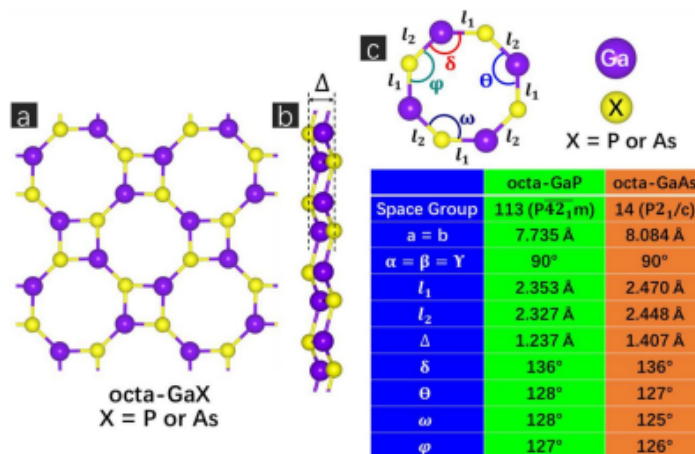
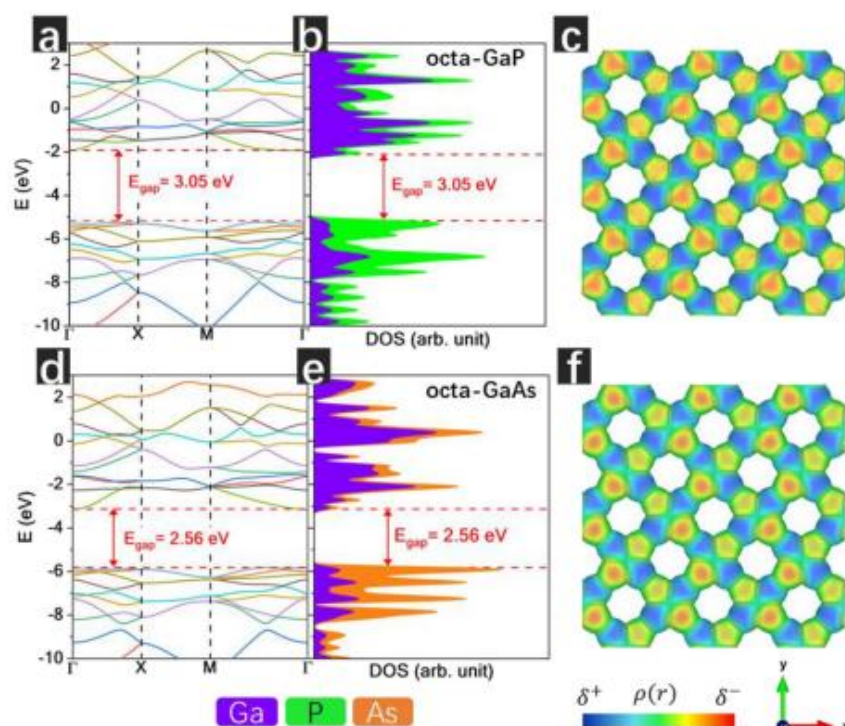


Fig. 2 Band structure colored per band to demonstrate the band degeneracy for octa-GaP (**a**) and octa-GaAs (**d**). The density of states (DOS) of octa-GaP (**b**) and octa-GaAs (**e**) with purple, green, and orange colors representing Ga, P, and As states, respectively (**b** and **e**). Top view of the electrostatic potential isosurface ($V(r)$) colored by charge density for octa-GaP (**c**) and octa-GaAs (**d**) where the positive and negative $\rho(r)$ are denoted by the blue and red colors, respectively



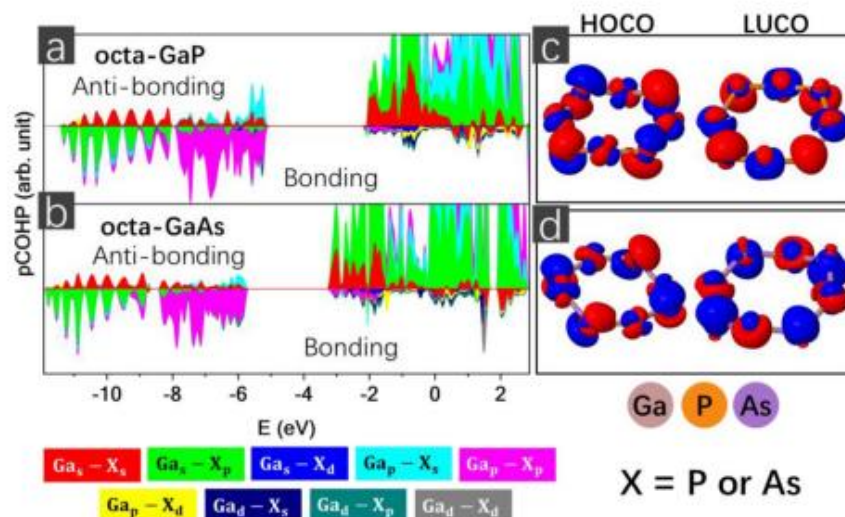
structures, where the VBM is flattened, and the CMB exhibits some curvature. This result is promising for photocatalysis applications that require a lower carrier recombination rate.

The electrostatic potential isosurface ($V(r)$) colored by the electronic density $\rho(r)$ are shown in Fig. 2c (octa-GaP) and f (octa-GaAs). The positive charge density domains are on

the Ga atoms, while the negative charge density is on the P and As atoms. The $\rho(r)$ is lightly most intense for octa-GaP, demonstrating higher charge accumulation than octa-GaAs.

Here, the partial crystal Hamiltonian population (pCOHP) describes the bonding, non-bonding, and anti-bonding interactions for each orbital pair (Fig. 3a and b). The pCOHP

Fig. 3 Partial crystal orbital Hamilton population (pCOHP) and highest occupied (HOCO) and lowest unoccupied (LUCO) crystal orbitals for octa-GaP (**a** and **c**, respectively) and octa-GaAs (**b** and **d**, respectively). In the pCOHP, each bond is represented by one color, and negative pCOHP values indicate bonding character and positive, anti-bonding



calculates the contribution of each orbital pair in the electronic structure. This analysis is done by dividing the crystal into orbital pairs and then calculating the overlap and interaction type. The COHP approach is particularly useful for studying the bonding in complex materials such as transition metal compounds, which often exhibit strong and directional bonding interactions [81]. Considering both structures, for lower energies of VB the $Ga_s - X_p$, $Ga_s - X_d$, $Ga_p - X_s$, and $Ga_p - X_p$ couplings are bonding while the $Ga_s - X_s$ is anti-bonding. For others, the interactions are non-bonding with closer to zero pCOHP values. At the top of VB, the $Ga_p - X_s$ coupling becomes anti-bonding and can be noted as intense bonding $Ga_p - X_p$ and $Ga_d - X_p$ interactions. Contrary to what was observed in the VB region, more anti-bonding states occur in the CB, and closer to the CB minimum, it is noted that anti-bonding $Ga_s - X_p$ and $Ga_s - X_p$ states are greater, while the bonding states are dominated by $Ga_p - X_p$, $Ga_d - X_s$, and $Ga_d - X_p$ couplings.

The highest occupied crystal orbital (HOCO) and lowest unoccupied crystal orbital (LUCO) refer to the highest and lowest energy orbitals, respectively, that are delocalized across the crystal lattice. HOCO and LUCO are important for understanding the electronic structure and correlated properties, such as electronic conductivity and optical properties. Figures 3c and d depict the HOCO and LUCO for octa-GaP and octa-GaAs nanosheets. Regarding the HOCO, Ga exhibits p_x for octa-GaP and p_y and p_x orbitals for octa-GaAs. Considering that P and As are noted p_y and p_z orbitals for P and s, p_y , and p_z for As. The LUCO is composed by p_y , p_z , and s orbitals for Ga in both compounds, contributed by d orbitals for GaAs. Concomitantly, the P and As centers contribute with p_x , p_z , and s states with a noticeable contribution of p_y for GaAs.

Another important property to understand is the dynamical stability, which can be estimated by the phonon dispersion along the BZ high symmetry pathway (Fig. 4), it can be seen that both structures have no imaginary modes, indicating a true energetic minimum. Also, It is possible to notice a similarity in both structures for longitudinal and transverse acoustic modes, where, despite the difference in

composition, the vibrations at low frequencies occur in a similar phase. The transverse (TO) and longitudinal (LO) optical branches have a smoothing of the TO modes and LO/TO modes separation for 6 to 8 THz, with a reduced vibrational frequency. This fact can be associated with the polarity difference between the atomic species and short-range symmetry breakdown.

The vibrational results of octa-GaP and GaAs reveal 24 vibrational modes in both structures. Octa-GaP has $\Gamma_{vib} = 6A_g + 6B_g + 6A_u + 6B_u$, where the modes represent the point group C_{2h} , which has four symmetry elements: identity E, 180° rotation around the C_2 axis, reflection in the vertical plane σ_v , and reflection in a horizontal plane σ_h . Octa-GaAs has $\Gamma_{vib} = 12A' + 12B''$, where the set of modes represents the point group C_2 , which has only two symmetry operations: identity E and 180° rotation around the C_2 axis. Figure 5 shows the Raman vibrational spectrum of octa-GaP and GaAs, with $\Gamma_{Raman} = 6A_g + 6B_g$ and $\Gamma_{Raman} = 12A' + 12B''$ respectively. By comparing both spectra, the shift of the highest intensity band is mainly attributed to the higher molecular weight of As compared to P, reducing the frequency of

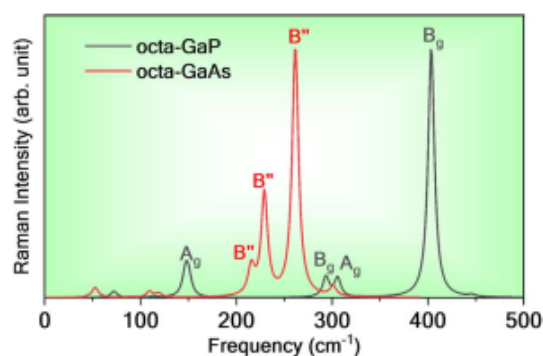
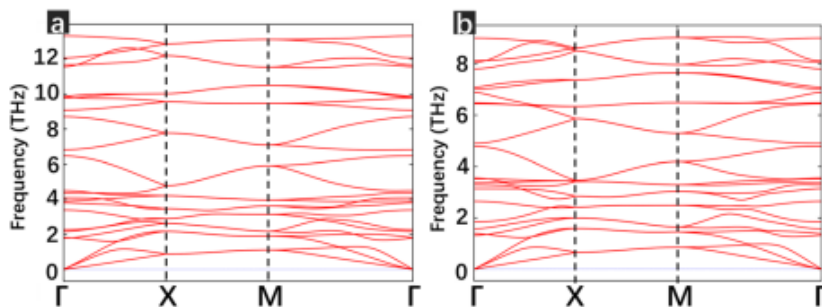


Fig. 5 Raman spectrum calculated via coupled-perturbed Hartree-Fock/Kohn Sham (CPHF/KS) self-consistent equations [76, 77] for octa-GaAs and octa-GaP nanosheets. Red and gray curves represent the octa-GaP and octa-GaAs Raman spectra, respectively

Fig. 4 Phonon dispersion along the high symmetry pathway along the Brillouin Zone using the Phonopy code [82, 83] for **a** octa-GaP and **b** octa-GaAs



inelastic scattering. In general, octa-GaAs has lower symmetry than octa-GaP, which, despite having the same long-range structural organization, has a great short-range organizational distinction. Furthermore, the symmetry reduction leads to the activation of inactive vibrational modes in octa-GaP, resulting in a change in polarizability, causing the A' and B'' modes to be active in Raman.

Conclusions

This manuscript proposes new octa-graphene-like structures based on GaP and GaAs inorganic compounds via DFT simulations. The octa-GaP and octa-GaAs are structurally similar; however, considering the intra-ring angles, notice that the θ and ω angles are equal for octa-GaP and distinct for octa-GaAs, generating a symmetry reduction in the last. Both structures have an indirect band gap transition with a valence band maximum between M and Γ points, while the conduction band minimum is located at Γ point with E_{gap} of 3.05 eV and 2.56 eV for octa-GaP and GaAs, respectively. The nanosheets are semiconductors with a E_{gap} in the visible region.

The QTAIME analysis indicates incipient covalent Ga-X (X = As or P) bonds in octa-GaP and octa-GaAs nanosheets. The phonon dispersion calculation showed that the absence of imaginary frequencies indicates a global minimum and ensures the structural stability of the octa-GaP and octa-GaAs. The vibrational analysis demonstrates the occurrence of $\Gamma_{\text{Raman}} = 6A_g + 6B_g$ and $\Gamma_{\text{Raman}} = 12A' + 12B''$ for octa-GaP and octa-GaAs, respectively. Furthermore, the symmetry reduction leads to inactive vibrational modes in octa-GaP, resulting in a change in polarizability, causing the A' and B'' modes to be active in Raman. This study is expected to contribute to predicting the properties of octa-graphene-related materials and instigate research to study these promising structures.

Author contribution José A. S. Laranjeira: conceptualization, methodology, software, validation, formal analysis, investigation, writing—original draft, writing—review and editing. Nicolas F. Martins: data curation, validation, formal analysis, investigation, writing—review and editing. Sérgio A. Azevedo: data curation, validation, formal analysis, investigation, writing—review and editing. Guilherme S. L. Fabris: data curation, validation, investigation, visualization, writing—review and editing. Julio R. Sambrano: validation, visualization, supervision, project administration, funding acquisition, writing—review and editing.

Funding This work was supported by the following Brazilian funding agencies: FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) (20/01144-0, 22/00349-2, 22/03959-6) and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) (150187/2023-8).

Data availability The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on request.

Declarations

Competing interests The authors declare no competing interests.

References

- Geim AK, Novoselov KS (2007) The rise of graphene. *Nat Mater* 6:183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Baby TT, Ramaprabhu S (2010) Investigation of thermal and electrical conductivity of graphene based nanofluids. *J Appl Phys* 108:124308. <https://doi.org/10.1063/1.3516289>
- Liu Z, Shen D, Yu J et al (2016) Exceptionally high thermal and electrical conductivity of three-dimensional graphene-foam-based polymer composites. *RSC Adv* 6:22364–22369. <https://doi.org/10.1039/C5RA27223H>
- Pop E, Varshney V, Roy AK (2012) Thermal properties of graphene: fundamentals and applications. *MRS Bull* 37:1273–1281. <https://doi.org/10.1557/MRS.2012.203>
- Phiri J, Johansson LS, Gane P, Maloney T (2018) A comparative study of mechanical, thermal and electrical properties of graphene-, graphene oxide- and reduced graphene oxide-doped microfibrillated cellulose nanocomposites. *Compos B Eng* 147:104–113. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2018.04.018>
- Akinwande D, Brennan CJ, Bunch JS et al (2017) A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—graphene and beyond. *Extreme Mech Lett* 13:42–77. <https://doi.org/10.1016/J.EML.2017.01.008>
- Tongay S, Berke K, Lemaitre M et al (2011) Stable hole doping of graphene for low electrical resistance and high optical transparency. *Nanotechnology* 22:425701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/42/425701>
- Sheehy DE, Schmalian J (2009) Optical transparency of graphene as determined by the fine-structure constant. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 80:193411. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.80.193411/FIGURES/2/MEDIUM>
- Sun J, Li X, Guo W et al (2017) Synthesis methods of two-dimensional MoS₂: a brief review. *Crystals* 7:198. <https://doi.org/10.3390/CRYST7070198>
- Krishnan U, Kaur M, Singh K et al (2019) A synoptic review of MoS₂: synthesis to applications. *Superlattices Microstruct* 128:274–297. <https://doi.org/10.1016/J.SPMI.2019.02.005>
- Li Z, Meng X, Zhang Z (2018) Recent development on MoS₂-based photocatalysis: a review. *J Photochem Photobiol, C* 35:39–55. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2017.12.002>
- Angizi S, Khalaj M, Alem SAA et al (2020) Review—towards the two-dimensional hexagonal boron nitride (2D h-BN) electrochemical sensing platforms. *J Electrochem Soc* 167:126513. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ABAF29>
- Angizi S, Alem SAA, Hasanazadeh Azar M et al (2022) A comprehensive review on planar boron nitride nanomaterials: from 2D nanosheets towards 0D quantum dots. *Prog Mater Sci* 124:100884. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2021.100884>
- Angizi S, Alem SAA, Pakdel A (2022) Towards integration of two-dimensional hexagonal boron nitride (2D h-BN) in energy conversion and storage devices. *Energies* 15:1162. <https://doi.org/10.3390/EN15031162>
- Liu N, Bo G, Liu Y et al (2019) Recent progress on germanene and functionalized germanene: preparation, characterizations, applications, and challenges. *Small* 15:1805147. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201805147>
- Acun A, Zhang L, Bampoulis P et al (2015) Germanene: the germanium analogue of graphene. *J Phys: Condens Matter* 27:443002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/44/443002>

17. Molle A, Grazianetti C, Tao L et al (2018) Silicene, silicene derivatives, and their device applications. *Chem Soc Rev* 47:6370–6387. <https://doi.org/10.1039/C8CS00338F>
18. Zhao J, Liu H, Yu Z et al (2016) Rise of silicene: a competitive 2D material. *Prog Mater Sci* 83:24–151. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.04.001>
19. Kara A, Enriquez H, Seitonen AP et al (2012) A review on silicene — new candidate for electronics. *Surf Sci Rep* 67:1–18. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.10.001>
20. Batmunkh M, Bat-Erdene M, Shapter JG (2016) Phosphorene and phosphorene-based materials – prospects for future applications. *Adv Mater* 28:8586–8617. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201602254>
21. Carvalho A, Wang M, Zhu X et al (2016) Phosphorene: from theory to applications. *Nat Rev Mater* 1(11):1–16. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.61>
22. PuthirathBalan A, Radhakrishnan S, Woellner CF et al (2018) Exfoliation of a non-van der Waals material from iron ore hematite. *Nat Nanotechnol* 13(7):602–609. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0134-y>
23. Molle A, Goldberg J, Houssa M et al (2017) Buckled two-dimensional Xene sheets. *Nat Mater* 16:163–169. <https://doi.org/10.1038/nmat4802>
24. Qiao H, Liu H, Huang Z et al (2021) Tunable electronic and optical properties of 2D monoelemental materials beyond graphene for promising applications. *Energy Environ Mater* 4:522–543. <https://doi.org/10.1002/EEM2.12154>
25. Sangwan VK, Hersam MC (2018) Electronic transport in two-dimensional materials. *Ann Rev Phys Chem* 69:299–325. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-PHYSICHEM-050317-021353>
26. Adekoya D, Qian S, Gu X et al (2020) DFT-guided design and fabrication of carbon-nitride-based materials for energy storage devices: a review. *Nano-Micro Lett* 13:1–44. <https://doi.org/10.1007/S40820-020-00522-1>
27. Li J, Wan C, Wang C et al (2020) 2D material chemistry: graphdiyne-based biochemical sensing. *Chem Res Chin Univ* 36:622–630. <https://doi.org/10.1007/S40242-020-0181-4/METRICS>
28. Mohammadi MD, Abdullah HY, Kalamse V, Chaudhari A (2021) Adsorption of alkali and alkaline earth ions on nanocages using density functional theory. *Comput Theor Chem* 1204:113391. <https://doi.org/10.1016/J.COMPTC.2021.113391>
29. DoustMohammadi M (2021) Abdullah HY (2021) Ab initio investigation for the adsorption of acrolein onto the surface of C60, C59Si, and C59Ge: NBO, QTAIM, and NCI analyses. *Struct Chem* 33(2):363–378. <https://doi.org/10.1007/S11224-021-01847-2>
30. Zhu J, Ha E, Zhao G et al (2017) Recent advance in MXenes: a promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption. *Coord Chem Rev* 352:306–327. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2017.09.012>
31. Rasul MG, Kiziltas A, Arfaei B, Shahbazian-Yassar R (2021) 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials. *npj 2D Mater Appl* 5:1–18. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00231-2>
32. Wang H, Tran D, Qian J et al (2019) MoS2/graphene composites as promising materials for energy storage and conversion applications. *Adv Mater Interfaces* 6:1900915. <https://doi.org/10.1002/ADMI.201900915>
33. Sheng X-L, Cui H-J, Ye F et al (2012) Octagraphene as a versatile carbon atomic sheet for novel nanotubes, unconventional fullerenes, and hydrogen storage. *J Appl Phys* 112:074315. <https://doi.org/10.1063/1.4757410>
34. Li J, Jin S, Yang F, Yao D-X (2020) Electronic structure, magnetism, and high-temperature superconductivity in multilayer octagraphene and octagraphite. *Phys Rev B* 102:174509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.174509>
35. Ye X-J, Liu C-S, Zhong W et al (2014) Metalized T graphene: a reversible hydrogen storage material at room temperature. *J Appl Phys* 116:114304. <https://doi.org/10.1063/1.4895778>
36. Saedi L, Alipour E, Javanshir Z, Vahabi V (2019) Reversible hydrogen adsorption on Li-decorated T-graphene flake: the effect of electric field. *J Mol Graph Model* 87:192–196. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2018.12.004>
37. Liu C-S, Jia R, Ye X-J, Zeng Z (2013) Non-hexagonal symmetry-induced functional T graphene for the detection of carbon monoxide. *J Chem Phys* 139:034704. <https://doi.org/10.1063/1.4813528>
38. Bandyopadhyay A, Paria S, Jana D (2018) Tetragonal graphene nanodot as carbon monoxide gas sensor and current rectification device. *J Phys Chem Solids* 123:172–182. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.07.015>
39. Hu J, Liu Y, Liu N et al (2020) Theoretical prediction of T-graphene as a promising alkali-ion battery anode offering ultrahigh capacity. *Phys Chem Chem Phys* 22:3281–3289. <https://doi.org/10.1039/C9CP06099E>
40. Yadav N, Dhillip Kumar TJ (2022) Si doped T-graphene: a 2D lattice as an anode electrode in Na ion secondary batteries. *New J Chem* 46:9718–9726. <https://doi.org/10.1039/D2NJ01009G>
41. Yadav N, Dhillip Kumar TJ (2021) Ab initio characterization of N doped T-graphene and its application as an anode material for Na ion rechargeable batteries. *Sustain Energy Fuels* 5:4060–4068. <https://doi.org/10.1039/D1SE00657F>
42. Liu Y, Wang G, Huang Q et al (2012) Structural and electronic properties of T graphene: a two-dimensional carbon allotrope with tetrarings. *Phys Rev Lett* 108:225505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.225505>
43. Hopkinson J, Hancock Y (2022) Tight-binding studies of uniaxial strain in T-graphene nanoribbons. *J Phys: Condens Matter* 34:214001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac5a02>
44. Xu L-H, Hu J-Q, Zhang J-H et al (2019) Structural and electronic properties of T graphene nanotubes: a first-principles study. *New J Phys* 21:053015. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab1808>
45. Kochaev AI, Meftakhutdinov RM, Sibatov RT, Timkaeva DA (2021) Optical and thermoelectric properties of graphenylene and octagraphene nanotubes from first-principles calculations. *Comput Mater Sci* 186:109999. <https://doi.org/10.1016/j.comma.2020.109999>
46. Houmad M, Dakir O, Mohammed MH et al (2020) Electronic and electrical properties of two single-layer tetragonal silicon carbides. *Chem Phys Lett* 754:137710. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137710>
47. Anot EC, Villanueva MS, Morales AE, Castro M (2018) Stability, electronic and magnetic properties of the octagraphene-like boron nitride nanosheets: in silico studies. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct* 26:93–99. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2017.1422489>
48. Xu C, Wang Y, Han R et al (2019) Topological node line semi-metal state in two-dimensional tetragonal allotrope of Ge and Sn. *New J Phys* 21:033005. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab0457>
49. Mondal NS, Nath S, Jana D, Ghosh NK (2021) Band engineering of non-hexagonal 2D tetragonal-silicene sheet and nanoribbons: a theoretical approach. *J Phys Chem Solids* 150:109801. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109801>
50. Fabris GSL, Paskocimas CA, Sambrano JR, Paupitz R (2021) A promising nanoporous AlxGa(1-x)N nanosheet based on octagraphene. *Mater Lett* 284:128916. <https://doi.org/10.1016/J.MAT-LET.2020.128916>
51. Naguib M, Mochalin VN, Barsoum MW, Gogotsi Y (2014) 25th Anniversary Article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Adv Mater* 26:992–1005. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201304138>
52. Geng D, Yang HY (2018) Recent advances in growth of novel 2D materials: beyond graphene and transition metal dichalcogenides. *Adv Mater* 30:1800865. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201800865>



Structural, electronic and mechanical properties of a novel graphenylene-like structure based on GeC

Nicolas F. Martins^a, José A.S. Laranjeira^a, Sérgio A. Azevedo^{a,c}, Guilherme S.L. Fabris^b, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, Bauru, SP, Brazil

^b Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pelotas, 96010-610, Pelotas, RS, Brazil

^c Federal Institute of Maranhão – IFMA, 65950-000, Barra do Corda, MA, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Graphenylene
GeC
2D materials
Biphenylene
DFT

ABSTRACT

In recent years, several atomically thin two-dimensional (2D) materials have been reported with remarkable properties that prospect them as potential structures for nanotechnological applications. Advancing the research of layered structures, in this work, a new 2D inorganic material based on germanium carbide (GeC) and characterized by 4-, 6- and 12-membered rings, named inorganic graphenylene-like germanium carbide (IGP-GeC), is proposed via density functional theory (DFT) simulations to predict its structural, electronic, and mechanical properties. This structure has a direct band gap energy (2.65 eV), which can be modulated from 3.39 eV to a conductor character by applying a biaxial strain (ϵ) from -12% to 12% , making it a promising contender for nanoelectronics applications. IGP-GeC has an in-plane dielectric constant of 7.15 that increases with tensile strain, reaching 10.51 ($\epsilon = 12\%$), an exciting result in comparison with other 2D materials, also leading to remarkable excitonic properties in both unstrained and strained conditions. Besides this, the effective masses analysis denotes great stability of the charge carriers for IGP-GeC, improved by the tensile strain application. Finally, molecular dynamics (MD) simulations show that IGP-GeC is stable at 1200 K, and the absence of imaginary modes in the phonon bands attests to the dynamical stability of this novel 2D material, which will be useful to experimentalists in further studies.

1. Introduction

Two-dimensional (2D) materials have become widely known and a target of research groups after the discovery of graphene [1], which is famous for its resistance, hardness, optical properties and thermoelectric transport [2–4]. These characteristics have kept this structure in the spotlight up to the present day. Following this discovery, a race began to search for unique one-atom layer materials with unknown properties [5, 6]. Phosphorene [7], silicene [8] and binary compounds such as LiB [9], WS₂ [10], MoS₂ [11] and hexagonal boron nitride (h-BN) [12,13] are atomically thin structures that emerge due to the advance of 2D materials investigations, leading to relevant applications in the last decades.

Regarding 2D carbon allotropes, several new structures were unveiled using the carbon topology to form lattices with distinct properties of graphene, such as octa-graphene (or T-graphene) [14], penta-graphene [15], phagraphene [16], pentahexoctite [17]. One of these novel carbon-based architectures is the biphenylene (BPN) sheet,

formed by the fusion of two benzene rings with a cyclobutadiene region and originally prepared by Lothrop in 1941 [18]. There are different modes to combine these hexagons and square rings, emerging topologies that bring new ways to explore BPN [19]. Among them, circular phenylene is widely investigated, mainly with the 4, 6 and 8-membered network [20–22], which was obtained recently by bottom-up methods and characterized through scanning probe microscopy (SPM) [23]. Nonetheless, Balaban and Volhardt [19] describe that the BPN network can be explored with a dodecagonal ring when expanded, whose structure is called graphenylene (GP).

Many reports appoint that GP has exciting properties, presenting a semiconductor behavior and direct band gap, which is evaluated between -0.65 and -0.80 eV [24–26] and presents high band dispersion close to the gap region, which makes him a good 2D carbon material for nanoelectronic devices. On the other hand, the GP arrangement in square, hexagon and dodecagonal rings is suitable for different fields, including gas sensors [27], catalysis [28], diodes [29], battery anodes

* Corresponding author.

E-mail addresses: jr.sambrano@unesp.br, sambrano@fc.unesp.br (J.R. Sambrano).

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111518>

Received 4 April 2023; Received in revised form 7 June 2023; Accepted 17 June 2023

Available online 19 June 2023

0022-3697/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

in the crystallographic information file (CIF) (see the supplementary information (SI)). Fig. 1a describes the IGP-GeC unit cell with three different bond lengths, 1.82 Å, 1.88 Å and 1.92 Å, for C-Ge_n, $n = 1, 2$ and 3, respectively. Furthermore, three different bond angles were observed: Ge₁-C₁-Ge₂, Ge₂-C₁-Ge₃ and Ge₁-C₁-Ge₃, with values of $\sim 89^\circ$, $\sim 120^\circ$ and $\sim 150^\circ$, respectively. The IGP-GeC has a central ring diameter (D) of 7.18 Å, which is greater than those observed for IGP-SiC (6.82 Å) [43], GP (5.47 Å) [26,30], IGP-BN (5.35 Å) [90] and octa-graphene (3.69 Å) [14] that have promising activity for metal or molecule diffusion. This large central diameter can be noted by the absence of electron density in the dodecagonal region of the electrostatic potential map (see Fig. S1). To help the experimentalists, the simulated constant current STM image of IGP-GeC unit cell was determined and is shown in Fig. 1b, which in the hexagonal and square rings are observed, along with its energy density distribution in function of the distance to the surface.

Thus, Fig. 1c depicts the calculated elastic constants for the IGP-GeC; $C_{11} = 340.20$ GPa and $C_{12} = 113.20$ GPa, whereas Young's modulus (Y) and Poisson's ratio (ν) (see Fig. 1d) are 302.53 GPa and 0.333, respectively. The IGP-GeC is ~ 2.1 times more susceptible to deformation than GP [26] and is slightly more rigid than IGP-SiC [43], with the largest transverse deformation indicated by Poisson's ratio. The mechanical stability of IGP-GeC is verified by Born-Huang's lattice dynamical theory [91,92], which defines that $C_{11}C_{12} - C_{12}^2 > 0$, where, due to the symmetry ($C_{11} = C_{22}$) indicates a mechanically stable structure.

Additionally, the phonon dispersion of IGP-GeC in the high-symmetry directions (Γ, M, K, Γ) of the Brillouin zone was also computed using the Phonopy package [93], and the results are given in Fig. S2, which indicates the absence of imaginary frequencies and ensures their dynamical stability. Regarding the thermal stability of this novel structure, the MD simulations showed that the IGP-GeC is stable at 300K and can maintain its structure up to 1200K without any breakdown or great deformation. A video animation of the stability study can be found in the SI file.

The band structure reveals that IGP-GeC has a direct band gap energy ($E_{\text{gap}} = 2.65$ eV) at the K -point (Fig. 2a), which is lower than the calculated for g-GeC with the B3LYP modified functional (3.01 eV) (see Fig. S3 of the SI file). The calculated band gap energy agrees with the reported values using the GGA-PBE [54] and HSE06 level [94]. In contrast to g-GeC, IGP-GeC bands feature a flat center region at the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum

(CBM), contrasting with the GP carbon network. For comparison purposes, it is depicted in Fig. S4 the band structure of IGP-GeC with HSE06 hybrid functional ($E_{\text{gap}} = 2.87$ eV), revealing an almost identical band shape and similar band gap result to B3LYP. Although, it is evidenced that the substitution of carbon atoms for germanium increases the GP band gap energy, making it a semiconductor in the visible absorption range.

The DOS (Fig. 2b) shows that C and Ge atoms contribute significantly to the valence bands. On the other hand, at the conduction band, most states of the Ge atoms are noticed, despite a stronger influence of the C atom contribution, which originated at ~ 4.5 eV.

Additionally, it is observed that Ge atoms have a degeneracy breakdown in their 4p and 4d orbitals, however, for C atoms, the degeneracy of the 2p orbitals is lost, and the states are modified at the conduction band. As a result of interactions between the 4p_z and (4d_{xy}, 4d_{yz}) Ge orbitals and the 2p_z C orbitals, Ge-C bonds form, resulting in a π bond and a stable planar structure, which requires the loss of the Ge (4p and 4d) and C (2p) orbitals degeneracy. These findings are consistent with the plots of highest occupied crystal orbitals (HOCO) and lowest unoccupied crystal orbitals (LUCO) displayed in Fig. 2c and d.

The bonding and antibonding states of IGP-GeC are revealed by the crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis [95] (Fig. 3). The COHP method provides a detailed study of the chemical bonding by indicating the "bond-weighted" DOS distribution between two atoms. In IGP-GeC, the association of the Ge-C and Ge-Ge bonds with the bonding states in the valence band is demonstrated, as well as the characterization of antibonding states by the C-C bond at the conduction band region. According to the ICOHP results, which are obtained by integrating the COHP values, the Ge-C bond is the most stable due to its smallest interaction energy (-0.9135 eV) compared to the other C-C (0.1255 eV) and Ge-Ge (-0.0569 eV) bonds.

Also, the projected COHP (pCOHP) indicates the development of bonding states for the C-Ge bond in the valence band as a result of the interactions (Ge(4d_{xy}, 4d_{yz}) $\cdot$ C(2p_z)) and (Ge(4p_z) $\cdot$ C(2p_z)). The bonding and antibonding states in the conduction band are caused by (Ge(4d_{xy}, 4d_{yz}) $\cdot$ C(3s)) and (Ge(5s) $\cdot$ C(3s)) interactions, respectively.

Comprehending the chemical bond character is crucial to understanding potential adsorption mechanisms and surface modifications on the IGP-GeC. By the QTAIMAC analysis, the topological descriptors of IGP-GeC, such as the laplacian of electron density ($\nabla^2 \rho(r)$), $|V|/G$ ratio

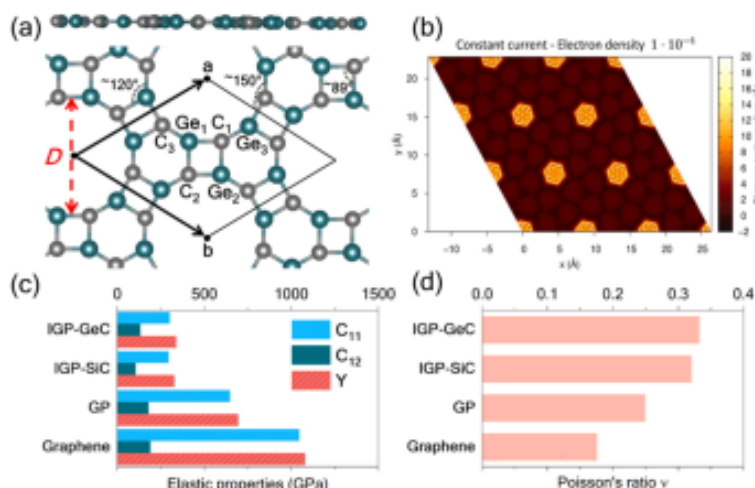


Fig. 1. (a) Side and top views and (b) simulated STM image (for unit cell) of IGP-GeC, (c) elastic constants (C_{11} and C_{12}) and Young's modulus (Y), and (d) Poisson's ratio (ν) for IGP-GeC, graphenylene-like structures [26,43] and graphene [26]. The grey color highlights the unit cell portion and term " D " the diameter size of the dodecagonal region (7.18 Å).

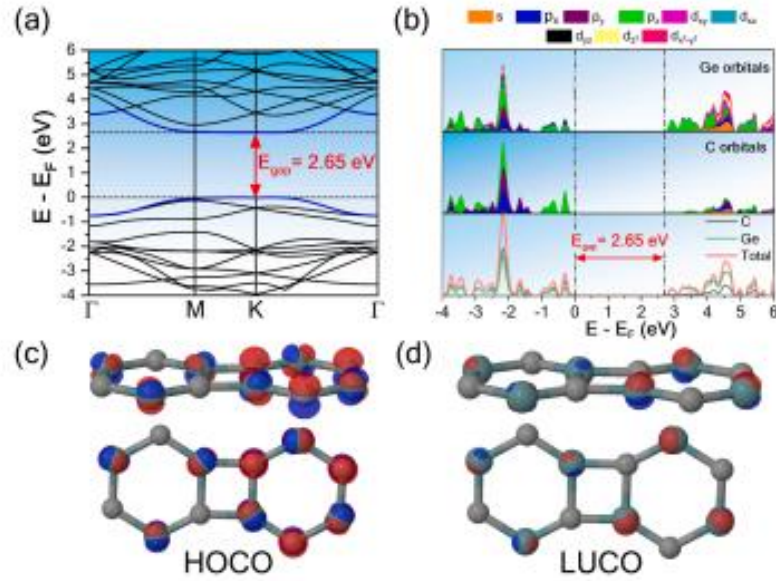


Fig. 2. (a) Band structures, (b) total and projected density of states (DOS). Side and top view of the (c) highest occupied crystalline orbital (HOCO) and (d) lowest unoccupied crystalline orbital (LUCO) for IGP-GeC. The Fermi level is set to zero on all analyses.

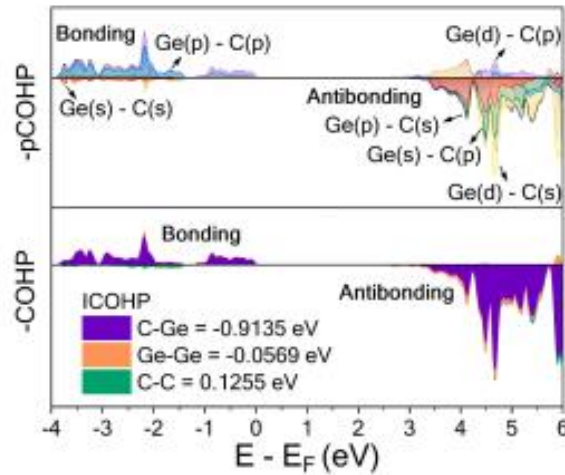


Fig. 3. Total and projected crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis [95].

(virial energy density, V , and kinetic energy density, K), total energy density (H) and the electron density ($\rho(r)$) were determinate. The results were compared to IGP-SiC [43] and GP [26] (see Table 1).

The IGP-GeC bonds are transient (or “incipient covalent”), having $\nabla^2\rho(r) > 0$, $1 < |V|/G < 2$ and negative bond degree ($H/\rho(r)$). Meanwhile, the negative $\nabla^2\rho(r)$ value and high $|V|/G$ ratio define GP as having a high covalent character, whereas a transient bond is also observed for the SiC analog.

The IGP-GeC Raman spectra was also calculated. The IGP-GeC contains 16 active Raman modes ($\Gamma_{\text{Raman}} = 4E_g + 4A_g + 8E_g$). As shown in Fig. 4, A_g exhibits one-dimensional symmetric modes, while E_g is a double-degenerate vibration that is symmetric under inversion, with the most intense modes located at 1097.4 cm^{-1} (A_g), 635.5 cm^{-1} (E_g) and

Table 1
Laplacian of electron density ($\nabla^2\rho(r)$), ratio $|V|/G$, bond degree ($H/\rho(r)$) and bond type for IGP-GeC and other porous surfaces.

	Bond	$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	$H/\rho(r)$	Type
IGP-GeC	$C_1 - Ge_1$	0.153	1.69	-0.57	transient
	$C_1 - Ge_2$	0.128	1.69	-0.52	transient
	$C_1 - Ge_3$	0.113	1.70	-0.50	transient
IGP-SiC [43]	$Si_1 - C_1$	0.266	1.60	-0.73	transient
	$Si_1 - C_2$	0.220	1.63	-0.73	transient
	$Si_1 - C_3$	0.338	1.56	-0.73	transient
GP [26]	$C_1 - C_2$	-0.647	4.26	-0.90	covalent
	$C_1 - C_4$	-0.739	4.29	-0.94	covalent
	$C_1 - C_6$	-0.964	4.01	-1.09	covalent

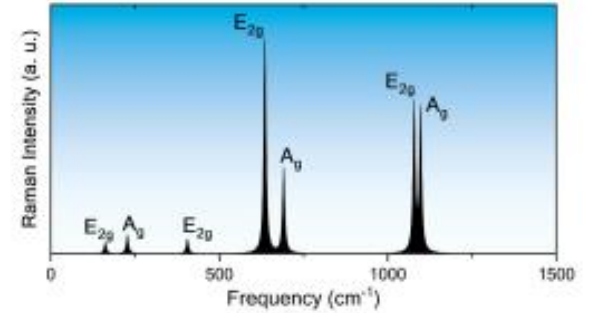


Fig. 4. Vibrational Raman spectra of IGP-GeC (For details, see supplementary video).

1078.7 cm^{-1} (E_g). The Raman spectra of IGP-GeC is characterized by vibrations in the ring's plane (A_g and E_g), in which the E_g modes doubly degenerate symmetry have no peaks observed in the Raman shift.

The strain effects on the band gap energy were studied by applying

the uniaxial and biaxial strains from -12% (compressive) to 12% (tensile), and the results are depicted in Fig. 5.

Analyzing the uniaxial strain for both x- and y-axes, the E_{gap} behavior under negative and positive strains is similar, sustaining a steady path to compressive strain and reaching 0.98 eV and 1.13 eV when tensile strain is applied for both x- and y-axes, respectively. The biaxial strain, on the other hand, causes a significant flexion for negative deformation, where E_{gap} increases linearly from 2.65 eV to 3.39 eV. With a positive strain, E_{gap} decreases highly and then drops significantly at -2% , leading to a conductor character. This result is promising for anodic applications since electronic mobility is an essential factor for next-generation batteries. These results are in consonant with the reported band gap behavior under biaxial strain for g-GeC monolayer [54,96], where the GeC structure becomes metallic by applying mechanical deformation.

The substantial band gap reduction is associated with the C-Ge bond lengths being enlarged under tensile strain conditions, an explicit fact registered by the cyclobutadiene-like inner ring ($C_1\text{--}Ge_2$), as shown in Table S1, which shows all bonding distances of IGP-GeC under biaxial strain. Table S1 also demonstrates that the biaxial strain application tunes the dodecagonal diameter of IGP-GeC, amplifying the capacity of this ring capture gases and increasing the diffusion mechanism of ions or molecules.

To discuss the stability of IGP-GeC under mechanical perturbation, i. e., under biaxial strain from -12% to 12% , the cohesive energies are calculated and depicted in the plot of Fig. S5. As expected, the strain free-state IGP-GeC is the most stable, followed by the surface under tensile strain application, with similar values. On the other side, the increase in compressive strain leads to more instability. However, the high negative values of E_{coh} attest to the stability of IGP-GeC monolayer under mechanical deformations.

According to the above-mentioned results, biaxial strain is an appropriate mechanism for tuning the electronic properties of IGP-GeC, inducing different effects on the monolayer. In this sense, the band structures of IGP-GeC under biaxial strain were calculated, as depicted in Fig. 6. The direct band gap behavior for negative strain (Fig. 6b-f) occurs at the $M\text{--}K$ pathway, whose flat bands remain in the central zone of the VBM and CBM. In addition to the significant E_{gap} reduction, the positive strain induces a direct-indirect gap transition since the bands become less flat in the gap region, which is not observed for strained and hydrogenated g-GeC [54,96–98].

The assessment of carrier mobility is an important question to consider when using semiconductors in photocatalysis, optoelectronics, batteries, and light-emission diode applications. Once the charge carrier stability is estimated by the electron (m_e^*) and hole (m_h^*) effective masses, the ratio m_h^*/m_e^* can be calculated. For the m_e^* and m_h^* calculations the

equation $m^* = \pm \hbar^2 (d^2E/dk^2)^{-1}$ was used, where E and $\hbar$ represent the energy of wave vector k and the reduced Planck's constant, respectively. The m_h^*/m_e^* ratio can appoint the stability of charge carriers, where values lower than 0.5 and superior to 1.5 are suitable for photocatalytic performance.

Regarding this, the electron and hole effective masses, such as the m_e^*/m_h^* ratio, were computed and registered in Table S2 for IGP-GeC (-12% – 12%), by analyzing the high-symmetrical points of the Brillouin zone.

It is noticed, for compressive strain, an increase in the carrier mobility for the $\Gamma\text{--}M$ and $M\text{--}K$ pathways, while for the $K\text{--}\Gamma$ pathway, the m_e^* and m_h^* reach superior values than the unstrained IGP-GeC, although with m_h^*/m_e^* ratio not agreeing with the recommended values, as expected. On the other hand, considering higher tensile strains, m_e^* approaches 0 for all pathways, with a reduction most pronounced for the $\Gamma\text{--}M$ pathway, and m_h^* increases compared to the unstrained IGP-GeC, growing at 12% only for $K\text{--}\Gamma$. At the same time, the effective masses decrease at the $\Gamma\text{--}M$ and $K\text{--}\Gamma$ pathways for negative and positive strains, respectively, and in both cases, the higher m_e^* and m_h^* values are present in $M\text{--}K$. Thus, all high-symmetrical points have effective masses higher than IGP-GeC at equilibrium, denoting the substantial strain tuning on the novel 2D nanosheet. This behavior agrees with the band structures plot of Fig. 6, which exhibits a parabolic curvature for VBM and CBM regions with tensile strain increase; thus, the IGP-GeC can be a good alternative for photocatalytic devices.

Intrinsic radiative recombination, as well as the light-gathering capacity of the semiconductor, can be affected not only by the band gap variation but also by the change in the effective dielectric constant (ϵ) of the material, which modulates the Coulomb interaction between electrons and hole in the VB and CB edges. Thus, the 2D dielectric constant for IGP-GeC is computed for each strain step (see Table 2). As can be seen, ϵ is measured in 7.15 and increases with tensile strain application, with superior values reported for h-BN [99] and penta-XC₂ monolayers (X = Si and Ge) [37] and MnMoO₄ [100] for α , β and γ phases. Also, this result is exciting for use in capacitors and optical fibers [101,102], as well as in solar energy conversion [103] since $\epsilon > 10$ is observed on maximum positive strain (12%).

As mentioned above, the calculated dielectric constant changes the polarization and, consequently, the excitonic properties of a material. Among them, the electron-hole combination given by the effective masses can be used to obtain the binding energy (E_b) strength of the exciton, calculated using the hydrogenic model for 2D materials provided by the equation $E_b = (4m_e^*/\epsilon^2)E_H$, where m_e^* is the reduced mass of the exciton and E_H is the Rydberg energy (~ 13.56 eV) [104]. Also, the electronic quantum confinement is estimated by the exciton Bohr radius (a^*), which is evaluated using the formula $a^* = (m_e/m_e^*)a_H$, where a_H is the Bohr radius of the hydrogen atom (0.529 Å).

The E_b and a^* values obtained for IGP-GeC are listed in Table 2. At equilibrium, IGP-GeC has a stronger electron-hole pair due to the weakly screening effect (there is no electric field), which the calculated binding energy ($E_b = 2.05$ eV) is significantly greater than other 2D materials, such as MoS₂ [105,106], WS₂ [107–109], Janus-MoSTe [110] and the porous igCN [104], and for the MoO₃ and MoS₂ bulk systems [111], where studies obtains E_b via the hydrogenic model (this work) or Bethe-Salpeter equation (BSE) [112,113]. Meanwhile, the exciton binding energy reduces when the IGP-GeC is strained, more noticeable for tensile strain since the separation energy between the K -points modifies with the direct-indirect gap transition. Also, the calculated exciton Bohr radius for all IGP-GeC surfaces agrees with their lattice constants. Indeed, narrow a^* values are desirable since their measure denotes the length of the space between electron and hole.

These preliminary findings can lead to new insights into strain-induced effects on IGP-GeC and inspire new studies concerning property improvement through mechanical deformation.

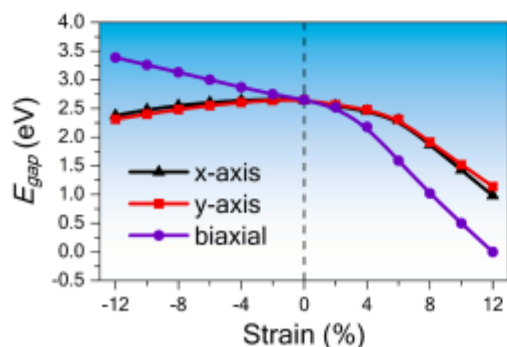


Fig. 5. Band gap energy (E_{gap}) of the IGP-GeC as a function of the uniaxial (x- and y-axes) and biaxial strain.

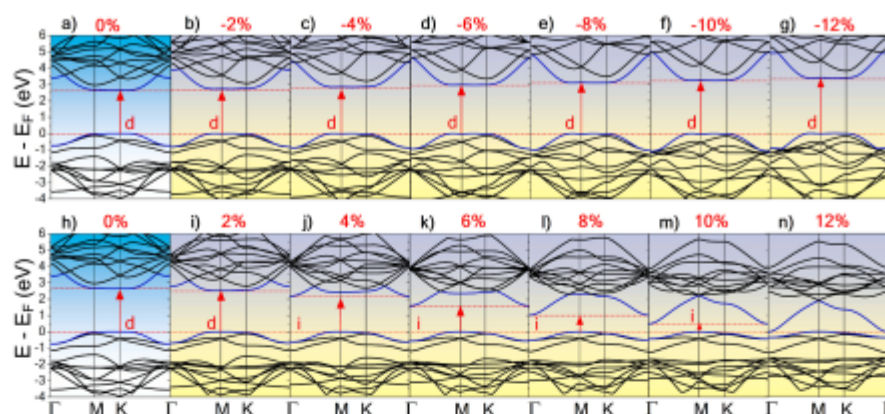


Fig. 6. The unstrained and strained (–12 to 12%) IGP-GeC band structures. The Fermi level is set to the origin and denoted by the horizontal red dashed line on the top of VB, and “d” and “i” refers to the direct and indirect band gap energy, respectively.

Table 2

Band gap energy (E_{pg}), in-plane dielectric constant (ϵ), exciton binding energy (E_b) and exciton Bohr radius (a^*) for unstrained and strained (biaxial) IGP-GeC.

Strain (%)	E_{pg} (eV)	ϵ	E_b (eV)	a^* (Å)
–12	3.39	5.73	0.11	9.73
–10	3.26	5.86	0.09	11.30
–8	3.13	6.07	0.16	6.14
–6	3.00	6.31	0.58	1.04
–4	2.87	6.56	0.09	7.26
–2	2.75	6.84	0.10	7.75
0	2.65	7.15	2.05	13.00
2	2.52	7.49	0.06	6.52
4	2.18	7.87	0.04	8.96
6	1.59	8.29	0.03	9.21
8	1.02	8.79	0.03	7.83
10	0.50	9.45	0.05	8.17
12	–	10.51	0.03	16.90

4. Conclusions

Periodic DFT simulations were performed concerning a new inorganic graphenylene-like (IGP-GeC) two-dimensional structure. The IGP-GeC is characterized by symmetrically distributed 4-, 6- and 12-membered rings, indicating their potential to interact with ions or molecules for anodic and gas-sieving applications.

The analysis of band structures reveals that IGP-GeC has a direct band gap energy (2.65 eV), which is lower than the g-GeC band gap. Moreover, it is observed that Ge-C interactions lead to a planar structure characterized by a π bond.

Under biaxial strain (–12%–12%), the band gap of IGP-GeC has a significant flexion, expanding linearly at 3.39 eV with compressive strain and becoming a conductor under tensile strain, which suggests that the capacity of IGP-GeC can be electronically tunable by strain engineering. Furthermore, the diameter expansion observed for the 12-membered ring of IGP-GeC under tensile biaxial strain indicates that ions or molecules could be better penetrated on the GeC structure with mechanical deformation.

Aside from that, strain engineering induces a more parabolic curvature of CBM and VBM positions, registering a decrease in electron effective masses and suitable m_e^*/m_0 ratio values for photocatalytic activity. Furthermore, a high dielectric constant is observed for this novel 2D GeC monolayer ($\epsilon = 7.15$), which is modulated by strain application since it reaches a value of 10.51 under maximum tensile

strain. This interesting optical behavior leads to remarkable excitonic properties, with an exciton binding energy measured at 2.15 eV and a suitable magnitude of exciton Bohr radius.

Therefore, the findings reported in this study help theorists design new studies and encourage experimentalists to synthesize them.

CRediT authorship contribution statement

Nicolas F. Martins: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Investigation, Data curation, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing. José A.S. Laranjeira: Validation, Investigation, Data curation, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing. Sérgio A. Azevedo: Validation, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing. Guilherme S.L. Fabris: Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing. Julio R. Sambrano: Conceptualization, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Visualization, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Ethical statement

There was no legal conflict or ethical issues with the work reported.

Declaration of competing interest

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

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgment

This work was supported by the Brazilian funding agencies Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (2013/07296-2, 2020/01144-0, 2022/00349-2, 2022/03959-6, 2022/14576-0) and National Council for Scientific and Technological Development - CNPq (grant no. 307213/2021-8). G. S. L. F thanks to the CNPq (grant no. 150187/2023-8) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio

Grande do Sul - FAPERGS for the financial support. The computational facilities were supported by resources supplied by the Molecular Simulations Laboratory (São Paulo State University, Bauru, Brazil).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111518>.

References

- [1] K.S. Novoselov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666–669, <https://doi.org/10.1126/science.1102896>, 80–.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* 438 (2005) 197–200, <https://doi.org/10.1038/nature04233>.
- [3] J.S. Bunch, A.M. van der Zande, S.S. Verbridge, L.W. Frank, D.M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, Electromechanical resonators from graphene sheets, *Science* 315 (2007) 490–493, <https://doi.org/10.1126/science.1136836>, 80–.
- [4] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457 (2009) 706–710, <https://doi.org/10.1038/nature07719>.
- [5] R. Mas-Ballut, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, 2D materials: to graphene and beyond, *Nanoscale* 3 (2011) 20–30, <https://doi.org/10.1039/C0NR00323A>.
- [6] N.R. Glavin, R. Rao, V. Varshney, E. Bianco, A. Apte, A. Roy, E. Ringe, P. M. Ajayan, Emerging applications of elemental 2D materials, *Adv. Mater.* 32 (2020), 1904302, <https://doi.org/10.1002/adma.201904302>.
- [7] S. Zhao, W. Kang, J. Xue, The potential application of phosphorene as an anode material in Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 19046–19052, <https://doi.org/10.1039/C4TA04368E>.
- [8] J. Zhuang, X. Xu, H. Feng, Z. Li, X. Wang, Y. Du, Honeycomb silicon: a review of silicene, *Sci. Bull.* 60 (2015) 1551–1562, <https://doi.org/10.1007/s11434-015-0880-2>.
- [9] K. Ren, Y. Yan, Z. Zhang, M. Sun, U. Schwingenschiögl, A family of Li B monolayers with a wide spectrum of potential applications, *Appl. Surf. Sci.* 604 (2022), 154317, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154317>.
- [10] Z. Cai, K. Yang, Y. Shen, Z. Yuan, Y. Dong, P. Yuan, E. Li, Toxic gas molecules adsorbed on intrinsic and defective WS₂: gas sensing and detection, *Appl. Surf. Sci.* 613 (2023), 155978, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155978>.
- [11] H. Liu, S. Yang, G. Lei, M. Xu, H. Xu, Z. Lan, Z. Wang, J. Xiong, H. Gu, Y-decorated MoS₂ monolayer for promising hydrogen storage: a DFT study, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 12096–12106, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.236>.
- [12] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang, J. Wang, Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 11992–12022, <https://doi.org/10.1039/C7CY04306G>.
- [13] M. Piquemal-Banci, R. Galceran, S. Caneva, M.-B. Martin, R.S. Weatherup, P. R. Kidambi, K. Bouzhehane, S. Xavier, A. Anane, F. Petroff, A. Fert, J. Robertson, S. Hofmann, B. Dlubak, P. Seneor, Magnetic tunnel junctions with monolayer hexagonal boron nitride tunnel barriers, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016), 102404, <https://doi.org/10.1063/1.4943516>.
- [14] G.S.L. Fabris, C.A. Paskocimas, J.R. Sambrano, R. Paupitz, New 2D nanosheets based on the octa-graphene, *J. Solid State Chem.* 290 (2020), 121534, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121534>.
- [15] T. Stauber, J.J. Beldin, J. Schliemann, Tight-binding approach to penta-graphene, *Sci. Rep.* 6 (2016), 22672, <https://doi.org/10.1038/srep22672>.
- [16] Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, A.R. Oganov, Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted Dirac cones, *Nano Lett.* 15 (2015) 6182–6186, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02512>.
- [17] B.R. Shama, A. Manjanath, A.K. Singh, pentahexacite, A new two-dimensional allotrope of carbon, *Sci. Rep.* 4 (2015) 7164, <https://doi.org/10.1038/srep07164>.
- [18] W.C. Lothrop, Biphenylene, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 1187–1191, <https://doi.org/10.1021/ja01850a007>.
- [19] O.S. Miljanić, K.P.C. Vollhardt, [N]Phenylenes: a novel class of cyclohexatrienoid hydrocarbons, in: *Carbon-Rich Compd.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2006, pp. 140–197, <https://doi.org/10.1002/3527607994.ch4>.
- [20] M.A. Hudspeth, B.W. Whitman, V. Barone, J.E. Peralta, Electronic properties of the biphenylene sheet and its one-dimensional derivatives, *ACS Nano* 4 (2010) 4565–4570, <https://doi.org/10.1021/nn100758b>.
- [21] A. Bafekry, M. Faraji, M.M. Fadlallah, H.R. Jappor, S. Karbasizadeh, M. Ghergherehchi, D. Gogova, Biphenylene monolayer as a two-dimensional nonbenzenoid carbon allotrope: a first-principles study, *J. Phys. Condens. Matter* 34 (2022), 015001, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac2a7b>.
- [22] K. Ren, H. Shu, W. Huo, Z. Cai, Y. Xu, Tuning electronic, magnetic and catalytic behavior of biphenylene network by atomic doping, *Nanotechnology* 33 (2022), 345701, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac5f64>.
- [23] Q. Fan, L. Yan, M.W. Tripp, O. Krejčí, S. Dimosthenous, S.R. Kachel, M. Chen, A. S. Foster, U. Koert, P. Liljeroth, J.M. Gottfried, Biphenylene network: a nonbenzenoid carbon allotrope, *Science* 372 (2021) 852–856, <https://doi.org/10.1126/science.abg4509>, 80–.
- [24] G. Brunetto, P.A.S. Autreto, L.D. Machado, B.I. Santos, R.P.B. dos Santos, D. S. Galvão, Nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 12810–12813, <https://doi.org/10.1021/jp211300n>.
- [25] Q. Song, B. Wang, K. Deng, X. Feng, M. Wagner, J.D. Gale, K. Millen, L. Zhi, Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nonlocalised cyclohexatriene units, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 38–41, <https://doi.org/10.1039/c2tc00006g>.
- [26] G.S.L. Fabris, N.L. Marana, E. Longo, J.R. Sambrano, Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride, *J. Solid State Chem.* 258 (2018) 247–255, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.10.025>.
- [27] Y. Tang, W. Chen, Z. Wang, G. Zhao, Y. Cui, Z. Li, Y. Li, Z. Feng, X. Dai, Formation, electronic, gas sensing and catalytic characteristics of graphene-like materials: a first-principles study, *Appl. Surf. Sci.* 530 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147178>.
- [28] Y. Tang, W. Chen, H. Zhang, Z. Wang, D. Teng, Y. Cui, Z. Feng, X. Dai, Single-atom metal-modified graphenylene as a high-activity catalyst for CO and NO oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 16224–16235, <https://doi.org/10.1039/D0CP01062F>.
- [29] L. Villegas-Leirivsky, R. Paupitz, Graphenylene-based nanoribbons for novel molecular electronic devices, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 28365–28375, <https://doi.org/10.1039/D0CP04188R>.
- [30] Y.X. Yu, Graphenylene: a promising anode material for lithium-ion batteries with high mobility and storage, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 13559–13566, <https://doi.org/10.1039/c3ta12639k>.
- [31] G. da Silva Lopes Fabris, A. dos Reis Albuquerque, R. Deresi, J. Ricardo Sambrano, A promising carbon-based nanosheet as a suitable Na-anode material, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 268 (2021), 115121, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115121>.
- [32] Q.-S. Du, P.-D. Tang, H.-L. Huang, F.-L. Du, K. Huang, N.-Z. Xie, S.-Y. Long, Y.-M. Li, J.-S. Qiu, R.-B. Huang, A new type of two-dimensional carbon crystal prepared from 1,3,5-trihydroxybenzene, *Sci. Rep.* 7 (2017), 40796, <https://doi.org/10.1038/srep40796>.
- [33] M. Shahrokhi, C. Leonard, Tuning the band gap and optical spectra of silicon-doped graphene: many-body effects and excitonic states, *J. Alloys Compd.* 693 (2017) 1185–1195, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.101>.
- [34] A. Bafekry, M. Faraji, M.M. Fadlallah, I. Abdolhosseini Sarsari, H.R. Jappor, S. Fazel, M. Ghergherehchi, Two-dimensional porous graphitic carbon nitride C 6 N 7 monolayer: first-principles calculations, *Appl. Phys. Lett.* 119 (2021), 142102, <https://doi.org/10.1063/5.0060496>.
- [35] Y. Yong, H. Cui, Q. Zhou, X. Su, Y. Kuang, X. Li, C2N monolayer as NH₃ and NO sensors: a DFT study, *Appl. Surf. Sci.* 487 (2019) 488–495, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.040>.
- [36] F.L. Yang, F.P. Xia, J. Hu, C.Z. Zheng, J.H. Sun, H.B. Yi, The improvement of photocatalytic activity of monolayer g-C 3 N 4 via surface charge transfer doping, *RSC Adv.* 8 (2018) 1899–1904, <https://doi.org/10.1039/C7RA12444A>.
- [37] J.A.S. Laranjeira, N.F. Martins, S.A. Azevedo, G.S.L. Fabris, J.R. Sambrano, One- and two-dimensional penta-graphene-like structures, *Mater. Today Commun.* 35 (2023), 106090, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106090>.
- [38] K. Zhao, Y. Guo, Y. Shen, Q. Wang, Y. Kawazoe, P. Jena, Penta-BCN: a new ternary pentagonal monolayer with intrinsic piezoelectricity, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 3501–3506, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00824>.
- [39] G.R. Berdyuzov, M.E.-A. Madjet, First-principles study of electronic transport and optical properties of penta-graphene, penta-SiC 2 and penta-CN 2, *RSC Adv.* 6 (2016) 50867–50873, <https://doi.org/10.1039/C6RA10376F>.
- [40] E. Perim, R. Paupitz, P.A.S. Autreto, D.S. Galvão, Inorganic graphenylene: a porous two-dimensional material with tunable band gap, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 23670–23674, <https://doi.org/10.1021/jp502119y>.
- [41] G.S.L. Fabris, N.L. Marana, E. Longo, J.R. Sambrano, Porous silicene and silicon graphenylene-like surfaces: a DFT study, *Theor. Chem. Acc.* 137 (2018), <https://doi.org/10.1007/s00214-017-2188-6>.
- [42] G.S.L. Fabris, N.L. Marana, J.A.S. Laranjeira, E. Longo, J.R. Sambrano, New two-dimensional zinc oxide nanosheets: properties, stability, and interconversion, *Mater. Lett.* 275 (2020), 128067, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128067>.
- [43] N.F. Martins, G.S.L. Fabris, A.R. Albuquerque, J.R. Sambrano, A new multifunctional two-dimensional monolayer based on silicon carbide, *FlatChem* 30 (2021), 100286, <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100286>.
- [44] G.S.L. Fabris, C.A. Paskocimas, J.R. Sambrano, R. Paupitz, One- and two-dimensional structures based on gallium nitride, *J. Solid State Chem.* 303 (2021), 122513, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122513>.
- [45] N.F. Martins, G.S.L. Fabris, A.S. Maia, A.R. Albuquerque, J.R. Sambrano, Inorganic graphenylene-like silicon carbide as anode material for Na batteries, *FlatChem* 35 (2022), 100410, <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2022.100410>.
- [46] S. Kumar, H.J. Trodahl, Thin films of amorphous germanium-carbon and germanium-nitrogen alloys prepared by activated reactive evaporation, *Thin Solid Films* 193–194 (1990) 72–76, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(05\)80013-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(05)80013-6).
- [47] J. Schmidt, Electrophysical properties of thin germanium/carbon layers produced on silicon using organometallic radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition process, *Thin Solid Films* 441 (2003) 192–199, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00884-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00884-8).
- [48] C. Demaria, P. Benzi, A. Arrais, E. Botticchio, P. Antonietti, R. Rabezzana, L. Operti, Growth and thermal annealing of amorphous germanium carbide obtained by X-



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

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

Influence of anion hardness in (001) surface of CsPbX₃ (X = F, Cl, Br and I) halide perovskites

José A.S. Laranjeira^a, Sérgio A. Azevedo^{a,b}, Guilherme S.L. Fabris^c, Anderson R. Albuquerque^d, Mateus M. Ferrer^c, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, Bauru, SP, Brazil

^b Federal Institute of Maranhão, 65950-000, Barra Do Corda, Ma, Brazil

^c Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pelotas, 96010-610, Pelotas, RS, Brazil

^d Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande Do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Perovskite
Halide
Inorganic
CsPbX₃
Surface

ABSTRACT

Computational simulations play a significant role in material science, determining material properties, developing new materials, and unveiling their technological applications, including studying halide perovskites. This family of compounds is considered promising for use in photovoltaic cells and light-emitting devices. Understanding surface-dependent properties at the nanoscale is crucial because they can differ significantly from those observed on the macroscale. Taking into this account, the present study utilized DFT/HSE06 approach to elaborate a computational model of CsPbX₃ (X = F, Cl, Br, and I) compounds and their (001) surfaces. This research found that anion X⁻ hardness strongly influences surface stability, cluster distortions, band gap energy, and carrier mobility. PbX₂ surface termination is most stable when X = F, while CsX termination is most stable when X = Cl, Br, and I. According to the anion hardness decrease, outermost clusters in CsX terminations become distorted, and an inverse behavior is observed for PbX₂ terminations. The CsPbX₃ (001) surfaces exhibit a direct band gap at the R point, characterized by a significant concentration of electronic states below the Fermi level. Furthermore, it has been observed that the anion hardness is crucial to the availability of bands near the band gap, with a decrease in hardness increasing in available electronic states. The band gap energy (E_{gap}) of PbX₂ is slightly larger than that of CsX terminations. In the outermost layers for CsX terminations, significantly larger areas of negative potential occur than the PbX₂. These results provide valuable insights into designing and optimizing nanoscale halide perovskites for various applications.

Credit author statement

José A. S. Laranjeira: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing. **Sérgio A. Azevedo:** Data Curation, Validation, Investigation, Writing - Review & Editing. **Guilherme S. L. Fabris:** Data Curation, Validation, Investigation, Visualization, Writing - Review & Editing. **Anderson R. Albuquerque:** Conceptualization, Methodology, Validation, Data Curation, Visualization, Writing - Review & Editing. **Mateus M. Ferrer:** Data Curation, Validation, Visualization, Writing - Review & Editing. **Julio R. Sambrano:** Conceptualization, Validation, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing - Review & Editing.

1. Introduction

The search for renewable energy sources has demanded many efforts from the scientific community for sustainable development. Solar photovoltaic technology is one of the most effective alternatives to solve some of the energetic problems in our society. Hybrid organic-inorganic perovskites (HOIPs) have received greater attention due to their outstanding optoelectronic properties [1,2]. Inorganic halide perovskites have demonstrated better moisture, light and heat stability than HOIPs analogs [3]. The CsPbX₃ (X = F, Cl, Br and I) can be highlighted in this compound class to their exceptional optoelectronic properties and easy fabrication [4]. These materials exhibited long carrier diffusion lengths [5], high carrier mobility [6], high light-absorption coefficients [7], tunable optical band gap energy [8], performing a crucial role in

* Corresponding author.

E-mail address: jr.sambrano@unesp.br (J.R. Sambrano).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124181>

Received 6 April 2023; Received in revised form 7 June 2023; Accepted 24 June 2023

Available online 4 July 2023

0022-4596/© 2023 Elsevier Inc. All rights reserved.

applications such as solar cells [9], light-emitting devices [2], photo-detectors [10] and scintillators [11].

CsPbX₃ compounds have been reported as colloidal semiconductor nanocrystals (CS-NCs) [12–15] in different shapes such as quantum dots [16], nanowires [17], nanocubes [18], and nanoplates [19]. The optical and electrical properties of halide perovskite CS-NCs are more remarkable than those in bulk [24,25]. The incomplete bonding at the surface clusters does not provide severe mid-gap trap states, resulting in quantum efficiency, of up to 90%, in the green-red spectrum [26]. Compared to traditional metal chalcogenides, CsPbX₃ CS-NCs have relatively broad photoluminescence across the visible region [20,21]. For example, Protesescu et al. [22] used the high-temperature hot injection method to create highly luminescent CsPbX₃ (X = Cl, Br, and I) nanocubes with adjustable emissions. Zhang et al. [23] synthesized CsPbI₃ and CsPbBr₃ luminescent nanowires using the same method but varying the reaction time and temperature.

Studies have focused on the influence of synthesis routes in CsPbX₃, where shapes, sizes, and emission wavelengths can be controlled [24]. However, the size and morphology control of CsPbX₃ CS-NCs is an open field, and few studies have explored this subject [25]. Thus, computational simulations based on Density Functional Theory (DFT) can be a useful resource to support the synthesis of nanoscale materials and predict their surface-dependent properties [26–31].

Theoretical studies of CsPbX₃ based on DFT simulations have been reported in the literature. Long et al. [32] investigated the vacancies effects on the electronic structure and surface terminations of (001) CsPbI₃ films. Nenon et al. [33] demonstrated that several anion X[−] dopants on CsPbX₃ could result in trap-free bands. Sun et al. [34] revealed that CsPbI₃ outperforms CsPbCl₃ and CsPbBr₃ in perovskite solar cells, whereas CsPbI₃ and CsPbBr₃ are better suited for other types of photovoltaic devices.

Nazari et al. [35] analyzed the surface-termination-dependent stability of the CsPbX₃ (X = I, Br and Cl) for the (001) surface at the PBE functional level using the plane waves approach. According to their results, the CsX termination is the most stable and exhibits better band alignment for photovoltaic applications. However, the scarcity of surface studies of the CsPbX₃ compounds can motivate new research using different theory levels to confirm and compare the literature results.

A comprehensive analysis of CsPbX₃ (where X = F, Cl, Br, and I) compounds and their (001) surfaces was performed to investigate the dimensionality-dependent properties and anion-exchange mechanisms in inorganic halide perovskites. The bulk and symmetrical surface models with CsX and PbX₂ terminations were analyzed at the DFT/HSE06 level as a function of the anion X[−] hardness. Specifically, a detailed examination of the outermost clusters and their degree of distortion was performed, revealing the strong influence of slab thickness and anion X[−] hardness on surface stability. By providing insights into the electronic and structural properties of these materials, this study has the potential to enhance their performance in various applications.

2. Computational setup

The simulations were carried out using the periodic DFT methodology implemented in the CRYSTAL17 [36] computational package in conjunction with the HSE06 functional [38,39]. The HSE06 functional can accurately account for the long and medium-range effects due to its accuracy in predicting band gaps, improved description of transition metal complexes, reduced self-interaction error, a better description of charge transfer processes, and compatibility with other functionals. To describe the Cs, Pb, F, Cl, Br, and I atomic centers, the triple-zeta-valence with polarization (TZVP) [37], 23,111–411(d1), 24,221–3311(d6111), 6211–411(d1), 73,211–511(d1), 842,111–64111(d5111) and 45, 211–3411(d6111) basis set were used, respectively.

The precision of the infinite Coulomb and HF exchange series was controlled by five α_i parameters with $i = 1, 2, 3, 4$, and 5, where α_1 is the overlap, α_2 is the penetration for Coulomb integrals, α_3 is the overlap for

HF exchange integrals and, α_4 and α_5 are the pseudo-overlaps (HF exchange series). The five α_i parameters were set to 8, 8, 8, 8, and 16, respectively. The two-electron contributions were neglected when the overlap between atomic functions as below 10^{-6} . The convergence criteria for the electronic energy were set to 10^{-6} hartree/cell. The reciprocal space integration (Monkhorst-Pack and Gilat net) [38] used was an $8 \times 8 \times 8$ k-point ($30 \times 30 \times 30$ for the band structure and density of states calculations) mesh in the irreducible Brillouin zone.

The effective masses of charge carriers, electrons (m_e^*) and holes (m_h^*), were calculated by fitting a quadratic function (parabola) in the conduction and valence bands patterns according to the equation: $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ with a k-point spacing smaller than $0.002 \text{ \AA}^{-1}$, then applying the reciprocal effective mass tensor, defined as:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E_n(k)}{dk_\mu dk_\nu},$$

where $E_n(k)$ is the n -th band energy dispersion, k_μ and k_ν are the K-points in the Brillouin zone in the μ and ν directions, respectively. This approach was considered in a symmetric path, such as Γ -M- Γ and M-R-M, for example.

3. Model system

In the cubic phase, cesium lead halides perovskites CsPbX₃ are organized according to the $Pm\bar{3}m$ (221) space group [39], which is composed of a 3D lattice of $[PbX_6]^{+}$ clusters, where X is the halide (Fig. 1):

The CsPbX₃ unit cells were built using experimental data [40–43]. After the structural optimization, it was observed that the lattice parameters ($a = b = c$) agreed with the experimental values, whose difference is lower than 2% (Table 1). For the estimated band gap energy (E_{gap}), the most significant difference was observed for CsPbF₃ (3.16%). These differences demonstrate that the model used in this study has structural and electronic parameters closer to the experimental reference data, which can enhance their availability, reproducibility, and predictive capability.

In cubic phase CsPbX₃ perovskites, the (001) surface is considered the most stable and has a low density of surface defects [48]. The CsPbX₃ (001) surface models are finite in the z-axis and infinite at the xOy plan, composed of CsX and PbX₂ alternate layers along the z-axis. Therefore, two symmetrical slabs terminated in CsX or PbX₂ layers were constructed and analyzed to consider the termination influence on their properties. Based on the methodology employed by Sambrano et al. [49], the E_{surf} is given by the expression $E_{surf}(\Lambda) = (E_C + E_{relax}(\Lambda))/A^2$, where $E_{surf}(\Lambda)$ is the surface energy for termination Λ ($\Lambda = PbX_2$ or CsX), E_C is the cutting energy, $E_{relax}(\Lambda)$ is the relaxation energy for termination Λ , and A is the area of the surface model unit cell. Furthermore, E_C is given by $E_C = [E_{slab}^{CsX} + E_{slab}^{PbX_2} - nE_{bulk}]/4$, where E_{slab}^{CsX}

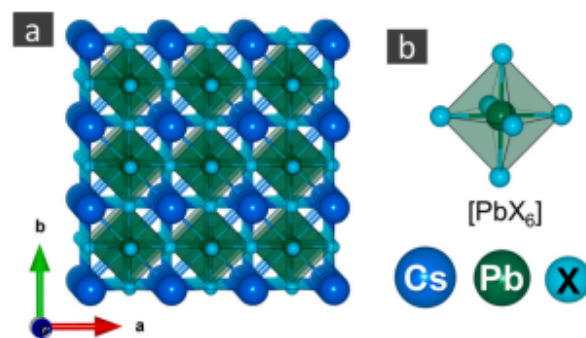


Fig. 1. (a) Cubic CsPbX₃ halide perovskite and (b) $[PbX_6]$ cluster.

Table 1

Lattice parameters (a , Å) and band gap energy (E_{gap} , eV) calculated and compared with literature data reference (ref.). The values in the parenthesis indicate the percentual differences between calculated and literature parameters.

	a (ref.)	E_{gap} (ref.)	a	E_{gap}
CsPbF ₃	4.775 ^a [40]	3.80 ^b [44]	4.868 (1.95%)	3.92 (3.16%)
CsPbCl ₃	5.605 ^a [41]	2.95 ^a [45]	5.636 (0.55%)	2.88 (2.37%)
CsPbBr ₃	5.910 ^a [42]	2.29 ^a [46]	5.912 (0.03%)	2.30 (0.43%)
CsPbI ₃	6.289 ^a [43]	1.73 ^a [47]	6.182 (1.71%)	1.61 (1.70%)

^a Experimental data.

^b Theoretical data.

represents the energy of the slab termination in CsF or PbF₂ before optimization, n is the number of bulk units adding the two slabs together, E_{bulk} is the bulk energy after optimization, and factor $\frac{1}{4}$ corresponds to creating four terminations, two in each termination (CsX and PbX₂). Finally, $E_{\text{relax}}(\Lambda)$ represents the relaxation energy for each termination, which is given by $E_{\text{relax}}(\Lambda) = [E_{\text{slab}}(\Lambda) - E_{\text{unrelaxed}}(\Lambda)]/2$, where $E_{\text{slab}}(\Lambda)$ is the slab energy with termination Λ after optimization.

4. Results and discussion

4.1. Bulk

CsPbX₃ compounds have a direct band gap transition at the R-point, with energy (E_{gap}) of 3.92, 2.88, 2.29 and 1.61 eV for X = F, Cl, Br and I, respectively (see Fig. 2); from the analysis of the density of states (DOS), the valence bands (VB) have higher contributions of Cs states for deep levels and of X states for levels closer to the VB maximum (VBM). The conduction bands (CB) comprise mostly Cs and Pb states.

The E_{gap} values decrease as the halide radius increases; the same was observed for the anion X⁻ hardness and their charges in CsPbX₃ (Fig. 3), as expected due to the electronegativity increase from I to F halide. This relationship can explain the high absorption and dielectric constant observed for CsPbI₃ compared to CsPbCl₃ and CsPbBr₃ [52–54]. These findings serve as a basis for comparing the surface-dependent properties

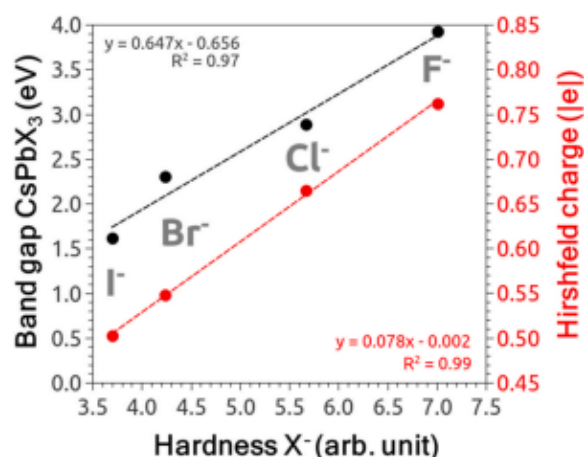


Fig. 3. Band gap energy and the hirshfeld charges of the X bonding halide in the CsPbX₃ structures as a function of the anion X⁻ hardness [55].

of CsPbX₃, which are significantly modified by the X halide bonding (next section).

The effective mass of electrons (m_e^*/m_0) and holes (m_h^*/m_0), including the (m_h^*/m_e^*) ratio, along the high symmetry pathways of the Brillouin zone are depicted in Table 2. According to the results, it was observed that as anion hardness decreases, carrier mobility increases (Table 2). The only exception is the electron for the R – X – R pathway exhibiting irregular behavior. For CsPbF₃, m_e^*/m_0 is greater than m_h^*/m_0 for all pathways, except for Γ – X – Γ , the same occurs for X = Cl, Br and I. In all structures, the Γ – X – Γ pathway exhibits the lowest m_e^*/m_0 and m_h^*/m_0 values while the X – M – X, the greatest.

Through the m_h^*/m_e^* ratio is possible to assess the recombination ratio of the electron-hole pairs. A m_h^*/m_e^* ratio closer to 1 characterizes a higher recombination ratio, occurring for CsPbF₃ in Γ – X – Γ pathway in M – Γ – M for others. The lower recombination ratio is interesting in

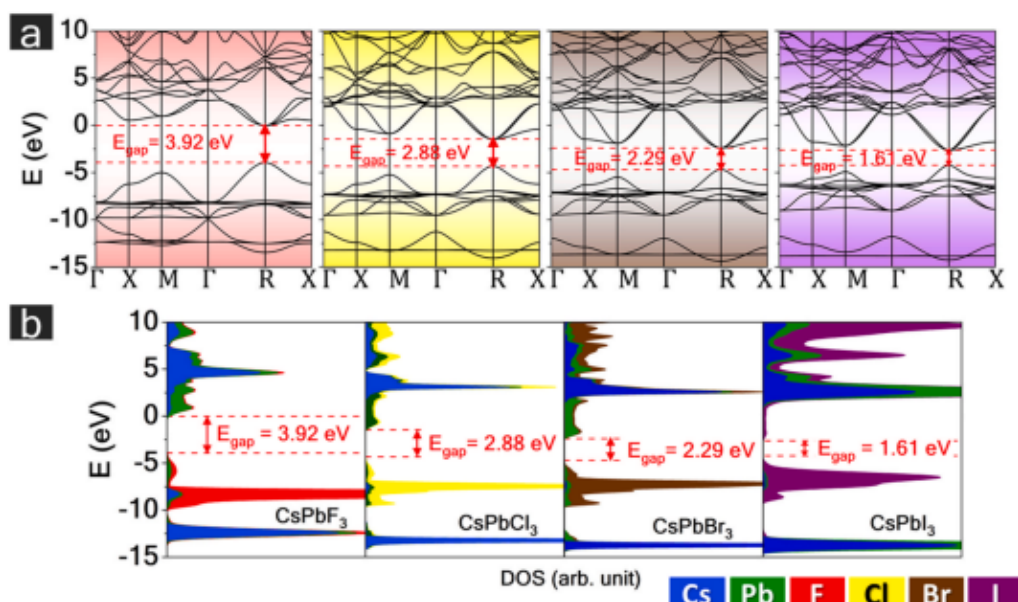


Table 2

The effective mass of the electron (m_e^*/m_0), hole (m_h^*/m_0) and ratio (m_h^*/m_e^*) along the high symmetry pathways of the Brillouin zone.

		$\Gamma - X - \Gamma$	$X - M - X$	$M - \Gamma - M$	$\Gamma - R - \Gamma$	$R - X - R$
CsPbF ₃	m_e^*/m_0	0.727	4.195	2.524	1.503	2.220
	m_h^*/m_0	0.699	0.953	0.953	0.952	0.951
	m_h^*/m_e^*	0.962	0.227	0.377	0.633	0.428
	m_e^*/m_0	0.371	3.037	0.700	0.864	2.436
CsPbCl ₃	m_e^*/m_0	0.512	0.603	0.602	0.563	0.563
	m_h^*/m_0	1.381	0.199	0.861	0.651	0.231
	m_h^*/m_e^*	0.302	2.940	0.582	0.721	2.507
	m_e^*/m_0	0.491	0.531	0.530	0.448	0.447
CsPbBr ₃	m_e^*/m_0	1.628	0.181	0.911	0.622	0.178
	m_h^*/m_0	0.238	2.663	0.449	0.535	2.209
	m_h^*/m_e^*	0.424	0.428	0.427	0.306	0.304
	m_e^*/m_0	1.785	0.161	0.952	0.571	0.138

photocatalysis applications and occurs in the $X - M - X$ and $R - X - R$ pathways, in these cases, m_h^*/m_e^* increases according to the decrease in anion hardness.

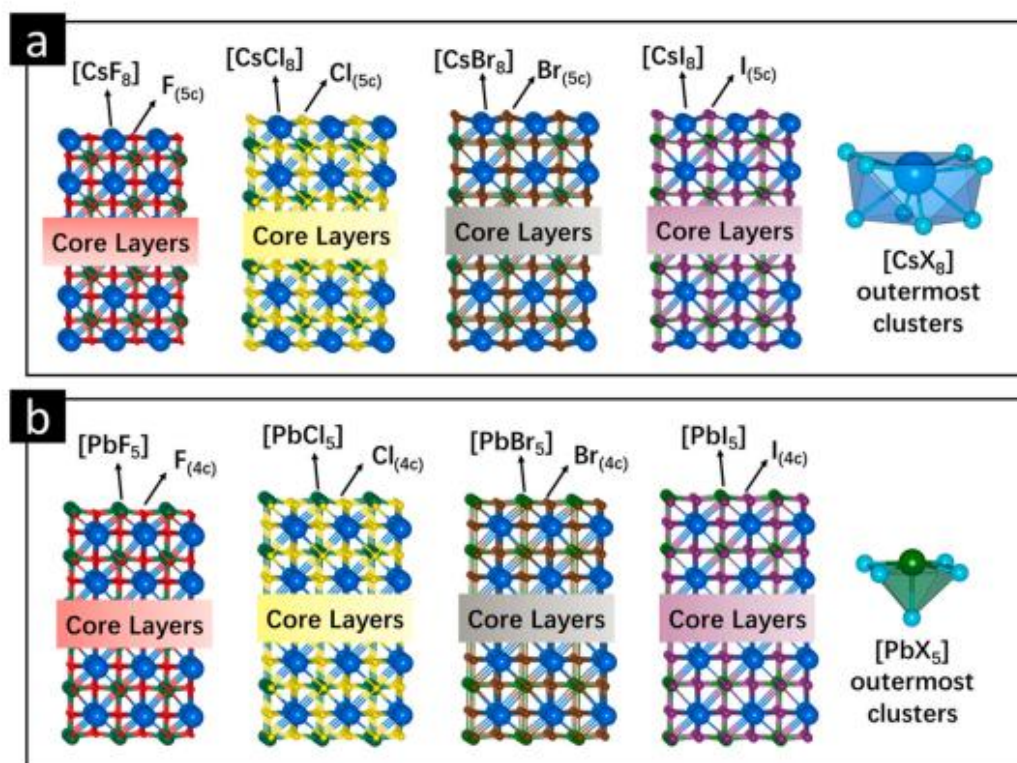
4.2. (001) surface

The neighborhoods around each atom can be described according to the coordination number (CN). In this regard, CsX terminations have $CN = 8$ and $CN = 5$ for the outermost Cs and X atoms, respectively. At the same time, PbX₂ presents $CN = 5$ and $CN = 4$ for the outermost Pb and X atoms, respectively (Fig. 4). The lower CN of outermost atoms than the bulk is due to coordination breakdown during the cutting process [56]. This coordination change causes distortions in the outermost clusters, which can significantly impact the chemical stability of its atomic arrangements and cannot be evaluated only using CN. In this sense, the degree of cluster distortions was assessed using the effective coordination number (ECoN) [57,58].

The slab thickness of the models was adjusted to achieve the E_{surf} convergency (Fig. 5). This parameter allows the assessment of termination influence on surface stability. The ECoN of the outermost clusters is found to be dependent on slab thickness. The similar behavior of the E_{surf} and ECoN in terms of slab thickness shows that cluster distortions in the outermost layers play an important role in surface stability. The PbX₂ termination is more stable for CsPbF₃, while the CsX is most stable for the others, as reported by Nazari et al. [35]. Regarding PbX₂ terminations, PbF₂ is the most stable, while CsX is the CsI.

For CsX terminations, E_{surf} and ECoN decrease as anion hardness decreases for CsX terminations (i.e., surface stability and cluster distortion increase), and the inverse occurs for PbX₂ terminations. The only exceptions to this are PbCl₂ and PbBr₂ almost degenerate in terms of E_{surf} . This analysis reveals that it is unnecessary to consider the innermost clusters, which reproduce the bulk structure and are not crucial to surface stability.

Using E_{surf} as the relative energy difference between the surface model and its correspondent bulk, the stability order for the CsX



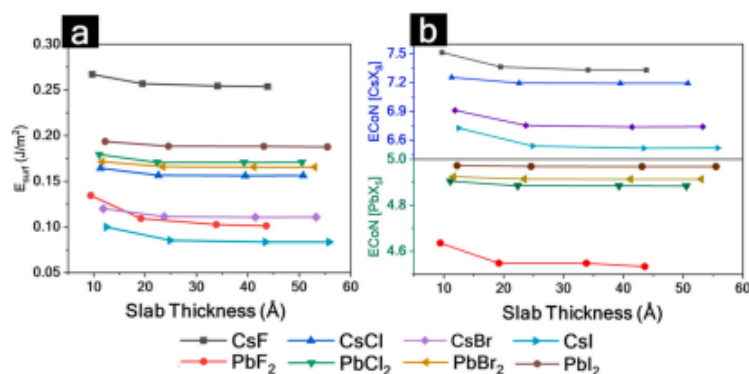


Fig. 5. (a) Surface Energy (E_{surf}) and (b) Effective Coordination Number (ECoN) of outermost clusters as a function of slab thickness and termination.

termination is $\text{CsPbI}_3 > \text{CsPbBr}_3 > \text{CsPbCl}_3 > \text{CsPbF}_3$, and for the PbX_2 : $\text{CsPbF}_3 > \text{CsPbBr}_3 > \text{CsPbCl}_3 > \text{CsPbI}_3$ (Table 3). According to the stability order, the more distorted the outermost cluster, the more stable the CsPbX_3 (001) surface. It is also worth noting that the E_{gap} values follow the same trend as the bulk: as anion hardness decreases, so does the E_{gap} . These findings support using anion-exchange mechanisms to modulate the optoelectronic properties of CsPbX_3 [17,20,25,59].

The surface termination (CsX or PbX_2) determines the charge distribution in the outermost layers, as shown in Fig. 6. In the CsX terminations, there are significantly larger areas of negative potential compared to PbX_2 . In the CsPbF_3 , both terminations have larger positive potential regions (blue). Due to the size of the F^- ions, their negative charge is highly concentrated.

or $X = \text{Cl, Br and I}$, it is possible to observe a similar profile to CsPbF_3 but with large negative charge regions for both terminations, furthermore an increment in neutral regions is noticed for PbX_2 terminations with anion hardness decreasing. This analysis reveals that these compounds can have more or less nucleophilic character according to the electrostatic potential distribution in the outermost atomic layers. Consequently, the CsX terminations have a basic character compared to the PbX_2 ones. In both cases, the acid character decreases as the anion hardness decreases.

According to the DOS of the CsPbX_3 (001) surfaces (Fig. 7), a predominance of halide X states for VB deep levels and a higher amount of X and Pb states in the CB levels closer to the band gap can be noted. The Cs have a lower contribution for the electronic states in both VB and CB, except for higher energies in CB. Considering Pb states, contributions from s orbitals in VB and d orbitals in CB prevail. In the case of $X = \text{F}$, there is a predominance of states associated with p orbitals for VB and CB, whereas for $X = \text{Cl, Br and I}$, contributions are mostly due to p orbital in VB, and d orbitals in CB.

Below the band gap, a region with fewer electronic states can be noted, which decreases with anion hardness for both surface terminations. This demonstrates that soft anions can provide more electronic

states in this region.

The CsPbX_3 (001) surfaces have a direct band gap at the R point with a high concentration of bands in the CB (Fig. 8). The concentration of bands in the region closer to the band gap increases as anion hardness decreases, increasing the electronic states available. The PbX_2 terminations have a slightly larger E_{gap} than the CsX terminations.

For both terminations (CsX and PbX_2), notice m_h^*/m_0 lower than m_e^*/m_0 (Table 4). It is observed that as anion hardness decreases, electron mobility increases. Furthermore, m_e^*/m_0 is lower on surfaces than in the bulk (Table 2). It should be noted that m_h^*/m_0 decreases with anion hardness for both terminations, increasing the hole mobility. There is no trend for m_h^*/m_0 , but for PbX_2 terminations, these values are higher when compared to the CsX. There are no significant differences in m_h^*/m_0 when the two terminations (CsX and PbX_2) are compared, but all surfaces with PbX_2 terminations have a higher m_h^*/m_0 . Because of its m_h^*/m_e^* ratio (lower than 0.336 in PbX_2 terminations) and E_{gap} values in the visible range, CsPbBr_3 and CsPbCl_3 can be promising photocatalysts.

The cubic morphology is associated with (001) surface in the cubic perovskite structures. The cubic crystals of CsPbX_3 can present photocatalytic activity to the occurrence of important processes in the dye degradation, such as $\text{OH}^-/\text{OH}^\bullet$ and $\text{O}_2/\text{O}_2^\bullet$, according to the study conducted by Das et al. [60]. The alignment of bands concerning the normal potential of the hydrogen electrode ($E_e = 4.5 \text{ eV}$) was evaluated to assess the photocatalytic activity of the CsPbX_3 compounds and their (001) surface (Fig. 9), according to the methodology used by Ota [61]. In our case, the CBM (E_{CBM}) and VBM (E_{VBM}) is given by $E_{CBM/VBM} = E_{BGC} \pm 0.5E_{gap} - E_e$, where E_{BGC} is the band gap center energy.

For the analysis of the photocatalytic potential of the systems, two dashed lines were used to represent the $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ and $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ potential redox. Fig. 9 shows the band alignment with the dashed redox lines.

It can be observed here that the CsPbX_3 compounds can present photocatalytic activity for the occurrence of the H^+/H_2 and $\text{OH}^-/\text{OH}^\bullet$ processes in at least one of their structures, suggesting that these compounds could be used to produce H_2 from water splitting. Furthermore, an increase in the Fermi energy (E_F) can be observed according to the anion hardness decrease. Such systems can make band gap engineering mechanisms feasible, allowing these materials to be used in photocatalysis and enhance charge transport.

5. Conclusions

This study employed DFT/HSE06 computational simulations to understand the surface, electronic and structural properties of the CsPbX_3 halide perovskites ($X = \text{F, Cl, Br, and I}$). It was observed that the most stable termination was the CsX, except for $X = \text{F}$. When the bonding

Table 3

Composition, terminations, band gap energy (E_{gap}), surface energy (E_{surf}), ECoN of the (001) surface outermost clusters and the surface thickness.

	Termination	E_{gap} (eV)	E_{surf} (J/m ²)	ECoN	Thickness (Å)
CsPbF ₃	CsF	3.94	0.25	7.33	43.85
	PbF ₂	4.01	0.10	4.53	43.59
CsPbCl ₃	CsCl	2.88	0.16	7.19	50.78
	PbCl ₂	2.98	0.17	4.88	50.54
CsPbBr ₃	CsBr	2.35	0.11	6.74	55.81
	PbBr ₂	2.39	0.17	4.91	55.49
CsPbI ₃	CsI	1.68	0.08	6.52	53.29
	PbI ₂	1.72	0.19	4.97	53.01

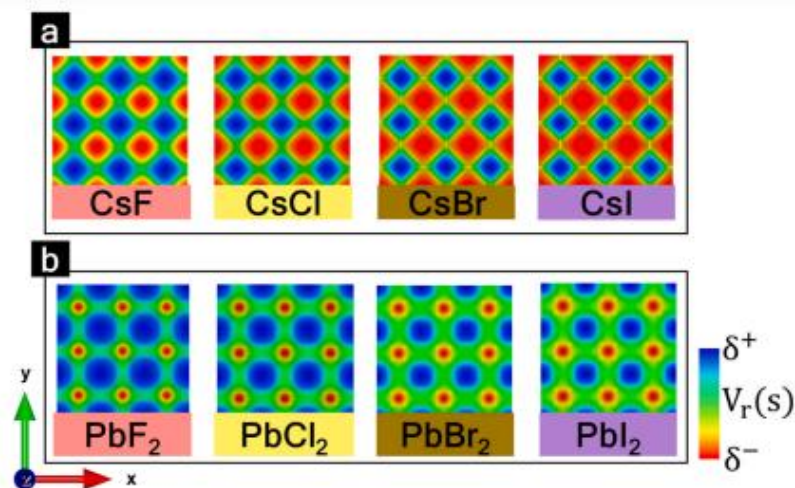


Fig. 6. Top view of the electrostatic potential surfaces ($V_r(r)$) for the (a) CsX and (b) PbX₂ terminations of the CsPbX₃ (001) surfaces.

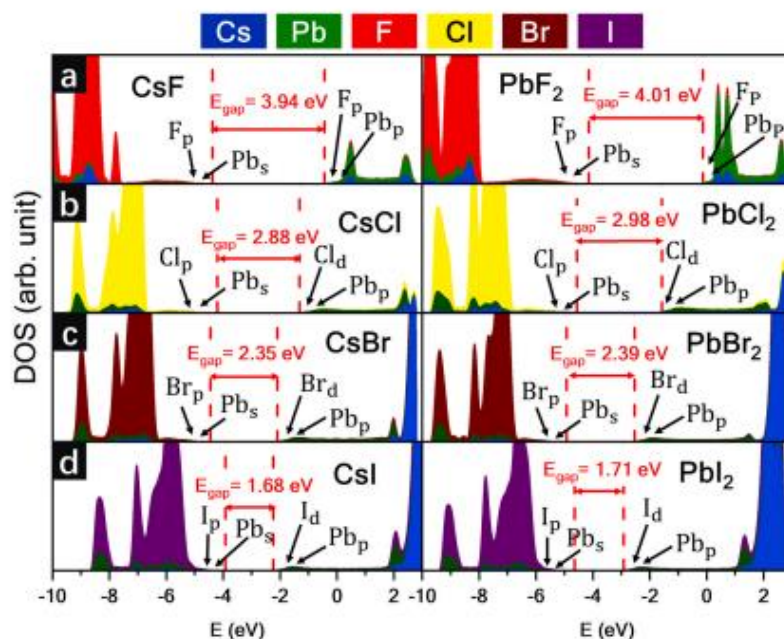


Fig. 7. DOS of the (001) surface for the CsX and PbX₂ terminations of (a) CsPbF₃, (b) CsPbCl₃, (c) CsPbBr₃, and (d) CsPbI₃.

halide radius increases, the outermost cluster in CsX terminations becomes distorted, and an inverse behavior is observed for PbX₂ termination. The CsPbX₃ (001) surfaces have a direct band gap at the R point, with a high concentration below the Fermi level. Also was observed that the anion hardness affects the concentration of bands near the band gap, with decreasing hardness increasing in the electronic states available. The E_{gap} of PbX₂ terminations is slightly larger than that of CsX terminations.

The electrical charge distributions on the surfaces of the system can be drastically altered depending on the bonding halide and may exhibit interaction potential with different species. It was observed that as anion hardness decreased, carrier mobility increased. The band alignment

analysis demonstrates that the nanoparticles with exposed (001) CsPbX₃ surfaces can potentially be used in photocatalysis for dye degradation and H₂ production. It was also found that combining different halides in the same structure allows band gap engineering. Based on the results presented here, it is hoped that these findings can guide experimental research for improving the performance of CsPbX₃-type inorganic perovskites.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence

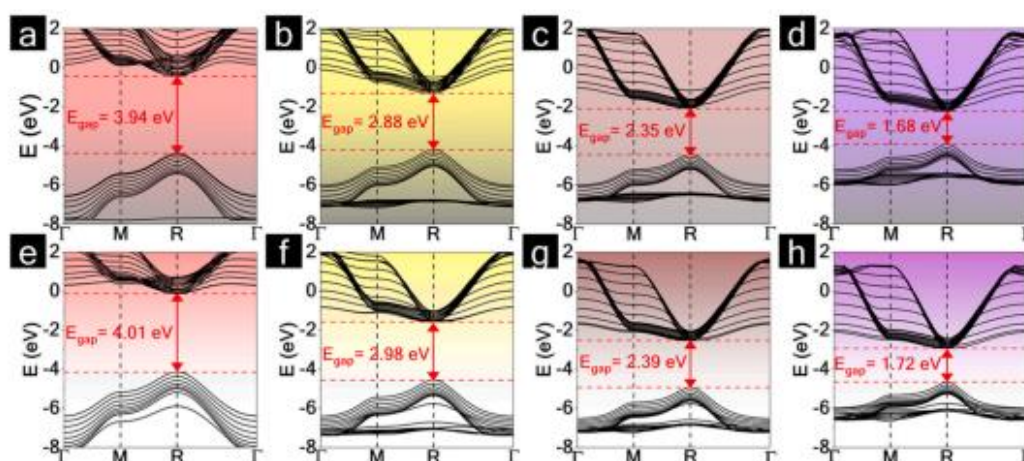


Fig. 8. Band structure of the CsX termination for (a) CsPbF₃, (b) CsPbCl₃, (c) CsPbBr₃, and (d) CsPbI₃ and PbX₂ termination for (e) CsPbF₃, (f) CsPbCl₃, (g) CsPbBr₃, and (h) CsPbI₃.

Table 4

Effective mass of the electron (m_e^*/m_0) hole (m_h^*/m_0) and ratio (m_h^*/m_e^*) for the high symmetry pathways along the Brillouin zone for the CsX and PbX₂ (001) surface terminations.

		CsF	PbF ₂	CsCl	PbCl ₂	CsBr	PbBr ₂	CsI	PbI ₂
m_e^*/m_0	$\Gamma - M$	0.726	1.702	0.383	3.082	0.537	16.210	0.404	1.042
m_h^*/m_0		0.989	0.988	0.615	0.576	0.461	0.457	0.324	0.316
m_e^*/m_h^*		1.363	0.581	1.606	0.187	0.857	0.324	0.802	0.303
m_e^*/m_0	$M - R$	2.212	2.481	2.573	2.407	2.511	11.260	2.265	2.230
m_h^*/m_0		0.973	0.988	0.575	0.576	0.460	0.457	0.323	0.315
m_e^*/m_h^*		0.440	0.398	0.223	0.239	0.183	0.323	0.143	0.141
m_e^*/m_0	$R - \Gamma$	1.296	7.852	0.685	2.327	0.283	3.082	0.151	0.383
m_h^*/m_0		0.974	0.949	0.576	0.604	0.547	0.528	0.336	0.363
m_e^*/m_h^*		0.752	0.121	0.841	0.260	1.935	0.336	2.223	0.946

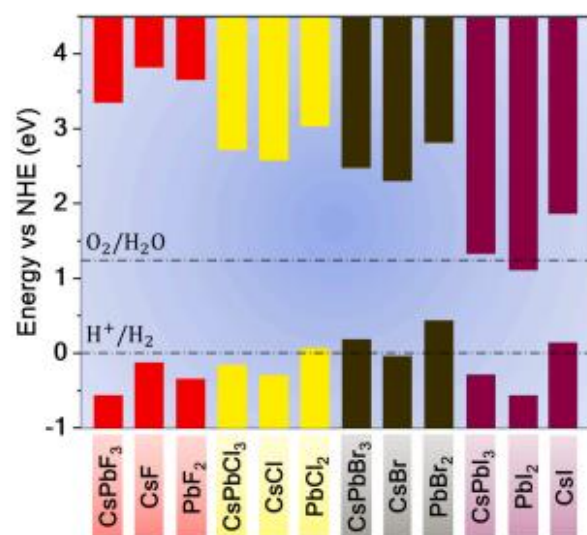


Fig. 9. Band alignment for CsPbX₃ compounds and their (001) surfaces for CsX and PbX₂ terminations.

the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

J.A.S. Laranjeira thanks to Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES grant #88887.827928/2023-00 and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP grant #2020/01144-0. G. S. L. Fabris thanks to the National Council for Scientific and Technological Development – CNPq grant #150187/2023-8 and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – FAPERGS for the postdoc scholarship. Julio R. Sambrano acknowledges FAPESP for financial support through grant #22/03959-6. M. M. Ferrer thanks to the FAPERGS for the financial support. This research was supported by resources provided by the Molecular Simulations Laboratory, São Paulo State University, Bauru, Brazil.

References

- [1] N.J. Jeon, J.H. Noh, W.S. Yang, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. Il Seok, Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells, *Nature* 517 (2015) 476–480, <https://doi.org/10.1038/nature14133>, 2015 517:47535.
- [2] N. Yantara, S. Bhaumik, F. Yan, D. Sabba, H.A. Dewi, N. Mathews, P.P. Boix, H. V. Demir, S. Mhaisalkar, Inorganic halide perovskites for efficient light-emitting diodes, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4360–4364, <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.5B02011>/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ-2015-020117_0004.JPEG.