

MODELAGEM COMPUTACIONAL DE PEROVSKITAS INORGÂNICAS PARA USO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

GIOVANI LUIS VOLOSKI ^{1,2*}, CLÓVIS CAETANO^{2,3}

1 Introdução

Dado o atual cenário energético mundial, altamente dependente de combustíveis fósseis, novas fontes de energia renováveis estão sendo buscadas. A energia solar, em especial, é a fonte de energia em maior abundância no planeta. Os dispositivos capazes de converter a energia solar diretamente em energia elétrica são chamados de células fotovoltaicas. Embora as células fotovoltaicas de silício sejam as mais utilizadas atualmente, existe consenso de que novas tecnologias com custo de produção menor e melhor eficiência de conversão energética precisam ser desenvolvidas. Uma das tecnologias mais promissoras nesse sentido é a das células solares sensibilizadas por corante (DSSC, do inglês: dye-sensitized solar cell). Esses dispositivos convertem a energia luminosa em energia elétrica a partir de um processo fotoeletroquímico. Uma DSSC basicamente é constituída por corante, filme de óxido semicondutor, filme transparente condutor, catalisador e um eletrólito (COUTINHO, 2014). O eletrólito é um componente crucial, responsável pelo transporte de cargas entre os eletrodos e pela regeneração do corante oxidado. Entretanto, a utilização de eletrólitos líquidos orgânicos nas DSSC's tem desvantagens de vazamento do eletrólito e corrosão dos eletrodos, resultando em problemas de durabilidade (KONTOS et al., 2013). Essa é a principal motivação para o desenvolvimento de DSSC's de estado sólido, em que o eletrólito líquido é substituído por um eletrólito sólido ou um material semicondutor transportador de buracos (HTM, do inglês: hole transporting material). Na última década, materiais com estrutura perovskita têm sido amplamente utilizados no desenvolvimento de células solares. Entretanto, além de apresentarem problemas de estabilidade, a presença de compostos de chumbo solúveis ainda limita aplicações comerciais. Compostos inorgânicos com estrutura perovskita dupla ordenada por vacância têm sido uma aposta recente para

1 Acadêmico do curso de Física - Licenciatura, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Realeza*, contato: giovanivoloski@hotmail.com

2 Grupo de Pesquisa em Energias Renováveis e Sustentabilidade – GPERS.

3 Docente, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Realeza*, **Orientador**.

emprego como HTM em células solares. Assim, a proposta deste projeto foi a modelagem computacional de haleto de estanho e césio com estrutura perovskita dupla ordenada por vacância (Cs_2SnCl_6 , Cs_2SnBr_6 e Cs_2SnI_6), onde foram realizados cálculos de primeiros princípios para a determinação de propriedades estruturais e eletrônicas desses compostos.

2 Objetivo

Realizar um estudo computacional de haleto de estanho e césio com estrutura perovskita dupla ordenada por vacância determinando suas propriedades estruturais e eletrônicas através de cálculos de primeiros princípios.

3 Metodologia

Neste projeto, os cálculos foram realizados a partir do software Quantum Espresso (GIANNOZZI *et al.*, 2009). Empregou-se pseudopotenciais do tipo ultrasoft com funcionais de correlação e troca PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof). Alguns testes referentes à relação entre acurácia e performance computacional foram realizados para a otimização dos parâmetros. Assim, as energias de corte para a função de onda e densidade eletrônica foram fixadas em 80 eV e 320 eV, respectivamente. Foi usada uma malha de 5x5x5 pontos k gerada automaticamente, exceto para as densidades de estado, onde foi usada uma malha de 12x12x12 pontos k.

Primeiramente, calculou-se as constantes de rede dos materiais pelo método de otimização da geometria, onde o volume e o formato das células unitárias eram otimizados a partir do algoritmo BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno). Também utilizou-se a equação de estado Birch-Murnaghan para a determinação do módulo de elasticidade volumétrico. Os resultados obtidos foram comparados com resultados de outros autores.

Em seguida, utilizando-se as constantes de rede encontradas na etapa anterior pelo método de otimização da geometria, realizaram-se os cálculos referentes a estrutura de bandas e a densidade de estados total e projetada dos materiais.

4 Resultados e Discussão

Os valores da constante de rede e do módulo de elasticidade volumétrico calculados para os materiais são apresentados e comparados com outros resultados teóricos e

experimentais na Tabela 1. Os resultados das constantes de rede encontrados estão próximos dos resultados teóricos obtidos por Kaltzoglou *et al.* (2016) e Wang, Wang e Shi (2015), embora um pouco acima dos valores experimentais, consequência dos funcionais PBE utilizados. Os cálculos utilizando funcionais PBEsol apresentaram resultados mais próximos dos experimentais, entretanto optou-se por continuar a pesquisa com funcionais PBE por serem mais coerentes nos cálculos de estrutura de bandas. Por fim, observa-se que não houve acordo quanto aos valores de módulo de elasticidade volumétrico encontrados.

Tabela 1: Constantes de rede e módulo de elasticidade volumétrico encontrados. Valores experimentais e outros valores teóricos são incluídos.

Resultados	Cs ₂ SnCl ₆		Cs ₂ SnBr ₆		Cs ₂ SnI ₆	
	<i>a</i> (Å)	<i>B</i> (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>B</i> (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>B</i> (GPa)
Este trabalho	10,75	31,12	11,24	24,18	12,03	10,17
Teóricos	10,38 ^a	23,70 ^a	11,02 ^a	15,00 ^a	11,94 ^a	9,46 ^a
	10,85 ^b	4,09 ^b	11,22 ^b	4,00 ^b	12,02 ^b	4,68 ^b
	10,72 ^c		11,24 ^c		12,03 ^c	
Experimentais	10,38 ^b		10,84 ^b		11,64 ^b	
	10,36 ^d		10,81 ^e		11,63 ^f	

^aHUANG *et al.*, 2017. ^bKALTZOUGLOU *et al.*, 2016. ^cWANG; WANG; SHI, 2015. ^dBRILL; GEARHART; WELSH, 1974. ^eTORRES; FREIRE; KATIYAR, 1997. ^fSTOUMPOS; MALLIAKAS; KANATZIDIS, 2013.

A estrutura de bandas calculada para o material Cs₂SnCl₆ é apresentada na Figura 1. O resultado prevê um gap de energia direto no ponto Γ . Os materiais Cs₂SnBr₆ e Cs₂SnI₆ apresentaram estruturas de bandas semelhantes, indicando um gap de energia direto no mesmo ponto.

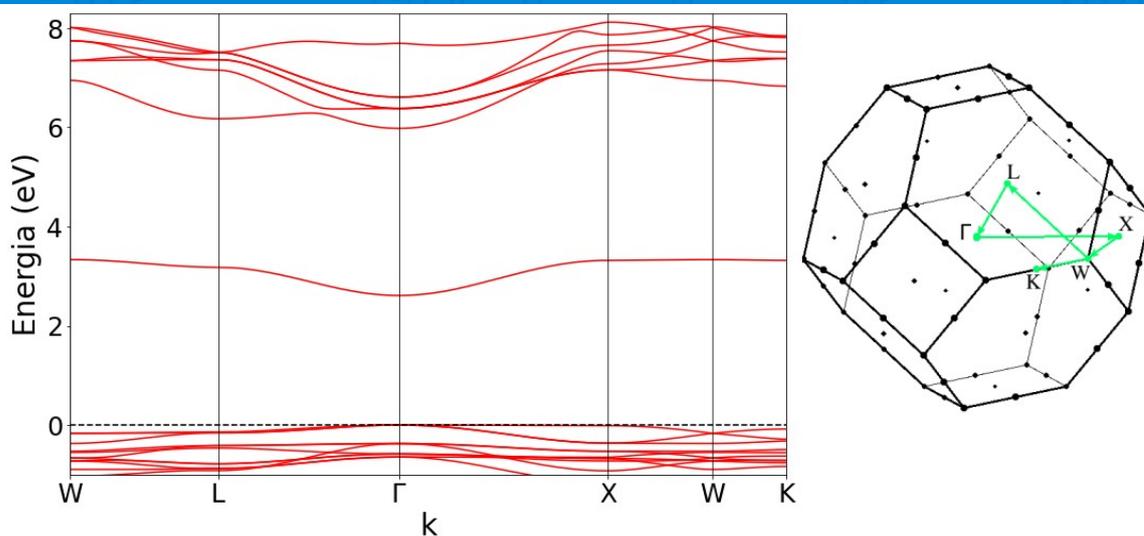


Figura 1. Estrutura de bandas para o material Cs_2SnCl_6 . A linha tracejada indica o topo da banda de valência. W, L, Γ , X e K são pontos de alta simetria referentes à primeira zona de Brillouin, apresentada à direita.

A densidade de estado projetada sobre os orbitais de cada átomo calculada para o material Cs_2SnCl_6 é apresentada na Figura 2. Observa-se que a banda de valência é constituída predominantemente pelo orbital p do cloro, enquanto que a banda de condução é composta pelo orbital p do cloro hibridizado com o orbital s do estanho. Os outros materiais apresentaram densidades de estados semelhantes.

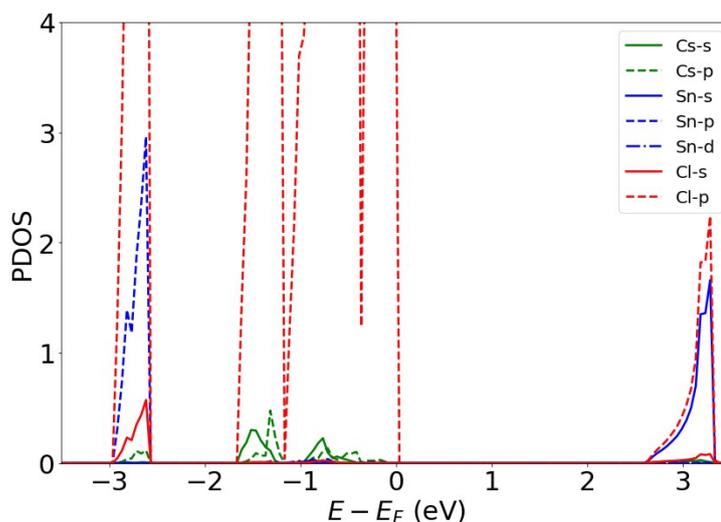


Figura 2. Densidade de estado projetada (unidades arbitrárias) para o material Cs_2SnCl_6 .

5 Conclusão

Neste trabalho conseguiu-se determinar propriedades estruturais (constantes de rede) e eletrônicas (estrutura de bandas e densidades de estados) dos haletos Cs_2SnCl_6 , Cs_2SnBr_6 e

Cs_2SnI_6 , através de cálculos de primeiros princípios. Nas próximas etapas do projeto ainda pretende-se investigar os efeitos do acoplamento spin-órbita nos cálculos de estrutura de bandas e determinar as massas efetivas de portadores de carga destes materiais.

Referências Bibliográficas

BRILL, T. B.; GEARHART, R. C.; WELSH, W. A. Crystal structures of M_2SnCl_6 salts. An analysis of the “crystal field effect” in their nuclear quadrupole resonance and vibrational spectra. **J. Magn Reson**, v. 13, p. 27, 1974.

COUTINHO, N.F., **Células solares sensibilizadas por corante**. Dissertação (Mestrado em Física), Unicamp, Campinas, 2014.

GIANNOZZI, P. *et al.* Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

HUANG, H. M. *et al.* First-principles investigations on the mechanical, thermal, electronic, and optical properties of the defect perovskites Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br, I). **Chinese Phys. B**, v. 26, p. 096301, 2017.

KALTZOUGLOU, A. *et al.* Optical-vibrational properties of the Cs_2SnX_6 (X = Cl, Br, I) defect perovskites and hole-transport efficiency in dye-sensitized solar cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, p. 11777, 2016.

KONTOS *et al.* Long-term thermal stability of liquid dye solar cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, p. 8636, 2013.

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. **Inorganic Chemistry**. v. 52, p. 9019, 2013.

TORRES, D. I.; FREIRE, J. D.; KATIYAR, R. S. Lattice dynamics of crystals having R_2MX_6 structure. **Physical Review B**. v. 56, p. 7763, 1997.

WANG, G.; WANG, D.; SHI, X. Electronic structure and optical properties of $\text{Cs}_2\text{AX}'_2\text{X}_4$ (A=Ge,Sn,Pb; X',X=Cl,Br,I). **AIP Advances**, v. 5, p. 127224, 2015.

Palavras-chave: Energia solar; Perovskitas; Modelagem computacional.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES-2021-0257.

Financiamento: Fundação Araucária.