

ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE PEROVSKITAS DUPLAS ORDENADAS POR VACÂNCIA ATRAVÉS DE MÉTODOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

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

1 Introdução

A energia solar tem emergido como a principal alternativa de energia renovável para substituir os combustíveis fósseis nas próximas décadas, o que permitiria reduzir as emissões de CO₂ e combater efetivamente as mudanças climáticas. A geração de energia elétrica diretamente a partir da energia solar é feita em dispositivos chamados de células fotovoltaicas. Embora atualmente a maior parte das células fotovoltaicas comercializadas sejam fabricadas com silício, existe consenso de que novas tecnologias precisam ser desenvolvidas, especialmente as que permitam menor custo de produção e melhor eficiência de conversão energética. Assim, um dos problemas centrais da área é o desenvolvimento de materiais adequados que maximizem a eficiência da conversão energética desses dispositivos.

Na última década houve um interesse crescente no uso de materiais com estrutura perovskita em células fotovoltaicas, impulsionando uma enorme quantidade de atividade de pesquisa. As perovskitas híbridas orgânico-inorgânicas, em especial, surgiram como um dos materiais mais promissores para células solares. No entanto, devido à instabilidade desses materiais em condições ambientes, além das preocupações com a toxicidade do chumbo, esforços têm sido investidos na busca por novos tipos de perovskitas para aplicações fotovoltaicas. Compostos inorgânicos com estrutura perovskita dupla ordenada por vacância surgiram recentemente como candidatas promissoras para substituir as híbridas orgânico-inorgânicas. Dessa família de materiais, os mais estudados até o momento foram os haletos de cério e estanho Cs₂SnX₆ (X = Cl, Br e I) (JENA *et al.*, 2019). No entanto, muitos dos materiais propostos até agora ainda não satisfazem os requisitos para utilização comercial em

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

células solares, seja pela baixa estabilidade ou devido a suas propriedades eletrônicas e ópticas.

A proposta deste trabalho foi realizar um estudo computacional detalhado dos materiais $\text{Cs}_4\text{InSbX}_{12}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ e I) na estrutura perovskita dupla ordenada por vacância, onde empregou-se cálculos de primeiros princípios para a determinação de propriedades físicas desses materiais. O material $\text{Cs}_4\text{InSbCl}_{12}$ já foi citado na literatura, embora ainda não haja um estudo completo e detalhado de suas propriedades eletrônicas. Espera-se que a descrição das estruturas de bandas desses materiais possa servir de referência para outros estudos na área.

2 Objetivo

Estudar propriedades físicas dos materiais $\text{Cs}_4\text{InSbCl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{InSbBr}_{12}$ e $\text{Cs}_4\text{InSbI}_{12}$ na estrutura perovskita dupla ordenada por vacância determinando suas propriedades estruturais e eletrônicas através de cálculos de primeiros princípios.

3 Metodologia

Neste trabalho, os cálculos foram realizados a partir do software Quantum Espresso (GIANNOZZI *et al.*, 2009). Empregou-se pseudopotenciais do tipo ultrasoft (VANDERBILT, 1990) e norm-conserving (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979) com funcionais de correlação e troca PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Testes referentes à relação entre acurácia e performance computacional foram realizados para a otimização de parâmetros iniciais. Assim, para os pseudopotenciais ultrasoft, as energias de corte para a função de onda e densidade eletrônica foram fixadas em 50 eV e 200 eV, respectivamente. Para os pseudopotenciais norm-conserving foram fixadas em 80 eV e 320 eV. Para ambos os pseudopotenciais foi usada uma malha de $3 \times 3 \times 3$ pontos k gerada automaticamente, exceto para as densidades de estado, onde foi usada uma malha de $5 \times 5 \times 5$ pontos k.

As constantes de rede dos materiais foram calculadas por 2 métodos: no 1º método o volume e o formato das células unitárias eram otimizados a partir do algoritmo BFGS (FISCHER; ALMLOF, 1992); no 2º método a constante de rede era determinada através da equação de estado Birch-Murnaghan (BIRCH, 1947). Também utilizou-se o 2º método para a determinação do módulo de elasticidade volumétrica dos materiais.

Utilizando-se as constantes de rede encontradas na etapa anterior pelo 1º método, realizaram-se os cálculos referentes a estrutura de bandas e a densidade de estados total e projetada dos materiais.

4 Resultados e Discussão

As constantes de rede e os módulos de elasticidade volumétrico para o material $\text{Cs}_4\text{InSbCl}_{12}$ são apresentados e comparados com resultados experimentais na Tabela 1. As constantes de rede encontradas pelo 2º método estão em excelente acordo com os resultados experimentais obtidos por Prassides, Day e Cheetham (1985). Já os resultados obtidos pelo 1º método ficaram um pouco acima: em relação a mesma referência tiveram erros percentuais de 6,8% utilizando pseudopotenciais norm-conserving, e 5,93% utilizando pseudopotenciais ultrasoft. Não se encontrou resultado experimental nem teórico do módulo de elasticidade volumétrica para se comparar.

Tabela 1: Constantes de rede e módulos de elasticidade volumétrico encontrados para o material $\text{Cs}_4\text{InSbCl}_{12}$. Valores experimentais são incluídos.

	a (Å)	B (GPa)
Experimentais	10,28 ^a	-
	10,40 ^b	-
Este Trabalho	10,89 ^c	-
	10,98 ^d	-
	10,28 ^e	28,47 ^e
	10,28 ^f	28,54 ^f

^aPRASSIDES; DAY; CHEETHAM, 1985. ^bATKINSON; DAY, 1969. ^c1º método - ultrasoft. ^d1º método - norm-conserving. ^e2º método - ultrasoft. ^f2º método - norm-conserving.

A estrutura eletrônica calculada para o material $\text{Cs}_4\text{InSbCl}_{12}$ é apresentada na Figura 1. O resultado indica um gap direto no ponto Γ , com um gap de energia de 0,93 eV.

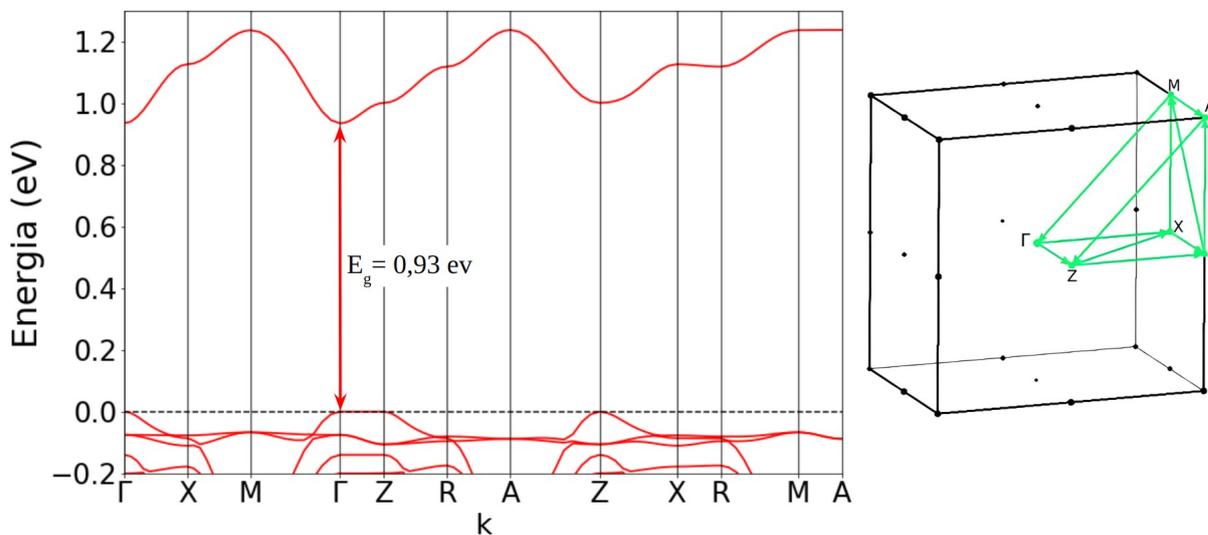


Figura 1. Estrutura de bandas para o material $\text{Cs}_4\text{InSbCl}_{12}$. A linha tracejada indica o topo da banda de valência. Γ , X, M, Z, R e A são pontos de alta simetria referentes à primeira zona de Brillouin, apresentada à direita.

A densidade de estado projetada sobre os orbitais de cada átomo calculada para o material $\text{Cs}_4\text{InSbCl}_{12}$ é apresentada na Figura 2. O resultado indica 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 antimônio.

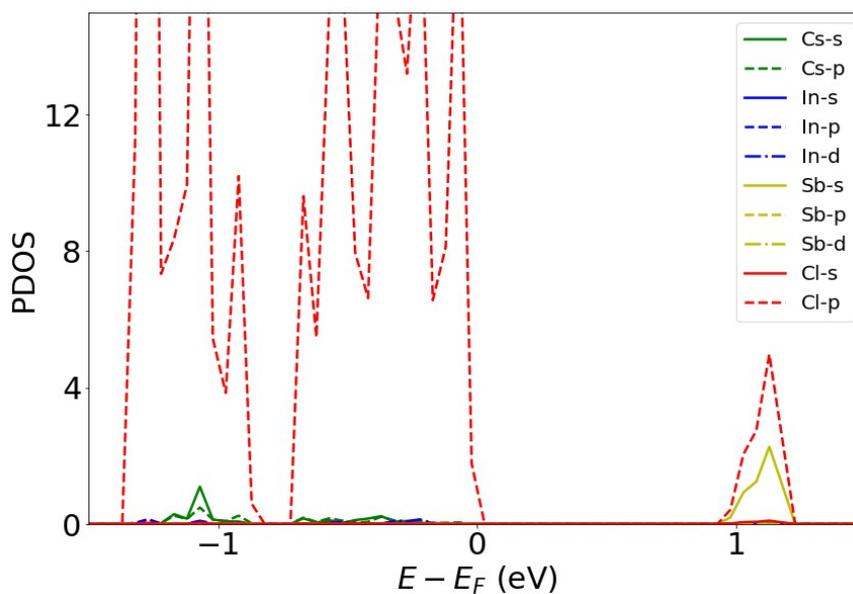


Figura 2. Densidade de estado projetada (unidades arbitrárias) para o material $\text{Cs}_4\text{InSbCl}_{12}$.

5 Conclusão

Neste trabalho determinou-se propriedades estruturais (constante de rede e módulo de elasticidade volumétrico) e eletrônicas (estrutura de bandas e densidade de estados) do material $\text{Cs}_4\text{InSbCl}_{12}$ através de cálculos de primeiros princípios. Nas próximas etapas do trabalho ainda pretende-se determinar essas propriedades para os materiais $\text{Cs}_4\text{InSbBr}_{12}$ e $\text{Cs}_4\text{InSbI}_{12}$.

Referências Bibliográficas

- ATKINSON, L.; DAY, P. Charge transfer in mixed-valence solids. Part IV. Electronic spectra of hexachloroantimonates(III,V). **J. Chem. SOC. (A)**, p. 2423, 1969.
- BIRCH, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. **Physical Review**, v. 71, p. 809, 1947.
- FISCHER, T. H.; ALMLOF, J. General methods for geometry and wave function optimization. **J. Phys. Chem**, v. 96, p. 9768, 1992.
- 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, p. 395502, 2009.
- HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, p. 1494, 1979.
- JENA, A. K.; KULKARNI, A.; MIYASAKA, T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects. **Chem. Rev.**, v. 119, p. 3036, 2019.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865, 1996.
- PRASSIDES, K.; DAY, P.; CHEETHAM, A. K. Crystal structures of mixed-valency and mixed-metal salts $\text{A}_2\text{MIII}_{0.5}\text{SbV}_{0.5}\text{X}_6$ (A = Rb, Cs; M = Sb, Bi, In, Tl, Fe, Rh; X = Cl, Br). A powder neutron diffraction study. **Inorganic chemistry**, v. 24, p. 545, 1985.
- VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, p. 7892, 1990.

Palavras-chave: Energia solar; Perovskitas; Métodos de primeiros princípios.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES-2022-0396.

Financiamento: Fundação Araucária.