

14º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2023

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS: UMA ANÁLISE COMPUTACIONAL

PEDRO S. L. TOMAZ¹, NELIO H. NICOLETI²

¹ Graduando em Licenciatura em Física, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Piracicaba, luiz.tomaz@aluno.ifsp.edu.br.

² Professor do curso de Licenciatura em Física, IFSP, Câmpus Piracicaba, nelio.nicoleti@ifsp.edu.br.

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.05.00.00-6 Física

RESUMO: O efeito fotovoltaico é uma propriedade que ocorre em determinados materiais, que ao serem atingidos por raios luminosos, por meio de uma diferença de potencial, resultam na criação de corrente elétrica ocasionada pela translocação de carga de um ponto a outro, esse fenômeno é aplicado em células fotovoltaicas. Ao longo dos anos esses dispositivos foram construídos com os mais variados materiais, mas foi somente a partir de meados de 2010 que o uso de estruturas cristalinas do tipo perovskita começam ser amplamente utilizadas. Esses compostos possuem propriedades elétricas que podem alcançar mais de 20% de eficiência na conversão de energia solar em elétrica. Neste estudo foram utilizados cálculos mecânicos-quânticos, baseados na Teoria Funcional da Densidade, para analisar as propriedades estruturais e eletrônicas de perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas, com formulação $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, sendo que X altera entre os elementos Br, Cl e I, o interesse neste material deve-se ao potencial para alta eficiência em aplicações como células fotovoltaicas. A metodologia empregada forneceu informações dos parâmetros estruturais e eletrônicos do material, fornecendo indicações sobre os níveis energéticos e a contribuição de cada elemento na estrutura eletrônica.

PALAVRAS-CHAVE: Perovskitas; DFT; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$.

STRUCTURAL, ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF HYBRID PEROVSKITES: A COMPUTATIONAL ANALYSIS

ABSTRACT: The photovoltaic effect is a property that occurs in certain materials, which, when exposed to light rays and subjected to a potential difference, results in the generation of electric current caused by the movement of charge from one point to another, this phenomenon is applied in photovoltaic cells. Over the years, these devices have been constructed using various materials, but it was only from the 2010 that the use of perovskite type crystalline structures began to be widely employed. These compounds possess electrical properties that can achieve more than 20% efficiency in converting solar energy into electricity. In this study, quantum mechanical calculations, based on Density Functional Theory, were utilized to analyze the structural and electronic properties of a hybrid organic-inorganic perovskite, with formulation $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, where X changes between the elements Br, Cl and I, the interest in this material is due to the potential for high efficiency in applications such as photovoltaic cells. The employed methodology provided information into the structural and electronic parameters of the material, offering indications regarding energy levels and the contribution of each element to the electronic structure.

KEYWORDS: Perovskites; DFT; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$.

INTRODUÇÃO

A luz solar é uma fonte abundante e renovável, permitindo geração de energia limpa e sustentável e podendo ser obtida em áreas urbanas e rurais. Por sua vez, o efeito fotovoltaico é um fenômeno físico em que a luz incidente sobre certos materiais semicondutores, produz uma diferença de potencial deslocando a carga elétrica de um ponto a outro, ou seja, gerando uma corrente elétrica.

Com o objetivo de maximizar a eficiência na conversão de energia solar em elétrica, a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais semicondutores são de extrema importância. Nesse contexto, destacam-se as perovskitas, em especial, um grupo representado pela formulação geral $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ sendo que X representa o ânion que pode ser substituído por um átomo de bromo (Br), cloro (Cl) e iodo (I), tem chamada a atenção devido à eficiência na conversão de energia solar em elétrica. No entanto, são extremamente sensíveis ao oxigênio e umidade, o que dificulta sua aplicação prática.

Uma vez que a qualidade do filme desempenha um papel fundamental para alcançar a estabilidade do sistema e a alta eficiência (Lee *et al.*, 2017) e que as características de cada perovskita depende dos seus elementos constituintes e das interações entre estes (Dalpian *et al.*, 2019), torna-se necessário avaliar detalhadamente o material para entender os efeitos macroscópicos. Assim, aplicando-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), serão analisados os parâmetros estruturais e eletrônicos das $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = CL, Br, I). Desta forma, o intuito deste trabalho é contribuir para o entendimento da estrutura atômica e eletrônica destes materiais.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo aplicaram-se cálculos de primeiros princípios realizados com o *software Quantum Espresso*, baseado na DFT com o uso de ondas planas como funções de base e pseudopotenciais do tipo *Ultrasoft* (USPP) com correções relativísticas, empregando a metodologia de Monkhorst-Pack com $6 \times 6 \times 6$ para descrever os *k-points*. Utilizando funcionais de troca e correlação do tipo PBE (com parametrização de Perdew, Burke e Erzenhof), para a determinação da estrutura da rede cristalina e eletrônica de um grupo de perovskitas orgânicas-inorgânicas, do tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (sendo X = Br, Cl e I), em fase cúbica.

A DFT é uma metodologia de estudos que possui como principal diferencial a utilização da densidade eletrônica como variável de base ao invés da própria função de onda (Silva, 2009). O maior diferencial da DFT é a combinação de simplicidade a uma precisão notável (Marques; Botti, 2006), utilizada para estudar a estrutura eletrônica (principalmente o estado fundamental) de átomos, moléculas e sólidos. Possibilitando determinar as propriedades de sistemas com muitos elétrons utilizando funcionais que descrevem a densidade eletrônica.

Por sua vez, o *software Quantum Espresso* é um conjunto integrado de códigos de computador de plataforma *Open-Source*, capaz de realizar cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais em nanoescala. Seus cálculos podem ser baseados na DFT, aplicando ondas planas e pseudopotenciais, para descrição dos mais variados sistemas. Suas funções vão desde o cálculo do estado fundamental até a otimização da estrutura (Gianozzi, 2009), neste trabalho foram realizados cálculos PWscf.

A visualização das estruturas otimizadas, assim como a análise da estrutura de bandas foram realizadas com o *software XcrysDen*, também de plataforma *Open-Source*, é uma ferramenta utilizada na visualização e análise de estruturas cristalinas e moleculares, isosuperfícies e contornos, possibilitando manipular as estruturas e realizar estudos sobre as ligações químicas, das simetrias cristalinas e das propriedades eletrônicas (Kokalj, 2003).

Os cálculos realizados buscaram encontrar a melhor conformação (estado de menor energia), baseando-se na comparação dos resultados com dados experimentais previamente estabelecidos. No processo de obtenção do estado de menor energia foram geradas 891 estruturas através da permuta de diferentes pseudopotenciais (descritores) de cada elemento constituinte da célula. Após testes de convergência, a energia de corte das ondas planas foi fixada em 100 Ry, enquanto para o corte da densidade de carga foi fixado em 400 Ry. Para o modelo estudado o critério de convergência para o processo de autoconsistência foi de 1×10^{-6} Ry e para as forças interatômicas foi de 1×10^{-3} Ry.Bohr⁻¹.

Após a otimização das estruturas, utilizou-se do modelo com parâmetro de rede mais próximo àquele obtido em dados experimentais. Em sequência, serão determinadas todas as estruturas de bandas, para descrição dos níveis de energia e a densidade de estados, estabelecendo o papel de cada elemento dentro do material. Por se tratar de um estudo em andamento, neste momento apenas será apresentado o cálculo de estrutura de bandas para a substituição X = Cl.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A FIGURA 1 apresenta a representação da estrutura cristalina do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, em fase cúbica, já otimizada através do cálculo de relaxamento da estrutura, executado com o *software Quantum Espresso*, baseado na teoria do funcional da densidade.

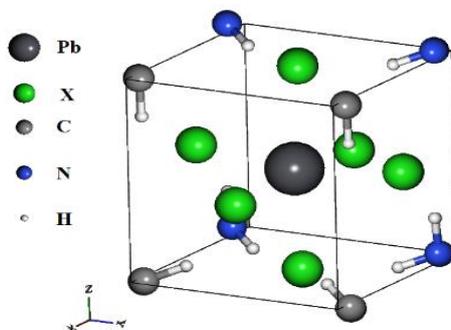


FIGURA 1. Modelo utilizado nos cálculos PWscf para o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, sendo X = Br, Cl e I.

A TABELA 1 demonstra a relação de combinação de pseudopotenciais cuja aplicação gerou os parâmetros de rede de menor erro relativo quando comparado a resultados experimentais.

TABELA 1. Combinação de pseudopotenciais aplicados na otimização da estrutura que menor erro relativo em relação ao parâmetro de rede.

Chumbo	Cloro	Bromo	Iodo
Pb.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	Cl.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	Br.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	I.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF

Hidrogênio	Carbono	Nitrogênio
H.pbe-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	N.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF

A FIGURA 2 (a) demonstra a zona de Brillouin selecionada para a obtenção da estrutura de bandas da célula unitária do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ilustrada na FIGURA 2 (b).

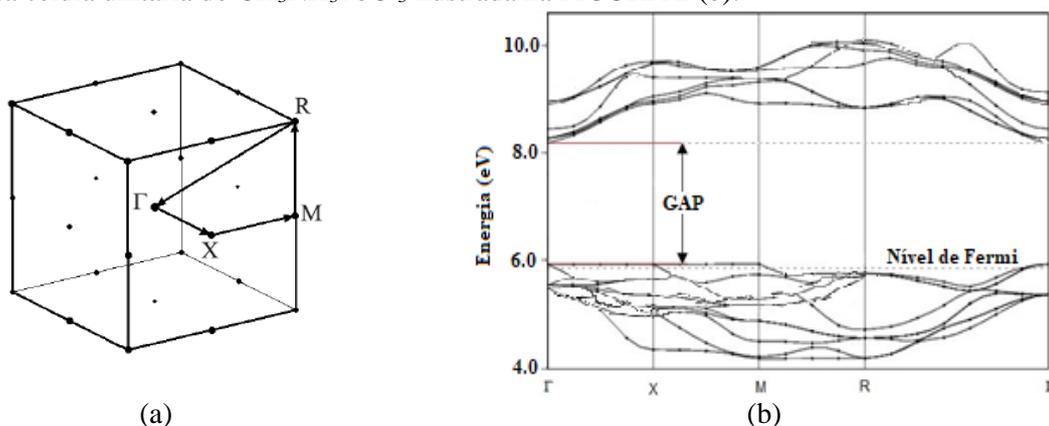


FIGURA 2. (a) Descrição da zona de Brillouin; (b) Estrutura de bandas para o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$.

Através da análise do gráfico observa-se a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução (*band gap*), FIGURA 2 (b), sendo calculado em 2,5 eV.

CONCLUSÕES

Trata-se de um projeto em andamento, até o momento foram modeladas e otimizadas as estruturas para o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ sendo que X representa o ânion que pode ser substituído por um átomo de bromo (Br), cloro (Cl) e iodo (I), submetidas para cálculo utilizando o *software Quantum Espresso*. Apesar dos estudos ainda não estarem concluídos, os dados iniciais para a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, indicam a viabilidade da aplicação da DFT, uma vez que foram obtidos resultados promissores para o parâmetro de rede da célula cúbica $a = 5,53 \text{ \AA}$ e para o *band gap* = 2,5 eV, valores compatíveis com os resultados experimentais presentes na literatura. Assim, na continuação do estudo espera-se obter previsões das estruturas cristalina e eletrônicas para todos os compostos do grupo de analisado, extraíndo do modelo teórico os dados relevantes ao estudo e correlacionando com as propriedades conhecidas dos materiais.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

P.S.L.T. e N.H.N. foram responsáveis para a realização deste estudo, executando a revisão bibliográfica, a análise e discussões de resultados, além da redação e revisão desse manuscrito.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Câmpus Piracicaba pelo auxílio financeiro por meio do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP (PIBIFSP).

REFERÊNCIAS

LEE, Y. I.; JEON, N. J.; KIM, B. J.; SHIM, H.; YANG, Tae-Y.; SEOK, S. I.; SEO, J.; IM, S. G. A Low-Temperature Thin-Film Encapsulation for Enhanced Stability of a Highly Efficient Perovskite Solar Cell. **Advanced Energy Materials**, [S.L.], v. 8, n. 9, p. 1701928, 18 dez. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201701928>.

DALPIAN, G. M.; ZHAO, Xin-G.; KAZMERSKI, L.; ZUNGER, A. Formation and Composition-Dependent Properties of Alloys of Cubic Halide Perovskites. **Chemistry Of Materials**, [S.L.], v. 31, n. 7, p. 2497-2506, 27 fev. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05329>.

SILVA, A. R. **Teoria do Funcional da Densidade exata para o modelo de Hubbard de dois sítios**. 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2009.

MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S.. O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade. **Gazeta de física**, v. 29, n. 4, p. 10-15, 2006.

GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [s.l.], v. 21, n. 39, p.39-94, 1 set. 2009.

KOKALJ, A.. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Computational Materials Science**, [s.l.], v. 28, n. 2, p.155-168, out. 2003.