

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais

ARTHUR EXNER

**ESTUDO TEÓRICO DE PEROVSKITAS DO TIPO  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$ ) PARA  
APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS UTILIZANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DA  
DENSIDADE (DFT).**

Dissertação de mestrado  
Porto Alegre, novembro 2021

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais

ARTHUR EXNER

**ESTUDO TEÓRICO DE PEROVSKITAS DO TIPO  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$ ) PARA  
APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS UTILIZANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DA  
DENSIDADE (DFT).**

Dissertação apresentada sob orientação da Profa. Dra. Jacqueline F. Leite Santos e co-orientação do Prof. Dr. Sherdil Khan ao Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Dissertação de mestrado  
Porto Alegre, novembro 2021

### CIP - Catalogação na Publicação

Exner, Arthur

Estudo teórico de perovskitas do tipo Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>X<sub>9</sub> (X=Cl, I) para aplicações fotovoltaicas utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT). / Arthur Exner. -- 2021.

131 f.

Orientadora: Jacqueline Ferreira Leite Santos.

Coorientador: Sherdil Khan.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Energia renovável. 2. Células solares. 3. Perovskitas. 4. Teoria do funcional da densidade. 5. Cálculos de primeiros princípios. I. Santos, Jacqueline Ferreira Leite, orient. II. Khan, Sherdil, coorient. III. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Meus agradecimentos vão primeiramente aos colegas do Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces (LAMAI), em especial ao Rogério Almeida Gouvêa que desempenhou um papel importantíssimo para o andamento do projeto, me orientando e ajudando a planejar e executar as etapas, além de contribuir muito na minha formação teórica e prática nos cálculos de primeiros princípios, e à colega Ariadne Köche pela ajuda nas discussões, coleta de dados e escrita do artigo. Agradeço à minha orientadora Jacqueline Ferreira Leite Santos por toda ajuda no planejamento, discussões e correções, além da sua compreensão durante meu mestrado, que foi um período de transição cheio de desafios para ambos visto a área nova na qual eu estava entrando. Agradeço ao meu co-orientador Sherdil Khan pelas importantes contribuições na escrita da dissertação. Agradeço ao Centro nacional de Supercomputação (CESUP) e Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) pelos recursos computacionais, às agências de fomento Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), e à todo suporte do Programa de Pós graduação em Ciência dos Materiais (PGCImat) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Um agradecimento também à minha família pelo suporte durante esse período, em especial aos meus pais e sogros, cujas casas foram meus refúgios e locais de estudo e trabalho nos últimos dois anos. Por fim, agradeço todos meus amigos de dentro e de fora da UFRGS, que mesmo muitas vezes à distância, davam seu carinho e apoio. Por fim agradeço minha companheira Jéssica Folmer por toda a força, amparo e companheirismo que me proporciona diariamente.

## RESUMO

Energia é um recurso essencial para o desenvolvimento econômico e social, sendo fundamental para aumentar a qualidade de vida das pessoas. No entanto, seu consumo tem aumentado cada vez mais, fazendo com que o mundo volte os olhos para fontes de energias limpas e renováveis, como a energia fotovoltaica gerada a partir de células solares. Nos últimos anos, o desenvolvimento de células solares utilizando perovskitas tem se destacado devido suas propriedades elétricas e ópticas. As detentoras das melhores eficiências até então são do tipo metil-amônio de chumbo e halogênio ( $\text{MAPbX}_3$ ). No entanto, a alta toxicidade e natureza carcinogênica do Pb, somadas à presença do cátion orgânico (que prejudica a estabilidade do material em contato com oxigênio ou umidade) inviabilizam a implementação em larga escala dos dispositivos construídos com estes semicondutores. Em virtude disto, pesquisadores em todo o mundo têm buscado alternativas, sendo as mais promissoras aquelas que utilizam perovskitas totalmente inorgânicas e livres de chumbo como  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ , por demonstrarem propriedades similares à  $\text{MAPbX}_3$  quando aplicadas em foto-catálise e células solares. O desempenho destas perovskitas depende fortemente do método de preparação, pois é possível obter diferentes polimorfos, além de se controlar suas propriedades ópticas e eletrônicas com processos de dopagem. Em virtude disto, neste trabalho objetivou-se o estudo do polimorfo hexagonal do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e ortorrômbico do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pmcn$ ), uma vez que são obtidos facilmente em comparação aos seus respectivos polimorfos trigonais. A fim de compreender as modificações estruturais que levam à melhora das propriedades fotovoltaicas, foram realizadas simulações computacionais de vacâncias e dopagem com halogênio e diferentes metais nessas estruturas, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para extrair o comportamento da estrutura de bandas, além do estudo de energia de formação dos defeitos e obtenção do coeficiente de absorção para as dopagens com metais.

**Palavras-chave:** Energia renovável, células solares, perovskitas, Teoria do Funcional da Densidade

## ABSTRACT

Energy is an essential resource for economic and social development, being fundamental in improving life quality for the people. However, the energy consumption has been constantly increasing, making the world search for clean and renewable energy sources, such as the photovoltaic energy generated from solar cells. Lately, the development of perovskites based solar cells has stood out due to their electronic and optical properties. The best efficiencies were achieved so far using methyl-ammonium lead and halogen (MAPbX<sub>3</sub>) perovskites, however, the high toxicity and carcinogenic nature of Pb, in addition to the organic cation (that impairs the stability of the material in contact with oxygen or moisture) impairs the large-scale implementation of the devices assembled with these semiconductors. Consequently, researchers around the world have been looking for alternatives, and the most promising are the fully inorganic and lead-free perovskites, such as Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>X<sub>9</sub> for demonstrating similar properties to MAPbX<sub>3</sub> in photocatalysis and solar cells. The perovskites performance strongly depends on the preparation method because it is possible to obtain different polymorphs, besides controlling the optical and electronic properties through the doping process. Therefore, this work aims to study the Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc) hexagonal polymorph and Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> (Pmcn) orthorhombic polymorph as they are easily obtained compared to their respective trigonal polymorphs. In order to understand the structural modifications that lead to the improvement of photovoltaic properties, computational simulations of vacancies and doping with halogen and different metals in these structures were carried out, using Density Functional Theory (DFT) to extract the behavior of the band structure, study the defect formation energies and obtain the absorption coefficient for the metal doped structures.

**Keywords:** Renewable energy, solar cells, perovskites, Density Functional Theory

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) Representação da estrutura eletrônica de um sólido dado uma separação de equilíbrio entre os íons. b) Níveis de energia dos elétrons de acordo com a separação interatômica. Fonte: CALLISTER, 2009. (Adaptado).....	3
Figura 2: Ocupação dos estados eletrônicos em um semicondutor a) antes da excitação e b) após a excitação de um elétron. Fonte: CALLISTER, 2009. (Adaptado) <sup>16</sup> .....	4
Figura 3: a) Esquema de bandas de um semicondutor dopado tipo-n. b) Excitação de um elétron do estado doador para a banda de condução. Fonte: CALLISTER, 2009. (Adaptado). <sup>16</sup> .....	5
Figura 4: a) Esquema de bandas de um semicondutor dopado tipo-p. b) Excitação de um elétron da banda de valência para o estado acceptor . Fonte: CALLISTER, 2009. (Adaptado). <sup>16</sup> .....	6
Figura 5: Esquema da dispersão de energia das bandas em função do vetor $k$ (curva fina). Aproximação parabólica considerando a massa efetiva para os elétrons e buracos (curva grossa). Linhas pontilhadas indicando os extremos das bandas de valência e de condução. Fonte: HAUG, 2004. (Adaptado).....	7
Figura 6: Transição eletrônica no caso de um semicondutor direto (GaAs) e indireto (Si). Fonte: COLINGE, 2002. (Adaptado) .....	8
Figura 7: Gráfico de densidade da corrente de energia em função da energia dos fótons provenientes do Sol a) fora da atmosfera terrestre e b) na superfície terrestre, conhecido como padrão <i>AM1.5</i> , em comparação com o espectro de radiação de corpo negro a 5800 K (curva suave). Fonte: WÜRFEL, 2016. (Adaptado). <sup>19</sup> .....	9
Figura 8: Representações comuns da estrutura tipo perovskita: a) cátion A no centro de um cubo, cátions B nos vértices e ânions X no centro das faces do cubo. Fonte: R.C.P.V., (Adaptado) b) Representação mostrando a organização dos octaedros formados por B-X ao redor do cátion central A. Fonte: GREEN, 2014. ....	11
Figura 9: Evolução anual da eficiência de conversão de energia, mostrando células solares de perovskita (em preto) comparadas com outros tipos de energia fotovoltaica. Fonte: OSSILA. ....	12

Figura 10: a) Estrutura cristalina da fase cúbica da MAPbI <sub>3</sub> , mostrando o cátion MA no centro; b) orbitais ligantes ( $\sigma$ ) e anti-ligantes ( $\sigma^*$ ) na MAPbI <sub>3</sub> em relação às energias dos orbitais atômicos p e s isolados, demonstrando a formação do gap entre estados anti-ligantes. Fonte: BRANDT, 2015. <sup>10</sup> .....	14
Figura 11: (a) Remoção de cada terceira camada de Sb ao longo da direção <111> da estrutura da perovskita resulta na modificação em camadas 2D de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> X <sub>9</sub> . Os átomos Cs e halogênio (X=I ou Br) são mostrados como esferas laranja e verde, respectivamente; os poliedros de coordenação com Sb são mostrados em azul e rosa. b) A estrutura cristalina da modificação do tipo dímero 0D é formada por ânions Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub> <sup>3-</sup> separados por cátions Cs <sup>+</sup> . Fonte: SAPAROV, 2015 <sup>13</sup> .....	16
Figura 12: Estruturas cristalinas de A <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> X <sub>9</sub> a) estrutura em camadas (2D) e b) estrutura de dímero (0D). c) Representação esquemática mostrando que um cátion A maior tem a tendência de formar a estrutura 0D, enquanto um cátion A menor tende a formar a estrutura 2D com mais facilidade. Fonte: NIE, 2020. (Adaptado). <sup>15</sup> .....	17
Figura 13: (a) Estrutura de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> trigonal (P321) mostrando uma célula unitária ao longo da direção [100]; (b) Estrutura em camadas de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> trigonal, com octaedros de canto compartilhado; (c) estrutura de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ortorrômbico (Pm $\bar{c}$ n) ao longo da direção [010]; (d) cadeias de octaedros com o canto compartilhado em ziguezague ao longo da direção b na estrutura ortorrômbica. Números indicando diferentes sítios cristalográficos. Fonte: PRADHAN, 2020. (Adaptado). <sup>11</sup> .....	18
Figura 14: a) Espectros de absorção em estado estacionário de cristais MAPbBr <sub>3</sub> (inserção: <i>Tauc plots</i> correspondentes) e b) estreitamento do bandgap em função da concentração da solução de Bi utilizada na dopagem. Fonte: ABDELHADY, 2016 (Adaptado). <sup>51</sup> .....	20
Figura 15: Os sete sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais. Fonte: MASCARENHAS, 2020 (Adaptado). .....	37
Figura 16: Exemplo de célula de Wigner-Seitz bidimensional. Fonte: KITTEL, 2005. ...	38
Figura 17: Potencial periódico $U(r)$ de um cristal plotado em função da posição dos íons ( $r$ ) em um eixo. Fonte: ASHCROFT, 1976. <sup>72</sup> .....	40

Figura 18: Pseudofunção e pseudopotencial em comparação com tratamento <i>all-electron</i> , em função da proximidade com o núcleo ( $r$ ). Fonte: SINGH, 2006. <sup>76</sup> .....	45
Figura 19: Função de onda radial do orbital 2p do oxigênio.(curva sólida), pseudofunção de norma conservada (curva pontilhada) e pseudofunção ultrasoft (curva tracejada). Fonte: VANDERBILT, 1990 (Adaptado). <sup>77</sup> .....	46
Figura 20: Cunha irreduzível na zona de Brillouin de uma rede quadrada. $X$ , $M$ e $\Gamma$ são os pontos de alta simetria utilizados para traçar a cunha irreduzível. Fonte: ESIRGEN, 1997. ....	47
Figura 21: Rede quadrada 4 x 4, destacando as coordenadas dos pontos representativos e o seu respectivo peso. Fonte: SINGH, 2006. (Adaptado) <sup>76</sup> .....	48
Figura 22: Curvas de convergência do $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $P6_3/mmc$ ) para a) energia de cutoff de ondas planas e b) para o número de pontos-k.....	56
Figura 23: Curvas de convergência do $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $Pm\bar{c}n$ ) para a) energia de cutoff de ondas planas e b) para o número de pontos-k.....	57
Figura 24: Estruturas relaxadas das perovskitas de a) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $P6_3/mmc$ ) e b) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $Pm\bar{c}n$ ).....	57
Figura 25: Densidade de estados projetada para as estruturas a) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $P6_3/mmc$ ) e b) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $Pm\bar{c}n$ ). Linha tracejada em vermelho indicando o nível de Fermi.....	60
Figura 26: Estrutura de bandas calculadas com PBE para a) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $P6_3/mmc$ ) e b) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $Pm\bar{c}n$ ).....	61
Figura 27: Plotagens da densidade de carga e mapa de contornos (linhas em preto) para a) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $P6_3/mmc$ ) e b) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $Pm\bar{c}n$ ), na direção mostrada respectivamente nos planos em c) e d).....	63
Figura 28: Densidade de estados projetada a), b) e c) para a estrutura $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $P6_3/mmc$ ) com vacância de I, Sb e Cs respectivamente.....	67
Figura 29: Densidade de estados projetada a), b) e c) para a estrutura $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $Pm\bar{c}n$ ) com vacância de Cl, Sb e Cs respectivamente. ....	68

Figura 30: Polarização de spin para a) e b) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) com I e Sb vacantes, c) e d) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $\text{Pmcn}$ ) com Cl e Sb vacantes, respectivamente.....	69
Figura 31: Bandas projetadas para a) e b) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) com I e Sb vacantes, c) e d) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $\text{Pmcn}$ ) com Cl e Sb vacantes, respectivamente.....	70
Figura 32: Estruturas genéricas a) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) e b) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $\text{Pmcn}$ ) dopadas com metal (M). .....	73
Figura 33: Densidade de estados projetada para $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc. ....	76
Figura 34: Densidade de estados projetada para $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $\text{Pmcn}$ ) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc. ....	78
Figura 35: Polarização de spin para a), b) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) dopados com Nb e Mo, c) e d) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $\text{Pmcn}$ ) dopado com Nb e Mo, respectivamente. ....	79
Figura 36: Estrutura de bandas projetadas do $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc. ....	81
Figura 37: Estrutura de bandas projetadas do $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $\text{Pmcn}$ ) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc. ....	82
Figura 38: Densidade de carga e mapa de contornos do $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc. O plano é o mesmo da Figura 27 c). ....	84
Figura 39: Densidade de carga e mapa de contornos do $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $\text{Pmcn}$ ) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc. O plano é o mesmo da Figura 27 d). ....	85
Figura 40: Coeficiente de absorção para $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) puro e dopado com Ag, In, Mo, Nb e Sc. considerando uma célula unitária e um átomo de dopante, mostrando os resultados para a) entre 0 e 3,5 eV e b) ênfase na região entre 1 e 2 eV.....	90
Figura 41: Estruturas genéricas a) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) e b) $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ( $\text{Pmcn}$ ) dopadas com halogênio (X). .....	91
Figura 42: Densidade de estados projetada para $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) dopado com a) Br e b) Cl.....	93

Figura 43: Densidade de estados projetada para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pm $\bar{c}n$ ) dopado com a) Br e b) I. ....94

Figura 44: Bandas projetadas para a) e b)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (P6 $_3$ /mmc) dopado com Cl e Br respectivamente, c) e d)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pm $\bar{c}n$ ) dopado com I e Br respectivamente. ....95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Raios atômicos e raios iônicos com estado de oxidação +3 em número de coordenação 6 obtidos do trabalho de SHANNON <sup>87</sup> para Sb e os elementos selecionados para dopagem. ....	53
Tabela 2- Parâmetro de rede calculado (Å), comprimento de ligação entre X-Sb (X = Cl, I) (Å) e $E_g$ (eV) das perovskitas de $Cs_3Sb_2X_9$ (X = Cl, I). ....	58
Tabela 3- Massas efetivas calculadas para $Cs_3Sb_2Cl_9$ e $Cs_3Sb_2I_9$ . ....	62
Tabela 4- Cargas médias de Bader para os átomos nas estruturas puras. ....	64
Tabela 5- Distorção dos parâmetros de rede de acordo com a vacância nas estruturas. ....	65
Tabela 6- Energias de formação para vacâncias de um átomo em $Cs_3Sb_2Cl_9$ e $Cs_3Sb_2I_9$ . ....	71
Tabela 7- Energias de formação para vacâncias de halogênio de acordo com a respectiva posição de Wyckoff para $Cs_3Sb_2Cl_9$ e $Cs_3Sb_2I_9$ . ....	71
Tabela 8- Distorção dos parâmetros de rede da dopagem com metal e distância média da ligação do halogênio com o dopante. ....	74
Tabela 9- Energia do gap direto e indireto para as estruturas dopadas com metal e comparação com o gap das estruturas puras. ....	83
Tabela 10- Cargas médias de Bader para as estruturas dopadas. ....	87
Tabela 11- Energias de formação para a inserção de um átomo dopante em cada estrutura. ....	88
Tabela 12- Cargas de Löwdin para Mo e Nb em ambas as estruturas. ....	89
Tabela 13- Distorção dos parâmetros de rede da dopagem com halogênio. ....	92
Tabela 14- Energia do gap direto e indireto para as estruturas dopadas com halogênio e comparação com o gap das estruturas puras. ....	96
Tabela 15- Massas efetivas calculadas para $Cs_3Sb_2I_9$ e $Cs_3Sb_2Cl_9$ dopados com halogênios, comparados com as estruturas pura. ....	97

Tabela 16- Energia de formação para a substituição de halogênios em cada estrutura.

.....98

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CIF – Ficha de Informação Cristalográfica (*Crystallographic Information File*)

DFT – Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)

DOS – Densidade de Estados (*Density of States*)

GGA – Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*)

HF – Hartree-Fock

HOMO – Orbital molecular ocupado de mais alta energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

IBZ – Cunha irreduzível da zona de Brillouin (*Irreducible Brillouin Zone*)

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*

KS – Kohn-Sham

LCAO – Combinação linear de orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals*)

LDA – Aproximação da densidade local (*Local Density Approximation*)

LUMO – Orbital molecular desocupado de mais baixa energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MA – Metil-amônio

NREL – *National Renewable Energy Laboratory*

NSCF – Campo não auto consistente (*Non Self Consistent Field*)

PBE – Perdew-Burke-Ernzerhof

PCE – Eficiência geral de conversão de energia (*Power-Conversion Efficiency*)

PDOS – Densidade de estados projetada (*Projected Density of States*)

PP – Pseudopotencial

PSC – Células solares de perovskita (*Perovskite Solar Cells*)

QTAIM – Teoria quântica de átomos em moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*)

ReRAM – Memória de acesso aleatório resistiva (*Resistive Random Access Memory*)

SCF – Campo auto consistente (*Self Consistent Field*)

SG15 – Schlipf-Gygi

US – *Ultrasoft*

VESTA - *Visualization for Electronic and Structural Analysis*

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1 SEMICONDUTORES, CÉLULAS SOLARES E PEROVSKITAS .....	3
<b>2.1.1 Semicondutores</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1.2 Dopagem de Semicondutores</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1.3 Características da Estrutura de Bandas</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1.4 Células Solares</b> .....	<b>8</b>
2.1.4.1 A Evolução das Células Solares .....	10
<b>2.1.5 Perovskitas e Aplicação Fotovoltaica</b> .....	<b>11</b>
2.1.5.1 MAPbX <sub>3</sub> e Propriedades Fotovoltaicas .....	13
2.1.5.2 Perovskitas Alternativas Para Aplicação Fotovoltaica .....	14
2.1.5.3 Perovskitas do Tipo A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> X <sub>9</sub> .....	15
2.1.5.4 Dopagem de Perovskitas .....	19
2.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DOS CÁLCULOS .....	20
<b>2.2.1 Equação de Schrödinger e o Problema de Vários Corpos</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer</b> .....	<b>23</b>
<b>2.2.3 Produto Hartree e Método Hartree-Fock</b> .....	<b>25</b>
<b>2.2.4 Teoria do Funcional da Densidade</b> .....	<b>29</b>
2.2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn .....	29
2.2.4.2 Equações de Kohn-Sham .....	31
<b>2.2.5 Aproximação do Potencial de Troca e Correlação</b> .....	<b>34</b>
2.2.5.1 Aproximação da Densidade Local (LDA) .....	34
2.2.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) .....	35
<b>2.2.6 DFT em Sólidos Cristalinos</b> .....	<b>36</b>

2.2.6.1 Sólidos Cristalinos .....	36
2.2.6.2 Teorema de Bloch .....	39
2.2.6.3 Base de Ondas Planas .....	42
2.2.6.4 Pseudopotenciais .....	44
2.2.6.5 Método Monkhorst-Pack.....	46
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>49</b>
3.1 PREPARAÇÃO DA ESTRUTURA E CÁLCULOS ELETRÔNICOS .....	49
3.2 MASSAS EFETIVAS.....	50
3.3 SUPERCÉLULAS E ENERGIA DE FORMAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS .....	50
3.4 CÁLCULO INCLUINDO DEFEITOS DO TIPO VACÂNCIA.....	51
3.5 CÁLCULO DAS ESTRUTURAS DOPADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO E HALOGÊNIOS .....	52
3.6 CÁLCULO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS .....	53
3.7 ANÁLISE DE CARGAS.....	54
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
4.1 ESTRUTURAS PURAS .....	56
<b>4.1.1 Convergência .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1.2 Estrutura e Gap.....</b>	<b>57</b>
<b>4.1.3 Densidade de Estados e Bandas Projetadas .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1.4 Análise de Cargas.....</b>	<b>62</b>
4.2 VACÂNCIAS .....	64
<b>4.2.1 Estrutura.....</b>	<b>65</b>
<b>4.2.2 Densidade de Estados e Bandas Projetadas .....</b>	<b>65</b>
<b>4.2.3 Energia de Formação .....</b>	<b>70</b>
4.3 DOPAGEM.....	72

<b>4.3.1 Dopagem Com Metais de Transição .....</b>	<b>72</b>
4.3.1.1 Estrutura .....	72
4.3.1.2 Densidade de Estados e Bandas Projetadas .....	74
4.3.1.4 Energia de Formação .....	87
4.3.1.5 Absorção .....	89
<b>4.3.2 Dopagem com Halogênio.....</b>	<b>91</b>
4.3.2.1 Estrutura .....	91
4.3.2.2 Densidade de Estados e Bandas Projetadas .....	92
4.3.2.3 Energia de Formação .....	97
4.4 OUTRAS APLICAÇÕES .....	98
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>100</b>
5.1 ESTRUTURAS PURAS E VACÂNCIAS .....	100
5.2 DOPAGENS.....	100
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>101</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos desafios mais importantes que a nossa sociedade enfrenta na atualidade é procurar fontes de energia limpas e renováveis a fim de suprir a demanda de energia para a crescente população e industrialização. Dentre as energias limpas e renováveis, a energia solar é uma solução promissora aos problemas causados por energias não renováveis como o carvão ou combustíveis fósseis, que são contribuintes para o aquecimento global.<sup>1, 2</sup> A energia que a Terra recebe do Sol é abundante, porém para tornar essa energia útil é necessário convertê-la em energia elétrica ou mecânica. A conversão da energia solar em eletricidade se dá através das células solares e o aumento da eficiência e estabilidade das células, utilizando materiais com o menor impacto ambiental possível, são um importante desafio científico e tecnológico da atualidade.

Perovskitas emergiram como um material oportuno para diferentes aplicações devido a sua versatilidade em termos dos seus elementos constituintes, podendo-se alterar ainda a estequiometria, vacância e valência dos átomos, a fim de ajustar as propriedades do material à necessidade. A aplicação de perovskitas na construção de células solares tem aumentado cada vez mais, resultando em um notável aumento na eficiência de conversão de energia: de 3,8 % em 2009 para mais de 25,5 % em apenas uma década.<sup>3, 4</sup> Este desempenho baseia-se nas propriedades excepcionais das perovskitas, que exibem alta mobilidade dos portadores de carga, um transporte de elétrons e buracos balanceado, altos coeficientes de absorção, *bandgaps* diretos e sintonizáveis e longos comprimentos de difusão de portadores de carga.<sup>5, 6</sup>

Perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas de metil-amônio, chumbo e halogênio (MAPbX<sub>3</sub>) foram amplamente estudadas por alcançarem as maiores eficiências até agora, porém são extremamente sensíveis às condições ambientes, o que leva à perdas do seu desempenho.<sup>7, 8</sup> Perovskitas totalmente inorgânicas do tipo CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) são menos suscetíveis à oxidação e umidade.<sup>9</sup> No entanto, o problema continua sendo a toxicidade do chumbo, que dificulta as aplicações dessas perovskitas e sua implementação em larga escala. Cálculos a partir de primeiros princípios utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) confirmam que as

proeminentes propriedades optoeletrônicas de perovskitas de  $\text{Pb}^{2+}$  estão associados com a configuração eletrônica  $ns^2$  do  $\text{Pb}^{2+}$ .<sup>10</sup> Assim como no  $\text{Pb}^{2+}$ , a configuração eletrônica do  $\text{Sb}^{3+}$  também é  $ns^2$ , que é uma configuração eletrônica de valência estável, (onde  $n$  corresponde ao nível de valência). Assim, espera-se que perovskitas baseadas em  $\text{Sb}^{3+}$  sejam materiais favoráveis para apresentar excelentes propriedades optoeletrônicas, assim como as perovskitas de chumbo, mas sendo menos tóxicas. Perovskitas de antimônio do tipo  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) já foram sintetizadas e tiveram suas propriedades eletrônicas estudadas por métodos teóricos, apresentando-se como uma alternativa viável e promissora às perovskitas de  $\text{Pb}$ .<sup>11-14</sup>

Estudos teóricos como os propostos nesta dissertação, permitem testar uma série de possibilidades de modificações nas estruturas de interesse, a fim de compreender e fazer previsões sobre seu comportamento. Em virtude disto, neste trabalho aplicamos ferramentas de simulação teórica para estudar as perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  hexagonal ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ortorrômbica ( $\text{Pmnc}$ ), as quais possuem uma maior facilidade de obtenção em comparação com seus respectivos polimorfos trigonais,<sup>11, 13, 15</sup> a fim de estudar suas propriedades eletrônicas. Realizando modificações estruturais mediante simulações de dopagem e vacâncias, é feita uma busca por informações sobre a energia de formação de defeitos nestas perovskitas e seu impacto na estrutura de bandas, densidade de estados, densidade de cargas e coeficiente de absorção, a fim de guiar futuros trabalhos com este tipo de perovskitas aplicadas em células solares e a pavimentar os novos caminhos possíveis com estas estruturas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 SEMICONDUTORES, CÉLULAS SOLARES E PEROVSKITAS

#### 2.1.1 Semicondutores

Sólidos semicondutores são a base das células solares. Uma representação simples da organização dos níveis eletrônicos em bandas nos sólidos é apresentada na Figura 1. Observamos níveis contínuos para os elétrons na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC) onde, a 0 K (zero Kelvin), a BV está totalmente preenchida e a BC totalmente vazia, as quais estão separadas por uma lacuna de energia na qual, para *semicondutores intrínsecos*, não existem níveis de energia ou estados passíveis de ocupação eletrônica. Essa lacuna é conhecida como *gap* ou *bandgap*.

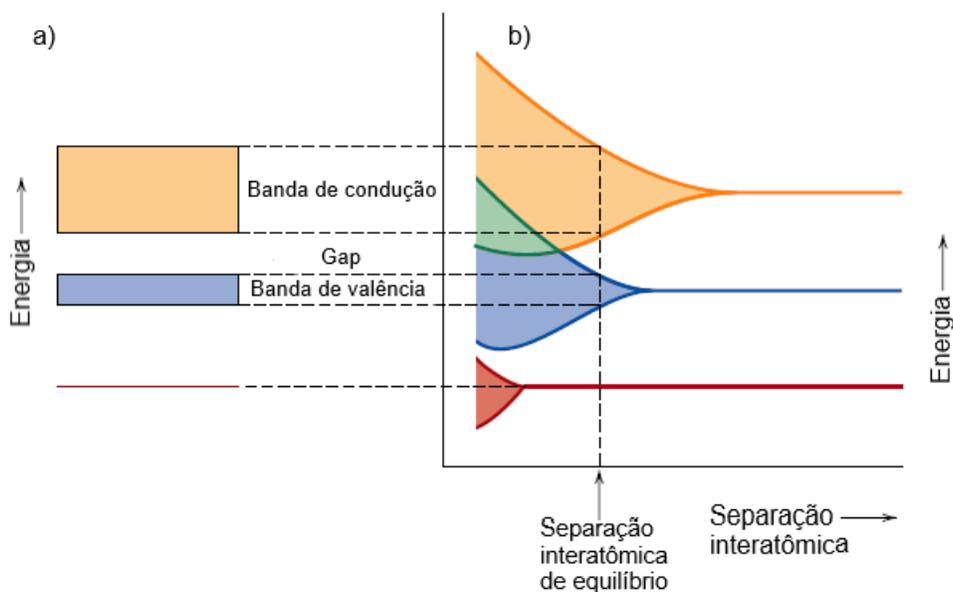


Figura 1: a) Representação da estrutura eletrônica de um sólido dado uma separação de equilíbrio entre os íons. b) Níveis de energia dos elétrons de acordo com a separação interatômica. Fonte: CALLISTER, 2009. (Adaptado).<sup>16</sup>

Para que ocorra a condução elétrica nestes materiais, é necessário que um elétron da BV receba uma energia igual ou maior que a energia do *gap*  $E_g$ , conforme

representado na Figura 2.<sup>1</sup> Com a absorção de energia surgem os portadores de carga responsáveis pela condução que são elétrons excitados para BC e os buracos resultantes na BV. A condutividade  $\sigma$  dos semicondutores em uma dada temperatura é obtida pela Equação (1):

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

Onde  $\eta$  e  $p$  representam o número de elétrons excitados e de buracos por volume respectivamente,  $e$  é a carga elementar,  $\mu_e$  e  $\mu_b$  são a mobilidade dos elétrons e buracos respectivamente. A mobilidade dos portadores é afetada por fatores como temperatura, deformações, impurezas ou cristalinidade, uma vez que interferem no seu espalhamento.

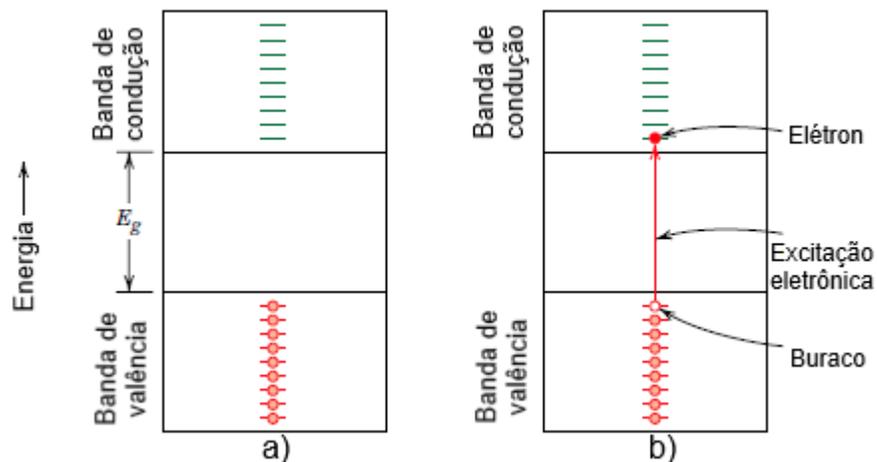


Figura 2: Ocupação dos estados eletrônicos em um semicondutor a) antes da excitação e b) após a excitação de um elétron. Fonte: CALLISTER, 2009. (Adaptado).<sup>16</sup>

A energia máxima que os elétrons de um sistema podem alcançar a 0 K é chamada de nível de Fermi ou energia de Fermi ( $E_F$ ) e, para isolantes e semicondutores, esse nível se encontra acima da BV e abaixo da BC. Isto implica que a BV está totalmente ocupada e a BC totalmente vazia nesta temperatura. Para valores acima de 0 K a temperatura em

<sup>1</sup> Tecnicamente, uma estrutura que possui uma separação em bandas de condução e de valência com o nível de Fermi localizado no *gap* entre elas se trata de um isolante. Porém, quando esse *gap* é relativamente pequeno (até em torno de 2 eV) o material é chamado de semicondutor.

materiais semicondutores atua de duas formas, sendo que a maiores temperaturas existe uma maior agitação térmica dos átomos o que acaba diminuindo a mobilidade dos elétrons condutores por espalhamento; em contrapartida a energia térmica fornecida pode promover elétrons da BV para a BC, aumentando o número de portadores com o aumento da temperatura e, por consequência, a condutividade.

### 2.1.2 Dopagem de Semicondutores

A dopagem de semicondutores consiste em adicionar uma pequena quantidade de impurezas à sua rede cristalina a fim de produzir modificações na estrutura eletrônica. Nesse caso estamos tratando de semicondutores extrínsecos e suas propriedades eletrônicas são ditadas pelas impurezas. Por exemplo, dada uma rede cristalina formada por apenas um elemento, ao inserir alguns átomos de um elemento com maior número de elétrons do que o elemento da rede, estes átomos irão doar elétrons carregando-se positivamente e gerando um excesso de elétrons (dopagem tipo-n).

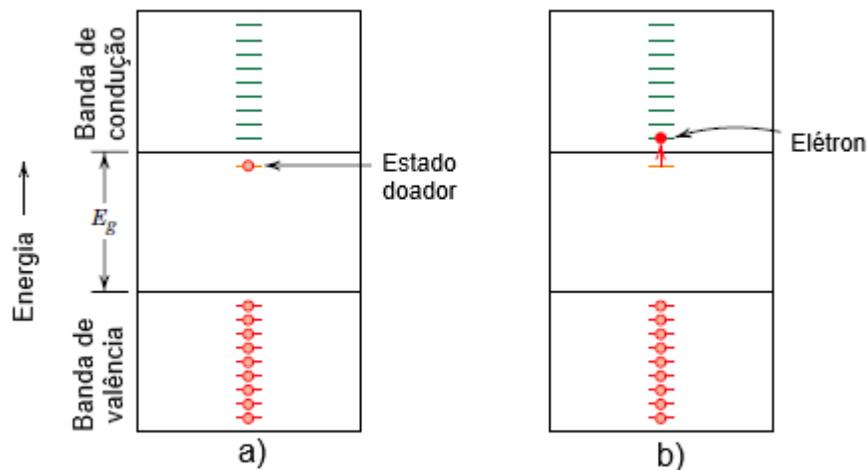


Figura 3: a) Esquema de bandas de um semicondutor dopado tipo-n. b) Excitação de um elétron do estado doador para a banda de condução. Fonte: CALLISTER, 2009. (Adaptado).<sup>16</sup>

Por outro lado, caso seja inserido um elemento com menor número de elétrons, a impureza aceitará elétrons ficando negativamente carregada e haverá um excesso de buracos (dopagem tipo-p).

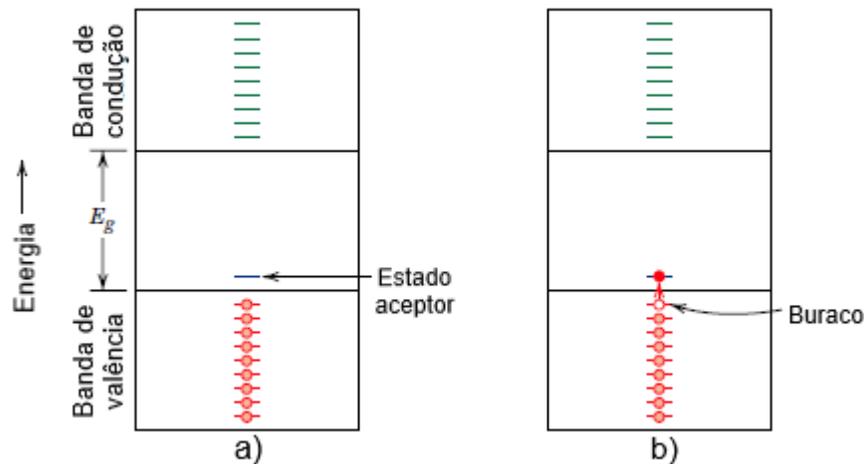


Figura 4: a) Esquema de bandas de um semicondutor dopado tipo-p. b) Excitação de um elétron da banda de valência para o estado aceitador. Fonte: CALLISTER, 2009. (Adaptado).<sup>16</sup>

Os íons gerados não participam da condutividade por estarem presos na rede cristalina, mas promovem um excesso de portadores de carga em ambos os casos, embora a carga líquida seja zero. Como observado, a dopagem faz com que estados entre a BV e a BC sejam formados devido à presença das impurezas, de forma que em um semicondutor tipo-n os elétrons são doados do estado presente na região do *gap* para a BC, enquanto em um semicondutor tipo-p, o estado vazio na região do *gap* aceita elétrons da BV.

### 2.1.3 Características da Estrutura de Bandas

A representação das bandas de energia como na Figura 1 é usualmente utilizada, mas não leva em consideração sua dependência com o vetor de onda  $k$  da rede recíproca (conceito abordado na seção 2.2.6.1). No entanto, os autovalores de energia são dados por uma família de funções  $\varepsilon_n(k)$  que representam estados individuais de elétrons independentes, ou seja, os níveis de energia dos elétrons variam continuamente conforme  $k$  varia em uma dada direção (ver detalhes na seção 2.2.6.2).

O topo da BV (com energia correspondente ao estado ocupado de mais alta energia  $E_v$ ) e o fundo da BC (com energia correspondente ao estado não ocupado de mais baixa energia  $E_c$ ) estão localizados em pontos de máximo e mínimo de energia no espaço- $k$ , respectivamente. Sendo assim, as funções  $\varepsilon_n(k)$  podem apresentar uma

curvatura positiva ou negativa perto dos extremos da banda, conforme ilustrado na Figura 5.

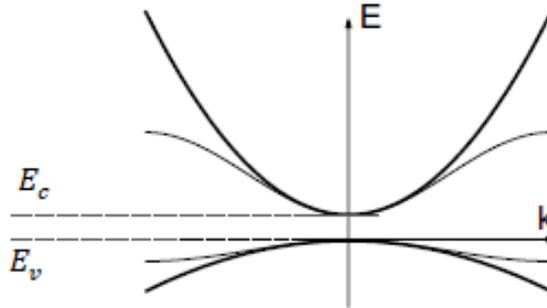


Figura 5: Esquema da dispersão de energia das bandas em função do vetor  $k$  (curva fina). Aproximação parabólica considerando a massa efetiva para os elétrons e buracos (curva grossa). Linhas pontilhadas indicando os extremos das bandas de valência e de condução. Fonte: HAUG, 2004. (Adaptado).<sup>17</sup>

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

$$\varepsilon_n(k) \cong \varepsilon_{n,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}, \quad m_n^* = \frac{\hbar^2}{\left. \frac{\partial^2 \varepsilon_n(k)}{\partial k^2} \right|_{k=0}} \quad (2)$$

Onde  $\varepsilon_{n,0}$  é uma constante indicando a borda de energia dessa banda. Com esta aproximação, os elétrons são tratados como elétrons livres, ou seja, só apresentam energia cinética e o efeito do potencial da rede está, de certa forma, embutido na sua massa efetiva, uma vez que esta considera o seu ambiente e, portanto, a presença de forças externas. No caso de um máximo de energia no espaço- $k$  (como na BV) o resultado seria uma massa efetiva negativa. Porém a energia de buracos é medida do topo da banda para baixo, tendo o sinal contrário à energia do elétron que ocupasse o mesmo estado, pois a adição de buracos corresponde à subtração de elétrons. A

mudança do sinal da energia leva a mudança do sinal da massa efetiva, que se torna positiva para os buracos gerados na BV.

A Figura 6 ilustra dois tipos de transição eletrônica para a excitação de um elétron da BV para a BC. No caso do semicondutor GaAs há uma transição direta, caracterizada por manter o vetor  $k$ . Por outro lado, no caso do Si, há uma transição indireta, com o mínimo da BC e o máximo da BV correspondendo a diferentes vetores  $k$ . Portanto neste caso, além da energia para a transição, é necessário que seja fornecido momentum ao elétron, o qual pode ser obtido por meio dos fônons da rede.<sup>11</sup>

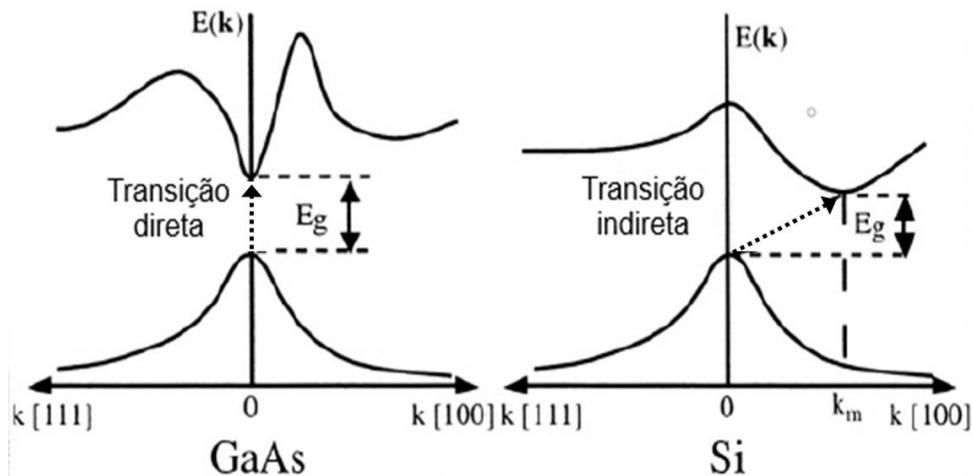


Figura 6: Transição eletrônica no caso de um semicondutor direto (GaAs) e indireto (Si). Fonte: COLINGE, 2002. (Adaptado)<sup>18</sup>

#### 2.1.4 Células Solares

Os elétrons da banda de valência podem ser promovidos para a banda de condução a partir da absorção de fótons pelo semicondutor. Para células solares, a geração de elétrons na BC e buracos na BV a partir da absorção de fótons é um dos processos mais importantes, além de evitar a recombinação destes portadores gerados. A probabilidade de absorção de um fóton é definida pelo coeficiente de absorção ( $\alpha$ ), que é uma propriedade do material. Uma vez que a absorção implica na formação de um par

<sup>11</sup> Em um sistema físico quantizado, um quantum está relacionado com a menor quantidade possível obtida na passagem de um valor discreto para outro de uma grandeza física observável. Da mesma forma que o fóton é o quantum de energia eletromagnética, o fônon é o quantum de energia vibracional.

elétron-buraco,  $\alpha$  é proporcional à densidade de estados ocupados na BV (onde um buraco pode ser gerado) e estados não ocupados na BC (para onde um elétron pode ser promovido).

A geração de diferença de potencial a partir da incidência de luz em um semiconductor é conhecida como efeito fotovoltaico. Na geração de um par elétron-buraco não há corrente de carga associada, porque um par elétron-buraco é eletricamente neutro; é necessário separar os elétrons e buracos e extraí-los ao longo de caminhos diferentes, expulsando-os do absorvedor de fótons por alguma força interna, uma vez que ainda devem ser capazes de realizar trabalho em um circuito externo. A fim de cumprir essa função, semicondutores tipo-n e tipo-p podem atuar como uma “membrana” seletiva de elétrons e buracos, respectivamente.<sup>19</sup>

Claramente, a energia do fóton absorvido deve ser igual ou maior que a energia do *bandgap* do semiconductor utilizado como absorvedor. De acordo com a Figura 7, a maior parte da radiação incidida na Terra pelo Sol e que não é absorvida pela nossa atmosfera compreende o espectro da luz visível. Em virtude disto, os semicondutores utilizados no *design* de células solares devem ter o *bandgap* dentro dessa faixa de energia, especificamente em torno de 1,4 eV, onde a densidade da corrente de energia que chega na superfície terrestre é maior.

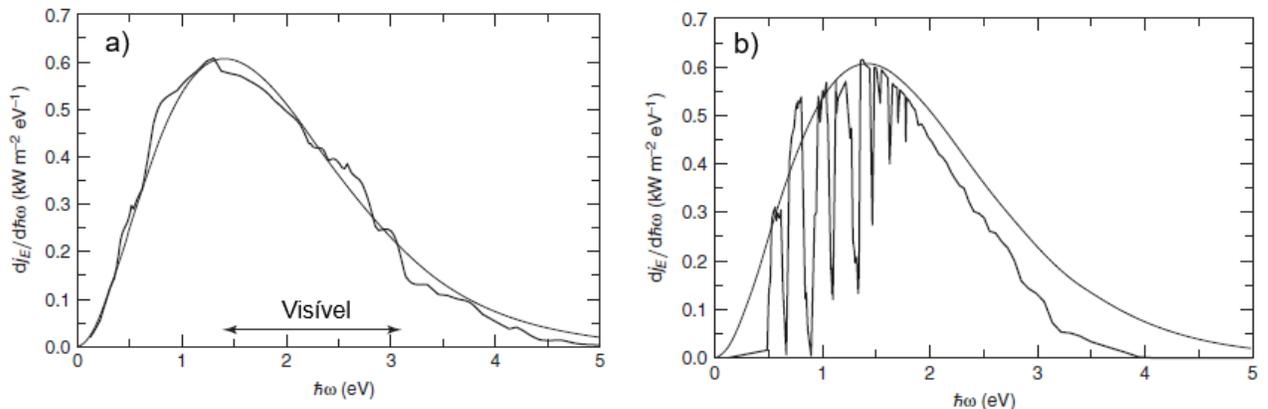


Figura 7: Gráfico de densidade da corrente de energia em função da energia dos fótons provenientes do Sol a) fora da atmosfera terrestre e b) na superfície terrestre, conhecido como padrão *AM1.5*, em comparação com o espectro de radiação de corpo negro a 5800 K (curva suave). Fonte: WÜRFEL, 2016. (Adaptado).<sup>19</sup>

#### 2.1.4.1 A Evolução das Células Solares

Ao longo dos anos diferentes materiais foram desenvolvidos para aplicações fotovoltaicas, podendo ser classificados em três gerações dependendo da tecnologia empregada e da natureza dos materiais utilizados:

A primeira geração utiliza silício. O silício, na forma de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e é adequado para aplicações fotovoltaicas por causa de suas propriedades semicondutoras e baixo *bandgap* de 1,1 eV. A tecnologia empregada utiliza *wafers* de silício cristalino, monocristalino, ou policristalino tipicamente consistindo em estruturas rígidas. O silício é um elemento abundante e não tóxico, possui uma razoável eficiência de conversão de energia e boa vida útil dos dispositivos resultantes, sendo que esta tecnologia compreende a vasta maioria dos dispositivos comerciais.<sup>20</sup>

A segunda geração é responsável por tecnologias em implantação inicial no mercado. Consiste em dispositivos baseados em filmes finos de semicondutores inorgânicos, como silício amorfo ou micromorfo, telureto de cádmio, seleneto de cobre e índio e diseleneto de cobre índio e galio. Comparado com a primeira geração, o uso de filmes finos tem várias vantagens, tais como economia de material, maior possibilidade de métodos de deposição para produção em larga escala, custos mais baixos relacionados a materiais e processamento, além das características específicas como leveza, flexibilidade e semitransparência, permitindo novas possibilidades de integração. No entanto, esta geração sofre de problemas de durabilidade, disponibilidade de materiais (In e Ga) e toxicidade (Cd).<sup>21</sup>

A terceira geração de células solares inclui novas tecnologias em fase pré-comercial, pois ainda exigem melhorias e desenvolvimentos em aspectos específicos. As últimas décadas testemunharam os grandes esforços dos pesquisadores para o desenvolvimento de células solares baseadas em materiais orgânicos e híbridos (orgânicos-inorgânicos). As tecnologias aplicadas a esses novos tipos de sistemas fotovoltaicos dependem em grande parte de métodos processados em solução, como em sistemas orgânicos, macromoleculares e nanopartículas.<sup>22</sup> A possibilidade de usar métodos baseados em solução para fabricar módulos de células solares resulta em uma

série de vantagens sobre as técnicas tradicionais de fabricação de estado sólido, em termos de produção em grande escala ou questões relacionadas com o gasto energético da produção, que reflete no custo.<sup>23</sup>

Trabalhos recentes demonstraram resultados promissores baseados em células solares de perovskita (PSC) envolvendo o uso de um sistema híbrido, que consiste comumente em uma perovskita híbrida orgânica-inorgânica de chumbo ou haleto de estanho como a camada ativa de absorção de luz.<sup>24, 25</sup>

### 2.1.5 Perovskitas e Aplicação Fotovoltaica

Tecnicamente, uma perovskita é um tipo de mineral composto de cálcio, titânio e oxigênio na forma  $\text{CaTiO}_3$ , sendo encontrado pela primeira vez nos Montes Urais na Rússia e foi batizado em nome de Lev Perovski (fundador da Sociedade Geográfica Russa). Uma estrutura tipo perovskita é qualquer composto que tenha a forma genérica  $\text{ABX}_3$  e a mesma estrutura cristalográfica do  $\text{CaTiO}_3$ . Normalmente, fora da área da geologia, ao utilizarmos a palavra perovskita fica subentendido que se trata de estrutura tipo perovskita e não necessariamente do mineral  $\text{CaTiO}_3$ . A Figura 8 apresenta algumas representações da estrutura tipo perovskita.

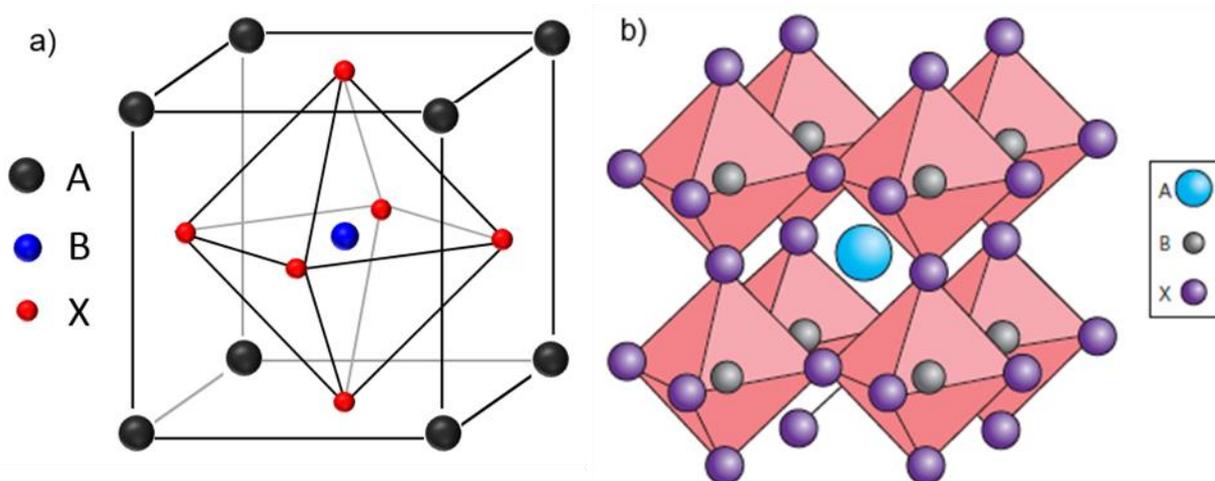


Figura 8: Representações comuns da estrutura tipo perovskita: a) cátion A no centro de um cubo, cátions B nos vértices e ânions X no centro das faces do cubo. Fonte: R.C.P.V., (Adaptado)<sup>26</sup> b) Representação mostrando a organização dos octaedros formados por B-X ao redor do cátion central A. Fonte: GREEN, 2014.<sup>27</sup>

A Figura 9 foi construída a partir de dados do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL).<sup>28</sup> Ela resume uma comparação entre os desempenhos de células solares utilizando diferentes materiais na sua montagem ao longo dos anos. Para isso, utiliza como parâmetro de comparação a eficiência geral de conversão de energia (PCE) (definida como a porção de energia da luz solar que é convertida em energia elétrica), que é normalmente considerada como um parâmetro de desempenho para tecnologias fotovoltaicas.

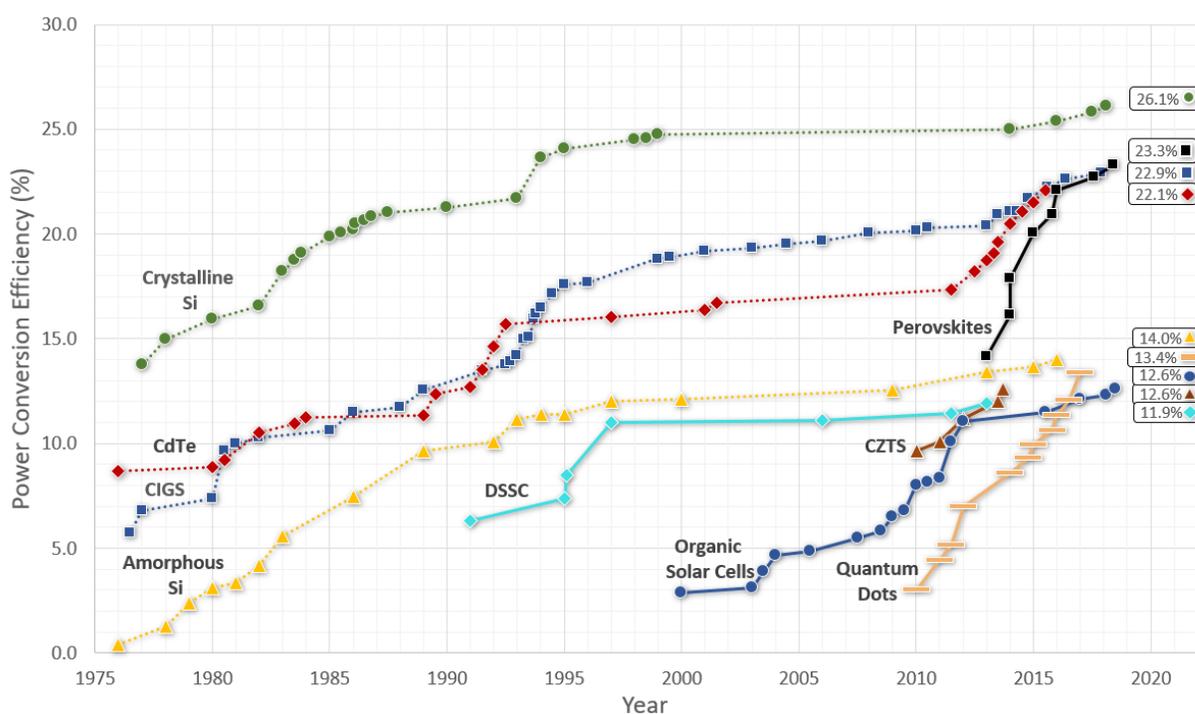


Figura 9: Evolução anual da eficiência de conversão de energia, mostrando células solares de perovskita (em preto) comparadas com outros tipos de energia fotovoltaica. Fonte: OSSILA.<sup>29</sup>

De acordo com os dados apresentados, é possível observar o lugar de destaque das células solares de perovskita (PSCs). As primeiras PSCs foram estudadas em meados de 2012 e chamaram a atenção por apresentarem baixas perdas energéticas fundamentais<sup>30</sup> e em poucos anos as eficiências de conversão de energia dos dispositivos baseados em perovskita aumentaram drasticamente em comparação à outras tecnologias emergentes e aos dispositivos de filme fino tradicionais. Os principais responsáveis por essa drástica melhora em desempenho são dispositivos fotovoltaicos

com base em iodeto de chumbo e metil-amônio (MAPbI<sub>3</sub>) ou com haletos intimamente relacionados (MAPbX<sub>3</sub>). O MAPbI<sub>3</sub> é uma perovskita híbrida orgânica-inorgânica que apresenta propriedades eletrônicas excepcionais, comparáveis com os melhores semicondutores monocristalinos.<sup>31, 32</sup> Embora esta figura apresente apenas as células mais eficientes obtidas em laboratório, é um bom indicativo de suas potencialidades.

#### 2.1.5.1 MAPbX<sub>3</sub> e Propriedades Fotovoltaicas

O MAPbX<sub>3</sub> possui algumas propriedades que permitem seu destaque como um material fotovoltaico, a citar os elevados coeficientes de absorção,<sup>33</sup> longos comprimentos de difusão de elétron e buraco<sup>32</sup>, baixas massas efetivas e altas mobilidades,<sup>34</sup> além da presença de apenas defeitos rasos no *bandgap*.<sup>35</sup> Defeitos rasos é como são chamados níveis que se formam, a partir da formação de defeitos, perto das bordas da BV ou BC. Tais níveis podem atuar como centros doadores ou aceptores de elétrons e tornar-se métodos eficazes de dopagem. No entanto, defeitos de níveis profundos, perto do meio do *bandgap*, podem prender elétrons ou lacunas e se tornar centros de recombinação não radiativa do tipo Shockley-Read-Hall no absorvedor.<sup>36</sup>

A Figura 10 apresenta a estrutura cristalina da fase cúbica da perovskita MAPbI<sub>3</sub> e a representação do seu modelo de bandas. Observem na Figura 10b que o *bandgap* eletrônico é formado entre um orbital anti-ligante da banda BV originada das interações Pb (6s)–I (5p) e um orbital antiligante da BC resultante das interações Pb (6p)–I (5p). Assim, ao serem formadas vacâncias de halogênio, os estados resultantes aparecerão como ressonâncias dentro da banda de condução somente se a largura de banda e a dispersão da banda de condução sejam tais que o mínimo da banda de condução esteja em um nível abaixo da energia dos orbitais atômicos Pb (6p). No caso do Pb, ao contrário de compostos de Sn ou Ge, por exemplo, esta condição é mais provável devido aos efeitos de interação relativísticos spin-órbita que aumentam a largura da banda de condução do Pb (6p) em aproximadamente 2 eV.<sup>10</sup>

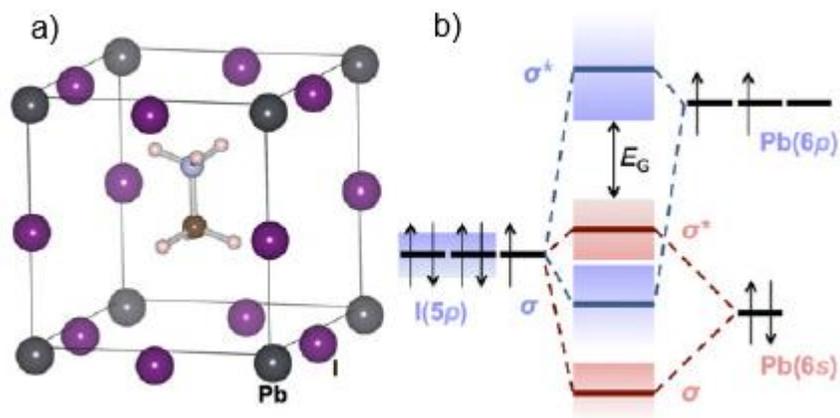


Figura 10: a) Estrutura cristalina da fase cúbica da MAPbI<sub>3</sub>, mostrando o cátion MA no centro; b) orbitais ligantes ( $\sigma$ ) e anti-ligantes ( $\sigma^*$ ) na MAPbI<sub>3</sub> em relação às energias dos orbitais atômicos p e s isolados, demonstrando a formação do gap entre estados anti-ligantes. Fonte: BRANDT, 2015.<sup>10</sup>

Desta forma, segundo BRANDT, et al.<sup>10</sup> o fato de que os defeitos do tipo vacância no MAPbI<sub>3</sub> permanecem como ressonâncias nas bandas, evitando a formação de estados profundos, é atribuído à presença de orbitais anti-ligantes formando a BV os quais aumentam a energia do topo da BV, enquanto efeitos relativísticos tendem a diminuir a energia do mínimo da BC. Em resumo, estruturas tipo MAPbX<sub>3</sub> se beneficiam de um sistema eletrônico inerentemente tolerante a defeitos estruturais.

Apesar do notável desempenho da MAPbX<sub>3</sub>, existem alguns desafios que limitam a sua aplicação, como a alta suscetibilidade à degradação por oxigênio e umidade<sup>37</sup> e a natureza tóxica do chumbo.<sup>38</sup> Sendo assim, se faz útil a busca por materiais alternativos que possuam características eletrônicas similares ao MAPbX<sub>3</sub>, porém mais estáveis e com elementos menos tóxicos.

#### 2.1.5.2 Perovskitas Alternativas Para Aplicação Fotovoltaica

Materiais que contêm um único par de elétrons de valência 6s<sup>2</sup> ou 5s<sup>2</sup> no cátion têm o potencial de compartilhar a alta constante dielétrica, baixas massas efetivas e características da estrutura de bandas que acarretam em propriedades de tolerância de defeitos e de transporte excepcionais da MAPbI<sub>3</sub>. O átomo de Pb oxidado na forma Pb<sup>2+</sup> é o principal responsável por essas propriedades benéficas, já que é um grande cátion

polarizável o que leva a alta carga efetiva de Born e, portanto, altas constantes dielétricas,<sup>39</sup> bem como uma BC mais larga devido ao acoplamento spin-órbita. Por outro lado, orbitais 6s preenchidos resultam em uma BV dispersa (baixa massa efetiva) e no caráter anti-ligante no topo da BV. Outros metais parcialmente oxidados incluindo In<sup>+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Tl<sup>+</sup> e Bi<sup>3+</sup> compartilham essas propriedades e estão presentes em uma ampla variedade de materiais.

Para identificar materiais promissores, BRANDT, et al<sup>10</sup> desenvolveram um *script* para pesquisar todos os materiais do banco de dados *Materials Project*.<sup>40</sup> A pesquisa examinou aproximadamente 27.000 compostos inorgânicos não metálicos com estruturas de banda calculadas e extraiu informações sobre os grupos de ponto, estabilidade, estrutura de banda e em particular a densidade de estados projetada (PDOS) por elemento e o respectivo orbital. Dentre os materiais encontrados como promissores, está uma classe denominada “halogenetos de metal coordenados octaedricamente” formada por perovskitas do tipo A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X<sub>9</sub>, que são o tipo de perovskitas estudadas nesta dissertação.

### 2.1.5.3 Perovskitas do Tipo A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X<sub>9</sub>

A depender dos cátions que formam uma determinada perovskita, os octaedros podem começar a sofrer inclinações, ocasionando distorções da estrutura cúbica de perovskita descrita na Figura 8 (seção 2.1.5). Com isso obtemos perovskitas nas fases tetragonais, ortorrômbicas, trigonais ou hexagonais.

As perovskitas do tipo A<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>X<sub>9</sub> podem adotar diferentes geometrias dependendo da sua composição e procedimento de síntese: com octaedros de canto compartilhado formando uma estrutura em camadas (2D) ou com octaedros compartilhando uma face formando uma estrutura de dímero (0D), como mostrado na Figura 11 a) e b), respectivamente.

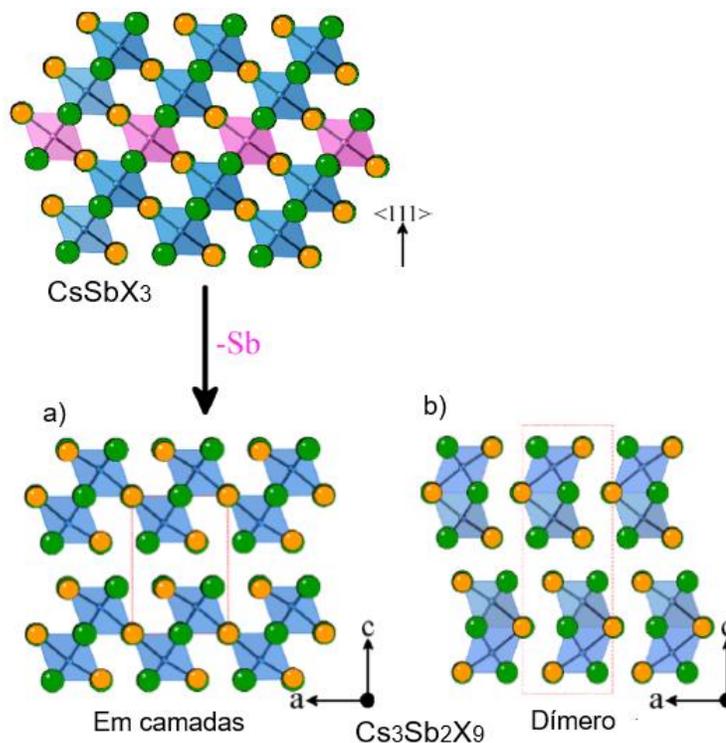


Figura 11: (a) Remoção de cada terceira camada de Sb ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$  da estrutura da perovskita resulta na modificação em camadas 2D de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ . Os átomos Cs e halogênio ( $\text{X}=\text{I}$  ou  $\text{Br}$ ) são mostrados como esferas laranja e verde, respectivamente; os poliedros de coordenação com Sb são mostrados em azul e rosa. b) A estrutura cristalina da modificação do tipo dímero 0D é formada por ânions  $\text{Sb}_2\text{I}_9^{3-}$  separados por cátions  $\text{Cs}^+$ . Fonte: SAPAROV, 2015<sup>13</sup>

O tamanho do cátion A na estrutura das perovskitas  $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  influencia no tipo de fase preferencialmente obtida, sendo que cátions maiores tendem a formar estruturas 0D, enquanto os menores tendem a formar estruturas 2D, conforme esquematizado na Figura 12. Devido ao tamanho do cátion  $\text{Cs}^+$ , é observada uma obtenção preferencial de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  em sua forma dímero (hexagonal,  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) mediante processos de síntese em solução. A síntese da estrutura em camadas (trigonal,  $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ ) envolve recozimento a altas temperaturas sob vapor de  $\text{SbI}_3$ , tornando o processamento mais complexo.<sup>13, 41</sup>

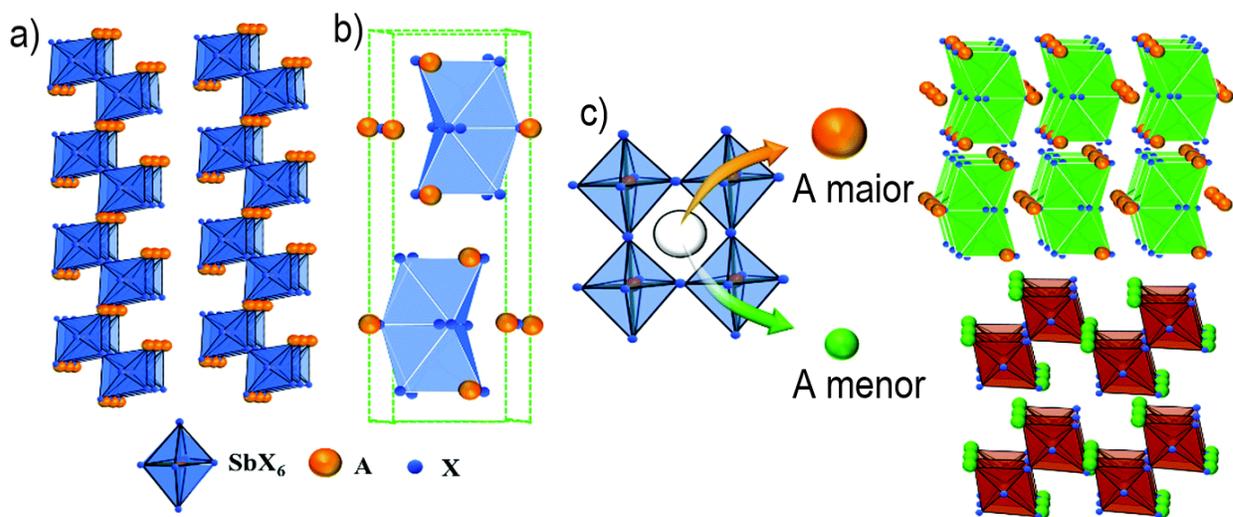


Figura 12: Estruturas cristalinas de  $A_3Sb_2X_9$  a) estrutura em camadas (2D) e b) estrutura de dímero (0D). c) Representação esquemática mostrando que um cátion A maior tem a tendência de formar a estrutura 0D, enquanto um cátion A menor tende a formar a estrutura 2D com mais facilidade. Fonte: NIE, 2020. (Adaptado).<sup>15</sup>

Apesar de GHOSH et al. demonstrarem importantes limitações nas propriedades de  $Cs_3Bi_2I_9$  puro como material absorvedor,<sup>42</sup> recentemente CHEN, et al. realizaram um estudo utilizando perovskitas do tipo  $Cs_3Bi_{2x}Sb_{2-2x}I_9$  ( $x \approx 0,3$ ), obtendo as estruturas puras de  $Cs_3Bi_2I_9$ ,  $Cs_3Sb_2I_9$  e composições intermediárias na forma hexagonal; aproveitando suas propriedades fotovoltaicas para aplicação em produção de hidrogênio e obtendo resultados comparáveis aos obtidos com o  $MAPbI_3$  para as estruturas dopadas.<sup>43</sup>

Porém, estudos teóricos recentes estabeleceram o fato da estrutura em camadas ser preferida em comparação ao dímero devido ao *bandgap* direto, alta mobilidade dos portadores e tolerância a defeitos devido à sua maior constante dielétrica.<sup>13</sup> Estudos recentes também mostram que tanto a estrutura em camadas quanto a forma dímero são mais estáveis do que a perovskita do tipo  $MAPbX_3$ , porém a forma em camadas é ainda mais estável do que a forma dímero.<sup>44</sup>

Trocando o halogênio I por Cl, obtemos as estruturas dos polimorfos trigonais e ortorrômbicos de  $Cs_3Sb_2Cl_9$  apresentados na Figura 13. A estrutura do  $Cs_3Sb_2Cl_9$  trigonal (Figura 13a) contém um sítio cristalográfico Sb e dois Cl. O Sb está ligado a seis íons  $Cl^-$  e forma octaedros  $SbCl_6$ , com cantos compartilhados através de átomos Cl (1) (Figura 13b). Os átomos Cl (2) das camadas adjacentes formam as camadas mediante

interações de van der Waals. A estrutura do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ortorrômbico (Figura 13c) contém dois sítios de Sb independentes e possui octaedros  $\text{SbCl}_6$ ; no entanto, estes estão mais distorcidos em comparação à fase trigonal.<sup>11</sup> Diferente da fase trigonal, na fase ortorrômbica estes octaedros distorcidos compartilham o canto formando cadeias duplas em zigue-zague ao longo da direção b (Figura 13d). PRADHAN, et al. também mostram que a forma ortorrômbica é obtida preferencialmente em sínteses de 130°C a 300°C. Adicionalmente, ao sofrer dopagem com Bi, a forma ortorrômbica do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  é a mais estável.<sup>11</sup>

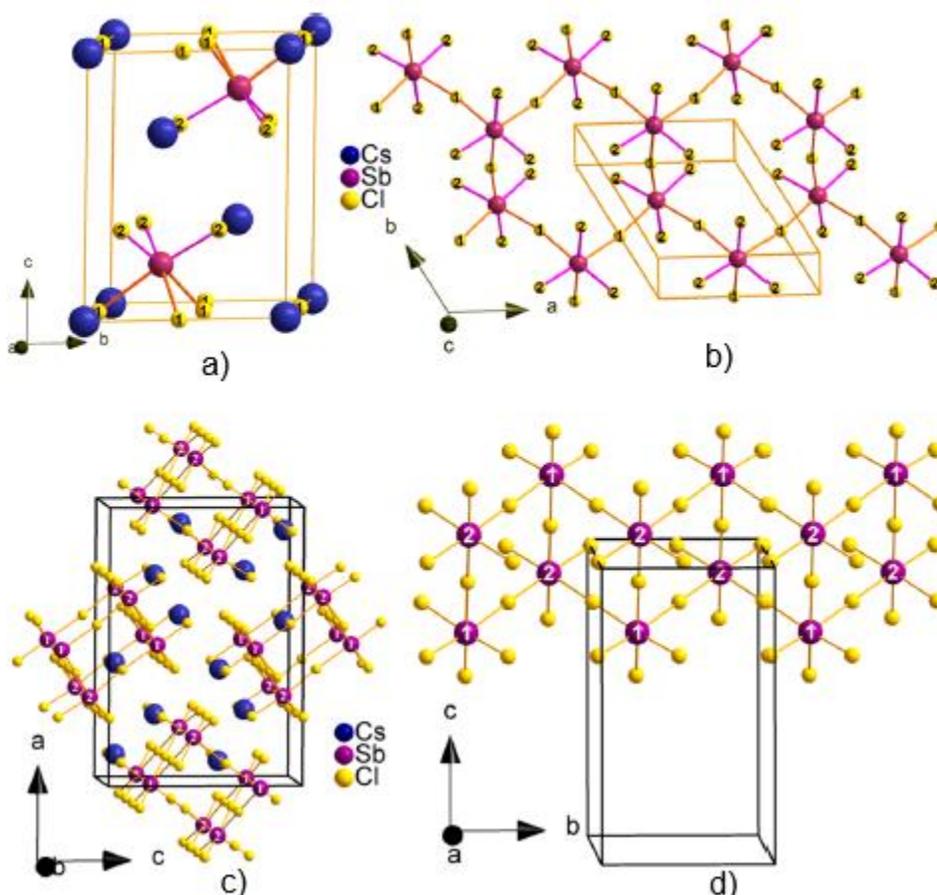


Figura 13: (a) Estrutura de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  trigonal (P321) mostrando uma célula unitária ao longo da direção [100]; (b) Estrutura em camadas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  trigonal, com octaedros de canto compartilhado; (c) estrutura de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ortorrômbico (Pmnc) ao longo da direção [010]; (d) cadeias de octaedros com o canto compartilhado em ziguezague ao longo da direção b na estrutura ortorrômbica. Números indicando diferentes sítios cristalográficos. Fonte: PRADHAN, 2020. (Adaptado).<sup>11</sup>

Previamente em outro trabalho, PRADHAN, et al. sintetizaram nano-bastões e nano-fios de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ , observando uma coexistência das fases trigonal e ortorrômbica, cuja proporção é dependente do tamanho dos nanocristais da perovskita. No trabalho os autores mostram alta foto-responsividade e estabilidade dos nanocristais, apontando como materiais promissores para aplicações optoeletrônicas.<sup>12</sup>

Por essas razões, observamos que as estruturas  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ortorrômbico e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  hexagonal apresentam facilidade de obtenção e são uma alternativa viável às perovskitas de Pb. Porém, ajustes finos nas propriedades eletrônicas mediante dopagem com metais de transição e com halogênios, estudo do efeito das vacâncias nas propriedades eletrônicas e estudos da absorção destes materiais se fazem necessários para compreender e aprimorar as propriedades destas perovskitas.

#### 2.1.5.4 Dopagem de Perovskitas

A dopagem, que consiste na inserção de heteroátomos em uma rede, é um método usual e efetivo de modular propriedades fundamentais de semicondutores para microeletrônica e óptica sem afetar de forma significativa a rede do cristal dopado e suas características básicas.<sup>50</sup> Diversos elementos costumam ser usados como dopantes em perovskitas para aplicação optoeletrônica desde halogênios, metais alcalinos e alcalino-terrosos, metais de transição e metais terras-raras os quais podem promover melhora de estabilidade, maior rendimento luminescente, novas características óticas, reduzir densidade de defeitos e passivar contornos de grão permitindo assim excelente performance optoeletrônica em dispositivos.<sup>49</sup> Os metais de transição chamam atenção como dopantes de perovskitas de halogênios por suas propriedades optoeletrônicas<sup>45</sup>, na formação de perovskitas duplas de halogênio com boa estabilidade e ótimas características de absorção,<sup>46, 47, 48</sup> além de melhora das propriedades fotovoltaicas, aumento da estabilidade de fase e da estabilidade frente à oxigênio e umidade para as estas perovskitas.<sup>49,52</sup> A incorporação bem-sucedida de dopantes em perovskitas ao mesmo tempo que preserva a estrutura do material, permite adaptar o sistema eletrônico e suas propriedades optoeletrônicas.

Na Figura 14 é possível observar os efeitos no *bandgap* e nas propriedades de absorção da MAPbBr<sub>3</sub> com a dopagem de Bi. A dopagem com halogênios também pode ser utilizada no refinamento das propriedades da perovskita. COLELLA, et al.<sup>53</sup> mostram que a dopagem da MAPbI<sub>3</sub> com Cl é possível em concentrações relativamente baixas (abaixo de 3-4%) e, mesmo não provocando mudanças substanciais do *bandgap*, observam uma melhora drástica no transporte de carga dentro da camada de perovskita.

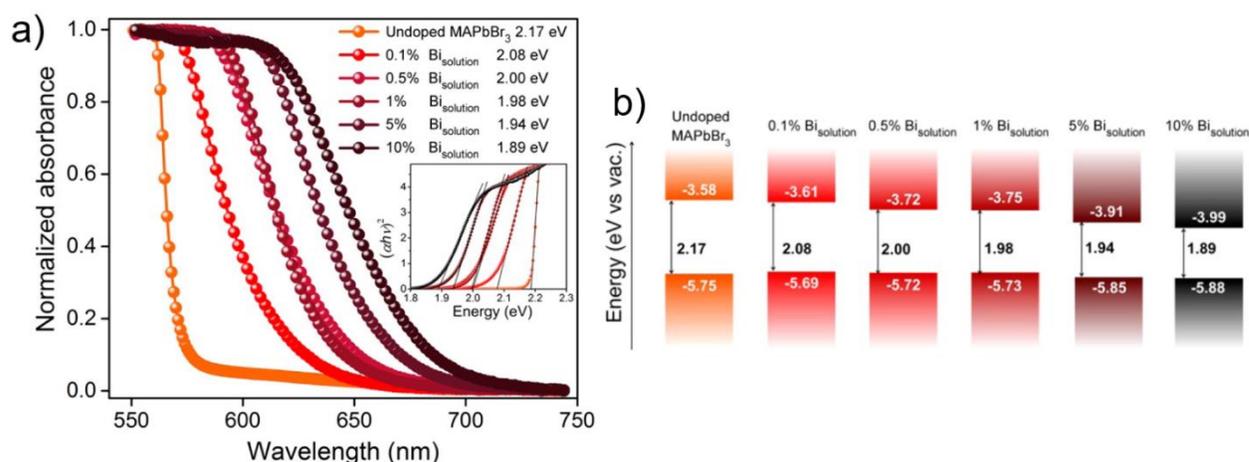


Figura 14: a) Espectros de absorção em estado estacionário de cristais MAPbBr<sub>3</sub> (inserção: *Tauc plots* correspondentes) e b) estreitamento do *bandgap* em função da concentração da solução de Bi utilizada na dopagem. Fonte: ABDELHADY, 2016 (Adaptado).<sup>51</sup>

Neste trabalho, o estudo de dopagens e das estruturas puras foi realizado a partir de cálculos de primeiros princípios utilizando a teoria do funcional da densidade, cujo formalismo será abordado nas próximas seções da dissertação.

## 2.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DOS CÁLCULOS

### 2.2.1 Equação de Schrödinger e o Problema de Vários Corpos

Átomos e moléculas podem ser descritos como um núcleo positivamente carregado cercado por elétrons negativamente carregados. As interações coulombianas entre estas cargas geram a base para a formalização matemática destas estruturas. Além disto, é necessário descrever matematicamente a dinâmica do sistema, ou seja, como o

sistema se comporta em função do tempo. Sabe-se que Louis de Broglie em 1924<sup>54</sup> atribuiu comportamento ondulatório a uma partícula, descrito segundo a Equação (3):

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (3)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda (m)  $h$  é a constante de Planck ( $6,6207 \times 10^{-34}$  m<sup>2</sup>.kg/s),  $p$  é o momentum (kg.m/s),  $m$  a massa (kg) e  $v$  a velocidade (m/s).

É possível deduzir a partir desta equação, que o comportamento ondulatório da matéria só é significativo para massas muito pequenas, como a do elétron ( $9,10938 \times 10^{-31}$  kg). Desta forma, devido ao comportamento ondulatório do elétron, para descrever as propriedades eletrônicas de um material devemos tratar o elétron como onda e descrevê-lo em termos de uma função de onda  $\psi$  utilizando não a mecânica clássica, mas sim a mecânica quântica. Isto é feito utilizando-se da equação de Schrödinger<sup>55</sup> Equação (4), que pode ser pensada como um análogo mecânico-quântico da segunda lei de Newton:

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

Onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $r$  a posição,  $t$  o tempo (s),  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida ( $\hbar = h/2\pi$  ( $1,0546 \times 10^{-34}$  J.s)) e  $i$  é a unidade imaginária.

Toda a informação necessária para descrever fisicamente o sistema está contida em  $\psi$ . O operador Hamiltoniano é um operador de energia total, que leva em consideração o operador de energia cinética  $\hat{T}$  e potencial coulombiana  $\hat{V}$  do sistema de acordo com a Equação (5):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t) \quad (5)$$

Onde  $\nabla^2$  é o operador laplaciano ( $\nabla^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$ ) e a função energia potencial  $V(r, t)$  varia de acordo com a situação física em particular.

Uma vasta gama de situações físicas que não envolvem estados eletrônicos excitados, ou seja, limitadas ao estudo do estado fundamental, podem ser descritas com a Equação de Schrödinger na sua forma estacionária (descrição dependente da posição e independente do tempo) segundo a Equação (6):

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

Onde  $m$  corresponde à massa do elétron,  $E$  corresponde aos autovalores de energia da função de onda.

A Equação de Schrödinger funciona perfeitamente para situações simples como no átomo de hidrogênio, onde o sistema de um elétron é tratado analiticamente e possui soluções exatas, das quais surgem os conhecidos números quânticos principal ( $n=1,2,3\dots$ ), do momento angular ( $\ell = 0,1,2\dots n-1$ ) e magnético ( $m_\ell = -\ell \dots \ell$ ). Tais números quânticos  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$ , juntamente com o número quântico de spin ( $m_s$ , que no caso do elétron pode ser *spin down*  $-\frac{1}{2}$  ou *spin up*  $+\frac{1}{2}$ ) fornecem o estado energético de cada elétron. De forma complementar, o quadrado da função de onda ( $\psi^2(r)$ ) fornece a densidade de probabilidade da posição do elétron, que descreve diferentes orbitais para cada combinação de  $n$ ,  $\ell$  e  $m_\ell$ , permitindo uma visualização tridimensional da região provável permitida para os elétrons. Sendo assim, possibilita uma descrição do formato e orientação do orbital no espaço.

Conforme descrito no Hamiltoniano para uma situação multieletrônica genérica (Equação (7)), quando o sistema passa a conter vários elétrons, a equação de Schrödinger torna-se analiticamente insolúvel porque requer termos referentes às repulsões elétron-elétron.<sup>55</sup>

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (7)$$

Onde  $M$  é a massa dos núcleos atômicos,  $N$  o número de núcleos,  $Z$  a carga dos núcleos,  $e$  a carga elementar,  $R$  a posição dos núcleos,  $n$  o número de elétrons e  $r$  a posição dos elétrons. Da esquerda para a direita, observamos em cada somatório os termos referentes à energia cinética dos núcleos, energia potencial dos núcleos, energia cinética dos elétrons, potencial de interação núcleo-elétron e potencial de interação elétron-elétron.

Em um sistema multieletrônico também surgem problemas de *correlação* entre os elétrons. Correlação eletrônica é a interação entre elétrons em um sistema quântico, servindo como uma medida de quanto o movimento de cada elétron individual será afetado pela presença dos demais elétrons do sistema. Desta forma são necessários métodos que incluam aproximações que simplifiquem matematicamente estes sistemas. Tais métodos, serão abordados nas próximas seções.

### 2.2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

O operador Hamiltoniano para uma situação multieletrônica pode ser resumido na Equação (8):

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (8)$$

Onde o operador de energia  $\hat{T}_N$  corresponde à energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_e$  à energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{Ne}$  à interação coulombiana núcleo-elétron,  $\hat{V}_{ee}$  à interação coulombiana elétron-elétron e  $\hat{V}_{NN}$  à interação coulombiana núcleo-núcleo.

A primeira simplificação que trataremos, se baseia no fato de que elétrons são em torno de três ordens de grandeza mais leves que os núcleos atômicos e se movem muito mais rápido. A partir disto, assume-se que os elétrons se ajustam instantaneamente às configurações nucleares, dependendo apenas da posição dos núcleos e não em suas

velocidades. Isto implica a possibilidade de desacoplar as equações referentes ao movimento de núcleos e de elétrons de acordo com a Equação (9). Esta simplificação é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer.

$$\psi(r, R) = \phi_e(r, R)\phi_N(R) \quad (9)$$

Onde  $\phi_N(R)$  corresponde à função de onda nuclear,  $\phi_e(r, R)$  corresponde à função de onda eletrônica que depende parametricamente das coordenadas nucleares ( $R$ ). Assim, o Hamiltoniano referente à parte eletrônica é dado pela Equação (10):

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} + const. \quad (10)$$

Observamos que o Hamiltoniano eletrônico não contém  $\hat{T}_N$  já que desconsidera o movimento dos núcleos e  $\hat{V}_{NN}$  aparece como uma constante (const.).  $\hat{V}_{ext}$  é como o potencial  $\hat{V}_{Ne}$  passa a ser denominado, tratando-o como um potencial externo, que fornece importantes informações sobre o sistema em particular (átomo, molécula, cristal etc.). Aplicando este operador Hamiltoniano sobre a função de onda dada pela Equação 9, obtém-se os autovalores de energia para as funções de onda eletrônicas  $E_e$ , dado um conjunto de pontos  $R$  (Equação (11)).

$$\hat{H}_e\phi(r, R) = E_e\phi(r, R) \quad (11)$$

O Hamiltoniano referente aos núcleos atômicos pode ser resumido na Equação (12):

$$\hat{H}_n = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \langle \hat{H}_e \rangle \quad (12)$$

Agora, o campo médio dos elétrons  $\langle \hat{H}_e \rangle$  passa a ser o potencial externo que atua sobre os núcleos. Assim podemos obter os autovalores de energia para a contribuição nuclear  $E_n$  com a Equação (13):

$$\hat{H}_n \phi(R) = E_n \phi(R) \quad (13)$$

Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer é possível portanto simplificar a Equação 7 em relação aos aspectos de muitos corpos que envolvem interações núcleo-elétron, e para muitos casos pode-se considerar apenas  $\hat{H}_e$  para os cálculos, já que  $\hat{H}_n$  pouco irá alterar as propriedades eletrônicas. No entanto, esta aproximação ainda não resolve o problema do potencial de interação de muitos elétrons ( $V_{ee}$ ).

### 2.2.3 Produto Hartree e Método Hartree-Fock

Conforme abordado na seção 2.3.1 a descrição completa de um elétron necessita de seu estado de spin<sup>56</sup>. Considerando um contexto não relativístico, o spin dos elétrons do sistema é introduzido a partir das funções de spin  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , que correspondem a *spin up* e *spin down* respectivamente, de uma variável chamada coordenada de spin ( $\omega$ ) e são *ortonormais* como descrito nas Equações (14) e (15):

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 1 \quad (14)$$

e

$$\int d\omega \beta^*(\omega) \alpha(\omega) = \int d\omega \alpha^*(\omega) \beta(\omega) = 0 \quad (15)$$

A partir deste formalismo, um elétron pode ser descrito a partir das três coordenadas espaciais e da coordenada de spin. Para simplificação das equações estas quatro coordenadas são denotadas como  $x$ , de maneira que devemos agora tratar a função de onda de acordo com as coordenadas generalizadas  $\phi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  que correspondem a uma função de onda de  $n$  elétrons. Partículas com spin fracionário, como o elétron, são chamadas férmions e partículas com spin inteiro são chamadas de bósons. Férmions devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli, que afirma que a função de onda deve ser antissimétrica com respeito à troca da posição e spin ( $x$ ) de quaisquer dois

elétrons o que implica que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado, de acordo com a Equação (16):

$$\phi(x_1, x_2, \dots, x_n) = -\phi(x_2, x_1, \dots, x_n) \quad (16)$$

A função de onda que descreve tanto suas propriedades espaciais quanto de spin é chamada de orbital de spin e é denotada como  $\chi(x)$ .

Uma forma de simplificar a função de onda multieletrônica foi proposta por Hartree<sup>57</sup> e consiste em tratar o orbital de spin de cada elétron do sistema individualmente e multiplicá-los a fim de retomar a função de onda total para o sistema, de acordo com a Equação (17):

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^n \chi_i(x_i) \quad (17)$$

Porém, é importante ressaltar que este tratamento é uma aproximação, na qual em um sistema de  $n$  elétrons assume-se que cada elétron individual interage com um potencial médio gerado pelos  $n-1$  elétrons restantes (potencial efetivo), simplificando o problema das interações elétron-elétron. Os métodos abordados nas próximas seções também utilizam desta aproximação, sendo conhecidos como métodos de campo médio (*Mean-Field Methods*).

O principal problema da abordagem de Hartree é que a função de onda extraída do produto Hartree não é antissimétrica e sabemos a partir da Equação (16) que elétrons devem ser descritos com funções de onda antissimétricas. A partir disto foi desenvolvido o método Hartree-Fock, inserindo uma forma conveniente de representar a função de onda multieletrônica através de elétrons independentes chamada determinante de Slater<sup>58</sup>, apresentado na Equação (18):

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_1(x_2) & \cdots & \chi_1(x_n) \\ \chi_2(x_1) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_n(x_1) & \chi_n(x_2) & \cdots & \chi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (18)$$

As colunas desse determinante representam os elétrons e as linhas os orbitais de spin. O termo  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  é o fator de normalização.

O método é possível graças às propriedades do determinante de Slater que, contendo os orbitais de spin do sistema e pelas propriedades de determinantes é capaz de representar a função de onda total a partir de elétrons independentes respeitando o princípio de exclusão de Pauli.

Escrevendo a equação de Hartree-Fock na forma de equação de autovalores segundo Equação (19) temos:

$$\hat{f}(i)\chi_i(x_i) = E\chi_i(x_i) \quad (19)$$

O operador efetivo de um elétron  $\hat{f}(i)$  é definido pela Equação (20):

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + V^{HF}(i) \quad (20)$$

Onde, da esquerda para a direita temos um termo de energia cinética, interação elétron-núcleo e  $V^{HF}(i)$  representa o potencial médio de interação de um elétron do sistema com o campo médio efetivo,  $A$  um núcleo genérico,  $Z_A$  a carga de  $A$ ,  $r_{iA}$  a distância elétron-núcleo e  $N$  o número de núcleos.

O problema que surge desta abordagem, é que apesar de estarmos simplificando uma equação multieletrônica em uma monoelétrica considerando um potencial médio  $v^{HF}(i)$ , este potencial não é independente dos orbitais de spin dos demais elétrons, o que faz com que o operador  $\hat{f}(i)$  dependa de suas autofunções. Esta situação matemática exige um tratamento numérico chamado de Campo Auto Consistente (SCF, *Self Consistent Field*). O método SCF consiste em atribuir orbitais de spins iniciais, obter o

potencial médio para cada elétron e resolver a Equação (19) a fim de obter um novo conjunto de orbitais de spin. Com estes novos orbitais de spin, pode-se calcular os novos potenciais médios até que a auto consistência seja obtida, ou seja, os potenciais inseridos para o cálculo sejam muito similares aos obtidos no final do cálculo e os orbitais de spin sejam próximos aos do determinante de Slater para o sistema.

Posteriormente um aprimoramento do método de Hartree-Fock foi introduzido a partir da simplificação da descrição matemática dos orbitais, em um método conhecido como Hartree-Fock Roothaan-Hall<sup>59</sup>. A inovação importante deste método, que será abordada brevemente neste texto, consiste em representar os orbitais utilizando funções do tipo Slater ou gaussianas. Assim, a partir da Equação (21) os orbitais moleculares são originados por uma combinação linear de funções matemáticas convenientes para descrevê-los (LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals):

$$\psi_i(r) = \sum_{j=1}^K c_{ij} \phi_j(r) \quad (21)$$

Onde  $\phi_j(r)$  são as chamadas funções de base,  $c_{ij}$  os coeficientes da expansão e  $K$  é o tamanho do conjunto de base. Assim, teoricamente, com um conjunto de base infinito, seria possível obter os orbitais moleculares com exatidão. Porém, por razões práticas devemos estabelecer um valor de  $K$  que permita o cálculo em um tempo razoável e seja suficiente para descrever bem a situação física.

O princípio variacional<sup>55</sup> sustenta que o conjunto de orbitais moleculares que minimizam a energia são os corretos para descreverem o estado fundamental do sistema, com a restrição de que eles permaneçam ortonormais. Tais orbitais são determinados variando os coeficientes  $c_{ij}$  das funções de base.

Por este método Hartree-Fock Roothaan-Hall, parte dos problemas do sistema multieletrônico são contornados, em específico a correlação entre elétrons com spins paralelos, chamada energia de troca. Porém a correlação entre elétrons com spins opostos chamada energia de correlação coulombiana, ou simplesmente de correlação, não é considerada.<sup>55</sup>

As próximas abordagens a serem tratadas nesse texto buscam extrair tanto a energia de correlação coulombiana, quanto a energia de troca do sistema. Apesar do trabalho desenvolvido nesta dissertação não ter utilizado as metodologias de Hartree-Fock ou Hartree-Fock Roothaan-Hall, vários conceitos abordados como SCF, funções de base e correlação serão úteis para compreender os métodos empregados no presente estudo.

## 2.2.4 Teoria do Funcional da Densidade

### 2.2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn<sup>60</sup>

A teoria do funcional da densidade (DFT, *Density Functional Theory*) foi introduzida em um artigo de Hohenberg e Kohn em 1964.<sup>61</sup> A principal contribuição deste artigo são dois teoremas que representam os principais pilares teóricos do DFT. Esta seção apresenta os teoremas de Hohenberg-Kohn e discute como uma função de onda pode ser associada exclusivamente à uma determinada densidade.

O primeiro teorema afirma que a densidade eletrônica  $\rho(r)$  determina de maneira única o potencial externo ( $V_{ext}$ ) do operador hamiltoniano e, portanto, todas as propriedades do sistema. Isto implica também que não podem existir dois  $V_{ext}$  distintos que forneçam a mesma  $\rho(r)$ . Em outras palavras, dada a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(r)$  para um sistema de  $n$  elétrons é possível, em princípio, calcular a função de onda do estado fundamental correspondente  $\psi_0(r_1, r_2, \dots, r_n)$ . Isso significa que  $\psi_0$  é um funcional<sup>III</sup> de  $\rho_0$ . A densidade segue a condição de conservação de carga conforme a Equação (22):

$$\int \rho(r) dr = n \quad (22)$$

---

<sup>III</sup> Um funcional pode ser interpretado como uma função na qual, a fim de obter um número, devemos inserir outra função. Por exemplo, para calcular o número de partículas  $N$  a partir da densidade de partículas  $\mu(r)$ :  $N = \int d^3r \mu(r) = N[\mu]$ . Usamos a notação de funcional  $N[\mu]$  para este caso, que pode ser generalizada dada uma função  $F$  funcional de uma função  $g$ :  $F[g]$ .

Consequentemente, todos os componentes individuais que contribuem para a energia do estado fundamental são funcionais de  $\rho_0$  também. Assim, sendo o potencial externo ( $V_{ext}$ ) a interação núcleo-elétron, a energia eletrônica do estado fundamental pode ser escrita de acordo com a Equação (23):

$$E_0 = T_e[\rho_0] + V_{ext}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (23)$$

Identificando termos que dependem de parâmetros dos núcleos ( $N, R, Z$ ) como dependentes do sistema (átomo, molécula, cristal etc.) e termos eletrônicos como universalmente válidos na Equação (24):

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{V_{ext}[\rho_0]}_{\substack{\text{Dependente} \\ \text{do sistema}}} + \underbrace{T_e[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]}_{\substack{\text{Universalmente} \\ \text{válidos}}} \quad (24)$$

Unindo os termos universalmente válidos obtemos o funcional de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}[\rho_0]$ ) de acordo com a Equação (25):

$$E_0[\rho_0] = V_{ext}[\rho_0] + F_{HK}[\rho_0] \quad (25)$$

Assim, ao inserir uma densidade arbitraria no funcional de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}[\rho]$ ) obtemos o valor de expectativa<sup>IV</sup>  $\langle \psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle$ <sup>V</sup>.

Podemos então escrever a Equação (26):

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] = \langle \psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle \quad (26)$$

---

<sup>IV</sup> Valor probabilisticamente esperado como resultado de uma medição.

<sup>V</sup> Notação *bra-ket* em que um *bra*  $\langle \psi |$  é o conjugado de um *ket*  $|\psi\rangle$  que indica um vetor de estado da função de onda. É uma forma simplificada de representar a combinação linear de todos autoestados do sistema em uma base. Em uma base  $r$  o *bra-ket*  $\langle \psi | H | \psi \rangle$  equivale à integral  $\int \psi^* H \psi dr$ , onde  $\psi^*$  é o complexo conjugado de  $\psi$ . Para obter o complexo conjugado basta inverter o sinal da parte imaginária da função.

E para obter o funcional da energia total temos a equação:

$$E_0[\rho] = \langle \psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (27)$$

A partir destas equações, podemos dizer que ao conhecermos exatamente  $F_{HK}[\rho]$  poderíamos resolver a equação de Schrödinger de maneira exata. E, por ser um funcional de termos universalmente válidos, funcionaria bem para qualquer sistema, sejam átomos, moléculas complexas ou sólidos.

O segundo teorema pode ser expresso de acordo com a Equação (28):

$$E_0 \leq E[\rho'] = T_e[\rho'] + V_{Ne}[\rho'] + V_{ee}[\rho'] \quad (28)$$

Neste contexto a Equação (28) descreve o princípio variacional, onde cada densidade de teste  $\rho'$  (que satisfaça as condições  $\rho'(r) \geq 0$  e  $\int \rho'(r) dr = n$ ) representa uma energia superior à do estado fundamental  $E_0$ , que será obtida se e só se  $\rho_0$  for encontrada para o determinado sistema.

Apesar de ambos os teoremas abordados serem a base da DFT o método de Hohenberg-Kohn não nos mostra como realizar esse processo de forma prática, visto que não é conhecida a forma explícita dos funcionais  $T_e[\rho]$  e  $V_{ee}[\rho]$ .

#### 2.2.4.2 Equações de Kohn-Sham

De maneira similar à abordagem de Hartree-Fock, no método Kohn-Sham<sup>62</sup> (KS) o sistema eletrônico é tratado como um conjunto de elétrons não interagentes de orbitais de partícula única chamados orbitais de KS  $\phi_i(r)$ . Escrevemos  $F_{HK}[\rho]$  de acordo com a Equação (29):

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_S[\rho] + V_H[\rho] + T_c[\rho] + V_x[\rho] \quad (29)$$

Onde a energia cinética  $T_e[\rho]$  foi dividida em outros dois termos: um de energia cinética tratando os elétrons como um gás de partículas não interagentes  $T_S[\rho]$  e outro de correlação dinâmica  $T_c[\rho]$ , tais que  $T_e[\rho] = T_S[\rho] + T_c[\rho]$ . O funcional de interação elétron-elétron  $V_{ee}[\rho]$  foi dividido em um funcional de Hartree  $V_H[\rho]$  (aproximação do funcional de interação coulombiana) e um funcional de troca  $V_x[\rho]$ .

Os termos de troca e correlação são unidos em um só termo, formando o funcional de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . Este funcional inclui a diferença entre a energia cinética de um sistema interagente e de outro não-interagente e a correção introduzida pelo potencial de Coulomb clássico para a auto-interação das partículas. Com estas considerações, podemos escrever a Equação (30):

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (30)$$

A fim de extrair o funcional da energia total utilizamos a Equação (31):

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (31)$$

Explicitando o funcional de Hartree obtemos  $V_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr'$

Ao explicitar o funcional  $T_S[\rho]$  observamos que não é um funcional direto da densidade, mas sim dos orbitais monoelétrônicos  $\phi_i(r)$  do sistema não interagente, conforme a Equação (32).<sup>63</sup>

$$T_S[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \int d^3\phi_i^*(r)\nabla^2\phi_i(r)dr \quad (32)$$

A densidade do sistema não interagente deve ser de acordo com a Equação (33):

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n f_i|\phi_i(r)|^2 \quad (33)$$

Onde  $f_i$  é a ocupação no  $i$ ésimo orbital. Sendo  $\rho > 0$  para qualquer coordenada  $r$ , logo  $T_S$  é um funcional implícito de  $\rho$ :  $T_S[\{\phi_i[\rho]\}]$ .

Para minimizar a energia da Equação (31) segundo a abordagem de Kohn-Sham escrevemos a Equação (34):

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta V_{ext}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \\ 0 &= \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \end{aligned} \quad (34)$$

Onde já podemos extrair os potenciais externo  $V_{ext}(r)$  e de Hartree  $V_H(r)$ . O termo envolvendo o funcional de troca e correlação só pode ser calculado explicitamente se uma aproximação para  $E_{xc}$  for escolhida e então obtém-se o potencial de troca e correlação  $V_{xc}(r)$ .

Considerando agora um sistema de elétrons não interagentes se movendo em um potencial  $V_S(r)$  a condição de minimização é dada pela Equação (35):

$$0 = \frac{\delta E_S[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta V_S[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_S(r) \quad (35)$$

Observamos que neste caso os termos de Hartree e troca-correlação não estão presentes devido à ausência de interações. A densidade que resolve a equação neste caso é tida como  $\rho_S(r)$ . Comparando as Equações (34) e (35) observamos que ambas as minimizações possuem a mesma solução  $\rho_S(r) \equiv \rho(r)$  quando  $V_S(r)$  é de acordo com a Equação (36):

$$V_S(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (36)$$

Com este artifício é possível calcular a equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico apenas resolvendo as equações de um sistema de partículas não interagentes dos orbitais de KS segundo a Equação (37):

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_S(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (37)$$

A Equação (37) fornece os orbitais que reproduzem a densidade do sistema original  $\rho(r)$  de acordo com a Equação (38).

$$\rho_S(r) \equiv \rho(r) = \sum_{i=1}^n f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (38)$$

Assim, as Equações (36), (37) e (38) são conhecidas como equações de KS e apresentam uma forma prática de relacionar a densidade eletrônica com a energia do estado fundamental para um determinado sistema. Computacionalmente o processo é feito seguindo o método SCF descrito na seção 2.2.3.

Porém, conforme comentado, para encontrar  $V_{xc}(r)$  da Equação (36) é necessário fazer uma boa aproximação de  $E_{xc}$  e algumas abordagens para este fim serão discutidas na próxima seção.

## 2.2.5 Aproximação do Potencial de Troca e Correlação

Para que seja possível utilizar as Equações de KS é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação. A seguir serão introduzidos dois métodos comumente utilizados para esta aproximação.

### 2.2.5.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Esta aproximação considera um gás homogêneo de elétrons para o sistema, o que faz com que para a LDA a  $E_{xc}$  em um determinado ponto dependa apenas da densidade eletrônica neste ponto, ou seja, da densidade local. O funcional de troca e correlação é obtido pela Equação (39):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r e_{xc}^{hom}(\rho(r)) \quad (39)$$

Onde  $e_{xc}^{hom}$  é a energia de troca e correlação por unidade de volume de um gás de elétrons de densidade homogênea. Separando as energias de troca e correlação temos  $e_{xc}^{hom} = e_x^{hom} + e_c^{hom}$ . Para  $e_x^{hom}$  existe solução exata<sup>63</sup>, enquanto para  $e_c^{hom}$  são obtidas excelentes aproximações<sup>64</sup> e parametrizações<sup>65</sup>. A LDA é adequada para descrever sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme e em geral é menos custosa computacionalmente. Porém, para sistemas onde densidade eletrônica for altamente não uniforme, será necessário utilizar métodos que considerem um gradiente<sup>VI</sup> da densidade eletrônica.

#### 2.2.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A GGA considera a densidade eletrônica em um ponto e o gradiente desta densidade, conforme a Equação (40):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r f(\rho(r), \nabla\rho(r)) \quad (40)$$

Para facilitar na prática os cálculos,  $f$  precisa ser uma função analítica parametrizada. Existem algumas outras funções conhecidas e utilizadas<sup>66</sup>, porém a mais comum é a proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), que considera as propriedades corretas da LDA ( $e_x^{hom}$ ) combinadas com as características energeticamente mais importantes da não localidade da densidade corrigida por gradiente.<sup>67</sup>

Em comparação com a LDA, as GGAs tendem aproximar melhor as energias totais,<sup>68</sup> energias de atomização, barreiras de energia e diferenças estruturais de energia.<sup>69</sup> A GGA expande e suaviza ligações,<sup>70</sup> um efeito que às vezes corrige e às

---

<sup>VI</sup> Em três dimensões o gradiente, ou vetor gradiente, de um campo escalar  $F(x, y, z)$  é dado pela expressão  $\nabla F = \frac{\delta F}{\delta x} i + \frac{\delta F}{\delta y} j + \frac{\delta F}{\delta z} k$  e indica a direção e a taxa de aumento mais acentuada para a grandeza  $F$  a partir de um determinado ponto, onde  $i, j, k$  são os vetores unitários.

vezes superestima a previsão da LDA.<sup>71</sup> Normalmente, a GGA é favorecida em situações de falta de homogeneidade de densidade, mantendo um custo computacional razoável.

## 2.2.6 DFT em Sólidos Cristalinos

### 2.2.6.1 Sólidos Cristalinos

Em sólidos cristalinos existe uma organização tridimensional dos átomos, compondo 7 sistemas cristalinos divididos em 14 redes de Bravais, 32 grupos de ponto e 230 grupos espaciais.<sup>72</sup>

Na Figura 15 observamos os sistemas cristalinos e as redes tridimensionais possíveis para os sólidos. Os comprimentos das arestas na célula unitária<sup>VII</sup> são denotados como  $a$ ,  $b$  e  $c$ , e denominados parâmetros de rede. As diferenças entre os sistemas podem ser especificadas pelos comprimentos relativos das arestas e pelos ângulos entre elas.<sup>VIII</sup>

---

<sup>VII</sup> Célula unitária é uma célula a partir da qual preenchemos todo o espaço realizando as translações adequadas.

<sup>VIII</sup> Por convenção,  $\alpha$  é o ângulo entre  $b$  e  $c$ ,  $\beta$  o ângulo entre  $a$  e  $c$ , e  $\gamma$  é o ângulo entre  $a$  e  $b$ . Assim, por exemplo, para um sistema cúbico  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , hexagonal  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  etc., conforme a Figura 15.



Figura 15: Os sete sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais. Fonte: MASCARENHAS, 2020 (Adaptado).<sup>73</sup>

Uma célula primitiva é a célula unitária com o menor volume possível, sendo que comporta apenas um ponto da rede. Uma forma conveniente e usual de obter uma célula primitiva é a célula de Wigner-Seitz, já que possui a mesma simetria da rede de Bravais sobre a qual é construída. Podemos obtê-la traçando retas que conectem um ponto da rede com todos seus vizinhos e então, no ponto do meio de cada reta, traçar linhas normais a elas. Assim, escolhendo o menor volume (em 3 dimensões) ou área (em 2 dimensões) fechado pelas linhas, obtemos a célula de Wigner-Seitz. Um exemplo para o caso em 2D está ilustrado na Figura 16:

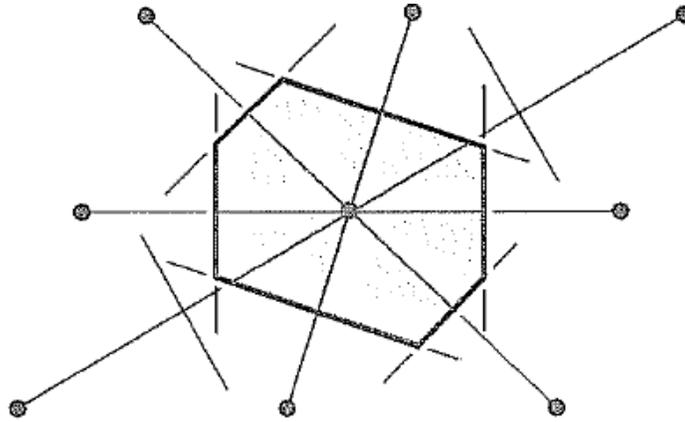


Figura 16: Exemplo de célula de Wigner-Seitz bidimensional. Fonte: KITTEL, 2005. <sup>74</sup>

A Rede de Bravais especifica o arranjo periódico de pontos sobre os quais as unidades estruturais (chamadas de base) do cristal são organizadas. A base pode ser formada por átomos, grupos de átomos, íons etc., mas a rede de Bravais indica apenas a geometria da estrutura periódica implícita em cada caso de acordo com a Equação (41):

$$R = u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3 \quad (41)$$

Onde  $a_i$  são vetores em diferentes planos,  $u_i$  são números inteiros e  $R$  é como denotamos o vetor de posição de um ponto da rede real (tridimensional neste caso).

É dado um conjunto de vetores  $R$  formando uma rede de Bravais e uma onda plana  $e^{iG \cdot r}$ , onde  $G$  é um vetor de onda genérico e  $r$  um vetor que representa um ponto genérico dentro da rede. Nesta situação nem todos os vetores  $G$  irão possuir a mesma periodicidade da rede de Bravais, porém, para alguns valores específicos deste vetor de onda sim. Esses casos específicos de vetores de onda com a mesma periodicidade da rede são denotados como  $K$  e o conjunto desses vetores de onda é chamado rede recíproca. Assim  $K$  pertence à rede de Bravais desde que as Equações (42) e (43) possuam validade para qualquer  $r$  e  $R$  na rede em questão:

$$e^{iK \cdot (r+R)} = e^{iK \cdot r} \quad (42)$$

$$e^{iK \cdot R} = 1 \quad (43)$$

A rede recíproca também é uma rede de Bravais, porém no chamado espaço recíproco (espaço dos vetores de onda), de maneira que podemos indicar os vetores da rede recíproca conforme a Equação (44):

$$K = v_1 b_1 + v_2 b_2 + v_3 b_3 \quad (44)$$

Onde  $v_i$  são números inteiros e  $b_i$  são vetores dados pela Equação (45):

$$\begin{aligned} b_1 &= 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}, \\ b_2 &= 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}, \\ b_3 &= 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}, \end{aligned} \quad (45)$$

Sendo assim, é possível gerar células unitárias nesse espaço recíproco, ou espaço- $k$ . A célula de Wigner-Seitz da rede recíproca é chamada de primeira zona de Brillouin. Como veremos adiante, a zona de Brillouin é importante para os cálculos de DFT, já que analisando alguns pontos específicos contidos nela é possível monitorar o espaço- $k$  como um todo.

### 2.2.6.2 Teorema de Bloch

A resolução da equação de Schrödinger para elétrons em um sólido é, a princípio, um problema multieletrônico. Porém como vimos nas seções anteriores 2.2.3 e 2.2.4 fazemos aproximações tratando os elétrons individualmente em um potencial efetivo dos demais elétrons. No contexto de sólidos cristalinos esse potencial apresenta características especiais já que existe periodicidade e é denotado como  $U(r)$ . A Figura 17 ilustra a periodicidade de  $U(r)$  de um cristal em função da posição dos seus íons constituintes ( $r$ ) em um eixo. Os pontos pretos representam as posições de equilíbrio dos íons; as curvas sólidas representam o potencial periódico ao longo da linha de íons,

enquanto as curvas pontilhadas retratam o potencial periódico ao longo dos planos de íons e por fim, as linhas tracejadas mostram o potencial de cada íon isolado.

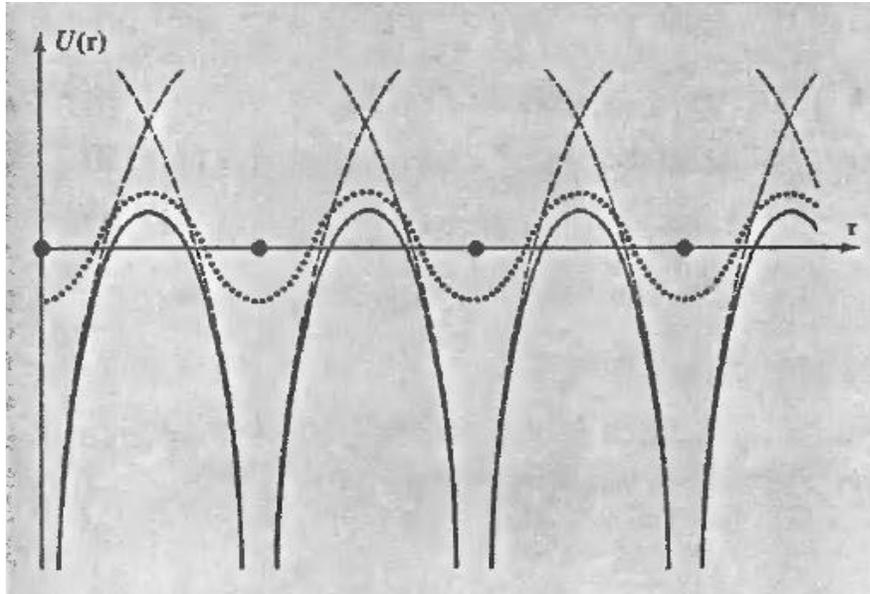


Figura 17: Potencial periódico  $U(r)$  de um cristal plotado em função da posição dos íons ( $r$ ) em um eixo. Fonte: ASHCROFT, 1976. <sup>72</sup>

A equação de Schrödinger para um elétron neste potencial periódico pode ser generalizada na forma da Equação (46):

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(r) \right] \psi = \varepsilon \psi \quad (46)$$

Os elétrons independentes que obedecem a Equação (46) são chamados elétrons de Bloch. Os estados estacionários<sup>IX</sup> dos elétrons de Bloch possuem uma consequência da periodicidade do potencial  $U$ , o teorema de Bloch. De acordo com o teorema de Bloch os autoestados  $\psi$  do hamiltoniano monoelétrônico da Equação (46) (onde  $U(r + R) = U(r)$  para todo  $R$  em uma rede de Bravais) pode ser representado matematicamente por uma onda plana multiplicada por uma função, de acordo com a Equação (47):

$$\psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (47)$$

<sup>IX</sup> Estados nos quais as propriedades não se alteram com o tempo.

Onde a função  $u_{nk}(r)$  apresenta a mesma periodicidade da rede de Bravais em questão, de acordo com a Equação (48):

$$u_{nk}(r + R) = u_{nk}(r) \quad (48)$$

O índice  $n$  (que nesse contexto não se refere ao número de elétrons do sistema) é necessário devido a que para um determinado  $k$  existem várias soluções para a equação de Schrödinger. Tratamos  $k$  como um vetor de onda da rede recíproca confinado dentro da primeira zona de Brillouin, já que qualquer  $k'$  fora dessa zona pode ser descrito em função do vetor  $K$  da rede recíproca ( $k' = k + K$ ). Como nesta situação, a equação de autovalores está confinada, é esperada uma família infinita de soluções com autovalores de energia discretamente espaçados<sup>x</sup>, os quais rotulamos com o índice de banda ( $n$ ). Assim descrevemos os níveis de energia dos elétrons utilizando uma família de funções denotadas como  $\varepsilon_n(k)$ , a partir das quais obtemos a estrutura de bandas do sólido.<sup>72</sup>

Uma maneira alternativa de interpretar o teorema de Bloch é associar um vetor  $k$  a cada  $\psi$  na escolha dos autoestados do hamiltoniano da Equação (46), como expresso na Equação (49):

$$\psi(r + R) = e^{ik \cdot R} \psi(r) \quad (49)$$

Como consequência, para cálculos envolvendo sólidos cristalinos, comumente ondas planas descrevem as autofunções correspondentes na resolução das equações de KS (37).

---

<sup>x</sup> Por exemplo o problema do elétron livre confinado em um poço quadrado de dimensões finitas, onde existe um conjunto de níveis de energia discretos para o elétron (ver capítulo 2.6 do livro Introduction to Quantum Mechanics, de David J. Griffiths.)<sup>55</sup>

### 2.2.6.3 Base de Ondas Planas

No método Hartree-Fock Roothaan-Hall discutido na seção 2.2.3, um conjunto de funções matematicamente convenientes do tipo Slater ou gaussianas eram utilizadas para aproximar os orbitais. De maneira análoga, como não são conhecidas expressões analíticas para descrever as funções de onda dos elétrons em um sólido cristalino, é escolhido um conjunto de funções matemáticas para representá-las, chamadas funções de base. Como visto na seção 2.2.6.2 é conveniente utilizar funções do tipo onda plana no caso de sólidos cristalinos, sendo então utilizada uma base de ondas planas.

Qualquer função invariante frente a uma translação  $K$ , onde  $K$  são os vetores de translação da rede recíproca da Equação (44), pode ser expandida em uma série de Fourier.<sup>74</sup> Nesse contexto a função  $u_{nk}(r)$  da Equação (47) é expandida com ondas planas em todo o espaço recíproco segundo a Equação (50):

$$u_{nk}(r) = \sum_K c_{nK} e^{iK \cdot r} \quad (50)$$

Os orbitais de Kohn-Sham são então descritos de acordo com a Equação (51):

$$\phi_{nk}(r) = e^{iK \cdot r} \sum_K c_{nK} e^{iK \cdot r} \quad (51)$$

De mesma maneira podemos expandir os termos de potencial da Equação (36) a fim de obter a Equação (52):

$$V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) = \sum_{K'} V_{K'} e^{iK' \cdot r} \quad (52)$$

E escrever a equação de autovalores correspondente:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \sum_{K'} V_{K'} e^{iK' \cdot r} \right] e^{iK \cdot r} \sum_K c_{nK} e^{iK \cdot r} = \varepsilon_n e^{iK \cdot r} \sum_K c_{nK} e^{iK \cdot r} \quad (53)$$

O termo  $K'$  é outro vetor de translação da rede recíproca tal que  $K' = k + K$ . Utilizando algumas ferramentas matemáticas é possível escrever a equação na sua forma matricial segundo a Equação (54):

$$\sum_{K'} H_{kK'} c_{nK'} = \varepsilon_n c_{nk} \quad (54)$$

Assim o método SCF pode ser executado mediante diagonalização sucessiva de matrizes, a fim de obter os autovalores  $\varepsilon_n$  e os coeficientes  $c_{nk}$  que determinam os orbitais de Kohn-Sham e, portanto, a densidade que será atualizada a cada iteração até a auto-consistência.

A energia de uma onda plana  $E_{pw}$  está associada ao módulo do seu vetor de onda de maneira que, no presente contexto, é dada pela Equação (55):

$$E_{pw} = \frac{\hbar^2}{2m} |K|^2 \quad (55)$$

Como os vetores  $K$  são infinitos, a base gerada é infinita e deve ser truncada para realização dos cálculos. Isto é feito escolhendo uma energia máxima de corte chamada *cutoff* ( $E_{cutoff}$ ) formando uma base de ondas planas com energias correspondentes menores ou igual a  $E_{cutoff}$ . Em outras palavras, a  $E_{cutoff}$  define um valor máximo para o módulo do vetor de onda ( $K_{max}$ ), de acordo com a Equação (56):

$$|K_{max}|^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E_{cutoff} \quad (56)$$

Com isso delimita-se uma esfera de raio  $|K_{max}|$  no espaço recíproco, portanto o número de ondas planas incluídas na base é proporcional a  $|K_{max}|^3$ . Consequentemente

o número de ondas planas incluídas na base é proporcional a  $(E_{cutoff})^{3/2}$ . Aumentando  $E_{cutoff}$  estamos aumentando o número de ondas planas incluídas nos cálculos, o que acaba tornando o processo computacionalmente mais custoso. Devido a isso, normalmente é realizado um teste de convergência<sup>XI</sup> onde o ciclo SCF é feito computando energias de corte sucessivamente mais altas, até que as quantidades de interesse mudem muito pouco com o aumento da  $E_{cutoff}$ , indicando que o resultado está convergindo para um determinado número.<sup>75</sup>

É importante observar que mesmo que um resultado esteja convergido com sucesso, esse fato por si só não garante uma boa descrição da realidade. Para isso fazemos a validação dos resultados convergidos, comparando com trabalhos similares na literatura e com resultados experimentais.

#### 2.2.6.4 Pseudopotenciais

Em sólidos os elétrons e núcleos interagem fortemente mediante o potenciais de Coulomb. Na maioria dos casos os elétrons do caroço, ou seja, mais próximos do núcleo, estão fortemente ligados e não respondem efetivamente aos movimentos dos elétrons de valência. Além disso, é difícil modelar as funções de onda dos elétrons na proximidade com o núcleo devido a oscilações abruptas que requerem uma  $E_{cutoff}$  muito elevada para serem bem aproximadas.<sup>76</sup> Em virtude disso, usam-se técnicas de suavização que substituem uma função *all-electron* (função que considera todos os estados eletrônicos) por uma pseudofunção de onda  $\varphi^{PS}$ , associada a um pseudopotencial  $V^{PS}$  como observamos na Figura 18. Verifica-se que as pseudofunções se tornam idênticas às funções *all-electron* a partir do chamado raio de corte  $r_c$ . Nos estados do caroço ( $r < r_c$ ), a suavização garante que não haja nós nas funções de onda e possam ser aproximadas sem necessidade de uma  $E_{cutoff}$  elevada. A determinação do  $r_c$  é fundamental para descrever os sistemas de maneira otimizada.

---

<sup>XI</sup> O chamado critério de convergência varia de acordo com a situação e algumas convenções podem ser encontradas na literatura.<sup>75</sup>

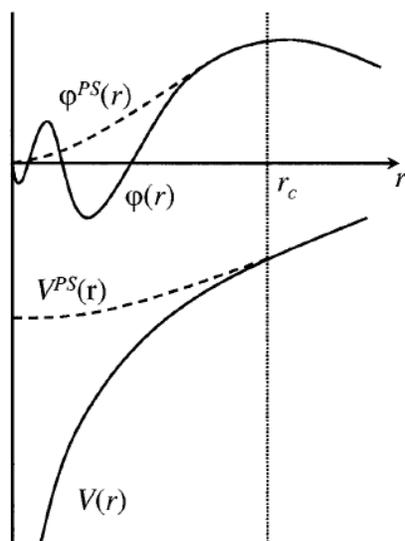


Figura 18: Pseudofunção e pseudopotencial em comparação com tratamento *all-electron*, em função da proximidade com o núcleo ( $r$ ). Fonte: SINGH, 2006.<sup>76</sup>

Os primeiros pseudopotenciais criados, garantiam que a norma da pseudofunção fosse idêntica à da função de onda original (norma conservada), segundo a Equação (57):

$$\int dr r^2 \varphi^{PS*}(r) \varphi^{PS}(r) = \int dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (57)$$

Posteriormente foi desenvolvido um método chamado *ultrasoft* que, renunciando à normalização da pseudofunção para distâncias abaixo de  $r_c$ , permite suavizar ainda mais os estados do caroço e reduzir muito a  $E_{cutoff}$ .<sup>77</sup> Podemos observar uma comparação entre as funções de onda na Figura 19. Devido à relaxação da condição de normalidade os pseudopotenciais *ultrasoft* precisam incluir alguns termos de correção para funcionarem e acabam sendo menos transferíveis que outros tipos de pseudopotenciais, ou seja, a variedade de sistemas nos quais podem ser utilizados é mais restrita. Contudo, os pseudopotenciais *ultrasoft* foram propostos para uso em cálculos de grande escala, para os quais o custo da geração de pseudopotenciais é insignificante em comparação com o custo dos cálculos. Assim, é bastante viável recalculá-los durante as sucessivas iterações do ciclo SCF.<sup>76</sup>

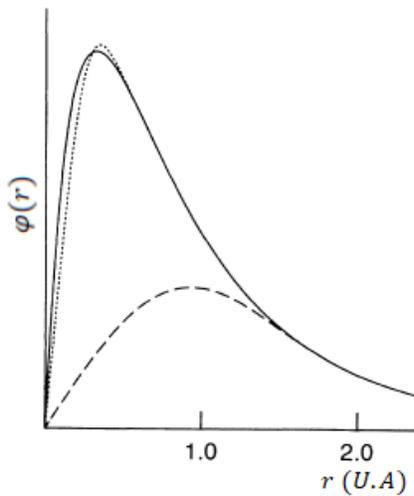


Figura 19: Função de onda radial do orbital 2p do oxigênio.(curva sólida), pseudofunção de norma conservada (curva pontilhada) e pseudofunção ultrasoft (curva tracejada). Fonte: VANDERBILT, 1990 (Adaptado).<sup>77</sup>

#### 2.2.6.5 Método Monkhorst-Pack

Para calcular a densidade eletrônica a partir das autofunções de energia com a Equação (38), seria necessário conhecer as autofunções em todos os estados ocupados do sistema. Porém, como visto na seção 2.2.6.2, podemos tratar as equações como confinadas dentro da primeira zona de Brillouin. Ainda assim o número de pontos-k é muito grande e cada um representa uma matriz diferente a ser diagonalizada. Porém, os níveis de energia são invariantes frente a algumas operações de simetria na rede, fazendo com que sua informação seja redundante em alguns casos e, com isso, seja possível reduzir a zona de Brillouin à chamada cunha irredutível da zona de Brillouin (*IBZ, irreducible Brillouin zone*). Um exemplo que ilustra claramente essa propriedade de simetria é mostrado na Figura 20. Conseqüentemente, a determinação da densidade eletrônica para sólidos cristalinos é feita na prática mediante integrais sobre a IBZ. No método Monkhorst-Pack<sup>78</sup> as integrações são executadas como somas ponderadas sobre uma grade de pontos-k representativos. As localizações dos pontos representativos e os pesos correspondentes são independentes das energias das bandas e são escolhidos para render a melhor convergência para funções suavizadas, de

maneira que os pontos e pesos são construídos para integrar todas as ondas planas de maneira exata até o vetor de onda de corte ( $K_{max}$ ).

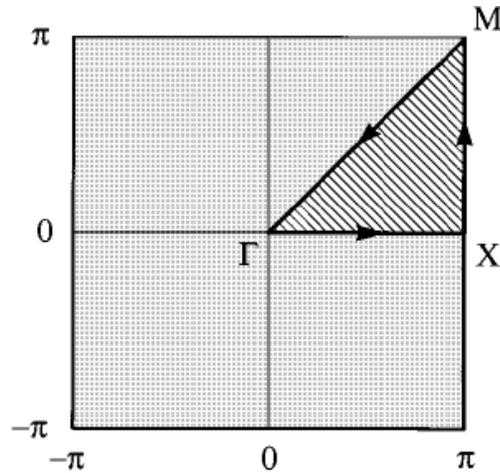
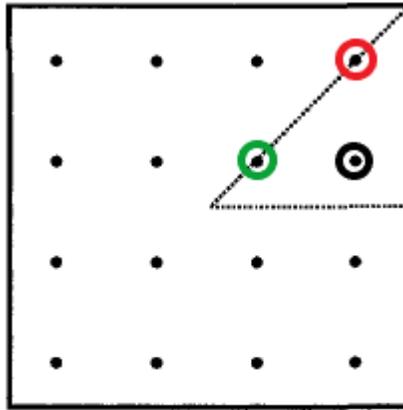


Figura 20: Cunha irreduzível na zona de Brillouin de uma rede quadrada.  $X$ ,  $M$  e  $\Gamma$  são os pontos de alta simetria utilizados para traçar a cunha irreduzível. Fonte: ESIRGEN, 1997.<sup>79</sup>

Por exemplo, na Figura 21 temos a IBZ de uma rede quadrada sendo representada por uma grade 4 x 4 de pontos igualmente espaçados: Observamos que os pontos a partir dos quais a cunha é gerada são os pontos  $\Gamma$ ,  $X$  e  $M$  da Figura 20. Conjuntos de pontos- $k$  equivalentes por simetria são encontrados aplicando rotações permitidas pelas operações de simetria do grupo. Um ponto- $k$  representativo de cada conjunto é escolhido. O peso  $w(k)$  atribuído é igual ao número de pontos pertencentes em um mesmo conjunto de simetria, dividido pelo número total de pontos na grade. Para esta grade são observados 3 pontos- $k$  representativos com seus respectivos pesos, indicados na Figura 21.



3 pontos-k representativos:

- $(1/8, 1/8)$ ,  $w=1/4$
- $(3/8, 1/8)$ ,  $w=1/2$
- $(3/8, 3/8)$ ,  $w=1/4$

Figura 21: Rede quadrada 4 x 4, destacando as coordenadas dos pontos representativos e o seu respectivo peso. Fonte: SINGH, 2006. (Adaptado) <sup>76</sup>

Testes de convergência também podem ser executados para otimizar a amostragem de pontos-k para determinação de uma quantidade de interesse. Nesse caso, mantendo uma  $E_{cutoff}$  fixa, aumenta-se o número de pontos-k da grade (para o exemplo da grade quadrada acima poderia ser 2 x 2, 4 x 4, 6 x 6 e assim sucessivamente) até a convergência.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 PREPARAÇÃO DA ESTRUTURA E CÁLCULOS ELETRÔNICOS

A partir do arquivo CIF (*Crystallographic information file*) do material encontrado em bases cristalográficas como ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*)<sup>80</sup>, a estrutura foi processada através de um software como VESTA<sup>81</sup> ou SeeK-path<sup>82</sup> produzindo a entrada apropriada para cálculo no pacote de softwares Quantum Espresso.<sup>83</sup> Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados dentro do formalismo do DFT e do SCF aplicando GGA-PBE<sup>67</sup> como funcional de troca e correlação. Pseudopotenciais *Ultrasoft* GBRV (PP-US)<sup>84</sup> foram aplicados para descrever a interação elétron-íon nos cálculos de estrutura eletrônica. Foram realizados testes de convergência dos parâmetros energia de *cutoff* das ondas planas e do tamanho da malha de pontos-k a fim de obter parâmetros computacionais otimizados para o sistema. A estrutura obtida a partir do CIF foi então relaxada buscando minimizar as forças nos íons a um valor menor que 0,001 Ry/Å obtendo novas posições atômicas e parâmetros de rede. Em seguida, realizou-se o cálculo eletrônico SCF na estrutura otimizada com um critério de convergência de  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom na energia total para obter a densidade eletrônica convergida do sistema.

Dispondo da densidade eletrônica do SCF, o hamiltoniano de KS pôde ser gerado novamente e diagonalizado a fim de obter os autovalores de energia e os autoestados do sistema em qualquer ponto-k da rede recíproca, processo conhecido como cálculo do campo não auto-consistente (NSCF), já que a densidade não é atualizada a cada passo como no SCF. Assim foi possível selecionar um caminho de alta simetria no espaço recíproco obtendo a estrutura de bandas do sistema ou ainda amostrar em um *grid* de pontos-k denso para obter a densidade de estados. A partir do diagrama de bandas do material estimou-se seu potencial fotovoltaico utilizando propriedades eletrônicas como *bandgap* e massas efetivas. As projeções dos autoestados do sistema permitiram relacionar os orbitais de cada átomo com os estados observados, viabilizando a análise das interações responsáveis pelas propriedades do material.

### 3.2 MASSAS EFETIVAS

Em geral, fenômenos óticos e de transporte geralmente são governadas pelas estruturas de banda nas imediações da zona de Brillouin. Assim, a aproximação parabólica para obtenção da massa efetiva é um método apropriado para fazer uma análise de as propriedades eletrônicas e de transporte. O cálculo das massas efetivas foi realizado utilizando um *script* que faz a interpolação de pontos partindo de um ponto de alta simetria na zona de Brillouin até seu vizinho, respeitando o caminho utilizado no cálculo das bandas, obtendo aproximadamente uma parábola; assim a partir do coeficiente  $a$  da equação da parábola ( $ak^2 + bk + c$ ) e da Equação (2) são obtidas as massas efetivas, trabalhando em unidades atômicas de Hartree.

### 3.3 SUPERCÉLULAS E ENERGIA DE FORMAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS

Para analisar o efeito da presença de dopantes, vacâncias ou interstícios que produzem defeitos pontuais no retículo cristalino a estrutura foi simulada utilizando supercélulas com 28 átomos para  $Cs_3Sb_2I_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e 56 átomos para  $Cs_3Sb_2Cl_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ). As supercélulas nesse caso são equivalentes à célula unitária do material já que são suficientemente grandes para o efeito de diluição do defeito dentro da matriz periódica, procurando aproximar-se do sistema ideal de um cristal infinito (computacionalmente inviável) com um defeito isolado. Dessa forma, as dimensões da supercélula são tais que os defeitos das supercélulas vizinhas não interajam entre si. Através do cálculo SCF com supercélula é possível determinar a energia de formação do defeito através da Equação (58).<sup>85</sup>

$$E^f[D] = E_{tot}[D] - E_{tot}[Cs_3Sb_2X_9] \pm \sum_i n_i \mu_i \quad (58)$$

Assim, a energia de formação de um defeito com neutralidade de carga,  $E^f[D]$ , é definida pela diferença da energia total da supercélula com defeito,  $E_{tot}[D]$ , e a energia da supercélula perfeita de  $Cs_3Sb_2X_9$  ( $X = Cl, I$ ) somada a energia correspondendo a

remoção (–) ou adição (+) de elementos para formar o defeito da supercélula contados pelo inteiro  $n_i$  indicando o número de átomos do tipo  $i$  (átomos da estrutura ou de impurezas), que são multiplicados por  $\mu_i$ , correspondendo o potencial químico desses elementos. Os potenciais químicos de substâncias puras dependem de condições experimentais como condições de crescimento ricas ou pobres na substância em questão assim como temperatura e pressão parcial. O potencial químico de um elemento em condições ricas do mesmo pode ser aproximado a partir do cálculo do calor de formação desse elemento em seu sólido mais estável. Assim utilizamos o potencial químico em condições ricas para obter uma energia de formação consistente.

O valor de  $\mu_i$  para um dado elemento foi obtido a partir da energia total proveniente do cálculo SCF da estrutura de menor volume formada somente por esse elemento, dividida pelo número de átomos na célula unitária utilizada no cálculo. É importante ressaltar que, apesar de que a energia de formação dos defeitos é na verdade uma função também da carga e da energia de Fermi, estes cálculos consideram apenas os potenciais químicos dos elementos envolvidos na formação dos defeitos e as energias totais das estruturas puras e com defeitos, contribuindo na investigação preliminar dos defeitos das impurezas na densidade de estados e energia de Fermi.

O DFT não é conhecido por fornecer valores absolutos coerentes com o experimento para a formação de defeitos, no entanto, as energias de formação relativas costumam ser precisas e nos permitem compreender melhor quais defeitos são mais prováveis de acontecer. Mais informações das particularidades do cálculo de energia de formação de defeitos por DFT podem ser encontrados no trabalho de revisão de FREYSOLDT, et al.<sup>85</sup>

### 3.4 CÁLCULO INCLUINDO DEFEITOS DO TIPO VACÂNCIA

Cálculos de estrutura eletrônica e pós processamento para ambas as estruturas com defeitos do tipo vacância foram realizados, utilizando os mesmos procedimentos e funcionais das estruturas puras. O estudo foi feito considerando uma célula unitária de cada perovskita, onde foi retirado um átomo de cada tipo em sua respectiva célula

unitária, gerando uma concentração alta de defeitos. As vacâncias foram simuladas considerando-as com carga neutra.

Dada uma célula unitária, podemos aplicar as operações de simetria do grupo espacial da célula a diferentes pontos dentro dela, os quais irão permanecer invariantes frente à operação ou não. O conjunto de operações sob as quais o ponto permanece invariante formam o grupo de simetria local daquele ponto. Por definição, todos os pontos com o mesmo grupo de simetria local são atribuídos à mesma posição de Wyckoff.<sup>86</sup> No presente estudo, as vacâncias de halogênio foram simuladas em diferentes posições de Wyckoff a fim de determinar qual o sítio que apresenta maior probabilidade de gerar a vacância.

### 3.5 CÁLCULO DAS ESTRUTURAS DOPADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO E HALOGÊNIOS

Com o objetivo de selecionar alguns metais de transição para estudar seu efeito nas perovskitas  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ) os metais de transição foram selecionados em um primeiro momento pela possibilidade de apresentar o estado de oxidação +3 tal qual o Sb apresenta nestas estruturas. Visando a estabilidade estrutural e a manutenção de um fator de estrutura semelhante, verificamos se o raio iônico do metal dopante no estado +3 se assemelhava ao raio do  $\text{Sb}^{+3}$  com base nos dados de raio iônico obtidos no trabalho de SHANNON<sup>87</sup> e revisado recentemente por OUYANG<sup>88</sup> especificamente para perovskitas de halogênio.

Utilizando esses critérios, foram selecionados como metais dopantes (M) os elementos Ag, In, Mo, Nb e Sc, cujos raios iônicos são mostrados na Tabela 1. As supercélulas com dopantes foram então montadas substituindo um átomo de Sb por um elemento dopante, obtendo-se estruturas do tipo  $\text{Cs}_6\text{Sb}_3\text{MI}_{18}$  e  $\text{Cs}_{12}\text{Sb}_7\text{MCl}_{36}$  ou, na fórmula mínima  $\text{Cs}_3\text{Sb}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{I}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_{1,75}\text{M}_{0,25}\text{Cl}_9$ , correspondendo a dopagens pesadas de 25% e 12,5% respectivamente (porcentagens correspondem à quantidade de Sb que foi substituído). As estruturas foram então relaxadas e os cálculos eletrônicos realizados.

Tabela 1– Raios atômicos e raios iônicos com estado de oxidação +3 em número de coordenação 6 obtidos do trabalho de SHANNON<sup>87</sup> para Sb e os elementos selecionados para dopagem.

Metal	Sb	Ag	In	Mo	Nb	Sc
Raio atômico (Å)	1,33	1,65	1,56	1,90	1,98	1,84
Raio iônico efetivo (Å) (oxidação +3) (NC = 6)	0,76	0,75	0,800	0,69	0,72	0,745

A dopagem com halogênio foi simulada nas perovskitas  $Cs_3Sb_2X_9$  substituindo dois halogênios X por outros Y, produzindo uma composição  $Cs_3Sb_2X_7Y_2$  (X = Cl, I e Y=Cl, Br ou I). O halogênio substituinte é colocado no mesmo sítio do halogênio substituído em uma única célula unitária do material. A relaxação e o cálculo eletrônico foram realizados com os mesmos parâmetros dos materiais puros, utilizando os mesmos funcionais tipo PBE.

### 3.6 CÁLCULO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os cálculos da função dielétrica  $\epsilon(\omega)$ , onde  $\omega$  é a frequência angular da onda eletromagnética, incluindo contribuições inter e intrabanda foram realizados dentro da aproximação de partícula independente<sup>89</sup> conforme implementado no código SIMPLE<sup>90</sup>. O código utiliza o método de interpolação de Shirley que obtém um conjunto de funções de base mais apropriada para integrações na zona de Brillouin reduzindo o custo computacional de forma expressiva.<sup>91, 92</sup> Como o código SIMPLE suporta apenas pseudopotenciais de norma conservada, foram usados pseudopotenciais Vanderbilt das bases SG15<sup>93</sup> e PseudoDojo<sup>94</sup> para todos elementos considerados. Em todas as simulações os efeitos relativísticos foram considerados em nível escalar enquanto a função dielétrica é sempre calculada incluindo contribuição não-local dos pseudopotenciais dos elementos da matriz de velocidade. A partir da parte real e imaginária da função dielétrica pode-se determinar todas constantes ópticas medidas experimentalmente como coeficiente de absorção e refletividade.

A fim de computar a refletividade a partir do conhecimento da função dielétrica, devemos introduzir o índice de refração  $n(\omega)$  e extinção  $k(\omega)$  que são definidos por:

$$[n(\omega) + ik(\omega)]^2 = \varepsilon(\omega) \quad (59)$$

A fórmula da refletividade é dada por:

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k(\omega)^2}{[n(\omega) + 1]^2 + k(\omega)^2} \quad (60)$$

Enquanto o coeficiente de absorção é dado por:

$$\alpha(\omega) = \frac{4 \cdot \pi \cdot k(\omega)}{\lambda} \quad (61)$$

Os cálculos foram realizados na estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) utilizando uma célula unitária onde um átomo de cada metal dopante substitui um Sb, com uma grade de pontos-k de  $6 \times 6 \times 4$ . Em metais a função dielétrica pode ser dividida em uma contribuição interbanda (referente à condução de elétrons na superfície de Fermi) e uma contribuição intrabanda (referente a transições eletrônicas verticais entre bandas ocupadas e não ocupadas)<sup>90</sup>. Para as estruturas que apresentaram caráter metálico (dopadas com Ag ou Nb) foi utilizado somente contribuição interbanda, extraindo apenas as informações de interesse, visando aplicação fotovoltaica. Cálculos para dopagens em  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ) não foram realizados devido à que sua célula unitária com 56 átomos requer um custo computacional grande para este tipo de cálculo.

### 3.7 ANÁLISE DE CARGAS

Para análises de carga foram utilizadas abordagens de Bader e Lödwin. Richard Bader desenvolveu uma maneira intuitiva de dividir moléculas em átomos, chamada Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas (QTAIM).<sup>95</sup> Sua definição de átomo é baseada

puramente na densidade de carga eletrônica. Bader usa o que chamamos de superfícies de fluxo zero para dividir os átomos. Uma superfície de fluxo zero é uma superfície 2-D na qual a densidade de carga é um mínimo perpendicular à superfície. Normalmente em sistemas moleculares, a densidade de carga atinge um mínimo entre os átomos e este é um lugar intuitivo para separar os átomos uns dos outros. Com este método foi possível obter as cargas individuais dos átomos em uma determinada estrutura utilizando um algoritmo de decomposição em rede.<sup>96</sup> Além disso, uma análise de cargas dentro do formalismo de Löwdin<sup>97</sup> foi aplicada, permitindo extrair informações relativas sobre a polarização parcial de orbitais e a polarização de spin total sobre cada átomo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESTRUTURAS PURAS

#### 4.1.1 Convergência

Foram realizados cálculos de convergência em relação a energia total do sistema para obter os parâmetros apropriados para energia de *cutoff* de ondas planas e para a malha de pontos-k. Neste estudo garantiu-se uma boa convergência usando 0,0015eV/atom como limiar de convergência, uma vez que valores considerados aceitáveis para convergência em relação a energia total utilizando GGA variam em torno de 0,005 eV/atom.<sup>75</sup> As curvas de convergência para o *cutoff* de ondas planas e a malha de pontos-k para a estrutura de Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> hexagonal são mostradas na Figura 22. A partir dos gráficos foi selecionado um valor 50 Ry (680 eV) para o *cutoff* de ondas planas para o Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (Figura 22a) e um *grid* de 32 pontos-k (Figura 22b) correspondendo a uma malha 4x4x2 de Monkhorst-Pack.

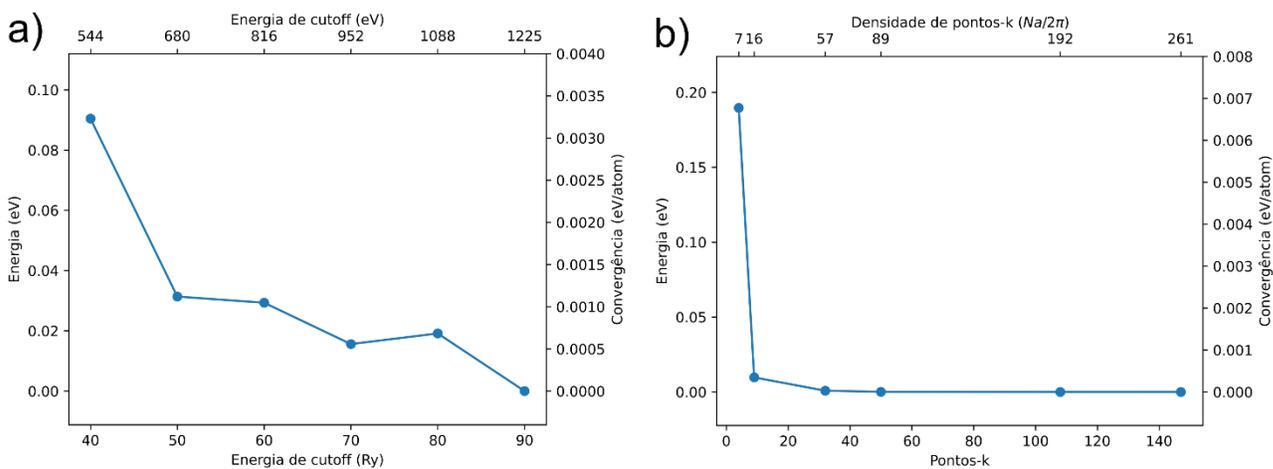


Figura 22: Curvas de convergência do Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc) para a) energia de cutoff de ondas planas e b) para o número de pontos-k.

Para a estrutura ortorrômbica do Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> os gráficos de convergência são mostrados na Figura 23, o *cutoff* de ondas planas utilizado foi 50 Ry e a malha de pontos K convergida contém 2 pontos-k correspondendo a malha 2x1x1. O ponto correspondente à energia total calculada com apenas um ponto-k (amostragem no ponto

Gamma) não foi mostrado no gráfico, já que apresentou uma convergência de 0.0026 eV/atom não atendendo ao critério estabelecido.

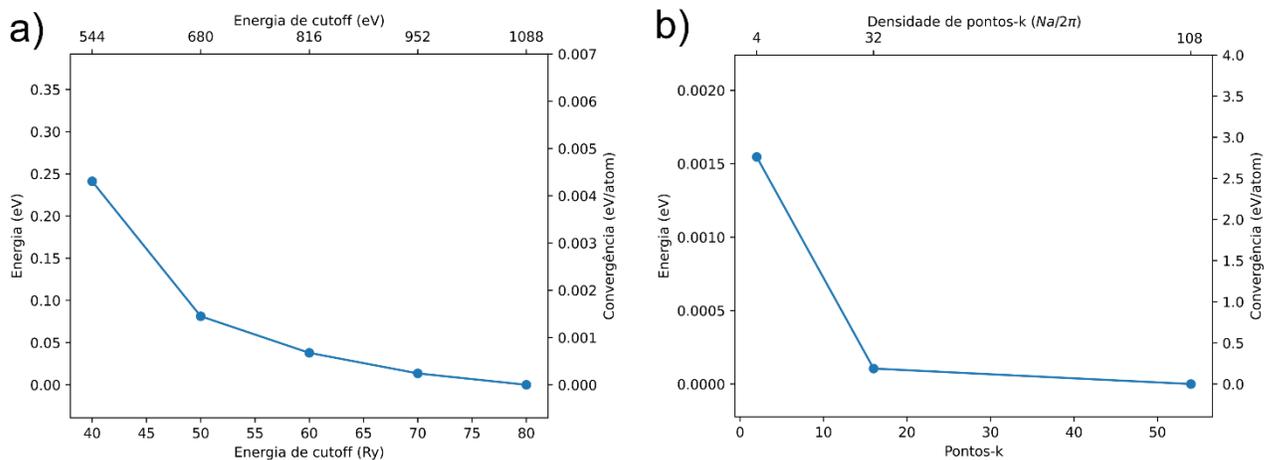


Figura 23: Curvas de convergência do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pmcn) para a) energia de cutoff de ondas planas e b) para o número de pontos-k.

#### 4.1.2 Estrutura e Gap

A partir do CIF das estruturas é realizada a relaxação da estrutura, a fim de minimizar as forças atuando sobre os íons na rede. Na Figura 24 observamos as estruturas puras relaxadas das perovskitas estudadas neste trabalho.

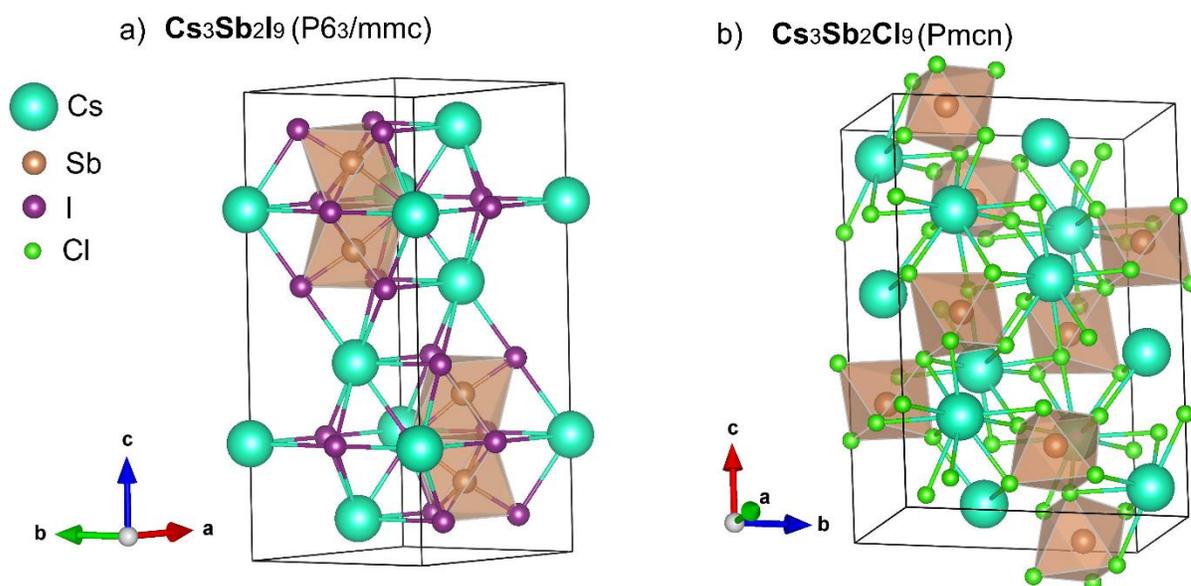


Figura 24: Estruturas relaxadas das perovskitas de a)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (P63/mmc) e b)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pmcn).

Os parâmetros de rede das perovskitas sem modificações assim como seus respectivos *bandgaps* ( $E_g$ ) e comprimento de ligação entre X-Sb (X=Cl,I) são mostrados na Tabela 2. Os erros encontrados para os parâmetros de rede das perovskitas foram todos inferiores a 3,5%, sendo, portanto, valores aceitáveis para cálculos com GGA-PBE.<sup>98</sup> O tamanho da ligação halogênio e antimônio também se manteve muito próxima a valores experimentais para ambas as estruturas, demonstrando precisão do método teórico em relação a geometria.

Tabela 2- Parâmetro de rede calculado (Å), comprimento de ligação entre X-Sb (X = Cl, I) (Å) e  $E_g$  (eV) das perovskitas de  $Cs_3Sb_2X_9$  (X = Cl, I).

Estrutura	Parâmetros de rede (Å)			$D_{X-Sb}$ (Å)	$E_g$ (eV)
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
<b><math>Cs_3Sb_2I_9</math> (P6<sub>3</sub>/mmc)</b>					
Calculado	8,54	8,54	21,64	3,02	1,81
Experimental <sup>99</sup>	8,35	8,35	20,92	3,03	1,89 <sup>43</sup>
Erro (%)	2,3	2,3	3,5	0,3	4,2
<b><math>Cs_3Sb_2Cl_9</math> (Pmnc)</b>					
Calculado	7,71	13,19	18,83	2,69	2,43
Experimental <sup>100</sup>	7,63	13,08	18,66	2,66	2,86 <sup>11</sup>
Erro (%)	1,0	0,9	0,9	1,0	15,0

É esperado que o valor do *bandgap* seja subestimado no DFT quando não são utilizados níveis de teoria mais elevados e mais custosos, como funcionais híbridos ou teoria de perturbação de muitos corpos. As medidas experimentais apresentadas para fins de validação começam a considerar o gap a partir da formação de éxciton, fazendo com que os resultados experimentais também sejam subestimados. Ainda sim existe um acordo entre *bandgap* e geometria que valida a simulação, sendo que as discrepâncias obtidas são modestas com ~0,08 eV de desvio para a perovskita de iodo e ~0,4 eV para a perovskita de cloro conforme mostrado na Tabela 2. Essa aproximação tanto da geometria quanto do *bandgap* são ótimos indicativos de que o nível de teoria utilizado é

compatível com a estrutura simulada, validando o experimento computacional. O comprimento das ligações Sb-X aumenta de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ , o que pode ser entendido pelo fato de que o raio efetivo do halogênio aumenta de Cl para I já que possuem o mesmo número de elétrons na valência, porém como o I possui mais elétrons no caroço próximos ao núcleo, acaba ocorrendo uma maior blindagem da carga positiva do núcleo que atrai os elétrons, fazendo com que a nuvem eletrônica da valência do I permaneça mais dispersa e sua ligação com o Sb menos efetiva.<sup>101</sup>

#### **4.1.3 Densidade de Estados e Bandas Projetadas**

De acordo com a densidade de estados projetada (PDOS) para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (Figura 25a), a BV é formada pelos orbitais I 5p e Sb 5s e a BC é formada pelos orbitais Sb 5p e I 5p. Para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Figura 25b) a BV é formada por Cl 3p e Sb 5s e a BC é formada pelos orbitais Sb 5p e Cl 3p. Os orbitais Sb 5s no topo da BV de ambas as estruturas, em semelhança ao orbital 6s das perovskitas de Pb, contribuem para uma boa atividade fotovoltaica.<sup>10</sup>

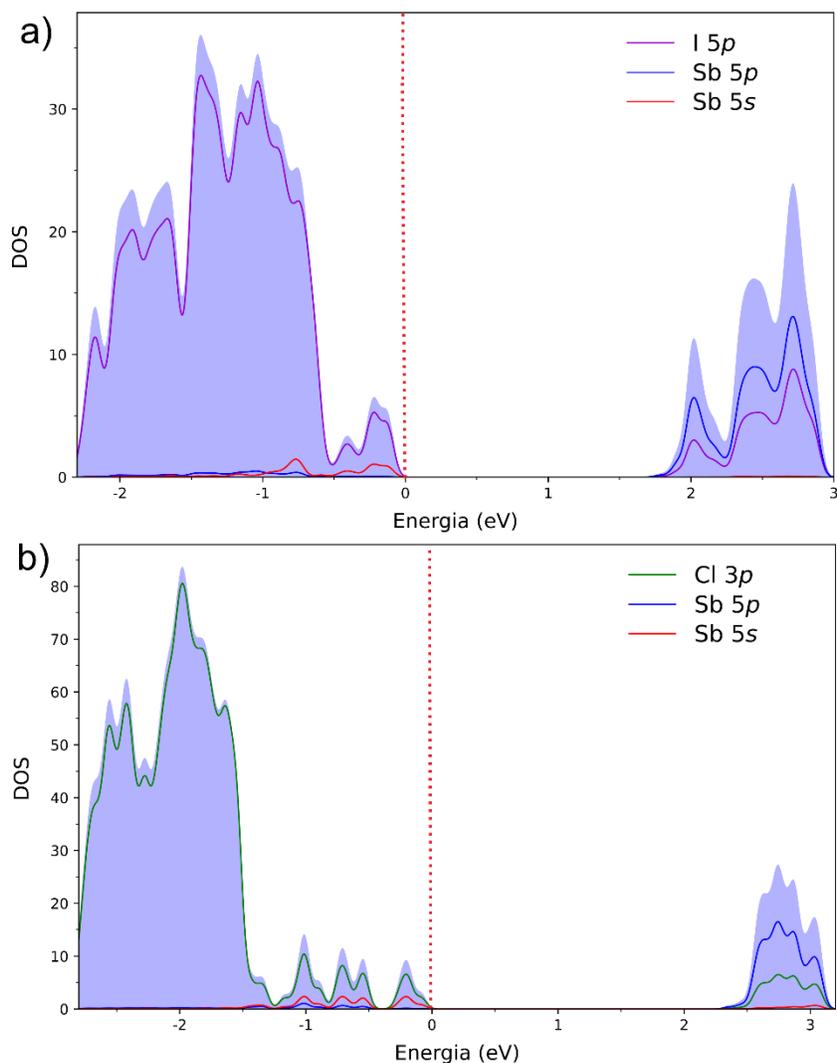


Figura 25: Densidade de estados projetada para as estruturas a)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e b)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pmnc$ ). Linha tracejada em vermelho indicando o nível de Fermi.

A Figura 26 mostra a estrutura de bandas para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pmnc$ ). Observa-se que o máximo da BV nos dois casos encontra-se deslocado dos pontos de alta simetria, sendo eles  $K'$  (entre  $K$  e  $\Gamma$ ) e  $Z'$  (entre  $Z$  e  $\Gamma$ ) para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  respectivamente. Apesar disso, a diferença de energia na BV entre os pontos  $K'$  e  $K$  em  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ,  $Z'$  e  $Z$  ou  $Z'$  e  $U$  em  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  é menor que 0,05 eV e em uma situação real, na presença de defeitos e à temperatura ambiente, tal diferença pode ser considerada negligenciável e a transição ocorrer exatamente entre dois pontos de alta simetria. Para a estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  é observado um *bandgap* indireto predominante ( $K'-\Gamma$ ) de 1,813 eV, enquanto a transição direta de menor energia (M-M) ocorre com um

*bandgap* de 1,941 eV. Para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  a transição indireta ( $Z'-\Gamma$ ) de 2,432 eV é a de menor energia, porém a diferença energética para uma transição direta ( $\Gamma-\Gamma$ ), que ocorre com um *bandgap* de 2,493 eV, é muito pequena, podendo existir predominância de transições diretas, já que são mais rápidas por não depender da atuação de fônons.

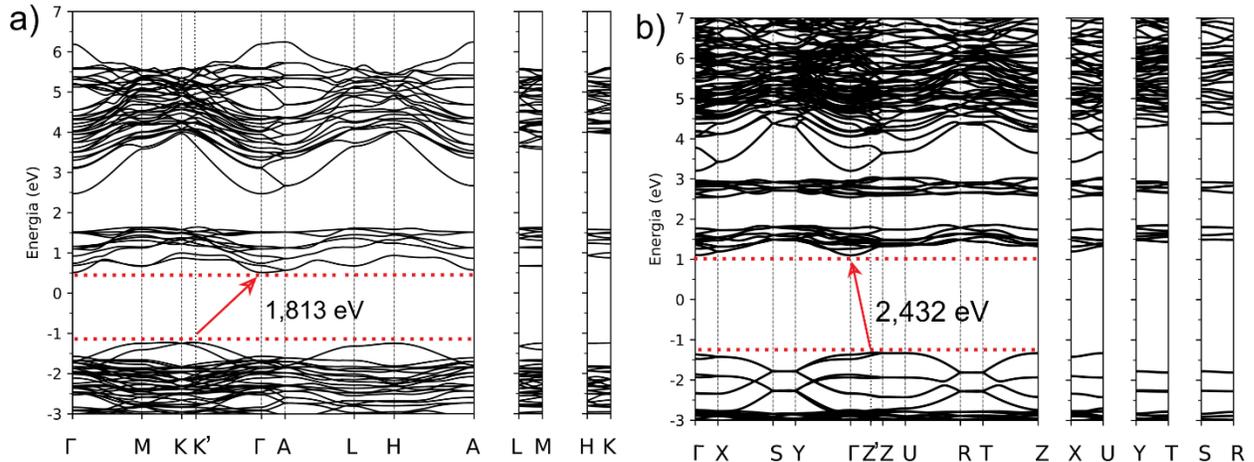


Figura 26: Estrutura de bandas calculadas com PBE para a)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e b)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ).

Na Tabela 3 são apresentadas as massas efetivas nas direções  $k_{[100]}=k_{[010]}$  e  $k_{[001]}$  para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ),  $k_{[100]}$ ,  $k_{[010]}$  e  $k_{[001]}$  para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ) considerando a BV (banda de buracos) e BC (banda de elétrons). As massas efetivas da estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) são em geral menores que as obtidas para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ), uma consequência das bandas de elétrons e buracos mais dispersivas (com inclinação mais pronunciada) para essa estrutura. Baixas massas efetivas são uma característica benéfica para o transporte de carga. Valores diferentes de massa efetiva de acordo com a direção são uma decorrência da anisotropia do material, sendo que de acordo com os resultados as direções preferenciais de transporte são  $k_{[100]}=k_{[010]}$  para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  e  $k_{[010]}$  para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ .

Tabela 3- Massas efetivas calculadas para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> e Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>.

Estrutura		Massa efetiva (m*)		
		$k_{[100]}$	$k_{[010]}$	$k_{[001]}$
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub> (P6 <sub>3</sub> /mmc)	Elétron	0,33	0,33	1,33
	Buraco	1,10	1,10	1,05
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> (Pm <sub>1</sub> cn)	Elétron	1,19	0,49	0,62
	Buraco	70,97 <sup>XII</sup>	1,35	1,87

#### 4.1.4 Análise de Cargas

Uma forma de representar a densidade eletrônica tridimensional em 2D são as plotagens de densidade de carga e mapas de contorno. As plotagens de densidade de carga para as estruturas puras são mostradas na Figura 27, onde observa-se o aumento da densidade eletrônica e distribuição ao longo das ligações Sb-X. As regiões destacadas na Figura 28a e b serão as mesmas apresentadas para as estruturas dopadas, para fins de comparação.

<sup>XII</sup> A banda nesse estado é muito achatada, não sendo possível calcular um valor razoável de massa efetiva.

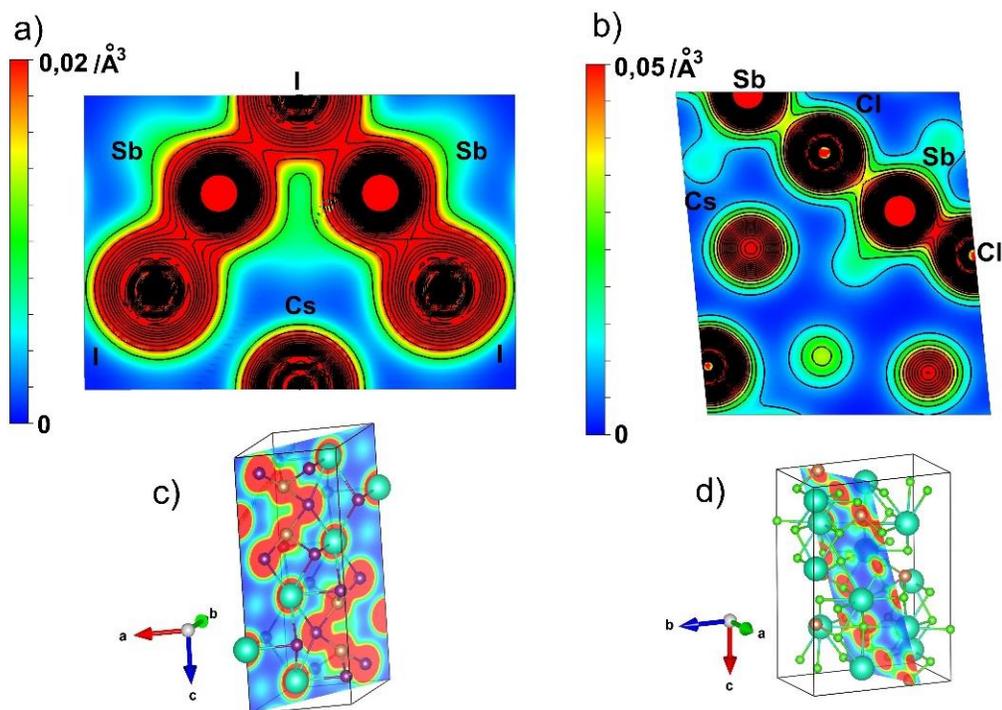


Figura 27: Plotagens da densidade de carga e mapa de contornos (linhas em preto) para a)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e b)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ), na direção mostrada respectivamente nos planos em c) e d).

A análise de Bader permite calcular as cargas individuais dos átomos em uma molécula a partir da densidade eletrônica  $\rho(x, y, z)$  da molécula. As cargas médias por átomo para as estruturas puras são mostradas na Tabela 4. É possível observar pelas cargas de Bader que devido à maior eletronegatividade do Cl este acaba recebendo mais carga dos cátions vizinhos, fazendo com que a carga média dos cátions seja maior, especialmente a carga do Sb na estrutura de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  em comparação ao Sb na estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . Isto pode ser observado também na Figura 27, onde para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  a carga é mais espalhada ao redor dos átomos e ao longo das ligações Sb-I, enquanto para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  a densidade de carga permanece mais concentrada próximo ao núcleo dos átomos, indicando uma maior polarização de carga, corroborando também a distância de ligação mais curta para Sb-Cl, observada na Tabela 2.

Tabela 4- Cargas médias de Bader para os átomos nas estruturas puras.

Estrutura	Elemento	Carga média
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub> (P6 <sub>3</sub> /mmc)	Cs	0,86
	Sb	0,97
	I	-0,50
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> (Pmcn)	Cs	0,89
	Sb	1,58
	Cl	-0,65

Com essas informações podemos observar que Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc) possui um *gap* menor e se beneficia de menores massas efetivas enquanto Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> (Pmcn) se beneficia de um *gap* quase direto, o que evita perdas de eficiência em dispositivos fotovoltaicos e permite obtenção de filmes mais finos.<sup>102</sup>

## 4.2 VACÂNCIAS

Sabe-se que na prática materiais totalmente puros e livres de defeitos não existem, sendo necessário um estudo do efeito da presença de impurezas ou defeitos. Vacância é um tipo comum de defeito e, sabendo disto, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica e a determinação do tipo de vacância mais provável. Antes de iniciarmos a discussão, é feita a ressalva que a Equação (58) é uma simplificação para o caso de defeitos neutros, porém na sua forma completa é de acordo com a Equação (62):<sup>85</sup>

$$E^f[D^q] = E_{tot}[D^q] - E_{tot}[bulk] - \sum_i n_i \mu_i + qE_F + E_{corr}. \quad (62)$$

Onde  $q$  é a carga do defeito,  $E_{tot}[bulk]$  é a energia do composto puro sem defeitos e  $E_{corr}$  é um fator de correção devido principalmente à interação eletrostática entre os defeitos carregados. Sendo assim, dado um defeito carregado, observa-se uma dependência linear da energia de formação de com a energia de Fermi, proporcional à carga do defeito, além da dependência do potencial químico em uma dada condição rica,

moderada ou pobre de uma determinada substância.<sup>85</sup>

#### 4.2.1 Estrutura

Na Tabela 5 são apresentadas as distorções nos parâmetros de rede de acordo com cada tipo de vacância em sua respectiva estrutura, em relação à estrutura pura calculada. Observa-se que mesmo em condições de alta concentração de vacâncias os parâmetros de rede variaram menos de 2,606 %. Para a estrutura de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  vacâncias de Sb causam as maiores deformações estruturais e a vacância de I acaba quebrando a simetria hexagonal da estrutura, ao gerar  $a \neq b$ . Para a estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  é observada a maior deformação, por conta da vacância de Cs atuando sobre o parâmetro c.

Tabela 5- Distorção dos parâmetros de rede de acordo com a vacância nas estruturas.

Estrutura	Vacância	Distorção dos parâmetros		
		$\Delta_a$ (%)	$\Delta_b$ (%)	$\Delta_c$ (%)
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$				
	I	0,06	0,28	-0,14
	Sb	-2,04	-2,04	-0,28
	Cs	0,06	0,06	-0,63
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$				
	Cl	1,70	-0,04	-0,15
	Sb	-0,48	1,39	1,62
	Cs	1,11	-0,30	2,61

#### 4.2.2 Densidade de Estados e Bandas Projetadas

O efeito da vacância de um átomo específico na densidade de estados das estruturas, considerando polarização de spin, é mostrado na Figura 28 para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e na Figura 29 para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ). Para a estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  a BC é formada pelos orbitais Sb 5p e I 5p e para a estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  a BC é formada pelos orbitais Sb 5p e Cl 3p, em todos os casos. Dois estados entre bandas, ou seja, no meio

do *gap* (*midgap*), gerados devido à ligação pendente no Sb por conta da vacância dos halogênios, são formados para ambas as estruturas em diferentes posições no *midgap* e com polarização de spin opostas. Um destes estados no *midgap* acaba ficando preenchido e o outro vazio, sendo que o nível de Fermi acaba sendo deslocado até os orbitais Sb 5p e I 5p para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>, Sb 5p e Cl 3p para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>. Os estados desocupados são formados por Sb 5p e I 5p em Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>, Sb 5p e Cl 3p em Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>. No Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> com vacância de Sb observa-se que o que seria a BV (considerando a estrutura sem defeitos) é composta pelo orbital I 5p e Sb 5s, porém como uma ligação I-Sb foi desfeita o orbital p disponível do iodo acaba por gerar densidade de estados considerável acima do nível de Fermi, conferindo um comportamento de metal. No Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> com vacância de Sb a BV é composta pelos orbitais Cl 3p e Sb 5s. Nesse caso a vacância também gera um estado com polarização de spin acima do nível de Fermi, porém menos pronunciado, provavelmente devido à maior diluição da vacância nessa estrutura e porque a maior eletronegatividade do Cl retira a densidade eletrônica das ligações pendentes. Para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> com vacância de Cs a BV é composta pelos orbitais I 5p e Sb 5s, enquanto para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> a BV é composta pelos orbitais Cl 3p e Sb 5s. Nenhum estado entre bandas é formado com vacância de Cs, indicando que as cargas puderam ser bem distribuídas entre os átomos de Sb e o halogênio mesmo na ausência de um átomo de Cs, além de que os orbitais do Cs não contribuem consideravelmente para a densidade de estados na faixa apresentada. A vacância de Cs também atua diminuindo o nível de Fermi observado.

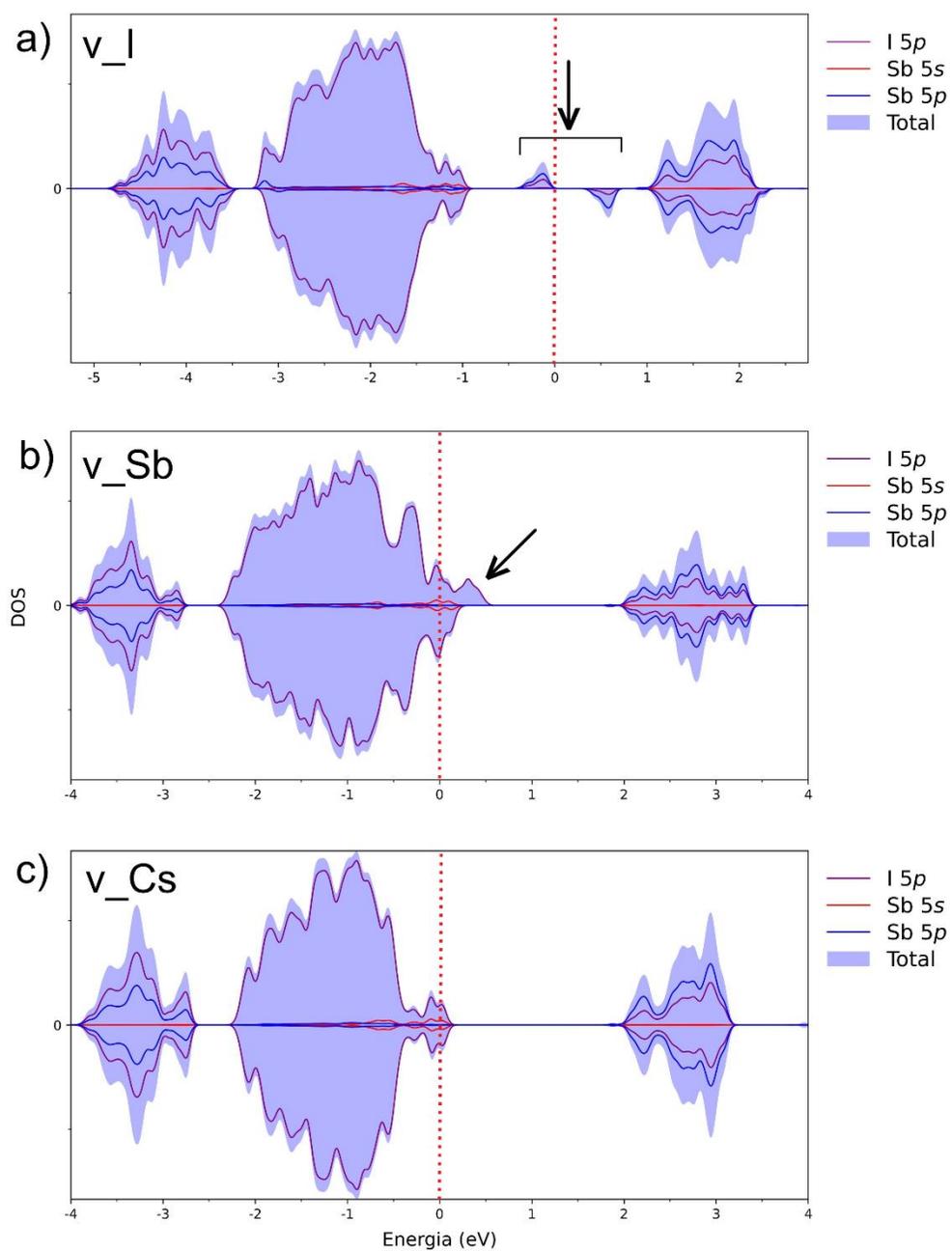


Figura 28: Densidade de estados projetada a), b) e c) para a estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) com vacância de I, Sb e Cs respectivamente.

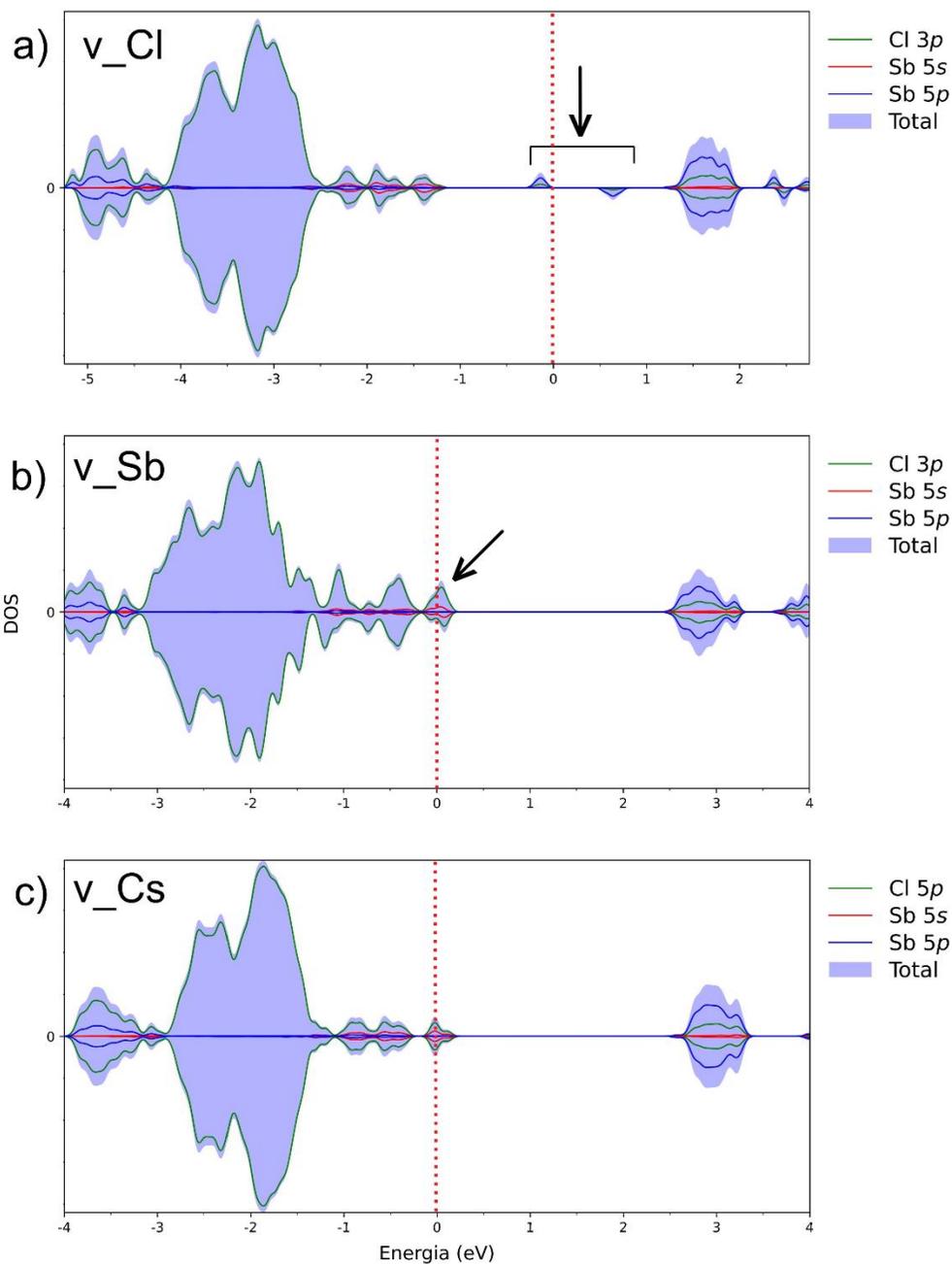


Figura 29: Densidade de estados projetada a), b) e c) para a estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pmncn) com vacância de Cl, Sb e Cs respectivamente.

A Figura 30 mostra a polarização de spin observada. Na estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  observa-se polarização para a vacância de I, concentrada principalmente sobre o Sb com a ligação pendente e polarização para a vacância de Sb, concentrada sobre os átomos

de I com a ligação pendente. Na estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  com vacância de Cl observa-se polarização sobre o átomo de Sb e para a vacância de Sb existe predominância de polarização sobre os átomos de Cl com ligações pendentes. Nota-se que para a estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  a polarização de spin é mais espalhada para átomos vizinhos devido à maior eletronegatividade do Cl em relação ao I. As vacâncias de Cs não causam polarização de spin considerável, já que os orbitais do Cs não possuem uma contribuição importante na faixa próxima à BV e BC.

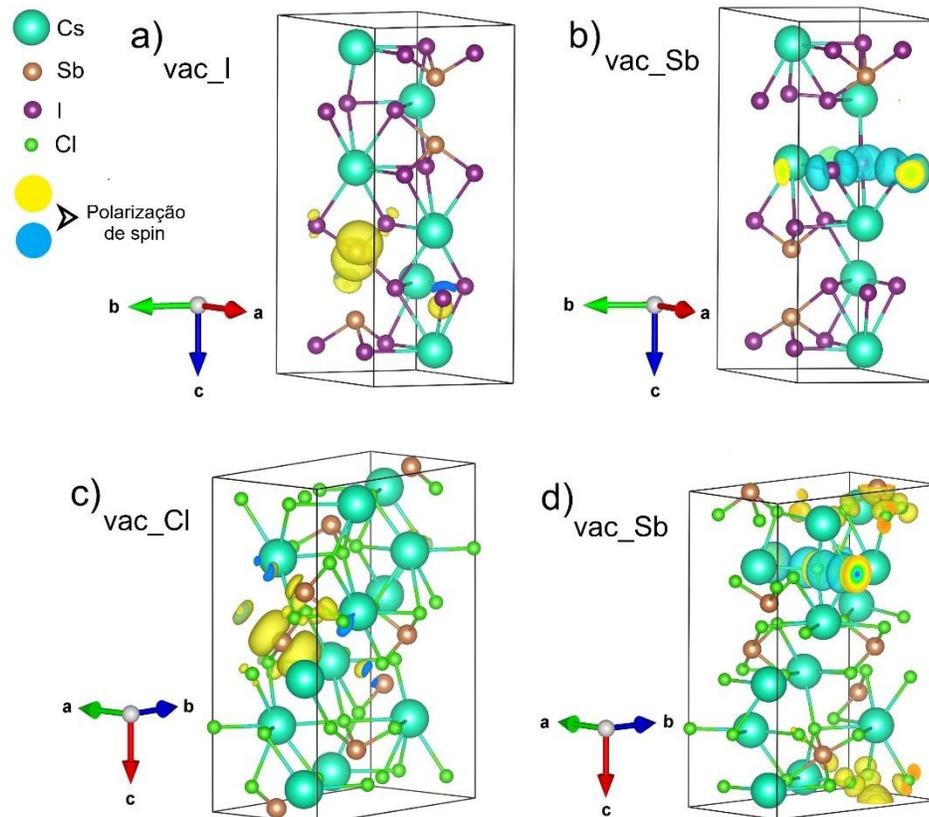


Figura 30: Polarização de spin para a) e b)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) com I e Sb vacantes, c) e d)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ) com Cl e Sb vacantes, respectivamente.

A Figura 31 mostra as bandas projetadas para as estruturas com vacância de halogênio e Sb, que acarretaram diferenças consideráveis na estrutura das bandas próximas à região do gap. A presença de estados entre a BV e a BC indicam a influência das vacâncias sobre o valor do *bandgap*. A presença de estados entre bandas acaba diminuindo o *bandgap* efetivo do material, mas pode atuar como centro de recombinação de cargas, diminuindo a eficiência fotovoltaica especialmente no caso de defeitos

profundos.<sup>13</sup> Vale ressaltar que com as informações apresentadas não é possível afirmar se os defeitos gerados são profundos ou rasos, pois isso requer um estudo envolvendo vacâncias carregadas.<sup>85</sup> Mesmo assim, nota-se que o nível de Fermi sofre uma alteração dependente do tipo de vacância: vacâncias de halogênio elevam o nível de Fermi, enquanto vacâncias de Sb o diminui. Essa é uma observação importante pois conforme será discutido na próxima seção, o nível de Fermi para um material dopado pode apresentar variações em relação à previsão teórica devido a presença de defeitos intrínsecos.

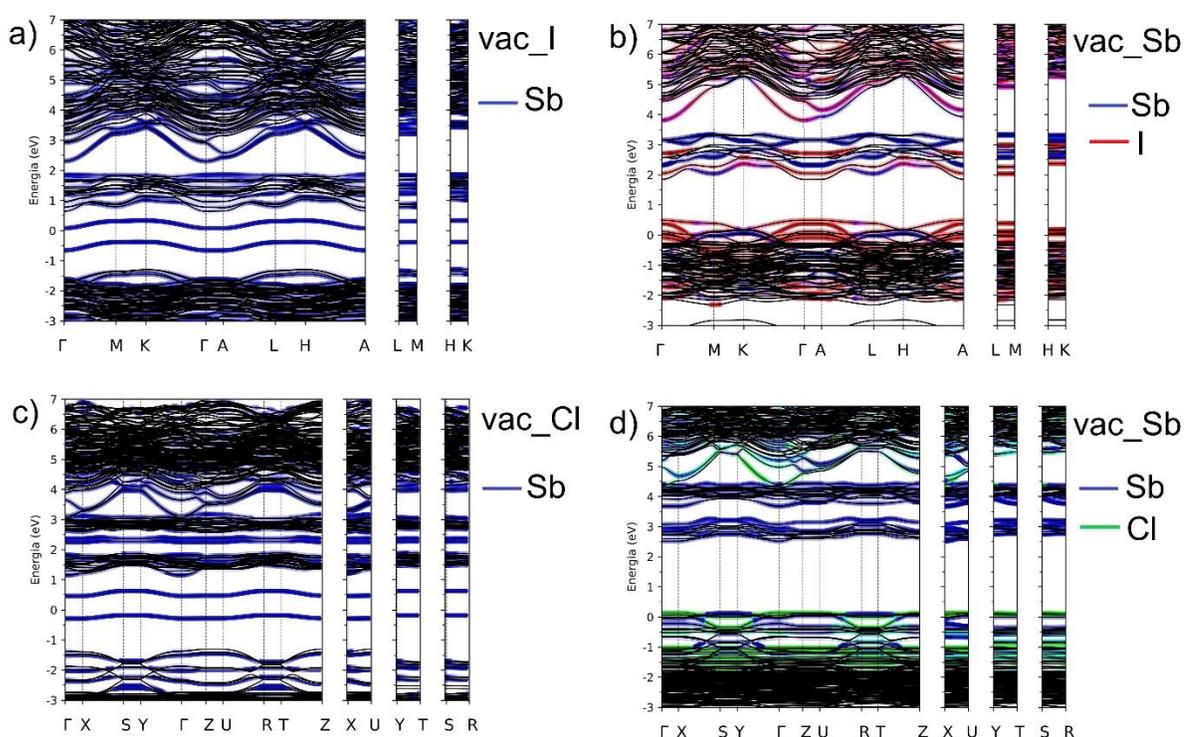


Figura 31: Bandas projetadas para a) e b)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) com I e Sb vacantes, c) e d)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ) com Cl e Sb vacantes, respectivamente.

### 4.2.3 Energia de Formação

As energias de formação para as vacâncias geradas foram calculadas de acordo com a Equação (58) e são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6- Energias de formação para vacâncias de um átomo em  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .

Átomo vacante	$E^f[\text{D}]$ (eV)	
	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$
Cs	3,69	3,97
Sb	3,36	4,43
I	1,70	2,26

A energia de formação das vacâncias é positiva, o que é esperado devido a que as vacâncias acabam tensionando a estrutura e é necessário fornecer energia para romper as ligações a fim de que a vacância seja formada. A energia para formar a vacância de I é a menor, já que a ligação I-Sb é a mais fraca. Em geral a geração de vacâncias na estrutura de Cl precisa de mais energia, provavelmente devido à maior eletronegatividade do Cl, formando ligações mais efetivas com os cátions.

A partir do CIF simetrizado, é possível identificar duas posições de Wyckoff distintas para os halogênios em cada estrutura. A Tabela 7 mostra a diferença da energia de formação de uma vacância de acordo com a posição de Wyckoff.

Tabela 7- Energias de formação para vacâncias de halogênio de acordo com a respectiva posição de Wyckoff para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .

Estrutura	Posição de Wyckoff do halogênio vacante	$E^f[\text{D}]$ (eV)
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	12k	1,70
	6h	1,88
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	4c	2,36
	4d	2,26

De acordo com as energias obtidas para a formação de vacâncias em diferentes posições de Wyckoff, observamos que a formação preferencial da vacância se dará na posição 4d da estrutura de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pm $\bar{c}n$ ) e na posição 12k da estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (P6 $_3$ /mmc), embora a diferença seja pequena.

## 4.3 DOPAGEM

### 4.3.1 Dopagem Com Metais de Transição

A dopagem das estruturas  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (P6<sub>3</sub>/mmc) e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pmcn) foi realizada de acordo com as ponderações da seção 3.5. Vale ressaltar que, defeitos de dopagem (extrínsecos) estudados nesta dissertação, em um caso real, estariam em conjunto com outros defeitos na estrutura (intrínsecos), como vacâncias ou átomos intersticiais, havendo uma competição entre a predominância de defeitos que geram comportamento tipo-p ou tipo-n (aceptores ou doadores de elétrons). Desta forma, para determinar mais precisamente se as dopagens irão gerar um semicondutor do tipo-p ou do tipo-n é necessário um estudo mais aprofundado, que envolve estudar a variação da energia de formação dos diferentes defeitos de acordo com a energia de Fermi ( $E_F$ ), como realizado por exemplo no trabalho de SAPAROV, et al,<sup>13</sup> observando quais defeitos possuem a menor energia de formação e portanto serão os predominantes na estrutura em uma dada condição experimental. Com esta ressalva, podemos analisar o efeito das dopagens para o caso ideal considerando apenas defeitos neutros extrínsecos em cada estrutura.

#### 4.3.1.1 Estrutura

A Figura 32 ilustra as estruturas com substituição de um átomo de Sb por um átomo de metal dopante (M) na respectiva célula unitária. Lembramos que foram consideradas dopagens pesadas nos cálculos (25% e 12,5%, resultando em  $\text{Cs}_3\text{Sb}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{I}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_{1,75}\text{M}_{0,25}\text{Cl}_9$ , respectivamente).

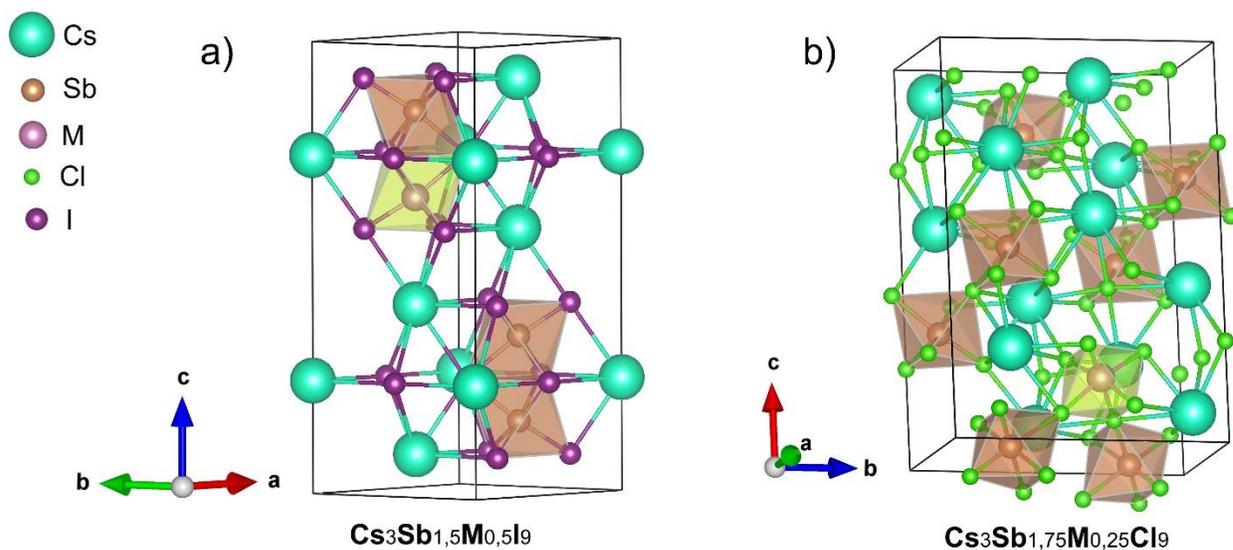


Figura 32: Estruturas genéricas a)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e b)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pmnc$ ) dopadas com metal (M).

Com uma dopagem pesada deste tipo é possível que existam alterações significativas nos parâmetros de rede das estruturas. A Tabela 8 resume a influência de cada dopante nos parâmetros de rede das perovskitas. De acordo com os valores obtidos, verificou-se que apesar do elevado grau de dopagem considerado nos cálculos, os parâmetros de rede sofreram deformações menores de 1,21 %, indicando que os dopantes estudados são viáveis para aplicação prática. Quanto à distância de ligação X-M, os valores mostraram uma tendência de um pequeno encurtamento da ligação, em comparação com as médias 3,02 Å e 2,69 Å das ligações X-Sb para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pmnc$ ) puras.

Tabela 8- Distorção dos parâmetros de rede da dopagem com metal e distância média da ligação do halogênio com o dopante.

Estrutura	Dopante	Distorção dos parâmetros			Distância média de ligação X-M (Å)
		$\Delta_a$ (%)	$\Delta_b$ (%)	$\Delta_c$ (%)	
<b>Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b>					
	Ag	-1,21	-1,21	-0,52	3,00
	In	-0,51	-0,51	-0,48	3,00
	Mo	-1,09	-1,09	-0,99	2,85
	Nb	-0,93	-0,93	-0,74	2,89
	Sc	-0,72	-0,72	-0,56	2,95
<b>Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub></b>					
	Ag	-0,19	0,02	0,13	2,68
	In	0,10	0,28	0,78	2,64
	Mo	-0,12	0,15	0,37	2,55
	Nb	-0,14	0,14	0,70	2,57
	Sc	-0,03	0,23	0,66	2,59

#### 4.3.1.2 Densidade de Estados e Bandas Projetadas

A Figura 33 mostra a PDOS Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc). Observa-se que para a dopagem com Ag os estados gerados pelos orbitais Ag 4d e I 5p permanecem no topo da BV, porém existem estados desocupados acima do nível de Fermi, configurando um comportamento de metal. O mesmo ocorre para a estrutura dopada com Nb onde o nível de Fermi se localiza no meio de estados formados por orbitais Nb 4d e I 5p. Porém como visto na seção 4.2 a presença de defeitos intrínsecos pode alterar o nível de Fermi, assim produzindo novamente o comportamento de semicondutor nesses casos. Nesse caso a BC para a dopagem com Ag é formada principalmente por Sb 5p e I5p e a BV por I 5p e Ag 4d. Na dopagem com In os orbitais I 5p e In 5s atuam como BC enquanto os orbitais I 5p e Sb 5s formam a BV. Para a dopagem com Mo os orbitais Mo 4d, I5p e Sb 5p formam a BC, enquanto I 5p e Mo 4d atuam como BV. Na dopagem com Nb considerando um nível de Fermi deslocado para baixo, a BC é formada por I 5p e Nb 4d, enquanto a

BV formada por I 5p e Sb 5s. Considerando um nível de Fermi deslocado para cima, teríamos uma BC formada por Sb 5p, I 5p e Nb 4d e uma BV formada por Nb 4d e I 5p. Na dopagem com Sc os estados gerados pelos orbitais Sb 5p, I 5p e Sc 3d formam a BC e os estados Sb 5s e I 5p formam a BV.

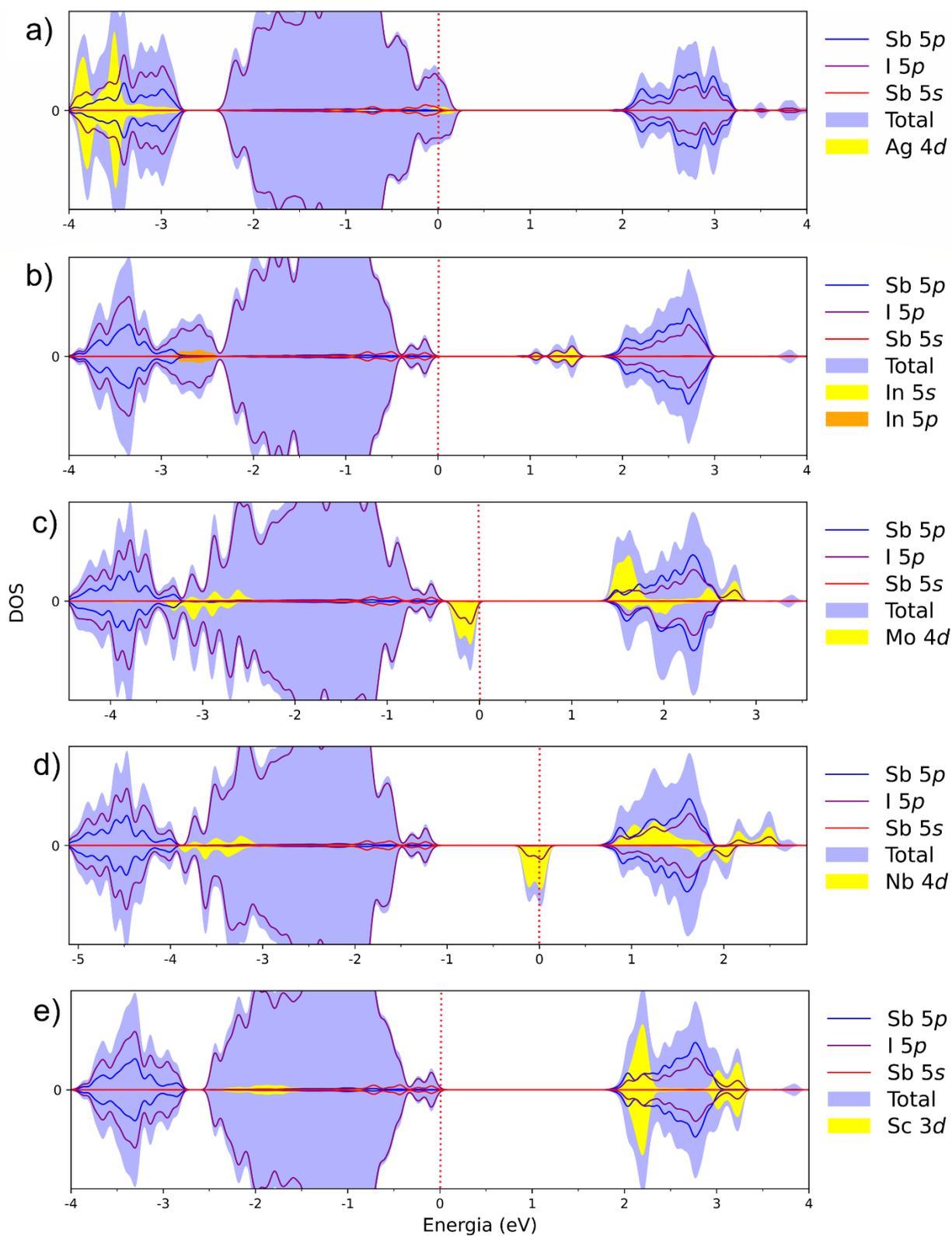


Figura 33: Densidade de estados projetada para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (P6<sub>3</sub>/mmc) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc.

A Figura 34 mostra a PDOS para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pm $\bar{c}n$ ). Para a dopagem com Ag os estados gerados pelos orbitais Ag 4d, Cl 3p e Sb 5s permanecem no topo da BV e novamente apresentam estados desocupados acima do nível de Fermi, configurando um comportamento de metal. A BC na dopagem com Ag é formada pelos orbitais Sb 5p e Cl 3p. Para a estrutura dopada com In os estados gerados por In 5s, Sb 5p e Cl 3p atuam como BC enquanto a BV é formada por orbitais Cl 3p e Sb 5s. A dopagem com Mo gera estados Mo 4d e Cl 3p que atuam como BV e BC, porém na presença de vacâncias de Sb o nível de Fermi pode diminuir, fazendo com que o *bandgap* seja formado pelos estados Cl 3p e Sb 5s na BV, Mo 4d e Cl 3p na BC. Na estrutura dopada com Nb o nível de Fermi se localiza no meio dos estados formados por orbitais Nb 4d e Cl 3p. Considerando presença de vacâncias do tipo Sb que podem diminuir o nível de Fermi, o *bandgap* seria formado entre os estados Cl 3p e Sb 5s na BV e os estados Nb 4d e Cl 3p na BC. Observando a Figura 37d apenas um valor de *bandgap* é mostrado, isso porque considerando uma situação em que o nível de Fermi aumente e fique acima daquele estado, o *bandgap* produzido seria muito pequeno, tal que variações térmicas muito pequenas já poderiam promover os elétrons para a BC. Na dopagem com Sc os estados gerados pelos orbitais Sc 3d, Sb 5p e Cl 3p formam a BC e os estados Sb 5s e Cl 3p formam a BV.

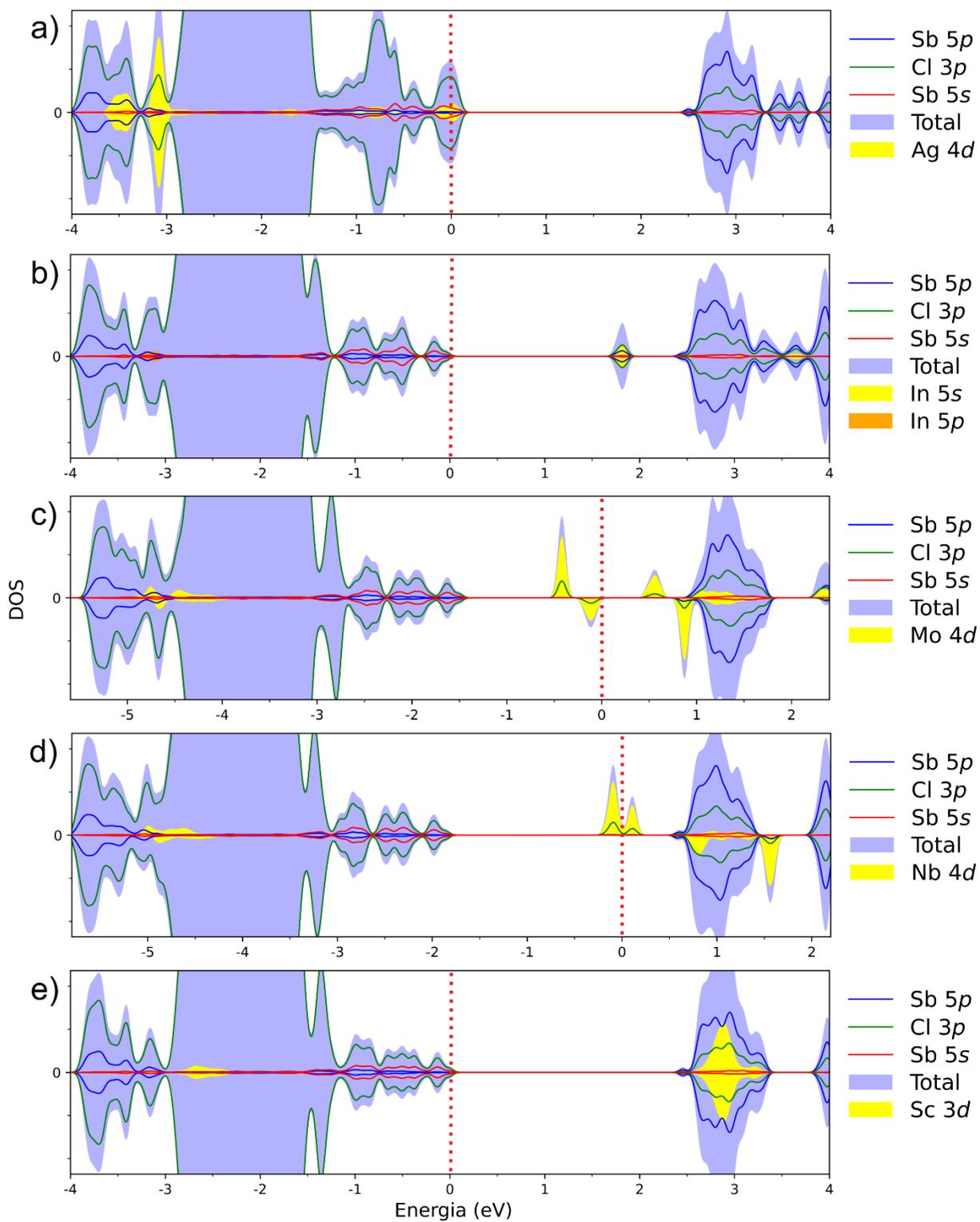


Figura 34: Densidade de estados projetada para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pm $\bar{c}n$ ) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc.

As dopagens com In e Nb para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e In, Mo e Nb para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ) além de permitir a diminuição do *bandgap* permitem configurações onde existam orbitais Sb 5s na banda de valência o que, conforme discutido na seção 2.1.5.1 é benéfico para a performance fotovoltaica. O *bandgap* seria então formado entre um estado anti-ligante da BV originada das interações Sb (5s)–X (*np*) e um estado antiligante da BC resultante das interações Sb (5p)–X (*np*), onde X=I, Cl e *n* é o nível de valência do halogênio (Figura 10). É interessante notar que o único elemento dos selecionados para a dopagem que, assim como Pb e Sb possui um orbital p parcialmente preenchido no nível de valência é o In (configuração [Kr] 4d<sub>10</sub> 5s<sub>2</sub> 5p<sub>1</sub>).

As estruturas dopadas com Mo e Nb apresentam polarização de spin conforme a Figura 35, o que pode afetar a energia de formação das estruturas. Novamente podemos observar que para a estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  a polarização de spin permanece bastante localizada sobre o átomo do dopante, enquanto na estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  a carga é espalhada para os átomos de Cl vizinhos.

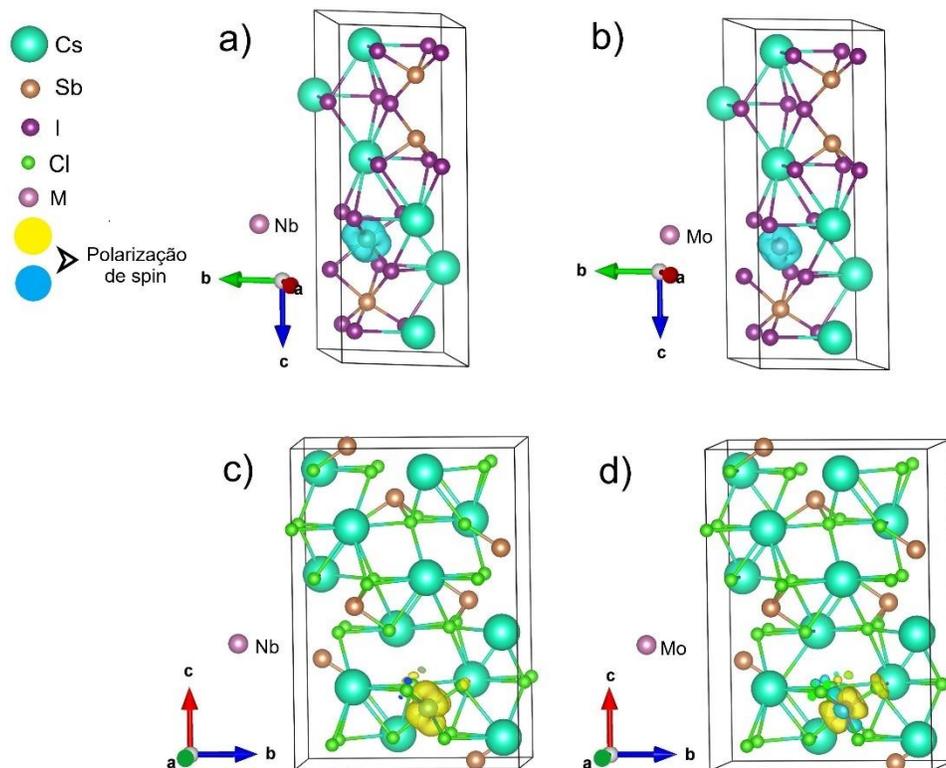


Figura 35: Polarização de spin para a), b)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) dopados com Nb e Mo, c) e d)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ) dopado com Nb e Mo, respectivamente.

As bandas projetadas para as estruturas  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ) são mostradas na Figura 36 e Figura 37 respectivamente. Os estados destacados em azul são gerados pelo dopante e as linhas pontilhadas indicam as fronteiras das bandas. Nas bandas projetadas para ambas as estruturas é possível observar a ausência de estados no *midgap* para dopagem com Sc, sem provocar uma mudança significativa no *bandgap* do material; além disso nota-se o comportamento de metal para dopagens com Ag e Nb. Porém conforme discutido, o *bandgap* apresentado para estas estruturas em particular considerou o nível de Fermi acima ou abaixo do apresentado na estrutura sem defeitos, ficando indicado o valor correspondente em cada caso. Com essas considerações, para a dopagem com Ag em  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) além de uma diminuição do *bandgap* é observado um gap direto ( $\Gamma-\Gamma$ ), promissor para aplicações fotovoltaicas. Dopagens com In, Mo e Nb apresentaram estados responsáveis pela diminuição do *bandgap* do material de maneira significativa.

Os resultados de densidade de estados e bandas projetadas indicam que para obtenção de propriedades fotovoltaicas desejáveis é necessário um estudo aprofundado sobre a dopagem e um controle sobre o tipo predominante vacância nas estruturas.

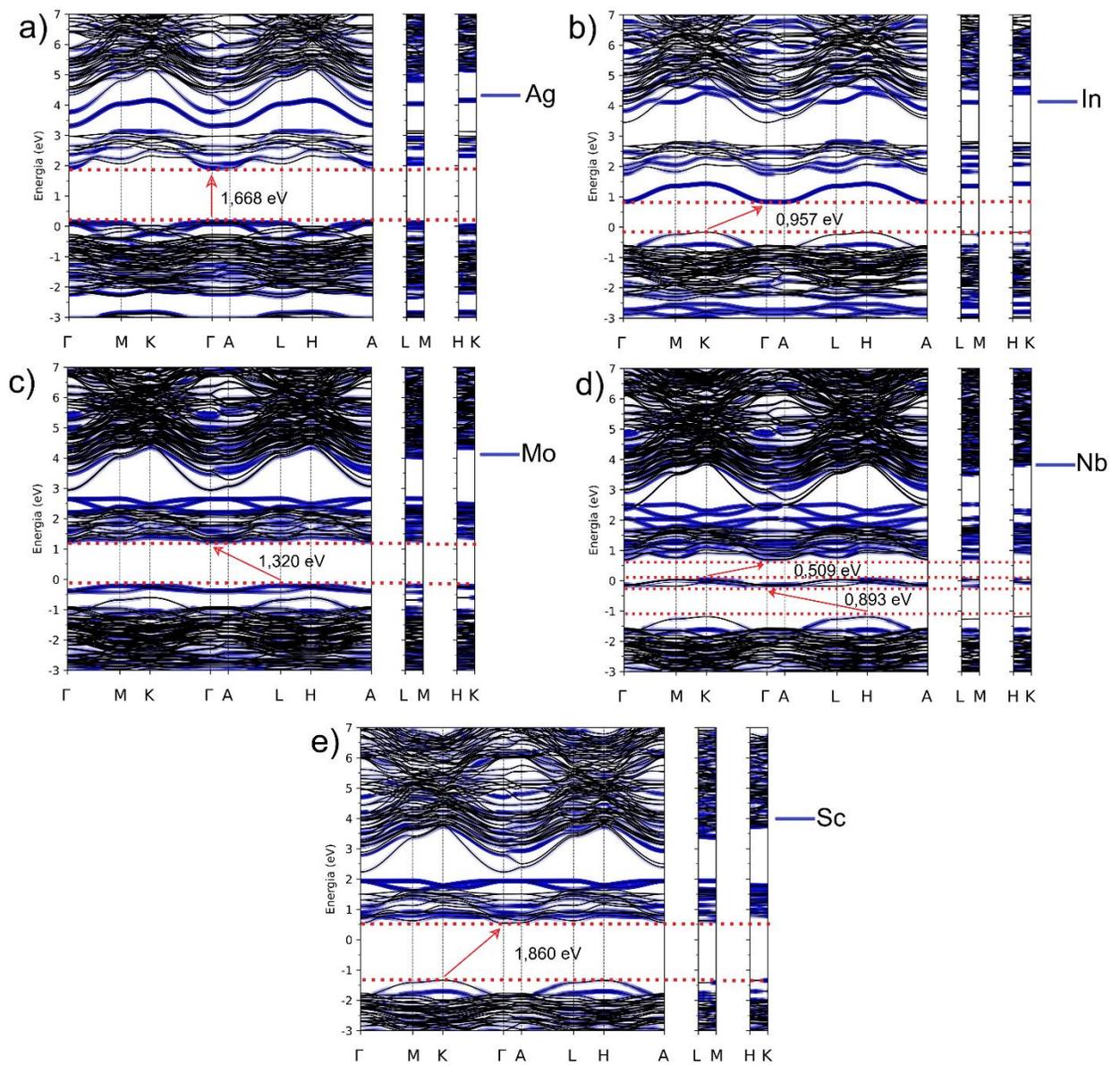


Figura 36: Estrutura de bandas projetadas do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (P6<sub>3</sub>/mmc) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc.

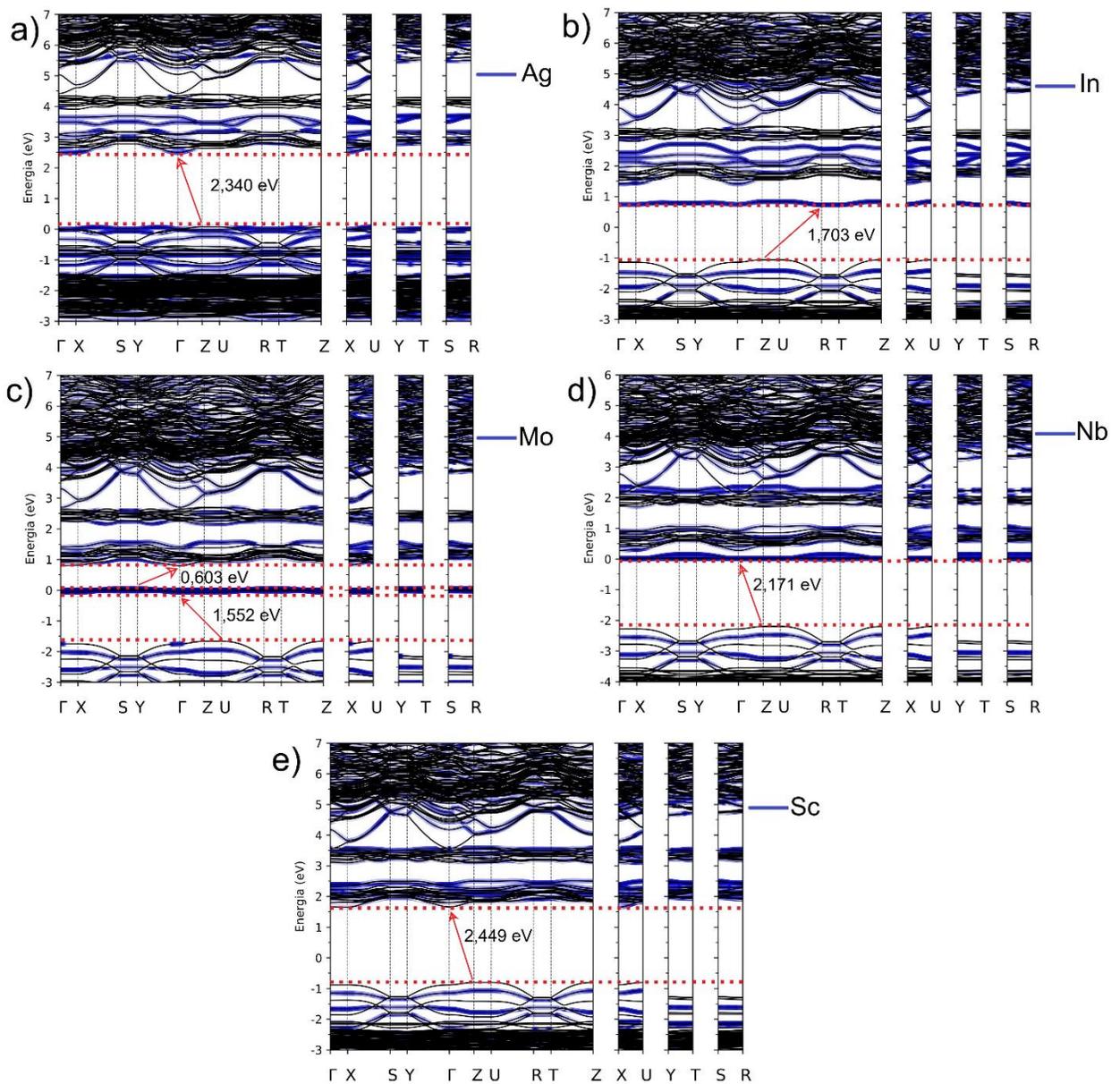


Figura 37: Estrutura de bandas projetadas do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ ) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc.

A partir dos resultados da Tabela 9 observa-se uma tendência da estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  em apresentar maiores diferenças entre o *gap* direto e indireto tanto para as estruturas puras quanto para as dopadas, em comparação com  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ . A dopagem com In levou a um aumento na diferença entre os *gaps* direto e o indireto em ambas as estruturas, porém diminuiu o valor absoluto dos *gaps*. A dopagem com Mo diminuiu

drasticamente a energia do *gap* das estruturas, além de favorecer a transição direta para ambas as perovskitas. As estruturas dopadas com Sc resultaram em um aumento no *gap*, porém para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> houve um estreitamento na diferença entre o *gap* direto e o indireto, favorecendo uma transição direta.

Tabela 9- Energia do gap direto e indireto para as estruturas dopadas com metal e comparação com o gap das estruturas puras.

Estrutura		Gap indireto (eV)	Gap direto (eV)	$\Delta$ Gap direto-indireto
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub> (P6 <sub>3</sub> /mmc)	Pura	1,81 K' - $\Gamma$	1,94 M - M	0,13
	Ag	-	1,67 $\Gamma$ - $\Gamma$	-
	In	0,96 K - $\Gamma$	1,38 $\Gamma$ - $\Gamma$	0,42
	Mo	1,32 L - $\Gamma$	1,38 M - M	0,06
	Nb	0,51 K - $\Gamma$	0,57 M - M	0,06
	Nb	0,89 H - $\Gamma$	0,95 M - M	0,06
	Sc	1,86 K - $\Gamma$	1,94 M - M	0,08
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> (Pmcn)	Pura	2,43 Z' - $\Gamma$	2,49 $\Gamma$ - $\Gamma$	0,06
	Ag	2,34 Z - $\Gamma$	2,41 $\Gamma$ - $\Gamma$	0,07
	In	1,70 Z - R	1,83 $\Gamma$ - $\Gamma$	0,13
	Mo	0,60 Y - $\Gamma$	0,65 $\Gamma$ - $\Gamma$	0,05
	Mo	1,55 U - $\Gamma$	1,58 $\Gamma$ - $\Gamma$	0,03
	Nb	2,17 Z - $\Gamma$	2,26 $\Gamma$ - $\Gamma$	0,09
	Sc	2,45 Z - $\Gamma$	2,53 $\Gamma$ - $\Gamma$	0,08

### 4.3.1.3 Análise de Cargas

As plotagens de densidade de carga e mapas de contorno para as estruturas  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ) são mostradas nas Figura 38 e Figura 39, respectivamente. Para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  são observadas densidades de cargas similares em todos os casos, porém para dopagens com Mo e Nb (com maior raio atômico dentre os selecionados) a carga se espalha por uma região maior, enquanto para Ag, In e Sc a carga se concentra mais ao longo das ligações.

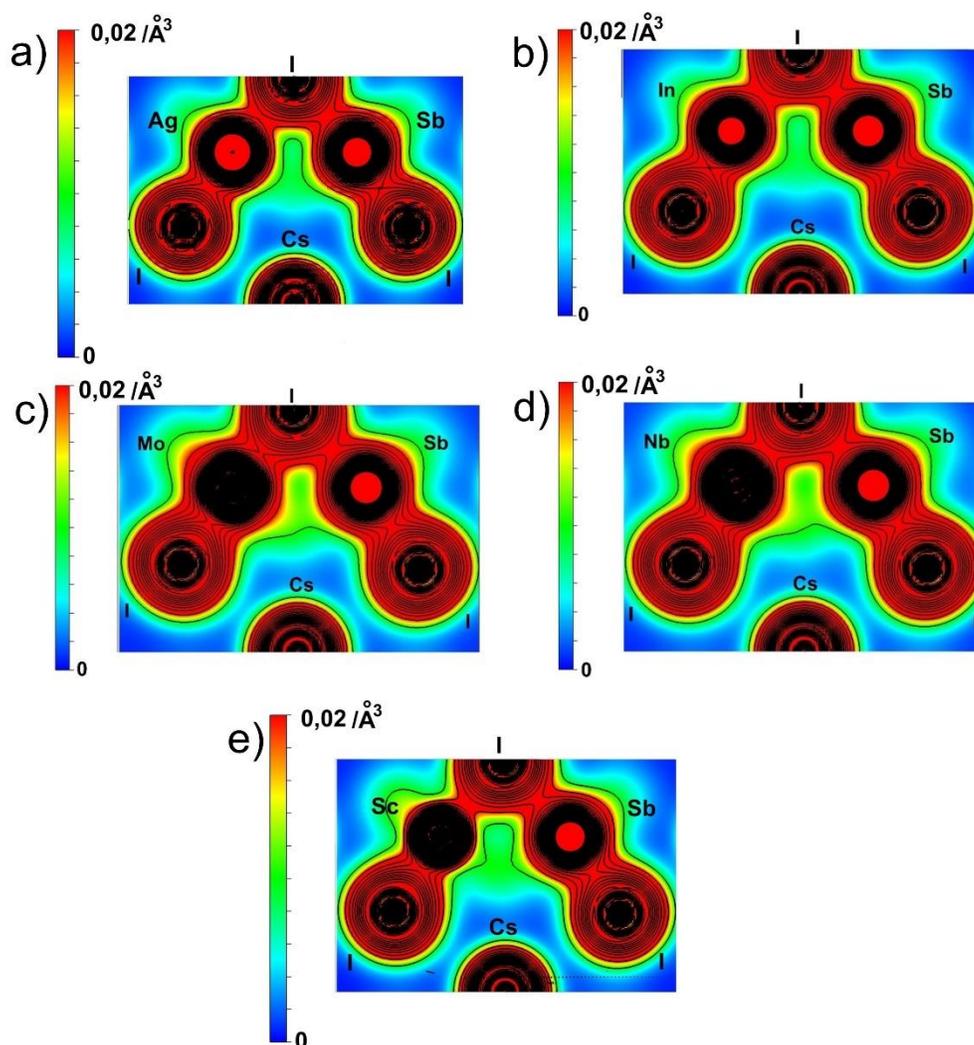


Figura 38: Densidade de carga e mapa de contornos do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc. O plano é o mesmo da Figura 27 c).

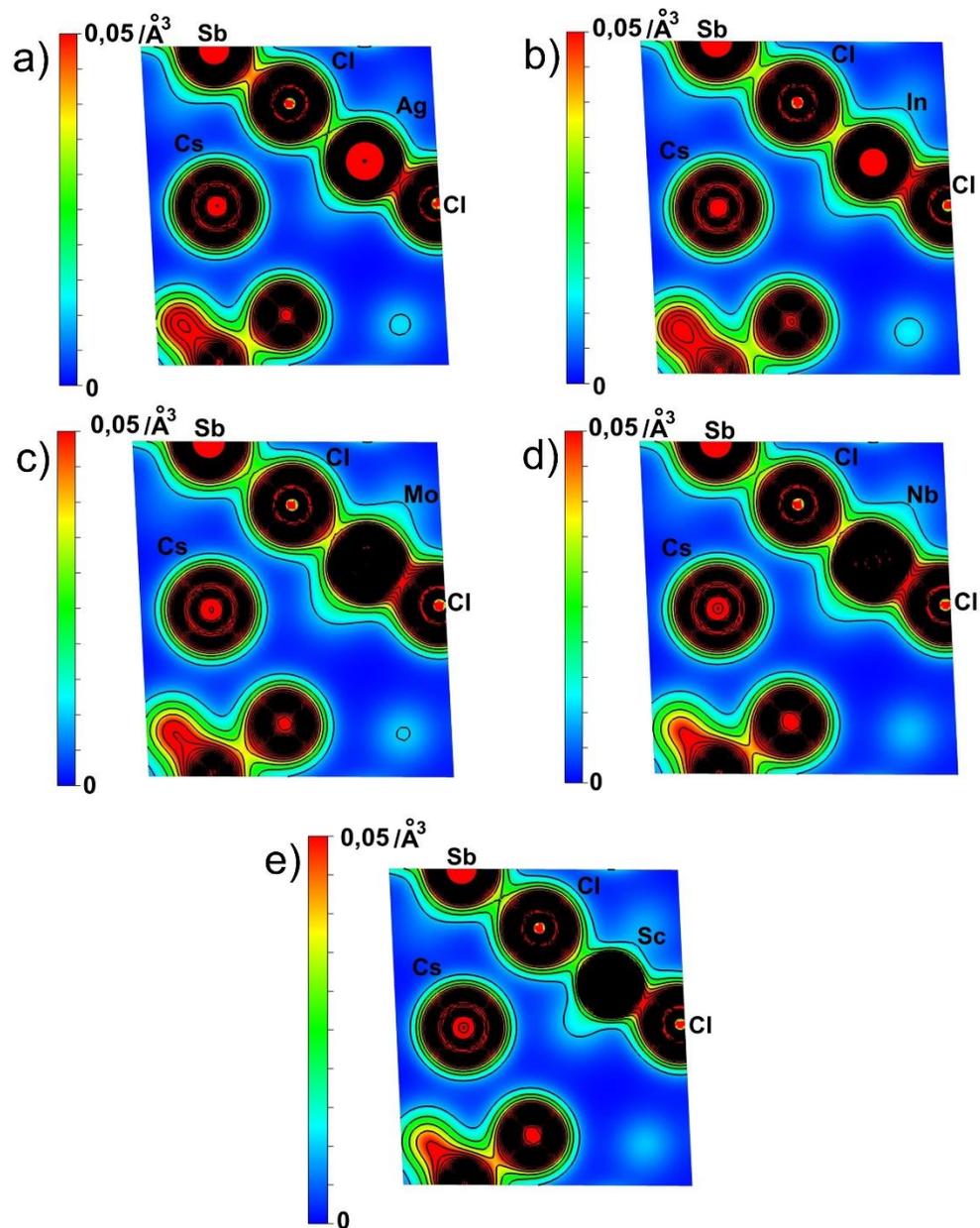


Figura 39: Densidade de carga e mapa de contornos do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pm3n) dopado com a) Ag, b) In, c) Mo, d) Nb e e) Sc. O plano é o mesmo da Figura 27 d).

As diferenças entre as densidades de carga para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  de acordo com cada dopante também são sutis, porém devido à maior eletronegatividade do Cl observamos a carga muito mais localizada ao longo das ligações, em comparação com a estrutura de I. Observa-se que o Cl entre dois metais possui uma menor densidade de carga ao longo

da ligação, ocorrendo uma maior transferência de carga para o Cl mais à direita nas figuras, ligado ao dopante, especialmente para o caso do Sc (mais eletropositivo dentre o grupo).

A Tabela 10 mostra os resultados da análise de Bader para a carga do dopante e a carga média dos halogênios ligados ao dopante (X-M) em cada estrutura. Considerando a ordem de menor para maior eletronegatividade dos elementos (Sc<Nb<In<Ag<Mo<I<Cl)<sup>103</sup> é esperado que o átomo de Sc transfira mais densidade eletrônica para o halogênio do que os demais dopantes, por ser o mais eletropositivo. Tal tendência é observada para Sc, Nb e In, sendo que conforme aumenta a eletronegatividade do átomo dopante em questão, diminui sua doação de carga para os halogênios vizinhos. Porém, para Ag observa-se que apesar de possuir uma eletronegatividade ligeiramente menor que o Mo, esta transfere consideravelmente menos carga para o halogênio. Isto pode ser devido a que a configuração eletrônica do Mo é [Kr] 4d<sub>5</sub> 5s<sub>1</sub> e a da Ag é [Kr] 4d<sub>10</sub> 5s<sub>1</sub>, fazendo com que o orbital d da Ag, já totalmente preenchido e estabilizado, não apresente a tendência de doar estes elétrons para outros átomos, possuindo apenas o elétron do orbital 5s disponível para doação. Dessa forma temos a sequência em ordem crescente de doação de carga para o halogênio: Ag<Mo<In<Nb<Sc.

Tabela 10- Cargas médias de Bader para as estruturas dopadas.

Estrutura	Dopante	Carga média	
		Carga M	halogênio X-M
<hr/>			
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub>			
(P6 <sub>3</sub> /mmc)	Ag	+0,36	-0,41
	In	+1,06	-0,52
	Mo	+1,02	-0,51
	Nb	+1,31	-0,55
	Sc	+1,72	-0,64
<hr/>			
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>			
(Pm <sub>3</sub> n)	Ag	+0,76	-0,61
	In	+1,59	-0,68
	Mo	+1,52	-0,66
	Nb	+1,75	-0,70
	Sc	+1,92	-0,73
<hr/>			

#### 4.3.1.4 Energia de Formação

Os valores calculados para as energias de formação dos compostos dopados encontram-se resumidos na Tabela 11. Em ordem crescente de energia de formação temos Sc<In<Nb<Ag<Mo para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> e Sc<In<Nb<Mo<Ag para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>. Os valores negativos de energia obtidos para as dopagens com Sc ou In sugerem uma reação espontânea de substituição de um cátion da estrutura.

Tabela 11- Energias de formação para a inserção de um átomo dopante em cada estrutura.

Dopante	$E^f[D]$ (eV)	
	$Cs_3Sb_2I_9$	$Cs_3Sb_2Cl_9$
Ag	1,93	3,14
In	-0,49	-0,73
Mo	2,05	1,92
Nb	0,60	0,05
Sc	-3,63	-4,89

Observa-se uma relação entre a carga do dopante e a energia de formação dos defeitos. Como os dopantes estão ligados com os halogênios (altamente eletronegativos) o dopante que transfere mais carga ao ligante halogênio estabiliza mais a estrutura, diminuindo a energia de formação. Segundo esta lógica seria esperada uma ordem crescente de energia de formação tal que  $Sc < Nb < In < Mo < Ag$ . No entanto é observada uma inversão na ordem crescente entre In e Nb para ambas as estruturas (Nb é mais eletropositivo, a princípio deveria estabilizar mais que o In). Porém isto pode ser explicado devido a que o átomo de Nb apresenta polarização de spin em ambas as estruturas (ver Figura 33 e Figura 34) aumentando a energia de formação devido aos elétrons desemparelhados. O mesmo fenômeno ocorre no caso do  $Cs_3Sb_2I_9$ , onde a inversão na ordem entre Mo e Ag pode ser explicada devido a que observamos que existe polarização de spin para o átomo de Mo; porém isto não ocorre na estrutura de  $Cs_3Sb_2Cl_9$ , já que o Cl é mais eletronegativo que o I e acaba retirando mais carga do átomo de Mo, levando à uma diminuição na polarização de spin sobre o Mo na estrutura, o que diminui a energia de formação da estrutura. Isto pode ser observado a partir de uma análise de cargas de Löwdin. Com as cargas de Löwdin na Tabela 12 indicando a polarização de spin por orbital do átomo dopante podemos observar que existe uma maior polarização total e parcial dos orbitais na estrutura de  $Cs_3Sb_2I_9$ . Pela ótica da Teoria do Campo Ligante, considerando o campo octaédrico formado pelos ligantes halogênios (de campo fraco) é esperada uma configuração de spin alto para o preenchimento dos orbitais, e como Nb é um metal  $d^3$  e Mo  $d^4$ , é esperado que a polarização total do Mo seja maior.

Tabela 12- Cargas de Löwdin para Mo e Nb em ambas as estruturas.

Estrutura	Átomo	Polarização			Polarização total
		s	p	d	
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	Mo	-0,043	-0,035	-2,782	-2,860
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	Mo	0,010	0,008	0,906	0,923
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	Nb	-0,032	-0,026	-1,903	-1,962
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	Nb	0,021	0,015	1,790	1,826

#### 4.3.1.5 Absorção

Os coeficientes de absorção para a estrutura Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc) pura e dopada com diferentes metais foram calculados. Os resultados são mostrados na Figura 40.

Para estruturas com caráter metálico (dopagens com Ag e Nb), foi utilizada somente contribuição interbanda. É observado que entre a faixa de maior interesse para aplicações fotovoltaicas (entre 1 e 2 eV aproximadamente) a dopagem com In é a que possui os maiores valores de coeficiente de absorção, sendo consideravelmente mais elevada que para as perovskita pura ou para a dopada com Sc. A dopagem com Ag apresentou o segundo melhor resultado de absorção nessa faixa, seguido pelas dopagens com Mo e Nb, que possuem valores similares entre si. Para valores de gap abaixo de 1 eV a dopagem com Mo se destaca bastante das demais.

Estes resultados de absorção complementam a discussão de forma a orientar sobre as melhores opções para a aplicação destas perovskitas em células solares. Especificamente, as estruturas dopadas com Ag e In apresentaram resultados promissores para este tipo de aplicação, conforme discutido em termos das bandas projetadas e densidade de estados, assim como mais elevados coeficientes de absorção.

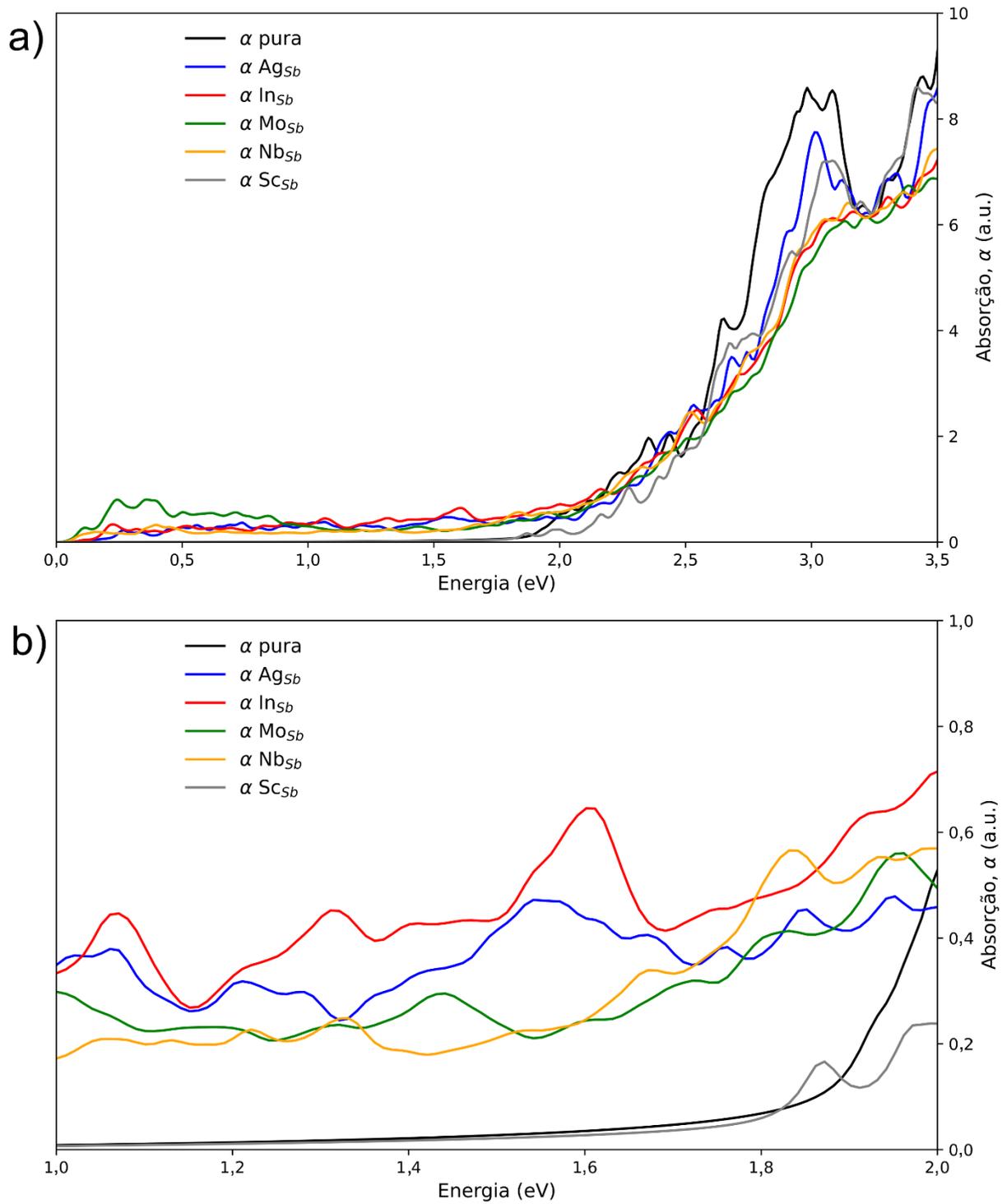


Figura 40: Coeficiente de absorção para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) puro e dopado com Ag, In, Mo, Nb e Sc, considerando uma célula unitária e um átomo de dopante, mostrando os resultados para a) entre 0 e 3,5 eV e b) ênfase na região entre 1 e 2 eV.

## 4.3.2 Dopagem com Halogênio

### 4.3.2.1 Estrutura

A Figura 41 mostra ambas as estruturas com substituição de aproximadamente 28% dos halogênios, onde I foi substituído por Br e Cl na estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e Cl foi substituído por Br e I na estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ).

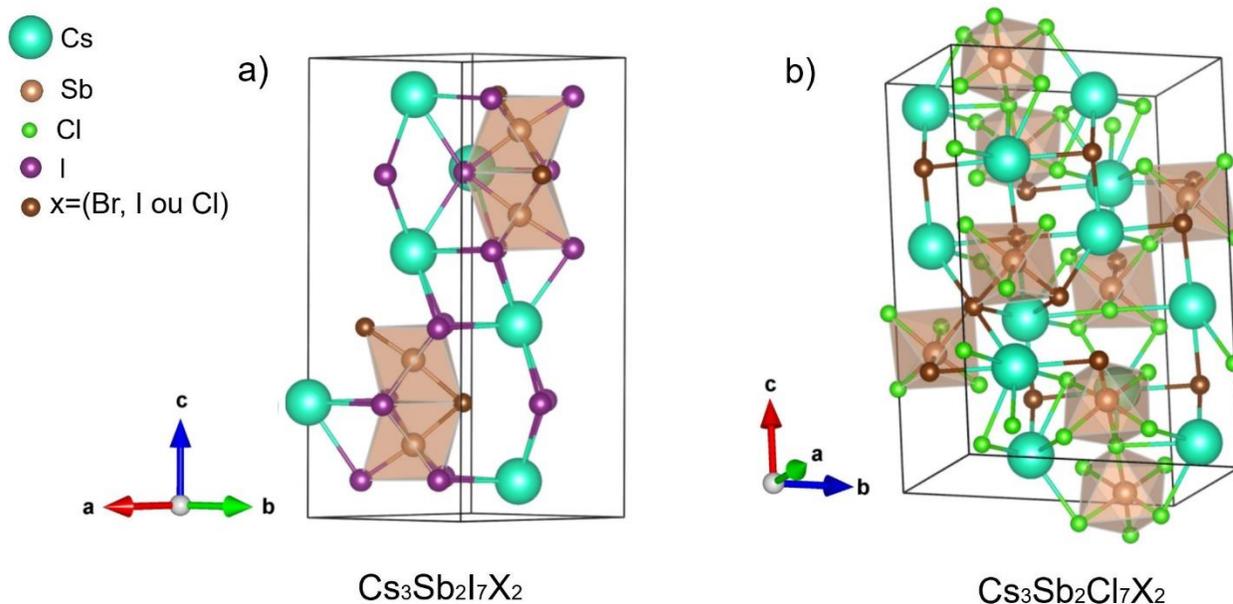


Figura 41: Estruturas genéricas a)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) e b)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ) dopadas com halogênio (X).

A influência dos dopantes na estrutura foi estudada à partir da avaliação da distorção dos parâmetros de rede (Tabela 13). De acordo com os resultados, a dopagem pesada de halogênios levou a distorções menores que 4,946 %. A dopagem com halogênios na estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ocasiona uma quebra da simetria da estrutura, ao tornar  $a \neq b$ . Além disso, as dopagens provocaram um encolhimento dos parâmetros de rede da  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ , devido à introdução de elementos menores e mais eletronegativos. De forma oposta, a dopagem com halogênios maiores e mais eletropositivos na estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  provocou uma dilatação dos parâmetros de rede.

Tabela 13- Distorção dos parâmetros de rede da dopagem com halogênio.

Estrutura	Dopante	Distorção dos parâmetros		
		$\Delta_a$ (%)	$\Delta_b$ (%)	$\Delta_c$ (%)
<hr/>				
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	Cl	-0,51	-1,92	-1,39
	Br	-0,57	-0,85	-1,28
<hr/>				
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	I	4,95	3,65	4,60
	Br	1,60	1,73	2,24

#### 4.3.2.2 Densidade de Estados e Bandas Projetadas

Na Figura 42 e na Figura 43 é apresentada a PDOS para as estruturas estudadas com dopagem de halogênios. Para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> a BC é formada principalmente pelos orbitais I 5p, Sb 5p além das contribuições dos dopantes Cl 3p ou Br 4p. A BV é composta pelos orbitais I 5p, Sb 5s, Cl 3p ou Br 4p de acordo com a respectiva dopagem. Para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> a BC é formada principalmente pelos orbitais Sb 5p, Cl 3p, I 5p ou Br 4p. Na BV os estados predominantes são Cl 3p, Sb 5s além dos estados mais ao topo da banda (responsáveis pela diminuição do *gap*) I 5p ou Br 4p conforme a respectiva dopagem.

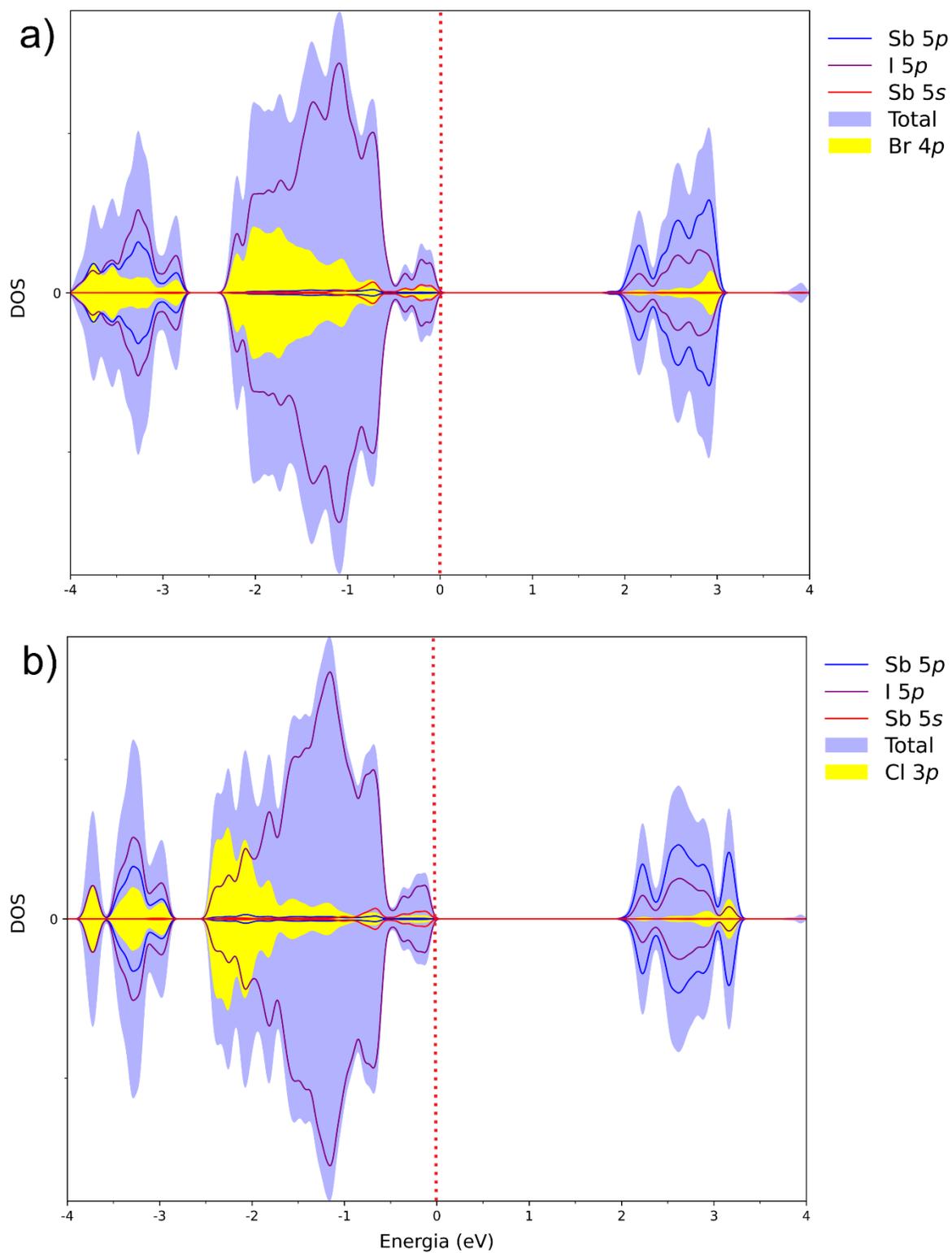


Figura 42: Densidade de estados projetada para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (P6<sub>3</sub>/mmc) dopado com a) Br e b) Cl.

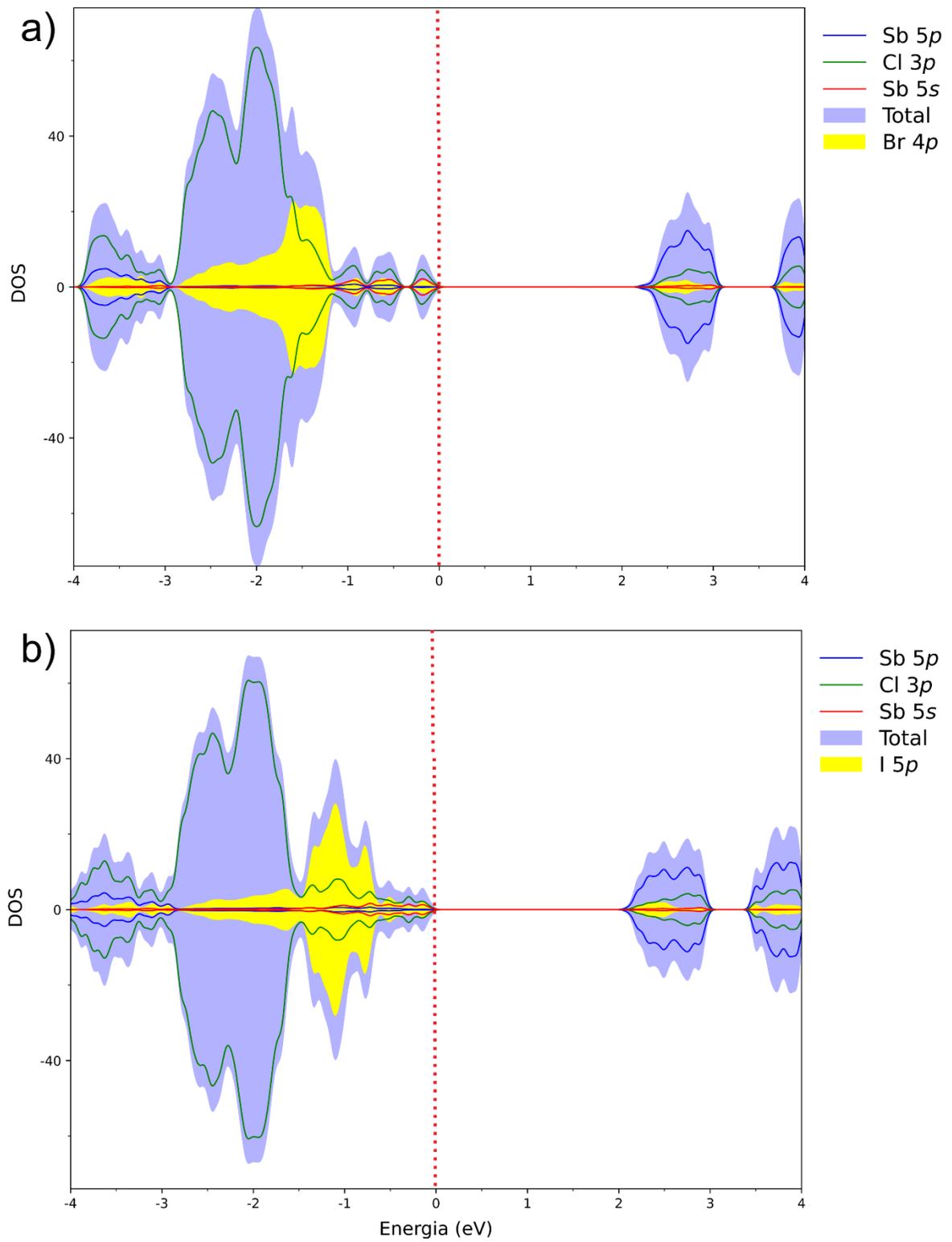


Figura 43: Densidade de estados projetada para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pm3n) dopado com a) Br e b) I.

A Figura 44 apresenta a estrutura de bandas das perovskitas estudadas de acordo com a dopagem, indicando os estados do halogênio dopante em azul.

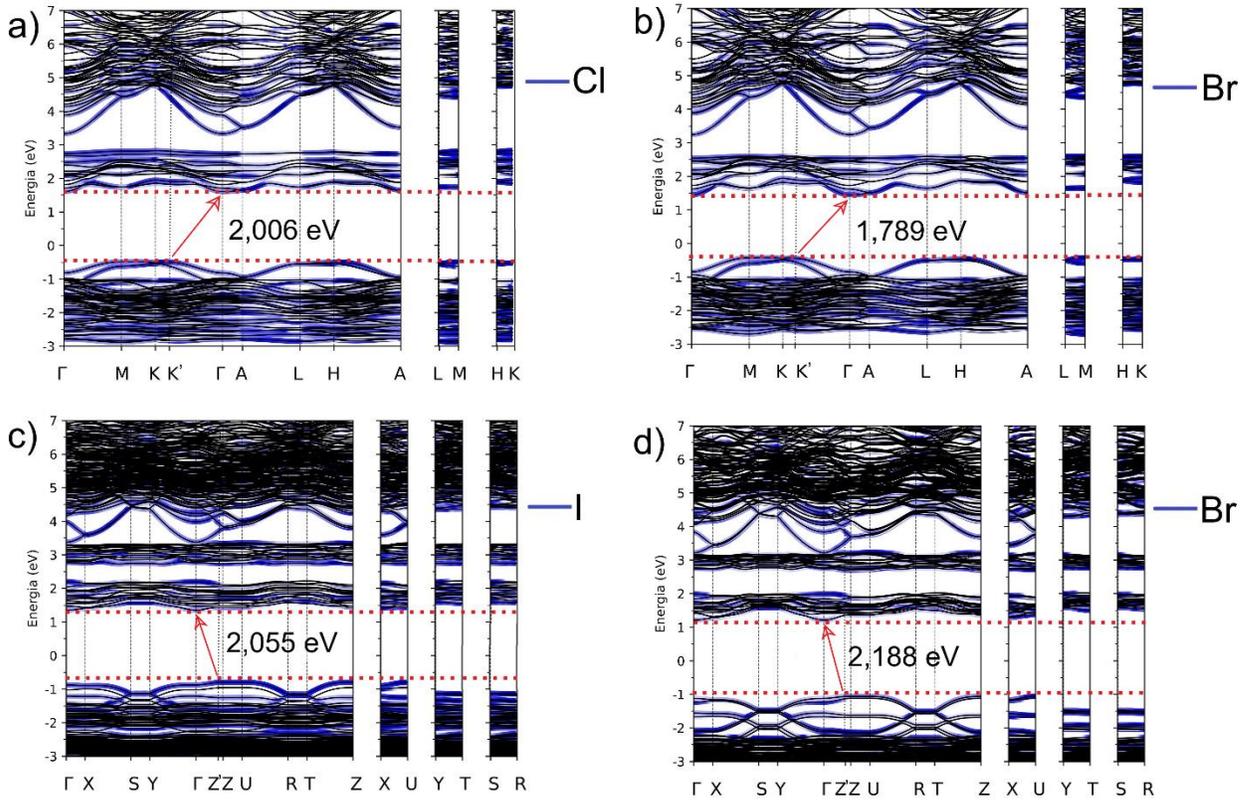


Figura 44: Bandas projetadas para a) e b)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) dopado com Cl e Br respectivamente, c) e d)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $\text{Pmncn}$ ) dopado com I e Br respectivamente.

A partir da estrutura de bandas para as estruturas dopadas com halogênio é observada no geral uma diminuição do *bandgap* especialmente para a estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  dopada com I onde há uma redução em torno de 0,4 eV, exceto pelo caso de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  dopado com Cl, onde o *bandgap* fica em torno de 0,2 eV maior em relação às estruturas puras. Esse fato é compreensível, visto que sabemos que a estrutura formada somente com Cl,  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $\text{Pmncn}$ ), possui o *bandgap* aproximadamente 0,6 eV maior que  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ), portanto com a dopagem pesada as características das bandas acabam se mesclando. Além disso halogênios mais eletronegativos tem a tendência de formar estados de mais baixa energia, então os estados de I ficam no topo da BV da estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e atuam diminuindo o gap. As dopagens com Br apresentaram um

impacto mais brando nas características das bandas, visto que seu tamanho e eletronegatividade se aproximam mais dos halogênios da estrutura dopada. Em todos os casos as transições de mais baixa energia são indiretas, com o máximo da BV encontrando-se deslocados de um ponto de alta simetria assim como nas respectivas estruturas puras, sendo representado por K' e Z' para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> e Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> respectivamente.

Na Tabela 14 são indicadas as transições responsáveis pelo *gap* direto e indireto de cada estrutura de acordo com a dopagem e a comparação com as estruturas puras. A dopagem com halogênios em todos os casos acarretou um leve aumento na diferença energética entre o *gap* direto e indireto, embora à temperatura ambiente, essa diferença provavelmente seja negligenciável.

Tabela 14- Energia do *gap* direto e indireto para as estruturas dopadas com halogênio e comparação com o *gap* das estruturas puras.

Estrutura		Gap indireto (eV)	Gap direto (eV)	$\Delta$ Gap direto-indireto
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub> (P6 <sub>3</sub> /mmc)	Pura	1,81 K'- $\Gamma$	1,94 M-M	0,13
	Br	1,79 K'- $\Gamma$	1,98 M-M	0,19
	Cl	2,01 K'- $\Gamma$	2,14 M-M	0,13
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> (Pmcn)	Pura	2,43 Z'- $\Gamma$	2,49 $\Gamma$ - $\Gamma$	0,06
	Br	2,19 Z'- $\Gamma$	2,25 $\Gamma$ - $\Gamma$	0,06
	I	2,06 Z'- $\Gamma$	2,14 $\Gamma$ - $\Gamma$	0,08

A partir da Tabela 15 observa-se que as massas efetivas dos elétrons e buracos aumentaram nas direções  $k_{[100]}$  e  $k_{[010]}$  para todos os casos de dopagens, mantendo a direção de menor massa efetiva em todos os casos. Na direção  $k_{[001]}$  houve redução nos

valores de massa efetiva para o caso de elétrons e buracos em  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  dopado com Br e no caso de buracos em  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  dopado com Br e I.

Tabela 15- Massas efetivas calculadas para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  dopados com halogênios, comparados com as estruturas pura.

Estrutura	Dopante		Massa efetiva ( $m^*$ )		
			$k_{[100]}$	$k_{[010]}$	$k_{[001]}$
<b><math>\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9</math></b>					
(P6 <sub>3</sub> /mmc)	-	Elétron	0,33	0,33	1,33
		Buraco	1,10	1,10	1,05
	Br	Elétron	0,39	0,39	1,20
		Buraco	1,16	1,16	0,96
	Cl	Elétron	0,39	0,39	1,88
		Buraco	1,44	1,44	1,31
<b><math>\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9</math></b>					
(Pmcn)	-	Elétron	1,19	0,49	0,62
		Buraco	70,97	1,35	1,87
	Br	Elétron	1,25	0,58	0,69
		Buraco	106,01	1,46	1,72
	I	Elétron	1,53	0,83	0,80
		Buraco	107,07	1,60	1,33

#### 4.3.2.3 Energia de Formação

A Tabela 16 mostra a energia da substituição de um halogênio por outro em cada uma das estruturas. A adição desse defeito pontual do tipo impureza na estrutura acaba tensionando a rede devido à diferença de tamanho e eletronegatividade dos átomos e

podemos observar que para a maioria dos casos a substituição requer energia para acontecer. Porém observamos que no caso da substituição de um átomo de I por um de Cl na estrutura do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  energia é liberada, indicando que a reação é espontânea. Isto pode ser explicado desde que a energia liberada ao formar esta nova ligação seja maior do que a energia envolvida no tensionamento da rede, o que é possível já que a ligação Cl-Sb é muito mais estável do que a ligação I-Sb.

Tabela 16- Energia de formação para a substituição de halogênios em cada estrutura.

Estrutura	Dopante	$E^f[D]$ (eV)
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$		
( $P6_3/mmc$ )	Cl	-0,09
	Br	0,27
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$		
( $Pm\bar{c}n$ )	Br	0,38
	I	2,30

#### 4.4 OUTRAS APLICAÇÕES

Perovskitas iguais ou similares às abordadas nesta dissertação têm sido estudadas, se mostrando úteis em outras aplicações. Um trabalho experimental-teórico envolvendo dopagem com Mn na perovskita  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  trigonal ( $P\bar{3}m1$ ) mostrou que dois estados separados gerados por orbitais 3d do Mn na estrutura de bandas do material acaba gerando a possibilidade de transições d-d, sendo observada luminescência vermelha baixo radiação ultravioleta.<sup>104</sup> A mesma situação com possibilidade de transições d-d é observada para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) dopada com Mo e Nb (ver Figura 33c e 33d) e para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ( $Pm\bar{c}n$ ) dopada com Mo ou Nb (ver Figura 34c e 34d) indicando uma outra possibilidade de aplicação para estas estruturas. Recentemente, perovskitas de haleto tem sido consideradas a nova geração de dispositivos de armazenamento de dados, sendo que  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ ) apresentou os melhores resultados na área de dispositivos para memória de acesso aleatório resistiva (ReRAM) dentre 696 compostos estudados.<sup>105</sup> Monocristais da perovskita  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $P6_3/mmc$ )

também apresentaram recentemente a propriedade de termocromismo, abrindo possibilidade de aplicação em uma nova geração de sensores de temperatura e termômetros visuais.<sup>106</sup> Lembrando também os trabalhos já citados nesse texto, apresentando aplicações da perovskita  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pm $\bar{c}n$ ) em fotodetectores<sup>12</sup> e aplicação de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (P6 $\bar{3}/mmc$ ) dopada com Bi e perovskitas trigonais do tipo  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  (X = Cl, Br, I) em produção de hidrogênio e fotoredução de  $\text{CO}_2$ .<sup>43, 14</sup> Além disso estudos recentes mostram aplicação de perovskitas de haleto como sensor de gás<sup>107, 108</sup> o que mostra a relevância do estudo deste tipo de material em diversas aplicações na atualidade.

## 5 CONCLUSÃO

### 5.1 ESTRUTURAS PURAS E VACÂNCIAS

As estruturas puras de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (P6<sub>3</sub>/mmc) e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Pmcn) foram calculadas com sucesso, ambas apresentando *bandgaps* indiretos. O estudo de vacâncias de carga neutra nessas estruturas mostra que a formação de vacâncias de halogênio leva a estados de *midgap*, responsáveis por centros de recombinação de elétrons.

O nível de Fermi também é afetado por diferentes tipos de defeitos de vacância, sendo que vacâncias de halogênio aumentam o nível de Fermi, enquanto as vacâncias de Sb o reduzem. Em ambos os casos a presença de vacâncias levam à polarização de spin por conta das ligações pendentes nos átomos.

### 5.2 DOPAGENS

Os principais resultados do estudo de dopagem são que a dopagem com In reduz o *bandgap*, formando um estado *midgap* próximo à BC para ambas as estruturas. A dopagem com Ag em  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (P6<sub>3</sub>/mmc) diminui o *bandgap* e favorece uma transição eletrônica direta. Dopagem com halogênios permitiu o ajuste do *bandgap*. As energias de formação dos defeitos mostraram-se altamente dependentes da estabilidade das ligações envolvidas na formação do defeito.

A presença de polarização de spin em estruturas que contêm impurezas, provoca aumento da energia de formação de defeitos, que é minimizada pelo halogênio mais eletronegativo (Cl), drenando a carga polarizada do átomo metálico. Tal fato é corroborado pela análise das cargas de Löwdin.

O estudo de absorção para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (P6<sub>3</sub>/mmc) revela que as estruturas dopadas que possuem a estrutura de bandas mais promissora para aplicações fotovoltaicas (dopagens com Ag e In) também possuem os coeficientes de absorção mais elevados na faixa entre 1 e 2 eV.

Investigações futuras mais aprofundadas como, por exemplo, um estudo de defeitos carregados nestas estruturas, pode corroborar estes resultados e explicar outros

aspectos interessantes, fornecendo uma compreensão ainda mais completa dessas perovskitas visando sua aplicação em células solares ou demais aplicações citadas.

## 6 REFERÊNCIAS

---

<sup>1</sup> TONUJA P.; OSENIA S. O.; SHARMAB G.; YANC Q.; MOLAA G. T.; Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 91, p. 1025–1044, 2018.

<sup>2</sup> CAO W.; XUE J.; Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design. **Energy Environ Sci.** v. 7, p. 2123–2144, 2014.

<sup>3</sup> KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T.; Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 6050–6051, 2009.

<sup>4</sup> NREL's 'Best Research-Cell Efficiencies. **www.nrel.gov/**. Disponível em: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev210726.pdf>  
Acesso em 10/08/2021.

<sup>5</sup> NOH J.H.; IM S.H.; HEO J.H.; MANDAL T.N.; SEOK S.I. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. **Nano Lett.** v.13, p. 1764–1769, 2013.

<sup>6</sup> STRANKS S.D.; EPEROB G.E.; GRANCINI G.; MENELAOU C.; ALCO CER M.J.P.; LEIJTENS T.; HERTZ L.M.; PETROZZA A.; SNAITH H.J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber **Science**, v. 342, p. 341-344, 2013.

---

<sup>7</sup> CONINGS, B.; DRIJKONINGEN, J.; GAUGUELIN, N.; BABAYIGIT, A.; D'HAEN, J.; D'OLIESLAEGER, L.; ETHIRAJAN, A.; VERBEECK, J.; MANCA, J.; MOSCONI, E.; ANGELIS, F.D.; BOYEN, H.-G.; Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite, **Adv. Energy Mater.**, v. 5(15), p. 1500477-1500485, 2015.

<sup>8</sup> HABISREUTINGER, S. N.; LEJITENS, T.; EPERON, G. E.; STRANKS, S. D.; NICHOLAS, R. J.; SNAITH, H. J.; Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells. **Nano Lett.**, v.14(10), p. 5561–5568, 2014.

<sup>9</sup> LEJITENS, T.; BUSH, K.; CHEACHAROEN, R.; BEAL, R.; BOWRING, A.; McGEHEE, M. D.; Towards enabling stable lead halide perovskite solar cells; interplay between structural, environmental, and thermal stability. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, p. 11483-11500, 2017.

<sup>10</sup> BRANDT, R. E.; STEVANOVIC, V.; GINLLEY, D. S.; BUONASSISI, T.; Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites. **MRS Commun.** v. 5, p. 265–275, 2015.

<sup>11</sup> PRADHAN, A.; SAHOO, S. C.; SAHU, A. K.; SAMAL, S. L.; Effect of Bi Substitution on Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>: Structural Phase Transition and Band Gap Engineering. **Cryst. Growth Des.** v. 20, p. 3386–3395, 2020.

<sup>12</sup> PRADHAN, B.; KUMAR, G.S.; SAIN, S.; DALUI, A.; GHORAI, U.K.; PRADHAN, S.K.; ACHARYA, S.; Size Tunable Cesium Antimony Chloride Perovskite Nanowires and Nanorods. **Chem. Mater.** v. 30, p. 2135–2142, 2018.

<sup>13</sup> SAPAROV, B.; HONG, F.; SUN, J.-P.; DUAN, H.-S.; MENG, W.; CAMERON, S.; HILL, I. G.; YAN, Y.; MITZI, D. B.; Thin-Film Preparation and Characterization of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>: A Lead-Free Layered Perovskite Semiconductor. **Chem. Mater.** v. 27, p. 5622–5632, 2015.

- 
- <sup>14</sup> LIU, Y.-L.; YANG, C.-L.; WANG, M.-S.; MA, X.-G.; YI, Y.-G.; Theoretical insight into the optoelectronic properties of lead-free perovskite derivatives of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>X<sub>9</sub> (X = Cl, Br, I) **J Mater Sci.**, v. 54, p. 4732–4741, 2019.
- <sup>15</sup> NIE, R.; SUMUKAM, R. R.; REDDY, S. H.; BANAVOTH, M.; SEOK, S.; Lead-free perovskite solar cells enabled by hetero-valent substitutes. **Energy Environ. Sci.**, v. 13, p. 2363-2385, 2020.
- <sup>16</sup> CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D. G.; **Materials science and engineering an introduction**. John Wiley and Sons, Inc. ISBN 978-0-470-41997-7, 2009.
- <sup>17</sup> HAUG, H.; KOCH, S. W.; **Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors**. 4<sup>a</sup> edição, World Scientific, ISBN 981-238-609-2, 2004.
- <sup>18</sup> COLINGE, J. P.; COLINGE, C. A.; **Physics of Semiconductor Devices**. 1<sup>a</sup> edição, Springer, ISBN 978-0-306-47622-8, 2002.
- <sup>19</sup> WÜRFEL, P.; WÜRFEL, U.; **Physics of Solar Cells From Basic Principles to Advanced Concepts**. 3<sup>a</sup> edição, Wiley, ISBN 978-3-527-41311-9, 2016.
- <sup>20</sup> WENHAM, S. R.; GREEN, M. A.; Silicon Solar Cells. **Prog. Photovolt.** v. 4, p. 3-33, 1996.
- <sup>21</sup> ABERLE, A. G.; Thin Film Solar Cells. **Thin Solid Films**. v. 517, p. 4706–4710, 2009.
- <sup>22</sup> SERI, M.; MERCURI, F.; RUANI, G.; FENG, Y.; LI, M.; XU, Z.-X.; MUCCINI, M.; Toward Real Setting Applications of Organic and Perovskite Solar Cells: A Comparative Review. **Energy Technol.** v. 9, p. 2000901-2000931, 2021.
- <sup>23</sup> CHILVERY, A.; DAS, S.; GUGGILLA, P.; BRANTLEY, C.; SUNDA-MEYA, A.; A perspective on the recent progress in solution-processed methods for highly efficient

---

perovskite solar cells. **Sci. Technol. Adv. Mater.** v. 17, n. 1, p. 650–658, 2016.

<sup>24</sup> CHEN, F.-C.; Emerging Organic and Organic/Inorganic Hybrid Photovoltaic Devices for Specialty Applications: Low-Level-Lighting Energy Conversion and Biomedical Treatment. **Adv. Optical Mater.** v. 7, p. 1800662-1800686. 2019.

<sup>25</sup> MANSER, J. S.; CHRISTIANS, J. A.; KAMAT, P. V.; Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. **Chem. Rev.** v.116, p.12956–13008, 2016.

<sup>26</sup> R.C.P.V. (Research Center for Photovoltaics), **unit.aist.go.jp**, Disponível em: [https://unit.aist.go.jp/rcpv/cie/r\\_teams/eFTFT/index.html](https://unit.aist.go.jp/rcpv/cie/r_teams/eFTFT/index.html). Acesso em 25/06/2021.

<sup>27</sup> GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J.; The emergence of perovskite solar cells. **Nat. Photonics**, v. 8, p. 506-514, 2014.

<sup>28</sup> NREL's 'Best Research-Cell Efficiencies. **www.nrel.gov/**. Disponível em: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiencies-07-17-2018.pdf>. Acesso em 14/12/2018.

<sup>29</sup> OSSILA, Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction. **ossila.com**, disponível em <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction#ref1>, acesso em 25/06/2021.

<sup>30</sup> LEE, M. M.; TEUSCHER, J.; MYASAKA, T.; MURAKAMI, T. N.; SNAITH, H. J.; Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, **Science**, v. 338, p. 643-647, 2012.

<sup>31</sup> STRANKS, S.D.; EPERON, G.E.; GRANCINI, G.; MENELAOU, V.; ALCOER, M.J.P.; LEIJTENS, T.; HERZ, L.M.; PETROZZA, A.; SNAITH, H.J.; Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. **Science**, v. 342, p. 341–344, 2013.

---

<sup>32</sup> DONGG, Q.; FANG, Y.; SHAO, Y.; MULLIGAN, P.; QIU, J.; CAO, L.; HUANG, J.; Electron–hole diffusion lengths >175  $\mu\text{m}$  in solution grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals. **Science** v. 347, p. 967–970, 2015.

<sup>33</sup> YIN, W.-J.; SHI, T.; YAN, Y.; Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. **Adv. Mater.** v. 26, p. 4653–4658, 2014.

<sup>34</sup> STOUMPOS, C.C.; MALLIAKAS, C.D.; KANATZIDIS, M.G.; Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. **Inorg. Chem.** v. 52, p. 9019–9038, 2013.

<sup>35</sup> YIN, W.-J.; SHI, T.; YAN, Y.; Unusual defect physics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cell absorber. **Appl. Phys. Lett.** v. 104, p. 063903, 2014.

<sup>36</sup> YIN, W.-J.; YANG, J.-H.; KANG, J.; YANB, Y.; WEI, S.-H.; Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, p. 8926-8942, 2015.

<sup>37</sup> BERHE, T. A.; SU, W.-N.; CHEN, C.-H.; PAN, C.-J.; CHENG, J.-H.; CHEN, H.-M.; TSAI, M.-C.; CHEN, L.-Y.; DUBALEB, A. A.; B.-J. HWANG. Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, p.323-356, 2016.

<sup>38</sup> BABAYIGIT, A.; ETHIRAJAN, A.; MULLER, M.; CONINGS, B.; Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. **Nature Mater.** v. 15, p. 247–251, 2016.

<sup>39</sup> DU, M. H.; Efficient carrier transport in halide perovskites: theoretical perspectives. **J. Mater. Chem. A**, v.2, p. 9091-9098, 2014

<sup>40</sup> JAIN, A.; ONG, S.P.; HAUTIER, G.; CHEN, W.; RICHARDS, W.D.; DACEK, S.; CHOLIA, S.; GUNTER, D.; SKINNER, D.; CEDER, G.; PERSSON, K.A.; Commentary:

---

the Materials Project: a materials genome approach to accelerating materials innovation. **APL Mater.** v. 1, p. 011002, 2013.

<sup>41</sup> HARIKESH, P. C.; MULMUDI, H.K.; GHOSH, B.; GOH, T.W.; Teng, Y.T.; THIRUMAL, K.; LOCKREY, M.; WEBER, K.; KOH, T.M.; LI, S.; MHAISALKAR, S.; MATHEWS, N.; Rb as an Alternative Cation for Templating Inorganic Lead-Free Perovskites for Solution Processed Photovoltaics. **Chem. Mater.**, v. 28, p. 7496–7504, 2016.

<sup>42</sup> GHOSH, B.; WU, B.; MULMUDI, H.K.; GUET, C.; WEBER, K.; SUM, T.C.; MHAISALKAR, S.; MATHEWS, N.; Limitations of Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> as Lead-Free Photovoltaic Absorber Materials. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 10, p. 35000–35007, 2018.

<sup>43</sup> CHEN, G.; WANG, P.; WU, Y.; ZHANG, Q.; WU, Q.; WANG, Z.; ZHENG, Z.; LIU, Y.; DAI, Y.; HUANG, B.; Lead-Free Halide Perovskite Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>xSb<sub>2–2x</sub>I<sub>9</sub> (x ≈ 0.3) Possessing the Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution Comparable to that of (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>. **Adv. Mater.**, v. 32, p. 2001344–2001351, 2020.

<sup>44</sup> CHONAMADA, T.D.; DEY, A.B.; SANTRA, P.K.; Degradation Studies of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>: A Lead-Free Perovskite. **ACS Appl. Energy Mater.**, v. 3, 1, p. 47–55, 2020.

<sup>45</sup> DING, H.; LIU, W.; ZHENG, Y.; LI, C.; JIANG, H.; WANG, X.; Transition metal halide-doped, highly stable all-inorganic perovskite nanocrystals for fabrication of white light-emitting diodes, **J. Mater. Chem. C** v. 7, p. 1690–1695, 2019.

<sup>46</sup> VOLONAKIS, G.; HAGHIGHIRAD, A.A.; MILOT, R.L.; SIO, W.H.; FILIP, M.R.; WENGER, B.; JOHNSTON, M.B.; HERZ, L.M.; SNAITH, H.J.; GIUSTINO, F.; Cs<sub>2</sub>InAgCl<sub>6</sub>: A New Lead-Free Halide Double Perovskite with Direct Band Gap, **J. Phys. Chem. Lett.** v. 8, p. 772–778, 2017.

---

<sup>47</sup> KHALFIN, S.; BEKENSTEIN, Y.; Advances in lead-free double perovskite nanocrystals, engineering band-gaps and enhancing stability through composition tunability, **Nanoscale**. v. 11, p. 8665–8679, 2019.

<sup>48</sup> CHATTERJEE, S.; PAL, A.J.; Influence of metal substitution on hybrid halide perovskites: Towards lead-free perovskite solar cells, **J. Mater. Chem. A**. v. 6, p. 3793–3823, 2018.

<sup>49</sup> ZHOU, Y.; CHEN, J.; BAKR, O.M.; SUN, H.-T.; Metal-Doped Lead Halide Perovskites: Synthesis, Properties, and Optoelectronic Applications. **Chem. Mater.** v. 30, p. 6589–6613, 2018.

<sup>50</sup> ZHOU, Y.; ZHOU, Z.; CHEN, M.; ZONG, Y.; HUANG, J.; PANGB, S.; PADTURE; N.P.; Doping and alloying for improved perovskite solar cells. **J. Mater. Chem. A**, v. 4, p. 17623, 2016.

<sup>51</sup> ABDELHADY, A.L.; SAIDAMINOV, M.I.; MURALI, B.; ADINOLFI, V.; VOZNYI, O.; KATSIEV, K.; ALAROUSU, E.; COMIN, R.; DURSUN, I.; SINATRA, L.; SARGENT, E.H.; MOHAMMED, O.F.; BAKR; O.M.; Heterovalent Dopant Incorporation for Bandgap and Type Engineering of Perovskite Crystals. **J. Phys. Chem. Lett.** v. 7, p. 295–301, 2016.

<sup>52</sup> RAHMAN, N.M.; ADNAN, M.; ADHIKARY, D.; ISLAM, M.; ALAM, M.K.; First-principles calculation of the optoelectronic properties of doped methylammonium lead halide perovskites: A DFT-based study. **Comput. Mater. Sci.** v. 150 p. 439–447, 2018.

<sup>53</sup> COLELLA, S.; MOSCONI, E.; FEDELI, P.; LISTORTI, A.; GAZZA, F.; ORLANDI, F.; FERRO, P.; BESAGNI, T.; RIZZO, A.; CALESTANI, G.; GIGLI, G.; DE ANGELIS, F.; MOSCA, R.; MAPbI<sub>3</sub>-xCl<sub>x</sub> Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. **Chem. Mater.**, v. 25, p. 4613–4618, 2013.

---

<sup>54</sup> DE BROGLIE, L.; A tentative theory of light quanta. **Lond.Edinb.Dubl.Phil.Mag.**, v. 47, p. 446-458, 1924.

<sup>55</sup> GRIFFITHS, David J. **Introduction to Quantum Mechanics**. Prentice Hall, Inc.; ISBN 0-13-124405-1, 1995.

<sup>56</sup> SZABO, Attila; OSTLUND, Neil S.; **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Mineola, New York: Dover Publications, Inc, 1996. 480 p.

<sup>57</sup> HARTREE, Douglas. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. **Mathematical Proceedings Of The Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 01, p.89-110, jan. 1928. Cambridge University Press (CUP).

<sup>58</sup> SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. **Physical Review**, [S.I.], v.81, n.3, p.385, 1951.

<sup>59</sup> ROOHTAAN, C. C. J.. **New Developments in Molecular Orbital Theory**. Reviews Of Modern Physics, v. 23, n. 2, p.69-89, 1 abr. 1951. American Physical Society (APS).

<sup>60</sup> KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C.; **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Second Edition Copyright © 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH ISBNs: 3-527-30372-3 (Softcover); 3-527-60004-3 (Electronic)

<sup>61</sup> HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

<sup>62</sup> KOHN, Walter; SHAM, Lu J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.

---

<sup>63</sup> CAPELLE, K.; A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p.1318-1343, 2006.

<sup>64</sup> CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, [S.I.], v.45, n.7, p.566, 1980.

<sup>65</sup> PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, [S.I.], v.23, n.10, p.5048, 1981.

<sup>66</sup> WANG, Y.; PERDEW, J. P.; Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling, **Physical Review B**, V. 44, N. 24, p. 13298-13306, 1991.

<sup>67</sup> PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, v.77, n.18, p.3865, 1996

<sup>68</sup> PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C.; Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, **Phys. Rev. B**, v. 46, p. 6671-6687, 1992.

<sup>69</sup> HAMMER, B.; JACOBSEN, K. W.; NORSKOV, J. K.; Role of Nonlocal Exchange Correlation in Activated Adsorption, **Phys. Rev. Lett.** v. 70, p. 3971-3974, 1993.

<sup>70</sup> PROYNOV, E. I.; RUIZ, E.; VELA, A.; Determining and Extending the Domain of Exchange and Correlation Functionals. **Quantum Chem.** v. 29, p.61-78, 1995.

---

<sup>71</sup> FILIPPI, C.; SINGH, D. J.; UMRIGAR, C.; All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors, **Phys. Rev. B** v. 50, p. 14947-14951, 1994.

<sup>72</sup> ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N. **Solid State Physics** (Saunders, New York, 1976)

<sup>73</sup> MASCARENHAS, Y. P.; Crystallography before the Discovery of X-Ray Diffraction, **Rev. Bras. Ens. Fis.**, v. 42, e20190336, 2020.

<sup>74</sup> KITTEL, C.; **Introduction to solid state physics**, 8<sup>th</sup> ed., ISBN-0-471-41526-X, John Wiley e Sons, Inc., 2005.

<sup>75</sup> JAIN, A.; ONG, S. P.; HAUTIER, G.; MOORE, C.; Total energy calculations. **materialsproject.org**, disponível em: <https://docs.materialsproject.org/methodology/total-energies/>. Acesso em 22/05/2021.

<sup>76</sup> SINGH, D. J.; NORDSTROM, L.; **Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method**, segunda edição, Springer, 2006.

<sup>77</sup> VANDERBILT, D.; Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Phys. Rev. B**, v. 11, p. 7892-7895, 1990.

<sup>78</sup> MONKHORST, H. J.; PACK, J. D.; Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 5188-5192, 1976.

<sup>79</sup> ESIRGEN, G.; BICKERS, N. E.; Fluctuation-exchange theory for general lattice Hamiltonians. **Phys. Rev. B**, v. 55, p. 2122-2143, 1997.

<sup>80</sup> HELLENBRANDT, M.; The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)—Present and Future, **Crystallogr. Rev.** v. 10, p. 17–22, 2004.

---

<sup>81</sup> MOMMA, K.; IZUMI, F.; VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, **J. Appl. Crystallogr.** v. 41, p. 653–658, 2008.

<sup>82</sup> HINUMA, Y.; PIZZI, G.; KUMAGAI, Y.; OBA, F.; TANAKA, I.; Band structure diagram paths based on crystallography, **Comput. Mater. Sci.** v. 128, p. 140–184, 2017.

<sup>83</sup> GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G.L.; COCCIONI, M.; DABO, I.; CORSO, A.D.; DE GIRONCOLI, S.; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A.P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R.M.; QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials, **J. Phys. Condens. Matter.** v.21, 2009.

<sup>84</sup> GARRITY, K.F.; BENNETT, J.W.; RABE, K.M.; VANDERBILT, D.; Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations, **Comput. Mater. Sci.** v. 81, p. 446–452, 2014.

<sup>85</sup> FREYSOLDT, C.; GRABOWSKI, B.; HICKEL, T.; NEUGEBAUER, J.; KRESSE, G.; JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C.G.; First-principles calculations for point defects in solids, **Rev. Mod. Phys.** v. 86, p. 253–305, 2014.

<sup>86</sup> KANTOROVICH, L.; **Quantum Theory of the Solid State An Introduction.** 1<sup>a</sup> edição, ISBN – 9781402021541, Springer, 2004.

<sup>87</sup> SHANNON, R.D.; Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, **Acta Crystallogr.** v. A32, p. 751- 767, 1976.

<sup>88</sup> OUYANG, R.; Exploiting Ionic Radii for Rational Design of Halide Perovskites, **Chem. Mater.** v. 32, p. 595–604, 2020.

---

<sup>89</sup> BECHSTEDT, F.; ADOLPH, B.; SCHMIDT, W.G.; Ab Initio Calculation of Linear and Nonlinear Optical Properties of Semiconductor Structures, **Braz. J. Phys.** v. 29, n. 4, p. 643- 651, 1999.

<sup>90</sup> PRANDINI, G.; GALANTE, M.; MARZARI, N.; UMARI, P.; SIMPLE code : optical properties with optimal basis, **Comput. Phys. Commun.**, v. 240, p. 106–119, 2019.

<sup>91</sup> SHIRLEY, E.L.; Optimal basis sets for detailed Brillouin-zone integrations, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.** v. 54, p. 16464–16469, 1996.

<sup>92</sup> PRENDERGAST, D.; LOUIE, S.G.; Bloch-state-based interpolation: An efficient generalization of the Shirley approach to interpolating electronic structure, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.** v. 80, p. 235126, 2009.

<sup>93</sup> SCHLIPF, M.; GYGI, F.; Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials, **Comput. Phys. Commun.** v. 196, p. 36–44, 2015.

<sup>94</sup> VAN SETTEN, M.J.; GIANTOMASSI, M.; BOUSQUET, E.; VERSTRAETE, M.J.; HAMANN, D.R.; GONZE, X.; RIGNANESE, G.M.; The PSEUDODOJO: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table, **Comput. Phys. Commun.** v. 226, p. 39–54, 2018.

<sup>95</sup> BADER, R. F. W.; **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. International Series of Monographs on Chemistry, v. 22, ISBN: 0198558651, Oxford University Press, 1994.

<sup>96</sup> W. TANG, E SANVILLE, G HENKELMAN A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 21, p. 084204-084211, 2009.

---

<sup>97</sup> LÖWDIN, P.-L.; Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction. **Phys. Rev.** v. 97, n. 6, p. 1474-1489, 1955.

<sup>98</sup> SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A.; **Density Functional Theory: A Practical Introduction.** ISBN-978-0-470-37317-0, John Wiley e Sons, Inc., 2009.

<sup>99</sup> CHABOT, B.; PARTHI, E.; Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> and Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> with the Hexagonal Cs<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> Structure Type. **Acta Cryst.**, v. B34, p. 645-648, 1978.

<sup>100</sup> KIHARA, K.; SUDO, T.; The Crystal Structures of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> and Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>. **Acta Cryst.**, v. B30, p. 1088-1093, 1974.

<sup>101</sup> BENVENUTTI, E. V.; **Química inorgânica: átomos, moléculas, líquidos e sólidos.**, 3<sup>a</sup> ed., ISBN 978-85-386-0068-8, Editora da UFRGS, 2011.

<sup>102</sup> SHAH, A.; TORRES, P.; TSCHARNER, R.; WYRSCH, I. N.; KEPPNER, I. H.; Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells., **Science**, v. 285, p. 692-698, 1999.

<sup>103</sup> DAYAH, M.; Ptable: Tabela Periódica, **ptable.com**, disponível em: <https://ptable.com/?lang=pt#Propriedades>, acesso em 30/09/2021.

<sup>104</sup> WANG, X; ALI, N.; BI, G.; WANG, Y.; SHEN, Q.; RAHIMI-IMAN, A.; WU, H.; Lead-Free Antimony Halide Perovskite with Heterovalent Mn<sup>2+</sup> Doping. **Inorg. Chem.**, v. 59, p. 15289–15294, 2020.

<sup>105</sup> PARK, Y., KIM, S. H., LEE, D.; LEE, J.-S. Designing zero-dimensional dimer-type all-inorganic perovskites for ultra-fast switching memory. **Nat Commun.**, v. 12, p. 3527-3535, 2021.

---

<sup>106</sup> SINGH, A.; SATAPATHI, S.; Reversible Thermochromism in All-Inorganic Lead-Free Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> Perovskite Single Crystals. **Adv. Optical Mater.**, p. 2101062-2101069, 2021.

<sup>107</sup> ZHANG, L.; YU, F.; LI, Q.; SU, J.; LI, J.; LI, M.; Understanding interactions between halide perovskite surfaces and atmospheric/VOC gas molecules: an ab initio investigation. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 51, p. 315302-315311, 2018.

<sup>108</sup> LEE-HAND, J.; HAMPEL, A.; DREYER, C. E.; First-principles study of the electronic, magnetic, and crystal structure of perovskite molybdates. **Phys. Rev. Mater.**, v. 5, p. 085001-085015, 2021.