



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ARAGUAÍNA
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

Ytalo Rodrigues Dos Santos

**Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade para Investigar Propriedades
Estruturais e Eletrônicas de Perovskitas com Aplicações em Células
Fotovoltaicas.**

ARAGUAÍNA - TO
2023

Ytalo Rodrigues Dos Santos

Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade para Investigar Propriedades
Estruturais e Eletrônicas de Perovskitas com Aplicações em Células
Fotovoltaicas.

Monografia apresentada à UFT – Universidade Federal do Tocantins – Campus Universitário de Araguaína para obtenção do título de Licenciado em Física, sob orientação do Prof. Dra. Regina Lélis de Sousa.

ARAGUAÍNA - TO
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

R696u Rodrigues Dos Santos, Ytalo .
Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade para Investigar
Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Perovskitas com Aplicações em
Células Fotovoltaicas. / Ytalo Rodrigues Dos Santos. – Araguaína, TO, 2023.
62 f.

Monografia Graduação - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus
Universitário de Araguaína - Curso de Física, 2023.
Orientador: Regina Lélis de Sousa

1. Física da Matéria Condensada. 2. Simulação Computacional de
Materiais.. 3. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). 4. Perovskitas usadas
como camada ativa em células solares.. I. Título

CDD 530

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer
forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte.
A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184
do Código Penal.

**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).**


Ytalo Rodrigues Dos Santos

Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade para Investigar Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Perovskitas com Aplicações em Células Fotovoltaicas.

Monografia foi avaliada e apresentada à UFT – Universidade Federal do Tocantins – Campus de Araguaína, Curso de Licenciatura em Física para a obtenção do título de Licenciado em Física e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Data de Aprovação: 24/02/2023


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 REGINA LÉLIS DE SOUSA
Data: 08/06/2023 19:38:14-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Regina Lélis de Sousa (orientadora), UFT

Documento assinado digitalmente
 LILIANA YOLANDA ANCALLA DÁVILA
Data: 09/06/2023 11:48:10-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Liliana Yolanda Ancalla Dávila (examinadora), UFT

Documento assinado digitalmente
 SAMUEL GOMES DE MERCENA
Data: 09/06/2023 10:47:41-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Samuel Gomes de Mercena (examinador), UFT

A Estrada em frente vai seguindo deixando a porta onde começa. Agora longe já vai indo, devo seguir, nada me impeça. Em seu encalço vão meus pés, até a junção com a grande estrada, de muitas sendas através. Que vem depois? Não sei mais nada. (Bilbo Bolseiro, O Senhor dos Aneis - J.R.R.TOLKIEN)

Agradecimentos

Queria agradecer a minha orientadora Prof. Dra. Regina, pela oportunidade, paciência e auxílio durante todo o processo de execução desta monografia, é uma pessoa admirável da qual considero mais que professora, uma amiga. Não posso deixar de agradecer aos que contribuíram para a minha formação, professores(as): Nilo Sotomayor, Luís Antonio Cabral, Jaime Zanolla, Liliana Dávila e ao demais professores do colegiado de Física. Aos meus colegas que me acompanharam nesse período do curso: Kassia, Fernando, Eduardo, Attila, Abraão, Sodre, Junior, Fabiano, Thiarle, Patrícia, Windneyer, Simone e Ronilson. Agradeço todos os amigos(as) que me apoiaram nessa jornada, que destaco João Floriano e Thays. A minha família, que esteve sempre comigo.

Resumo

A perovskita, objeto de investigação deste trabalho, é um mineral que tem despertado interesse devido ao seu uso como camada ativa na fabricação de células solares de alta eficiência fotovoltaica. Aqui tem-se como principal objetivo investigar as propriedades estruturais e eletrônicas de alguns haletos de perovskita, utilizando a metodologia da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para solucionar a equação de Schrödinger. Dentre os resultados obtidos incluem-se os cálculos de parâmetros de rede, gaps de energia, densidade de estados (DOS) e a respectiva Projeção da Densidade de Estados (PDOS). Nossos resultados revelam que a estrutura cúbica não é a de menor energia para o iodeto de metilamônio de chumbo ($CH_3NH_3PbI_3$), o cloreto de metilamônio de chumbo ($CH_3NH_3PbCl_3$) ou o brometo de metilamônio de chumbo ($CH_3NH_3PbBr_3$). Esses haletos também podem se cristalizar nas fases ortorrômbica e tetragonal. Em todos os casos, os cálculos mostram que os estados eletrônicos na região do gap não têm contribuição da parte orgânica destas perovskitas. Em adição, demonstramos a dependência dos valores de gap de energia com a substituição de I por Br ou Cl, bem como a variação com a geometria dos cristais estudados.

Palavras-chave: Física da Matéria Condensada. Simulação Computacional de Materiais. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Perovskita. Células Solares.

Abstract

The perovskite, the subject of investigation in this study, is a mineral that has gained attention due to its use as an active layer in the fabrication of high-efficiency photovoltaic solar cells. The main objective here is to investigate the structural and electronic properties of certain perovskite halides, utilizing the methodology of Density Functional Theory (DFT) to solve the Schrödinger equation. The obtained results include calculations of lattice parameters, energy gaps, density of states (DOS), and the corresponding Projection of Density of States (PDOS). Our results reveal that the cubic structure is not the one of lowest energy for lead methylammonium iodide ($CH_3NH_3PbI_3$), lead methylammonium chloride ($CH_3NH_3PbCl_3$), or lead methylammonium bromide ($CH_3NH_3PbBr_3$). These halides can also crystallize in orthorhombic and tetragonal phases. In all cases, the calculations show that the electronic states in the bandgap do not have contributions from the organic part of these perovskites. Additionally, we demonstrate the dependence of the energy gap values on the substitution of I by Br or Cl, as well as the variation with the geometry of the studied crystals.

Keywords: Condensed Matter Physics. Computational Simulations of Materials. Density Functional Theory. Perovskites. Solar cells.

Lista de ilustrações

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Rotação - $n = 5$ | 13 |
| Figura 2 – 5 Redes de Bravais | 14 |
| Figura 3 – Redes Cúbicas | 15 |
| Figura 4 – Célula primitiva | 15 |
| Figura 5 – Célula Primitiva de Wigner-Seitz | 16 |
| Figura 6 – Experimento de Von Laue | 19 |
| Figura 7 – Cristal de Quartzo. | 20 |
| Figura 8 – Cristal de NaCl | 20 |
| Figura 9 – Modelo bidimensional | 21 |
| Figura 10 – Células solares | 34 |
| Figura 11 – Células solares de perovskitas | 36 |
| Figura 12 – $CaTiO_3$ | 37 |
| Figura 13 – Célula unitária cúbica | 44 |
| Figura 14 – Cúbica expandida - $CH_3NH_3PbI_3$ | 45 |
| Figura 15 – E_{cut} - $CH_3NH_3PbBr_3$ | 45 |
| Figura 16 – E_{cut} - $CH_3NH_3PbCl_3$ | 46 |
| Figura 17 – E_{cut} - $CH_3NH_3PbI_3$ | 46 |
| Figura 18 – K_{point} - $CH_3NH_3PbI_3$ | 47 |
| Figura 19 – Ortorrômica unitária - $CH_3NH_3PbI_3$ | 49 |
| Figura 20 – Tetragonal unitária - $CH_3NH_3PbI_3$ | 50 |
| Figura 21 – DOS-1 | 51 |
| Figura 22 – DOS | 52 |
| Figura 23 – PDOS-grupos seperados | 53 |
| Figura 24 – PDOS | 54 |
| Figura 25 – PDOS - Triclínica | 55 |
| Figura 26 – PDOS - Orbitais | 56 |
| Figura 27 – DOS - Tetragonal - Ortorrômica - Triclínica | 57 |

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – 7 sistemas cristalinos | 14 |
| Tabela 2 – Distribuição eletrônica dos elementos | 31 |
| Tabela 3 – Parâmetros de rede experimentais | 39 |
| Tabela 4 – Parâmetros de rede experimentais - ortorrômica e tetragonal | 41 |
| Tabela 5 – Parâmetros de rede | 47 |
| Tabela 6 – Variação de energia total | 48 |
| Tabela 7 – Parâmetros de rede - ortorrômica e tetragonal | 49 |
| Tabela 8 – Gaps de Energia | 54 |

Sumário

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 9 |
| 2 | MÉTODOS TEÓRICOS | 11 |
| 2.1 | Cristais: Arranjos Periódicos de Átomos | 11 |
| 2.1.1 | Redes de Bravais | 11 |
| 2.1.2 | Tipos Fundamentais de Redes | 12 |
| 2.1.3 | Célula Unitária ou Célula Unitária Primitiva | 15 |
| 2.1.3.1 | Célula de Wigner-Seitz | 16 |
| 2.2 | Rede Recíproca | 17 |
| 2.2.1 | A Rede Recíproca é uma Rede de Bravais | 17 |
| 2.2.2 | Zonas de Brillouin | 18 |
| 2.2.3 | Difração de Raios-X | 18 |
| 2.3 | Solução da Equação de Schrödinger para o Problema de Muitos Corpos | 21 |
| 2.3.1 | Aproximação de Born-Oppenheimer | 23 |
| 2.3.2 | Teoria do Funcional da Densidade (DFT) | 24 |
| 2.3.3 | A Equação de Kohn-Sham | 26 |
| 2.3.4 | O Funcional de Troca e Correlação Exc | 27 |
| 2.3.5 | Métodos da DFT | 29 |
| 2.3.5.1 | Bases de Ondas Planas - PW (Plane Waves) | 29 |
| 2.3.5.2 | Pseudopotenciais | 30 |
| 2.3.5.3 | Pseudopotenciais de norma conservada | 30 |
| 2.3.5.4 | Pseudopotenciais Ultra Suaves (Ultrasoft ou de Vanderbilt) | 31 |
| 3 | PEROVISKITAS E SUAS APLICAÇÕES COMO CAMADAS ATIVAS EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS | 33 |
| 3.1 | Células Solares de Perovskitas (PSCs) | 34 |
| 3.1.1 | Perovskita | 35 |
| 4 | METODOLOGIA | 38 |
| 4.1 | Convergência para Energia de Corte | 39 |
| 4.2 | Convergência para Amostragem do Espaço Recíproco | 40 |
| 4.3 | Convegência Da Célula Unitária para Perovskitas | 40 |

| | | |
|-----|---|-----------|
| 4.4 | Convergência das Propriedades Eletrônicas | 41 |
| | 5 RESULTADOS | 43 |
| 5.1 | Amostragem do Espaço Recíproco | 43 |
| 5.2 | Energia de Corte | 43 |
| 5.3 | Células Unitárias de Perovskitas | 45 |
| 5.4 | Propriedade Eletrônicas | 50 |
| | 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 58 |
| | REFERÊNCIAS | 60 |

Capítulo 1

Introdução

O termo perovskita é empregado pra descrever uma classe de materiais com estrutura cristalina similar ao mineral óxido de cálcio e titânio, de fórmula química $CaTiO_3$. Atualmente, o termo tem também sido utilizado para se referir aos tipos híbridos de cristais com estrutura similar ao $CaTiO_3$, como, por exemplo, as perovskita com base em haletos orgânico-inorgânicos. Estes materiais tem sido objeto de estudo de vários grupos de pesquisa em decorrência de suas características e propriedades que possibilitam grandes vantagens em aplicá-los como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos. Atualmente as células solares produzidas com base em perovskitas apresentam eficiência de conversão fotovoltaica superior a 20%, o que de fato constitui um resultado surpreendente e muito superior àquele que tem sido obtido por células solares empregando materiais orgânicos como camada ativa. Com este desempenho espetacular, as células solares de perovskitas tem despertado grande interesse científico (RAPHAEL et al., 2018),(NOH et al., 2013),(BAIKIE et al., 2013),(CELESTE; CAPITANI, 2022),(ZHANG et al., 2022),(GUAN et al., 2020).

Logo, nos propusemos a investigar as propriedades estruturais e eletrônicas dos haletos de perovskita por meio da metodologia da Teoria do Funcional da Densidade - DFT (Density Functional Theory), metodologia que está entre os mais populares e versáteis métodos de simulação computacional. Para empregamos a DFT, utilizamos o código computacional de domínio público Quantum-Espresso (PWSCF), esta ferramenta realizar os cálculos de relaxação estrutura do sistema, permitindo assim os estudos de materiais disponíveis na Física da matéria condensada.

Para simular os haletos de perovskita é de fundamental importância compreender as propriedades estruturais destes sistemas cristalinos e como modelá-los. Para tal, o capítulo 2 faz uma breve introdução à Física do estado sólido e discute brevemente sobre as questões relativas à solução da equação de Schrödinger para o problemas de muitos

corpos aplicados à DFT. OS procedimentos metodológicos empregados na simulação foram descritos no capítulo 4.

O capítulo 3 tem como foco os cristais de perovskitas híbridos e aplicação destes materiais que possibilita o uso de camada ativa em células solares. Por fim, o capítulo 5, abordamos os resultados referentes às propriedades estruturais e eletrônicas dos haletos de perovskita, tais como os parâmetros de rede, gaps de energia, Densidade de estados (DOS) e Projeção da Densidade de Estados (PDOS), utilizando a DFT.

Capítulo 2

Métodos Teóricos

2.1 Cristais: Arranjos Periódicos de Átomos

O estudo da Física do Estado Sólido foi impulsionado com a descoberta da difração de raios-X por cristais e a publicação de uma série de cálculos simples das propriedades dos cristais e das propriedades dos elétrons nos cristais (KITTEL, 2006).

Os cristais são formados em um ambiente estável na natureza. Conforme o passar do tempo o processo de cristalização vai adquirindo forma e os átomos ou grupos de átomos vão se agrupando e estabelecendo ligação para a formação de um arranjo ordenado. O cristal assim formado é um arranjo periódico tridimensional destes grupos de átomos, contendo pequenas imperfeições e impurezas, mas dominado pelo ordenamento. A periodicidade nos permite descrição teórica avançada das propriedades destes sistemas. Nosso objetivo nesta seção é introduzir o conceito de célula unitária e como o utilizamos para estudar propriedades dos sólidos.

2.1.1 Redes de Bravais

Os cristais, em razão da periodicidade, podem ser descritos por meio de uma célula unitária cristalina que é o conjunto formado por uma rede de Bravais e uma base.

Denomina-se rede de Bravais duas definições equivalentes descrito por N. W. Ashcroft e N. D. Mermin (ASHCROFT; MERMIN, 1976):

- a) Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos dispostos e orientados de tal maneira que parece exatamente o mesmo, independente do ponto do qual a estrutura é observada.

- (b) Uma rede de Bravais (tridimensional) é o conjunto de todos os pontos, cujas posições são definidas pelos vetores \vec{R} , da forma

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3. \quad (2.1)$$

Sendo assim,

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

Esta rede cristalina é tridimensional definida por três vetores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ e, em decorrência da translação, um ponto localizado em \vec{r} e outro ponto situado em \vec{r}' estão relacionados por meio da expressão 2.2. Na qual u_1, u_2, u_3 e n_1, n_2, n_3 são números inteiros e $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ são os vetores que definem a rede de Bravais em três dimensões. Estes vetores de translação primitivos são frequentemente usados para definir os eixos cristalinos, que formam três lados adjacentes do paralelepípedo primitivo (KITTEL, 2006). Como um último comentário, ressaltamos que ambas as definições (a) e (b) são equivalentes (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Note que a escolha desses vetores não é única e sua escolha é feita sempre procurando simplificar ou melhor aproveitar as simetrias existentes.

2.1.2 Tipos Fundamentais de Redes

Usando as definições da rede de Bravais como ponto de partida, vamos estender as redes de Bravais para os espaços bidimensional e tridimensional. As redes cristalinas são mapeadas em si próprias por meio de translações e demais operações de simetria, tais como: identidade, inversão, rotação, rotação imprópria, reflexão em um plano horizontal, vertical ou diagonal entre outras.

”Uma operação de simetria típica é a de rotação em torno de um eixo que passa por um ponto da rede. Existem redes tais que eixos de rotação de primeira, segunda, terceira, quarta e sexta ordem mapeiam a rede em si própria, o que corresponde a rotações de 2π , $\frac{2\pi}{2}$, $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{4}$, $\frac{2\pi}{6}$ e múltiplos inteiros destas rotações. Estes eixos de rotação são representados pelos símbolos 1, 2, 3, 4 e 6” (KITTEL, 2006). Para visualizarmos a razão de não ser possível ter $n=5$ para a rotação, observe a figura 1. Observe que ao aplicarmos rotações de $\frac{2\pi}{5}$ teríamos operações que deixariam espaços vazios entre os pentágonos. Ou seja, os pentágonos não ocupam todo o espaço, o que mostra que não é possível combinar a simetria rotacional de quinta ordem com a periodicidade em relação às translações (KITTEL, 2006). Com isso, não seria possível a representação de um cristal nesta situação. Também existe impossibilidade de aplicarmos as rotações de $\frac{2\pi}{7}$.

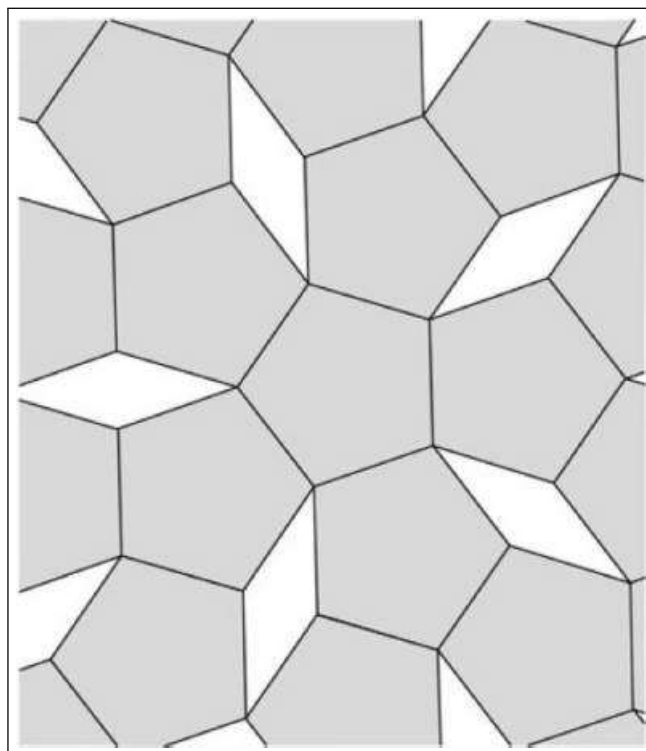


Figura 1 – Não é possível construir a simetria rotacional de quinta ordem porque os pentágonos não ocupam todo o espaço do plano.

Fonte: (KITTEL, 2006)

Para a rede de Bravais em um espaço bidimensional, considerando as operações de simetria que deixam a rede inalterada, existem apenas cinco tipos de redes distintas possíveis. Este foi um resultado demonstrado por Bravais (KITTEL, 2006). Isto significa que ao aplicarmos as operações de simetria para todos os arranjos periódicos bidimensionais que encontrarmos, eles se reduzem às 5 redes de Bravais. As células unitárias obtidas a partir das redes preenchem todos o espaço sem sobreposição ou regiões vazias.

Usando eixos arbitrários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 para definir as redes de Bravais, na figura 2 estão apresentadas as 5 redes possíveis em 2 D.

Bravais também demonstrou que utilizando as operações de simetria que deixam a rede inalterada para sistemas tridimensionais, teremos apenas 14 tipos de redes de Bravais distintas, sendo a rede geral, triclinica, e 13 redes especiais. Estas 14 redes estão agrupados em sete sistemas cristalinos (ver tabela 1).

Tomando como o exemplo o sistema cúbico, percebe-se que existem três redes de Bravais associadas a ele (ver figura 3): a rede cúbica simples (CS), cúbica de corpo centrado (CCC) e a cúbica de faces centradas (CFC). Por definição, as células primitivas

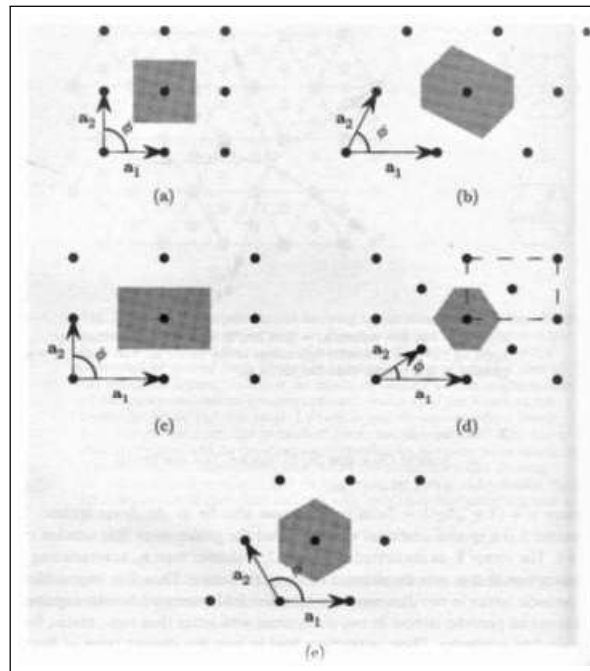


Figura 2 – As 5 Redes de Bravais em 2 dimensões: a) Quadrada b) Oblíqua c) Retangular d) retangular de corpo centrado e) Hexagonal

Fonte: <https://slideplayer.com.br/slide/3467620/>

Tabela 1 – As 14 redes de Bravais agrupadas nos sete sistemas cristalinos.

| Sistema | Numero de redes | Comprimento dos Eixos | Ângulos entre os eixos |
|-------------|-----------------|-------------------------|---|
| Triclínico | 1 | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$ |
| Trigonal | 1 | $a_1 = a_2 = a_3$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Hexagonal | 1 | $a_1 = a_2 \neq a_3$ | $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ |
| Monoclínico | 2 | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$ |
| Tetragonal | 2 | $a_1 = a_2 \neq a_3$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Cúbico | 3 | $a_1 = a_2 = a_3$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Ortorrômico | 4 | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |

Fonte: De autoria própria a partir de dados do (KITTEL, 2006).

contêm apenas um ponto de rede, mas uma célula denominada convencional contém uma quantidade maior de pontos. Perceba que a rede CCC contém dois pontos da rede e a célula da rede CFC contém quatro pontos da rede (BARBOSA, 2013), sendo assim, as imagens para CCC e CFC não representam as células unitárias primitivas, mas sim, as convencionais.

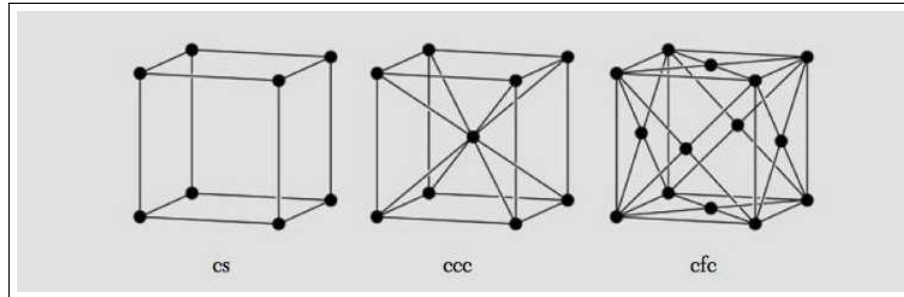


Figura 3 – As três redes cúbicas.

Fonte: (KITTEL, 2006)

2.1.3 Célula Unitária ou Célula Unitária Primitiva

Denomina-se célula unitária o conjunto formado por uma rede de Bravais e uma base que contém átomos ou arranjos atômicos. Tal base de um cristal pode conter um ou mais átomos (que denominaremos de j), e a posição deste átomo j pode ser definida em termos dos parâmetros de rede (ver equação 2.3):

$$r_j = x_j a_1 + y_j a_2 + z_j a_3 \quad (2.3)$$

Pode-se escolher sempre a origem do sistema de coordenadas, desde que seja um ponto da rede cristalina e, assim sendo, $0 \leq x_j \leq 1, y_j, z_j \leq 1$.

Uma célula primitiva é definida pelos eixos primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ de um paralelepípedo (ver figura 4). Uma célula é capaz de preencher os espaços através da repetição de operações

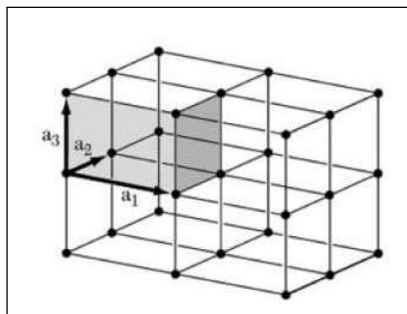


Figura 4 – Célula primitiva de uma rede tridimensional.

Fonte: (KITTEL, 2006)

de translações apropriadas. A célula primitiva, é a célula com o menor volume possível e que contém apenas um ponto na base da rede cristalina. Além disso, a célula unitária primitiva possui o menor número de átomos em sua base.

Se a célula é um paralelepípedo com pontos da rede cristalina nos oito vértices (como aquela da figura 4), cada ponto da rede é compartilhado por oito células e, portanto, o número total de pontos da rede é um $8 \times \frac{1}{8} = 1$.

Pela análise vetorial, o volume de paralelepípedo de eixo a_1, a_2, a_3 é obtido por (ver equação 2.4):

$$v_c = |a_1 \cdot a_2 \times a_3| \quad (2.4)$$

Outra forma de escolher uma célula primitiva é pela célula de Wigner-Seitz.

2.1.3.1 Célula de Wigner-Seitz

A célula de Wigner-Seitz, uma célula unitária primitiva, é construída a partir de um ponto da rede de Bravais e é constituída pelo espaço mais próximo desse ponto do que qualquer outro ponto desta rede (BARBOSA, 2013). "Como qualquer ponto no espaço é representado por um único ponto na rede, este ponto, assim como seu vizinho mais próximo pertencerá a uma célula que contém precisamente um ponto da rede" (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Quando todos os vetores da rede de uma célula de Wigner-Seitz são transladado, está preecherá o espaço sem haver sobreposição. "Uma vez que nada existe na definição de célula de Wigner-Seitz que se refira a qualquer escolha particular dos vetores primitivos, a célula primitiva será tão simétrica quanto a rede de Bravais" (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Seguindo o método mostrado na figura 5 para uma rede de Bravais bidimensional, obtém-se a célula de Wigner-Seitz. Escolhido o ponto de rede, trace linhas conectando

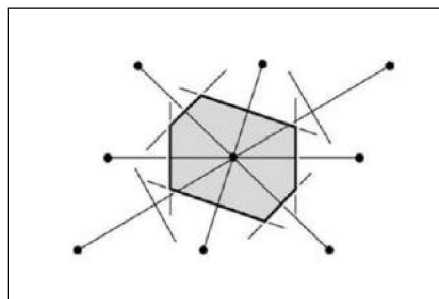


Figura 5 – Célula Primitiva de Wigner-Seitz.

Fonte: (KITTEL, 2006)

este ponto aos primeiros vizinhos. Trace linhas perpendiculares a estas no ponto médio

entre o ponto de rede central e os primeiros vizinhos. A figura delimitada é a célula de Wigner-Seitz.

2.2 Rede Recíproca

Considere um conjunto de pontos que podem ser localizados por vetores \vec{r} que constituem uma rede de Bravais e uma onda plana $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$. Para este \vec{K} geral, a onda plana não terá a mesma periodicidade da rede de Bravais. "O conjunto de todos os vetores de onda \vec{K} para os quais as ondas planas terão a mesma periodicidade de uma dada rede de Bravais é conhecida como rede recíproca dessa rede de Bravais" (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Se \vec{K} pertence a uma rede recíproca de uma rede de Bravais de pontos \vec{r} e, assim sendo (ver equação 2.5),

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (2.5)$$

sendo \vec{R} vetor que garante a periodicidade da rede de Bravais e explicitado na equação 2.1. A expressão 2.5 só é verdadeira se a igualdade 2.6 for verdadeira.

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (2.6)$$

para todos os vetores \vec{R} da rede de Bravais. Portanto, a rede recíproca é definida com a relação a uma rede de Bravais em particular referenciada como rede direta, quando vista em relação à sua recíproca.

2.2.1 A Rede Recíproca é uma Rede de Bravais

Para enfatizar o fato de que uma rede recíproca é uma rede de Bravais, considere que \vec{K}_1 e \vec{K}_2 satisfazem a equação (2.6). Por consequência, a soma e a subtração destes vetores também satisfazem a expressão 2.6. Os vetores que geram a rede recíproca estão conectados ao conjunto de vetores primitivos a_1 , a_2 e a_3 , que definem a rede direta e os vetores da rede recíproca são gerado pelos três vetores primitivos (ver equação 2.7).

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_3)}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2.7)$$

Devemos verificar primeiro se realmente a expressão 2.7 dá um conjunto de vetores da rede recíproca. Observe que \vec{b}_i satisfaz a relação 2.8.

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.8)$$

Na qual δ_{ij} é o delta de Kronecker e obedece as relações:

$$\delta_{ij} = 0, \quad i \neq j \quad e \quad \delta_{ij} = 1, \quad i = j \quad (2.9)$$

Agora podemos escrever \vec{K} como uma combinação linear dos vetores \vec{b}_i :

$$\vec{K} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3 \quad (2.10)$$

Se \vec{R} é um vetor da rede direta, então (ver equação 2.11):

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.11)$$

Onde os números inteiros são n_i . Seguindo 2.8 se tem:

$$\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi(k_1n_1 + k_2n_2 + k_3n_3) \quad (2.12)$$

Então $e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}}$ se torna igual a 1 para todos os \vec{R} (equação 2.6). $\vec{K} \cdot \vec{R}$ deve ser igual a 2π vezes um número inteiro em qualquer escolha de valor para n_i . Isto requer que os coeficientes k_i sejam valores inteiros. Então a equação (2.6) para K se satisfaz com os vetores da combinação linear (2.10) dos b_i e torna - se o vetor da rede recíproca.

2.2.2 Zonas de Brillouin

O Físico francês Leon Brillouin (1889-1969) desenvolveu o conceito da zona de Brillouin. A primeira zona de Brillouin é uma célula primitiva definida no espaço recíproco e podem ser obtido utilizando o mesmo método para obter a célula de Wigner-Seitz para as redes de Bravais (ver figura 5). As fronteiras desta célula são dadas pelo conjuntos de planos perpendiculares ao ponto médio dos vetores da rede recíproca, e é ainda mais importante para a teoria da propagação de ondas de cristais, já que qualquer onda cujo vetor de onda termina em um desses planos satisfaz a condição de difração (KITTEL, 2006). Optamos por não discutir a condição de von Laue porque estaríamos nos distanciando do foco do trabalho. Na seção 2.2.3, apresentaremos uma brevíssima discussão sobre a interpretação dos Braggs para a figura de interferência e difração do sistema cristalino.

Como um último comentário, enfatizamos que os planos perpendiculares dividem em regiões o espaço recíproco do cristal em torno do ponto central da célula de Wigner-Seitz. A primeira zona de Brillouin tem o menor volume definido pelos planos perpendiculares ao ponto médio dos vetores da rede recíproca, além de que, a zona de Brillouin tem uma importância muito grande na análise das bandas de energia dos elétrons em cristais.

2.2.3 Difração de Raios-X

Experimentos de difração de partículas ou radiação eletromagnética por cristais constituem excelentes ferramentas para estudar a estrutura periódica dos cristais e também

sondar sobre as características eletrônicas destes materiais. Em se tratando de ondas eletromagnéticas, o comprimento de onda da radiação utilizada deve ser cuidadosamente selecionado com o intuito de viabilizar a observação do fenômeno de difração e permitir a sondagem da estrutura cristalina. Em caso de comprimentos de ondas na região do espectro do visível, os quais são muitos maiores que a constante da rede dos cristais, a superposição das ondas espalhadas no átomos do material produz um único feixe difratado, obedecendo às leis da difração ótica e não são úteis como ferramenta de estudo da estrutura cristalina. Já os raios-X têm valores de λ próximos aqueles associados a constantes de rede típicas de cristais e a interação da radiação com o material a ser estudado produz uma superposição das ondas espalhadas culminando em feixes difratado em várias direções.

Em 1912, Max von Laue propôs que um cristal poderia servir como uma espécie de rede de difração tridimensional para raio X (SEARS et al., 2008). Ou seja, o feixe de raios-X poderia ser espalhado ou absorvido pelos átomos do cristal e as ondas espalhadas poderiam inteferir de forma análoga às ondas oriundas de uma rede de difração. Para realizar está experiência, von laue usou um dipositivo experimental que está esquematizado na figura 6. Os resultados das experiências permitiram que von Laue concluísse que os

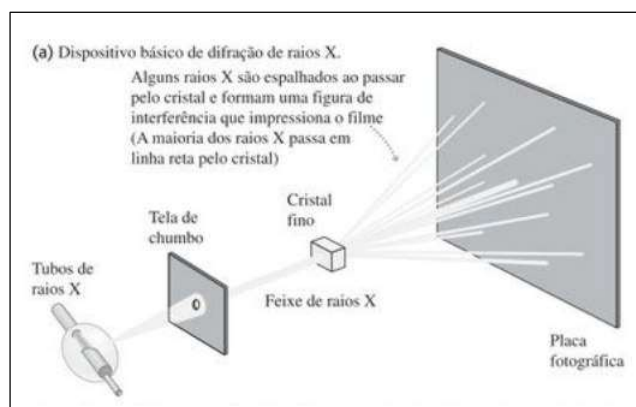


Figura 6 – Dipositivo de difração de raio X.

Fonte: (SEARS et al., 2008)

raios-X possuem comportamento ondulatório e, para o cristal, que os seus átomos são agrupados em uma rede cristalina regular (ver figuras 7 e 8). Desde aquela época, a difração de raios-X tornou-se uma ferramenta valiosa, tanto para a medida do comprimento de onda deste tipo de radiação quanto para o estudo da estrutura cristalina de sistemas complexos (SEARS et al., 2008).

Os físicos australianos W. H. Bragg e W. L. Bragg foram agraciados com o prêmio Nobel em 1919 por conceberem uma explicação simples para os fenômenos de difração



Figura 7 – Seção fina do cristal de quartzo.

Fonte: (SEARS et al., 2008)

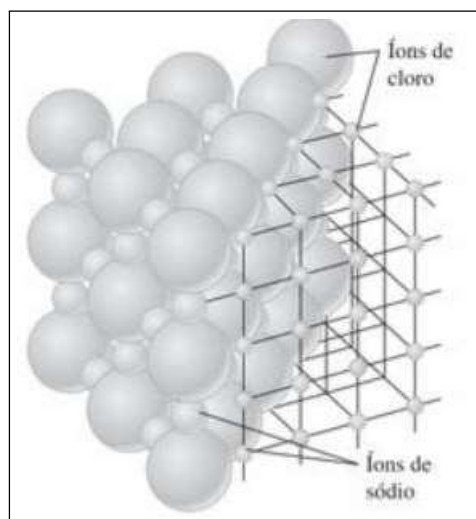


Figura 8 – Arrajos de íons em um cristal de NaCl.

Fonte: (SEARS et al., 2008)

de raios-X em sistemas cristalinos. Propuseram que os planos cristalinos produziram a reflexão especular da radiação e teríamos uma situação na qual o ângulo de incidência e reflexão seriam idênticos (ver figura 9). Os feixes difratados são observados nas direções em que as reflexões de planos paralelos de átomos interferem construtivamente, obedecendo o que conhecemos hoje com Lei de Bragg, que é satisfeita apenas para os comprimentos de ondas $\lambda \leq 2d$ que obedecem à equação 2.13:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2.13)$$

O inteiro n é conhecido como a ordem da reflexão correspondente. Para um feixe de raios-X

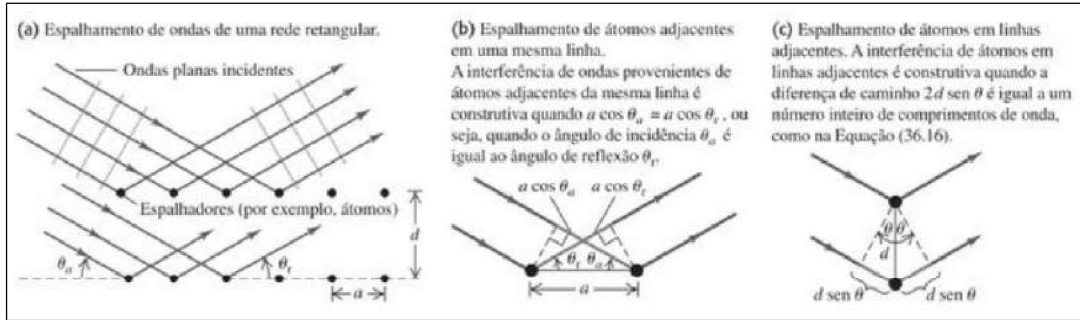


Figura 9 – Modelo bidimensional de espalhamento de um conjunto retangular de pontos que pertencem à rede de Bravais de um cristal.

Fonte: (SEARS et al., 2008)

contendo uma faixa de diferentes comprimentos de ondas, podem ser observadas diferentes reflexões (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

O leitor interessado em estudar a difração de raio-x no cristais, os livros de estado sólido (ASHCROFT; MERMIN, 1976) e (KITTEL, 2006) descrevem em detalhes.

2.3 Solução da Equação de Schrödinger para o Problema de Muitos Corpos

Nesta seção vamos abordar o formalismo teórico da Teoria do Funcional da Densidade - DFT (sigla inglesa para Density Functional Theory), utilizada para estudos teóricos das propriedades estruturais e eletrônicas de perovskitas que têm sido utilizadas como camadas ativas na fabricação de células solares de alta eficiência.

Em 1925, o físico austríaco Erwin Schrödinger apresentou uma forma de descrever o comportamento de uma partícula em um campo de força por meio de uma equação de onda não-relativística, conhecida hoje como equação de Schrödinger, um dos pilares da Mecânica Quântica.

Para resolvermos o problema de átomos multieletrônicos, o problema de muitos corpos que nos interessa, utilizamos a equação de Schrödinger independente do tempo (ver equação 2.14), na qual \hat{H}^T é o operador hamiltoniano total não relativístico, Ψ é a função de estado do sistema com autovalor de energia E .

$$\hat{H}^T \Psi = E \Psi \quad (2.14)$$

Um dos exemplos mais simples da aplicação do formalismo de Schrödinger para a

Mecânica Quântica é a descrição do átomo de hidrogênio (MARQUES; BOTTI, 2007). Para este caso, a equação de Schrödinger independente do tempo que descreve a energia cinética e a interação eletrostática de um elétron em um campo elétrico criado pelo núcleo de H é aquela dada pela equação 2.15.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - k \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Em 2.16, escrevemos a equação fundamental da Mecânica Quântica para o átomo de Hélio, que difere do átomo de H por ter dois elétrons em sua nuvem eletrônica além de 2 prótons no núcleo.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2k \frac{e^2}{|\vec{r}_1|} - 2k \frac{e^2}{|\vec{r}_2|} + k \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.16)$$

Temos (ver equação 2.16) as contribuições das energias cinéticas, das interações eletrostáticas entre elétrons e os prótons do núcleo ¹ e também um termo para descrever a repulsão eletrônica (MARQUES; BOTTI, 2007). Comparando as expressões dadas 2.15 e 2.16 fica evidenciado o aumento no número de termos como consequência do aumento do número do número atômico. O hamiltoniano e a função de onda correspondente têm cada vez mais variáveis e a dificuldade de resolver a equação de Schrödinger aumenta muito (MARQUES; BOTTI, 2007).

Para um sistema multieletrônico, podemos generalizar as expressões das equações 2.15 e 2.16 e, neste caso, o operador hamiltoniano não relativístico, \hat{H}^T , é dado pela expressão 2.17.

$$\begin{aligned} \hat{H}^T = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \\ & + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \end{aligned} \quad (2.17)$$

O primeiro termo na equação 2.17 representa o operador energia cinética dos elétrons (ver 2.18):

$$- \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 = \hat{T}_e \quad (2.18)$$

A energia cinética do núcleo é dada pelo segundo termo (ver 2.19):

$$- \sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 = \hat{T}_I, \quad (2.19)$$

¹ A interação entre os prótons não está presente. Discutiremos mais detalhes na seção 2.3.1.

sendo M_a o símbolo usado para representar a massa de cada proton do núcleo. O terceiro termo é a expressão para a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons (ver equação 2.20):

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \widehat{V}_{ee} \quad (2.20)$$

sendo r_i a posição do elétron e R_a indica a posição do núcleo. O quarto termo representa o operador de interação coulombiana repulsiva entre os núcleos (ver equação 2.21):

$$\sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = \widehat{V}_{II} \quad (2.21)$$

E, por fim, o último termo está associado à interação coulombiana atrativa dos núcleos com os elétrons (ver equação 2.22):

$$\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} = \widehat{V}_{eI}. \quad (2.22)$$

Após estas considerações, podemos reescrever a equação 2.17 como dado pela expressão 2.23.

$$\widehat{H}^T = \widehat{T}_I + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{II} + \widehat{V}_{eI} + \widehat{V}_{ee} \quad (2.23)$$

Conforme dito anteriormente, à medida que o número de termos vai aumentando, também aumenta a dificuldade de resolução da equação para um problema que envolve muitos corpos. Para este tipo de caso é fundamental utilizar-se de várias aproximações e estratégias que permitam obter uma solução para o problema de muitos corpos e ter acesso às propriedades previstas pela Mecânica Quânticos para átomos, moléculas ou sólidos.

2.3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Quando temos que solucionar a equação de Schrödinger para um problema que envolve muitos corpos umas das primeiras aproximações empregadas para viabilizar tal tarefa é a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927).

”Born e Oppenheimer propuseram o desacoplamento completo entre os graus de liberdade dos núcleos e elétrons, de forma que, devido à grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons, os últimos seguem o movimento nuclear, enquanto os núcleos enxergam um potencial efetivo que é gerado pelos elétrons” (SOUSA, 2010). Desta forma, podemos escrever 2.14 como dada pela expressão 2.24.

$$\widehat{H}^T \Phi(R_\mu) \psi_R^l = (\widehat{T}_I + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{II} + \widehat{V}_{eI} + \widehat{V}_{ee}) \Phi(R_\mu) \psi_R^l = E \Phi(R_\mu) \psi_R^l \quad (2.24)$$

sendo que

$$(\widehat{T}_e + \widehat{V}_{eI} + \widehat{V}_{ee})\psi_R^l = E_R^l \psi_R^l \quad (2.25)$$

O termo ψ_R^l é a função de onda e E_R^l é o autovalor de energia dependente das coordenadas eletrônicas. O operador de energia cinética dos elétrons T_e na expressão 2.24 têm efeito desprezível sobre as coordenadas nucleares.

$$(\widehat{T}_I + \widehat{V}_{II} + E_R^l)\Phi(R_\mu)\psi_R^l = E\Phi(R_\mu)\psi_R^l \quad (2.26)$$

Então admitimos que

$$\begin{aligned} \widehat{T}_I(\Phi(R_\mu)\psi_R^l) &= \psi_R^l \left(\sum_{\mu} \frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 \Phi(R_{\mu}) \right) + 2 \left(\sum_{\mu} \frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} (\nabla_{\mu}^2 \Phi(R_{\mu})) (\nabla_{\mu}^2 \psi_R^l) \right) + \\ &+ \Phi(R_{\mu}) \left(\sum_{\mu} \frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 \psi_R^l \right) \simeq \psi_R^l (\widehat{T}_I(\Phi(R_{\mu}))) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Neste caso, despreza-se o segundo e o terceiro termos da operação. "Isto é, não são feitas correções na função de onda eletrônica devido ao movimento dos núcleos" (SOUSA, 2010). "Ao fazermos o segundo termo nulo, admitimos que os movimento dos núcleos não causam transições eletrônicas" (SOUSA, 2010). Com a aproximação de Born-Oppenheimer, obtemos que

$$(\widehat{T}_I + \widehat{V}_{II} + E_R^l)\Phi(R_{\mu}) = E\Phi(R_{\mu}) \quad (2.28)$$

E_R^l é o termo que representa a dependência eletrônica. É a soma de $\widehat{V}_{II} + E_R^l$ que é responsável por determinar o potencial efetivo de interação entre os núcleos (SOUSA, 2010). Nós temos interesse, neste trabalho, em solucionar a equação 2.25, que ainda constitui um problema formidável de muitos corpos interagentes com $3n$ graus de liberdade acoplados.

2.3.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Após a aproximação de Born-Oppenheimer, desacoplamos o grau de liberdade nuclear e eletrônico. Nesta seção nosso foco é solucionar o problema eletrônico expresso pela equação 2.25. Há dois caminhos possíveis para solucionar o problema, quais sejam: a aproximação Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Escolhemos a DFT como a nosso método de solução da equação de Schrödinger porque ela nos permite descrever as variáveis fundamentais em termos da densidade eletrônica, produzindo resultados precisos, mas exigindo recursos computacionais muito mais modestos se comparada com a metodologia Hartree-Fock. Pedroza compara a eficácia da DFT em relação a Hartree-Fock em detalhes na referência (A.C.PEDROZA, 2016).

Em meados da década de 20, Llewellyn Thomas (THOMAS, 1927) e Enrico Fermi (FERMI, 1928), propuseram, de forma independente, que o estado fundamental de sistema com n elétrons (equação 2.25) descrito pela função de onda de $3n$ variáveis (desconsiderando o grau de liberdade de spin), ψ , é obtido a partir da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, que assumiu-se como sendo a variável fundamental.

No anos 60, exatamente em 1964, Walter Kohn e o seu aluno Pierre Hohenberg apresentaram uma reformulação da Mecânica Quântica que não usava a função de onda como variável fundamental, mas sim a densidade eletrônica. Em outras palavras: para conhecermos qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, só precisamos saber qual é a sua densidade eletrônica (MARQUES; BOTTI, 2007).

Kohn e Hohenberg (HOHENBERG; KOHN, 1964) demonstraram em seus trabalhos as bases das DFT por meio de dois teoremas:

Teorema 1 - *Para qualquer sistema de partículas interagentes, em um potencial externo $V(\vec{r})$, a densidade eletrônica do estado fundamental, $n_0(\vec{r})$, determina univocamente o potencial $V(\vec{r})$ a menos de uma constante aditiva.*

Teorema 2 - *A energia do estado fundamental $E[n_0(r)]$ é mínima para a densidade $n(r)$ exata. Neste caso, $E[n_0(\vec{r})] < E_v[\tilde{n}(\vec{r})]$, para qualquer $\tilde{n}(\vec{r}) \neq n_0(\vec{r})$.*

A energia do estado fundamental de um sistema de muitos corpos pode ser escrita com funcional da $n(\vec{r})$ por meio da expressão 2.29.

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] &= \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eI} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{eI} | \psi \rangle \\ &= F[n(\vec{r})] + \int n(r) V_{eI}(r) d(r) \end{aligned} \quad (2.29)$$

O termo $F[n(\vec{r})]$ é denominado de funcional universal e sua forma matemática em termos da densidade não é conhecida, entretanto é válido para qualquer sistema de n elétrons (BARBOSA, 2013), justificando assim o uso do termo universal. Como comentamos anteriormente, embora a teoria de Thomas-Fermi utilize a densidade como variável fundamental e seja capaz de explicar muitas propriedades de sistemas físicos, ela não é capaz de descrever as camadas atômicas que estão no cerne da teoria atômica e molecular (MARQUES; BOTTI, 2007). Mas, ela serve como inspiração para que se tente obter uma nova formulação da Mecânica Quântica tendo a densidade como variável fundamental.

Os teoremas de Kohn e Hohenberg nos permitem obter as propriedades do estado fundamental para sistema de n elétrons por meio da densidade eletrônica $n_0(\vec{r})$. A partir desta densidade podemos calcular qualquer propriedade de interesse para o sistema em estudo. No entanto, temos um problema. Hohenberg e Kohn demonstraram apenas que

os funcionais existem, mas não qual é a sua forma analítica exata (MARQUES; BOTTI, 2007).

2.3.3 A Equação de Kohn-Sham

Tendo por base os teoremas de Kohn e Hohenberg (HK), é possível encontrar o estado fundamental de um sistema, desde que se conheça a densidade. Walter Kohn e Lu Sham (KOHN; SHAM, 1965) desenvolveram uma nova ideia para solucionar o fato de que a densidade é desconhecida e que consistia em mapear o sistema de elétrons interagentes em um sistema de elétrons não interagentes (elétrons fictícios), para o qual, conforme explicitado, não há interação entre os elétrons. Todavia, há o vínculo fundamental de que a densidade eletrônica de estado fundamental de ambos os sistemas sejam idênticas.

Como vemos na equação 2.30, a densidade de estado fundamental do sistema fictício é dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.30)$$

e $\psi_i(\vec{r})$ são os orbitais de um elétron de Kohn e Sham (KS), e que podem ser obtidos a partir da solução da equação 2.31.

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \implies \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.31)$$

sendo ϵ_i os autovalores de energia e m é a massa do elétron. Pelos teoremas de HK, a partir da densidade do estado fundamental, o potencial $V_{KS}(\vec{r})$ é univocamente determinado.

Reescrevendo a equação 2.29, empregando a formulação de KS, chegamos na expressão 2.32

$$E_{KS}[n(\vec{r})] = E[n(\vec{r})] = T_a[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.32)$$

$T_a[n(\vec{r})]$ representa a energia cinética do sistema fictício de KS, funcional direto dos orbitais de um elétron e funcional implícito da densidade eletrônica (ver equação 2.33).

$$T_a[n(\vec{r})] = T_a[\psi[n]] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \int \psi \nabla^2 \psi d(r) \quad (2.33)$$

$E_H[n(\vec{r})]$ e $E_{xc}[n(\vec{r})]$ são as energias de interação entre os elétrons do sistema. $E_H[n(\vec{r})]$ é a interação coulombiana clássica da densidade de cargas, chamada de potencial de Hartree (ver expressão 2.34).

$$E_H[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(r)d(r') \quad (2.34)$$

$E_{xc}[n(\vec{r})]$ contém as diferenças entre $T - T_a$ e $V_{ee} - V_H$: a correlação cinética e a contribuição da troca e da correlação eletrônica que deve ser adicionada ao potencial de Hartree para levar em conta o fato de que a presença de um elétron em \vec{r} reduz a probabilidade de encontrarmos um segundo elétron na posição \vec{r}' nas vizinhanças de \vec{r} (SOUSA, 2010). A energia de troca pode ser calculada, mas correlação não. Finalmente, $V_{ext}(\vec{r})$ é obtido através da soma de V_{II} e V_{eI} .

Lembrando-se de que o potencial de KS assegura que a densidade de estado fundamental do sistema auxiliar coincide com a densidade de estado fundamental do sistema real, podemos diante dessa análise determinar este potencial através da minimização do funcional de KS (BARBOSA, 2013).

Aplicando o princípio variacional na equação 2.32, temos:

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{ex}[n(\vec{r})] \quad (2.35)$$

sendo que

$$V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(\vec{r}') \quad (2.36)$$

e

$$V_{ex}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.37)$$

A partir da equação 2.35, constata-se que o termo $V_{KS}(\vec{r})$ que depende de $n(\vec{r})$ que deve ser introduzido na equação 2.31 para obtemos a densidade do estado fundamental do sistema de muitos corpos. Todavia, $n(\vec{r})$ é desconhecida. Sendo assim, utilizamos um cálculo de autoconsistência para solucionar o problema. Iniciamos o procedimento com um valor razoável de $n(\vec{r})$. De posse de $V_{KS}(\vec{r})$, resolvemos a equação 2.31 e obtemos um novo valor de densidade eletrônica. Faz-se uma comparação entre os 2 valores de $n(\vec{r})$. Se satisfizerem o critério de convergência e forem consideradas iguais, teremos $n_0(\vec{r})$ e, com isso, acesso a todas as propriedades do sistema. Caso o critério de convergência não seja satisfeito, compomos uma nova $n(\vec{r})$ e repetimos o procedimento.

Das discussões anteriores, fica claro que uma vez conhecida a forma exata para o funcional E_{xc} , a energia do problema de muitos corpos seria exatamente determinada. Na prática, no entanto, há necessidade de aproximarmos o funcional E_{xc} (VIEIRA, 2010) porque este termo não tem forma funcional conhecida.

2.3.4 O Funcional de Troca e Correlação Exc

Como dito anteriormente, a expressão analítica do funcional de correlação E_{xc} é desconhecido. W. Kohn e L. Sham (KOHNS; SHAM, 1965) propuseram uma aproximação

que ficou conhecida como a aproximação da densidade local (LDA, de *Local Density Approximation*). Eles partiram da ideia de que em cada ponto \vec{r} , a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ corresponderia à densidade eletrônica de um gás homogêneo de elétrons interagentes, isto é, um sistema-modelo de elétrons interagindo com repulsão coulombiana, mas com uma densidade constante em qualquer ponto (A.C.PEDROZA, 2016). Em um sistema homogêneo, a energia de troca e correlação por elétron é identificada como $\varepsilon_{xc}^h(n(\vec{r}))$, pode ser obtida. Consequentemente $E_{xc}|n(\vec{r})|$ é obtido nessa aproximação pela expressão 2.38.

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^h(n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.38)$$

Tomando a derivada funcional com relação a $n(\vec{r})$ da equação 2.30, obteremos o potencial de troca e correlação (ver expressão 2.39).

$$V_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^h(n(\vec{r})) + n(\vec{r})\frac{\partial \varepsilon_{xc}^h}{\partial n} \quad (2.39)$$

A energia por elétron, $\varepsilon_{xc}^h[n(\vec{r})]$, é separada em dois termos: $\varepsilon_{xc}^h[n(\vec{r})] = \varepsilon_x^h[n(\vec{r})] + \varepsilon_c^h[n(\vec{r})]$. Sendo $\varepsilon_x^h[n(\vec{r})]$ a energia de troca e $\varepsilon_c^h[n(\vec{r})]$ a energia de correlação. O termo $\varepsilon_x^h[n(\vec{r})]$ é conhecido e dado pela equação 2.40 (DIRAC.P.A.M, 1930).

$$\varepsilon_x^h(n(\vec{r})) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.40)$$

Já o termo $\varepsilon_c^h[n(\vec{r})]$ não é conhecido, mas pode ser obtido por meio de cálculos de Monte Carlo de Cerperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980), obtemos a expressão para a energia de correlação por elétron para um conjunto de densidades, a distância média entre os elétrons (em unidades atômicas), dada por $r(s)$ (ver equação 2.41).

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.41)$$

Conhecido agora o $\varepsilon_c^h[n(\vec{r})]$ a partir da expressão 2.41, usaremos o termos de correlação como parametrizados por Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981) por meio dos dados obtidos por Cerperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980).

A LDA tem tido muito sucesso, por incrível que pareça, nos cálculos das propriedades de sistemas de átomos e moléculas para os quais temos densidades não homogêneas. Além disso, esta aproximação descreve muito bem as propriedades estruturais e vibracionais de sólidos. Uma parte deste sucesso pode ser atribuída a um cancelamento de erros entre as partes de energia de troca e correlação (SOUSA, 2010). Dentre uma das muitas outras aproximações que propõem melhorar a aproximação para $\varepsilon_{xc}^h[n(\vec{r})]$, destacam-se aquelas que são denominadas de aproximação generalizada de gradientes (GGA - *Generalized Gradient Approximation*), mas neste trabalho usaremos apenas LDA.

2.3.5 Métodos da DFT

Após os cálculos de aproximação de $\varepsilon_{xc}^h[n(\vec{r})]$, o próximo passo para solucionar o problema de muitos corpos é escrever a forma funcional dos orbitais de uma partícula (ψ_i) e o potencial de interação entre elétrons e núcleos \widehat{V}_{eI} por meio dos métodos da DFT.

2.3.5.1 Bases de Ondas Planas - PW (Plane Waves)

Decrevemos a forma funcional dos orbitais de uma partícula (ψ_i) por meio das funções de base do tipo ondas planas. Esta escolha é adequada para simulações no espaço recíproco porque contempla a simetria translacional e nos permite utilizar o teorema de Bloch, tornando a representação dos orbitais de KS mais simples.

Além disso, ondas planas são já são soluções da equação de Schrödinger para um gás de elétrons não interagentes sob a ação de um potencial constante, sendo que a solução desta equação para potenciais variáveis pode ser escrita como uma combinação de PWs (SOUSA, 2010).

Para um dado estado eletrônico, \vec{k} , a função de onda pode ser expandida na forma da expressão 2.42.

$$\psi_i = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.42)$$

A energia cinética máxima destas PW é

$$\frac{\hbar^2}{2M} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.43)$$

O termo E_{cut} é o valor da energia para a qual "truncamos" a expansão 2.43. Ou seja, é o parâmetro que define o tamanho da expansão em ondas planas. A vantagem é que os coeficientes da expansão decrescem rapidamente com o valor da energia de corte, E_{cut} , das PW.

Empregando ondas planas como funções de base, a densidade eletrônica dada pela equação 2.30 pode ser reescrita e a expressão resultante é aquela da expressão 2.44.

$$n(\vec{r}) = \frac{2}{\Omega N_{kpt}} \sum_k f_{ki} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} C_{ik}(\vec{G}') C_{ik}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.44)$$

Portanto, a ocupação ou não do orbital é dada por f_{ki} e N_{kpt} define o número de pontos k da grade numérica do espaço recíproco na qual avaliamos a densidade eletrônica. Para construir a grade de pontos k é aqui utilizado o esquema proposto por Monkhorst e Pack (MONKHORST; PACK, 1976).

No entanto, o uso das ondas PW para descrição de funções com muitas oscilações é computacionalmente inviável. Então, para contornar tal problema, aplicamos a aproximação denominada de pseudopotencial para tratar do problema eletrônico. Este é o tópico da próxima seção.

2.3.5.2 Pseudopotenciais

Quando usamos as ondas PW para representar os orbitais de Khon-Sham em um problema de muitos corpos envolvendo átomos ou moléculas, precisamos estar atentos às oscilações da função de onda porque isso torna o uso de PW computacionalmente inviável. Todavia, para todos os sistemas de interesse, há muitos nós na função de onda nas proximidades da região próxima ao núcleo atômico. Então, para contornar tal problema, aplicamos a aproximação de pseudopotencial.

Os pseudopotencial (PP) são utilizado para substituir as funções de ondas reais associadas aos elétrons de valência na região denominada caroço atômico. Para mais detalhes sobre esta aproximação, a sugestão é consultar a referência (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Os elétrons que estão localizados nas camadas mais próximas ao núcleo não precisam ser descritos de forma exata, pois tais elétrons têm contribuições muito pequenas, mas não desprezíveis, para a descrição das ligações químicas e propriedades de sólidos e podem ser substituídos por um potencial efetivo. Em adição, propõe-se também utilizar PP para aproximar o comportamento dos elétrons de valência na região de caroço sem causar prejuízos à descrição das propriedades dos sistemas de interesse. O procedimento deve ser feito com cautela porque os elétrons da camada de valência são fundamentais para a descrição das propriedades dos materiais. As vantagens imediatas do uso de PP é que o número de orbitais de KS a serem avaliados é reduzido (SOUSA, 2010) e, assim sendo, torna possível o uso de uma base de ondas planas.

Para ilustrar este processo de dividir o átomo em 2 regiões distintas, listamos na tabela 2, a distribuição eletrônica e a configuração dos PP que empregamos em nossas simulações para os átomos que estarão nas células unitárias dos cristais para os quais descreveremos as propriedades estruturais e eletrônicas.

Existem diferentes receitas utilizadas para geração de pseudopotenciais. Discutiremos brevemente 2 das mais utilizadas.

2.3.5.3 Pseudopotenciais de norma conservada

Os Pseudopotenciais de norma conservada são o mais utilizados para os cálculos de descrição das ligações químicas e propriedades de sólidos e átomos (HAMANN; CHIANG,

Tabela 2 – Distribuição eletrônica dos elementos estudados: C, H, N, Pb, I, Br e Cl comparados com aquela utilizada no pseudopotencial.

| Átomo | Distribuição Eletrônica | Conf. Pseudopotencial |
|-------|--|-----------------------|
| C | $1s^2 2s^2 2p^2$ | $2s^1 2p^2$ |
| H | $1s^1$ | $1s^1$ |
| N | $1s^2 2s^2 2p^3$ | $2s^1 2p^3$ |
| Pb | $[xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ | $5d^{10} 6s^2 6p^2$ |
| Cl | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ | $3s^2 3p^5$ |
| Br | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$ | $4s^2 4p^5$ |
| I | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$ | $5s^2 5p^5$ |

Fonte: De autoria própria.

1979) e apresentam as seguintes propriedades:

- Os autovalores de ϵ_i obtidos para os estados de valência atômicos devem ser por construção idênticos aos autovalores ϵ_i^{ps} obtidos com o pseudopotencial.
- As autofunções relativas à "solução exata" e à solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para $r > r_c$.
- As integrais de 0 a $r, r > r_{cut}$ das densidades de carga da "solução exata" devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial.
- A derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a da "função de onda exata", para $r > r_{cut}$.

Troullier-Martins descrevem a construção dos pseudopotenciais de norma conservada em detalhes na referência (TROULLIER; MARTINS, 1991).

2.3.5.4 Pseudopotenciais Ultra Suaves (Ultrasoft ou de Vanderbilt)

Os Pseudopotenciais de norma conservada são o mais utilizados, pois permitem obter resultados com excelente precisão, mas exigem, para alguns elementos da tabela periódica - principalmente aqueles para os quais temos camadas p e d preenchidas, uma grande quantidade de ondas planas para descrição confiável das propriedades dos sistemas simulados. Contornamos este problema com o uso dos Pseudopotenciais Ultra Suaves, os quais são construídos pelo esquema proposto por Vanderbilt (VANDERBILT, 1990), cuja receita permite o aumento de R_{cut} , mas mantendo a transferibilidade do PP. O que se faz para alcançar tal feito é relaxar a conservação da norma por construção. Isto implica

que é necessário que garantir que será conservada durante o procedimento SCF. Neste trabalho, optamos por empregar os PP US (ultrasuaves) para representação do potencial de interação elétron-ion porque estamos lidando com átomos pesados e esta será uma estratégia fundamental para garantir que os nossos cálculos se tornem computacionalmente viáveis.

Em todas as simulações computacionais, o problema de muitos corpos foi resolvido empregando as estratégias que descrevemos nesta seção e que estão implementadas no código computacional de domínio público Quantun-Espresso (GIANNOZZI et al., 2009; GIANNOZZI et al., 2017). O Quantun-Espresso, também conhecido como PWSCF, possibilita obter a solução das equações de KS para os nossos sistemas de muitos corpos e contempla uma enorme quantidade de funcionalidades.

Capítulo 3

Peroviskitas e Suas Aplicações como Camadas Ativas em Células Fotovoltaicas

Neste capítulo vamos abordar algumas características das perovskitas que têm sido utilizadas como camadas ativas na fabricação de células solares de alta eficiência de conversão fotovoltaica.

A constituição básica de uma célula solar tradicional de Si baseia-se em duas camadas de semicondutores (junção), sendo uma camada contendo tipo p e outra contendo dopagem tipo n , que geram corrente elétrica quando expostas à radiação solar (MACHADO; MIRANDA, 2015). No atual cenário, há três gerações de células solares, sendo elas de primeira, segunda e terceira geração. Diferença entre os materiais que compõem a camada ativa, o método de fabricação e a eficiência de conversão da luz solar são fatores que as diferenciam. As células tipo "wafer" ou células de primeira geração, têm como base a junção pn , tendo como exemplo a célula solar de silício cristalino, sendo a tecnologia mais abrangente no mercado atual.

As células solares de segunda geração, ou de filmes finos comerciais à base de Si amorfo, CIGS (seleneto de cobre, índio, gálio), CdTe (telureto de cádmio) ou CZTS (sulfeto de cobre, zinco, estanho), têm custo mais baixo, se comparado com as de Si cristalino, embora ainda exijam processos de produção envolvendo vácuo e tratamentos térmicos a altas temperaturas, porém apresentam uma eficiência mais baixa que as anteriores (RAPHAEL et al., 2018).

As células de terceira geração, também chamada de células de filmes finos emergentes,

diferente das células de primeira e segunda geração, têm como camada ativa materiais corantes, orgânicos, pontos quânticos e, mais recentemente, perovskitas (ver figura 10) (RAPHAEL et al., 2018; JEAN et al., 2015).

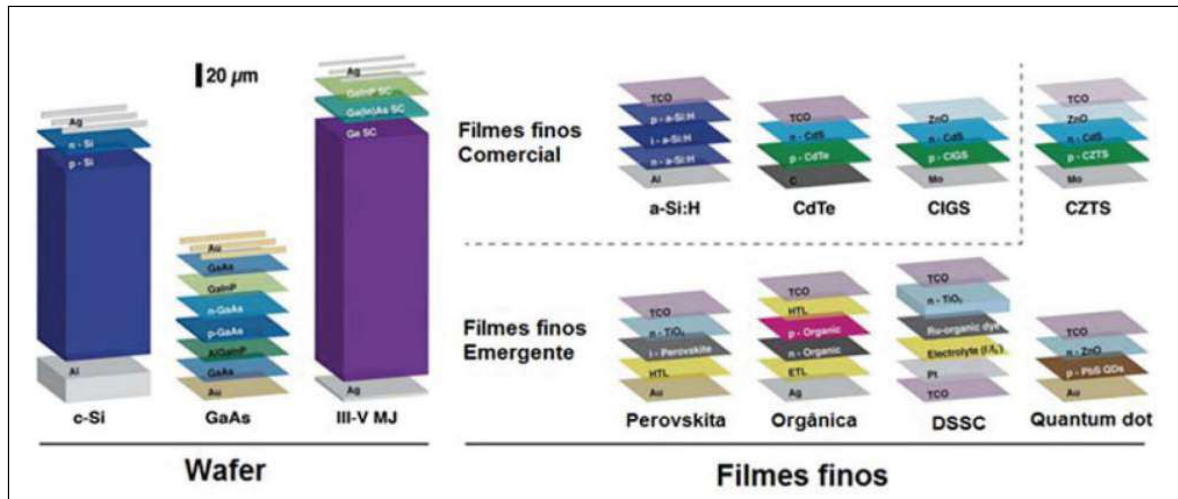


Figura 10 – As três gerações de células solares: primeira geração (Wafer), segunda geração (Filmes finos comerciais) e terceira geração (Filmes finos emergentes).

Fonte: Citado e adaptado por (RAPHAEL et al., 2018) com permissão da (JEAN et al., 2015)

Na pesquisa atual em células solares, diferentes tipos de materiais e configurações vêm ganhando destaque em dispositivos fotovoltaicos. A literatura especializada discute concepção, produção e caracterização de células solares sensibilizadas por corante (DSSC - *Dye-Sensitized Solar Cells*), células solares sensibilizadas por pontos quânticos (QDSSC - *Quantum Dot-Sensitized Solar Cells*) e células solares de perovskita (PSC - *Perovskite Solar Cells*), sendo a última aquela que daremos ênfase na próxima seção.

3.1 Células Solares de Perovskitas (PSCs)

As células solares de perovskitas (PSC) têm sua base em haletos orgânico-inorgânicos e com uma eficiência de conversão de mais de 20%. Além de terem alta eficiência, as PSCs podem ser preparadas com materiais e técnicas de baixo custo, tornando-as extremamente interessantes para comercialização em larga escala (SUM; MATHEWS, 2014; PARK, 2015). Esses materiais absorventes contêm propriedades únicas que possibilitam grandes vantagens em aplicações optoeletrônicas devido à natureza de suas estruturas. Por exemplo, as perovskitas de haleto de metilamônio de chumbo surgiram como materiais fotovoltaicos promissores devido algumas de suas interessantes propriedades, tais como:

elevado coeficiente de absorção na região visível do espectro solar (WOLF et al., 2014), transporte ambipolar de carga (LEE et al., 2012; ETGAR et al., 2012), gap de energia direto (devido ao alinhamento das bandas de valência e condução) e tunelável (em que elétrons podem escapar de regiões cercadas por barreiras de potencial, mesmo quando sua energia cinética é menor que a energia potencial da barreira), permite a alteração dos cátions e ânions (NOH et al., 2013; ISHIHARA, 1995), alta mobilidade de elétrons e buracos comparados com semicondutores orgânicos (PONSECA et al., 2014), além do comprimento de difusão que excede micrômetros em monocristais (STRANKS et al., 2013; XING et al., 2013; SHI et al., 2015; JIANG et al., 2015).

Em uma PSC, a camada ativa é composta pela perovskita (sendo a responsável por absorver a radiação), e é colocada entre uma camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês Electron Transport Layer), geralmente TiO_2 ou fulereno, e uma camada transportadora de buracos (HTL, do inglês Hole Transport Layer), geralmente SPIROOMeTAD ou PEDOT:PSS (LV et al., 2014; BALL et al., 2013; MARCHIORO et al., 2014). Em uma das camadas HTL ou ETL, é depositada sobre um eletrodo condutor transparente, sendo FTO ou ITO, e sobre a outra camada é depositado um metal (Au, Ag ou Al), completando o dispositivo (RAPHAEL et al., 2018). Com isso, as PSCs podem ser montadas com as configurações regular ou invertida (ver figura 11).

3.1.1 Perovskita

O cristal que denomina por perovskita foi descoberto em 1839 pelo mineralogista alemão Gustav Rose, nos Montes Urais, na Rússia. "O mineral foi batizado em homenagem ao também mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski. Desde então, perovskita é usada para nomear uma classe de materiais" (SZOSTAK; NOGUEIRA, 2016).

"As perovskitas representam uma classe de materiais com características únicas que hoje estão revelando inúmeras e versáteis aplicações em uma ampla gama de dispositivos tecnológicos" (GIORGI; YAMASHITA; MATER, 2015), sendo as PSCs uma das mais recentes e estudadas.

A fórmula geral da perovskita é ABX_3 , em que A e B são cátions e X_3 é um ânion, geralmente um íon tipo haleto ($X = I-, Br-, Cl-$). Um exemplo de tal estrutura é conhecido como titanato de cálcio, $CaTiO_3$ (ver figura 12). Neste caso, temos um cristal inorgânico.

Todavia, para aplicações em PSCs, temos uma perovskita na qual A é um cátion orgânico, tais como: $CH_3NH_3^+$, $C_2H_5NH_3^+$ ou $HC(NH_2)_2^+$. Íons metálicos são tipicamente os cátions tipo B. Os elementos que, comumente ocupam esta posição são: (Pb_2^+ ou Sn_2^+). "O maior cátion, o cátion A, ocupa um sítio cubo-octaédrico comparti-

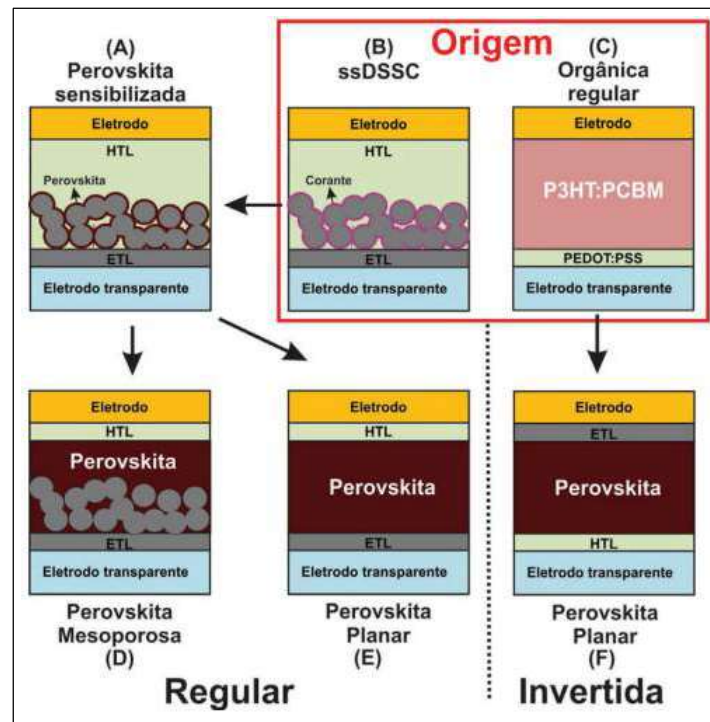


Figura 11 – Diferentes configurações de células solares de perovskitas. (A) Célula solar de perovskita sensibilizada, (B) célula solar sensibilizada com corantes de estado sólido (ssDSSC, do inglês solid state dye sensitized solar cell), (C) célula solar orgânica regular, (D) célula solar de perovskita mesoporosa, (E) célula solar de perovskita planar e (F) célula solar de perovskita invertida.

Fonte:(RAPHAEL et al., 2018)

lhado com doze ânions X, localizado entre oito unidades octaédricas BX_6 , enquanto o menor cátion, o cátion B, está estabilizado em um sítio octaédrico compartilhado com seis ânions X” (SUM; MATHEWS, 2014; PARK, 2015; PETROVIC; CHELLAPPAN; RAMAKRISHNA, 2015; GREEN; HO-BAILLIE; SNAITH, 2014).

Este tipo de estrutura permite ”personalizar propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas em filmes finos, de maneira que não são possíveis com semicondutores convencionais” (SCHLOM et al., 2008). Com esta versatilidade, ferroeletricidade, ferromagnetismo, magnetoeletricidade, luminescência e supercondutividade são algumas de suas características (LV et al., 2014; MULLER; KOOL, 2010) que podem ser obtidas fazendo modificações estruturais e variando os elementos A, B e X que compõem a estrutura da perovskita. Não poderíamos também se furtar a citar a possibilidade de engenharia de gap para estes cristais, uma potencialidade que permite aumentar a eficiência das PSCs.

Os haletos de perovskitas orgânico-inorgânicos de interesse em células solares

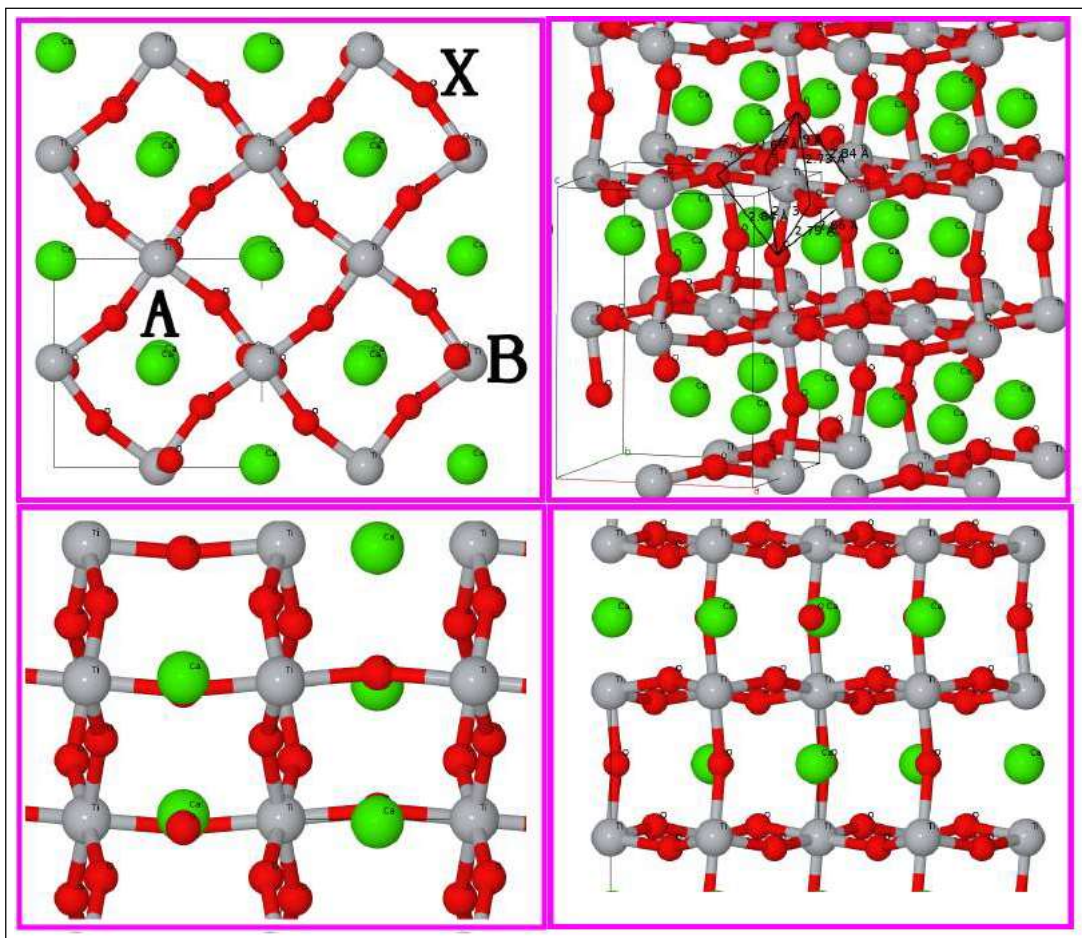


Figura 12 – Perovskita $CaTiO_3$ com os componentes ABX_3 evidenciados.

Fonte: autoria própria.

atualmente são o iodeto de metilamônio de chumbo ($CH_3NH_3PbI_3$), cloreto de metilamônio de chumbo ($CH_3NH_3PbCl_3$), brometo de metilamônio de chumbo ($CH_3NH_3PbBr_3$) e outros haletos mistos. Neste trabalho, nosso foco será estudos teórico das propriedades estruturais e eletrônicas dos haletos de perovskitas com os métodos da DFT, com ênfase no iodeto de metilamônio de chumbo, brometo de metilamônio de chumbo e cloreto de metilamônio de chumbo.

Capítulo 4

Metodologia

Para estudos da convergência da base de ondas planas, amostragem do espaço recíproco bem como as demais simulações realizadas, o primeiro passo foi definir a célula unitária que seria empregada como inpbem como as demais simulações realizadasut no PWSCF. Este input é dividido em seções denominadas *"NAMELIST"* e *"INPUT CARD"*. Cada seção se inicia com o símbolo & e finaliza com o comando / e são lidas em uma sequência específica em um padrão de programação em Fortran. Adicionamos as *"KEYWORDS"*¹ dentro de cada seção. No Quantun-Espresso (GIANNOZZI et al., 2009; GIANNOZZI et al., 2017), segue-se uma ordem de *"NAMELIST"* obrigatórias que compõem o *"INPUT CARD"*, são elas a &*CONTROL*, a &*SYSTEM* e a &*ELECTRON*. As demais *"NAMELISTS"* são adicionadas de acordo com a necessidade do usuário.

Inicialmente, para os cálculos de convergências do tamanho da expansão de ondas planas e para amostragem do espaço recíproco, foram confeccionados três *"INPUTS"* para os haletos de perovskitas, quais sejam: $CH_3NH_3PbI_3$, o $CH_3NH_3PbBr_3$ e $CH_3NH_3PbI_3$. E, seguindo a ordem de *"NAMELISTS"* obrigatórias, iniciamos com a &*CONTROL*, na qual definimos parâmetros relativos a nomes de arquivo, informamos a localização dos arquivos de pseudopotenciais além de escolher o tipo de cálculo que será realizado. Para citar um exemplo: supondo que haja a necessidade de efetuar um procedimento de relaxação estrutural, minimizando das forças interatômicas, escolhe-se (*CALCULATION = 'RELAX'*). Nesse caso, ainda é preciso definir o critério de convergência das forças interatômicas a ser respeitado nos procedimentos de iteração. Nós ajustamos este parâmetro para o valor de $1.0 \times 10^{-4} \frac{Ry}{Bohr}$.

Em adição, na *"NAMELIST"* &*SYSTEM* adicionamos a rede de bravais escolhida

¹ *"KEYWORDS"* são variáveis específicas que controlam a execução das tarefas

na opção *ibrav*. Para o $CH_3NH_3PbI_3$, o $CH_3NH_3PbBr_3$ e $CH_3NH_3PbCl_3$, a rede escolhida foi a cúbica simples, o que implica em "*ibrav* = 1". Para o iodeto de metilamônio de chumbo, o cloreto de metilamônio de chumbo e o brometo de metilamônio de chumbo, o valor do parâmetro de rede empregado foi o obtido experimentalmente (ver tabela 3). Temos *nat* = 12, isto é, doze átomos por célula unitária e *ntyp* = 5, ou seja, 5 tipos

Tabela 3 – Parâmetros de rede experimentais para $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$ e $CH_3NH_3PbCl_3$ da referência (RAPHAEL et al., 2018).

| | $CH_3NH_3PbI_3$ Experimental. | $CH_3NH_3PbBr_3$ Experimental. | $CH_3NH_3PbCl_3$ Experimental. |
|----------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| a | 6,329 | 5,901 | 5,675 |
| b | 6,329 | 5,901 | 5,675 |
| c | 6,329 | 5,901 | 5,675 |
| α | 90,000 | 90,000 | 90,000 |
| β | 90,000 | 90,000 | 90,000 |
| γ | 90,000 | 90,000 | 90,000 |

Fonte: (RAPHAEL et al., 2018).

atômicos distintos na célula primitiva.

Na seção *&ELECTRON* usamos a variável *convthr* com o valor de 1×10^{-8} Ry. Esta escolha refere-se ao critério de convergência do procedimento SCF para obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental.

&ATOMIC SPECIES é o "*card*" no qual estão listados as espécies atômicas, as massas e os respectivos nomes dos arquivos contendo os pseudopotenciais (ver seção 2.3.5.2). Na seção *ATOMICPOSITIONS crystal*, incluímos a base, ou seja, as posições atômicas dos átomos da célula unitária.

4.1 Convergência para Energia de Corte

Como abordado na seção 2.3.5.1, utilizamos ondas planas (PW) como funções de base. Nesse caso, para obtermos o tamanho da expansão adequado ao nossos sistemas, devemos controlar a energia de corte das PW por meio da variável E_{cut} na namelist *&system*. Para verificar este parâmetro é realizada uma sequência de cálculos de otimização de geometria em cada um dos haletos de perovskita, nos quais emprega-se diferentes valores de E_{cut} . Iniciamos com $E_{cut} = 10$ Ry e realizamos as simulações com valor final de 200 Ry com incrementos de 5 Ry. Em todos os casos, empregou-se $E_{cutrho} = 10E_{cut}$.

Em todos as simulações, empregamos o esquema de Monkhorst e Pack (MONKHORST; PACK, 1976) conforme já citamos na seção 2.3.5.1 para obter os pontos k que compõem a amostragem do espaço recíproco. Em nossos arquivos de entrada de dados, informamos a grade que seria utilizada para gerar os pontos supracitados. Nos cálculos de convergência de base, empregamos uma grade "4 4 4 0 0 0" (uma grade não deslocada, ou seja, que incluía o ponto Γ). Esta informação é inserida nos arquivos de *input* no "card" *KPOINTS*.

4.2 Convergência para Amostragem do Espaço Recíproco

Como um próximo passo no estudo de convergência dos parâmetros de simulação, averiguamos a adequação da grade utilizada para geração dos pontos k que compõem a amostragem do espaço recíproco (MONKHORST; PACK, 1976).

Para estudar o comportamento da variação da energia total em função da grade de pontos k , montamos cinco "inputs" no PWSCF. Testamos os grids "2 2 2 0 0 0", "4 4 4 0 0 0", "6 6 6 0 0 0", "8 8 8 0 0 0" e "10 10 10 0 0 0".

4.3 Convergência Da Célula Unitária para Perovskitas

De posse dos principais parâmetros de cálculos convergidos (valores de energia de corte e da quantidade de pontos k usadas na solução das equações de KS), podemos calcular parâmetro de rede que minimiza o funcional de KS para as perovskitas que nos propusemos a estudar. Para os cálculos de relaxação estrutural e otimização de célula unitária, ajustamos a variável **calculation** = 'vc-relax' na namelist *&control*. Diferentemente do passo anterior, nessas simulações, os átomos são movidos ao mesmo tempo que a pressão na célula unitária é constantemente calculada com o intuito de obter os valores de parâmetro de rede e ângulos otimizados. Continuamos com o critério de convergência das forças interatômicas de $1.0 \times 10^{-4} \frac{Ha}{Bohr}$. Iniciamos com o estudo das estruturas $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$ e $CH_3NH_3PbCl_3$ com célula unitária cúbica simples.

Seguindo com os cálculos de convergência de célula unitária, confeccionamos dois "input" do PWSCF para as redes de Bravais ortorrômbica e tetragonal (Ver tabela 1) para a perovskita $CH_3NH_3PbI_3$. Não discutiremos novamente as seções desses arquivos que são idênticas aos daqueles que construímos para simulações das redes cúbicas. Nosso foco são as informações que devem ser alteradas quando mudamos a célula unitárias.

Na seção *&system*, ajustamos os valores das palavras-chaves *ibrav* e *nat*. Para

a célula unitária ortorrômbica, temos $ibrav = 8$ e $nat = 48$. Empregamos $E_{cut} = 70$ Ry porque este foi o valor que se mostrou adequado aos nossos sistemas após a realização dos procedimentos de convergência da energia de corte. Devido à diferença de simetria em relação ao sistema cúbico, foi necessário ajustar a grade de pontos $k_{point} = "6\ 4\ 6\ 0\ 0\ 0"$.

Para a rede tetragonal, ajustamos $ibrav = 6$, $nat = 48$ e $k_{point} = "6\ 6\ 4\ 0\ 0\ 0"$.

Em ambos os casos, tanto para célula ortorrômbica quanto para tetragonal, iniciamos as simulações com os parâmetros de rede experimentais e cujos os valores de \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} estão listados na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de rede experimentais para $CH_3NH_3PbI_3$ da referência (RAPHAEL et al., 2018).

| | Ortorrômbica Experimental | Tetragonal Experimental |
|----------|------------------------------|----------------------------|
| a | 8,861 | 8,85500 |
| b | 8,581 | 8,85500 |
| c | 12,62 | 12,65900 |
| α | 90,000 | 90,000 |
| β | 90,000 | 90,000 |
| γ | 90,000 | 90,000 |

Fonte: (RAPHAEL et al., 2018)

4.4 Convergência das Propriedades Eletrônicas

Para as simulações da densidade de estados (DOS) e a respectiva Projeção da Densidade de Estados (PDOS), seguimos uma sequência de três passos, quais sejam:

1. cálculo de obtenção de densidade eletrônica de estado fundamental para a célula unitária e geometria relaxada para todos os sistemas investigados ($CALCULATION = 'SCF'$).
2. simulação com ($CALCULATION = 'NSCF'$) com o intuito de diagonalizar o hamiltoniano em uma grade de pontos k mais densa, mas com a densidade eletrônica obtida no passo anterior.
3. cálculo da DOS e PDOS².

² empregando arquivo de entrada específico para este fim

Os resultados de DOS e PDOS foram obtidos utilizando uma grade de ponto k com o dobro do tamanho daquela empregada para simulações de relaxação estrutural. Ou seja, se para otimização de geometria usamos $k_{point} = "6\ 4\ 6\ 0\ 0\ 0"$, o cálculo *NSCF* foi realizado com $k_{point} = "12\ 8\ 12\ 0\ 0\ 0"$.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo, descreveremos os resultados para propriedades estruturais e eletrônicas para sistemas multieletrônicos, os haleto de perovskitas orgânico-inorgânicos: iodeto de metilamônio de chumbo, brometo de metilamônio de chumbo e cloreto de metilamônio de chumbo. A ferramenta utilizada para obter os resultados foi a DFT, como descrito na seção 2.3 e implementados no código computacional de domínio público Quantum-Espresso (GIANNOZZI et al., 2009; GIANNOZZI et al., 2017).

5.1 Amostragem do Espaço Recíproco

Como descrito na seção 4.2, calculamos o espaço recíproco e na figura 13 apresentamos várias imagens das células unitárias que estão em estudo nesse trabalho.

A estrutura tipo ABX_3 pode ser comparada com aquela da perovskita tradicional da figura 12. Os sítios cubo-octaédricos bem como as unidades octaédricas estão evidenciadas. Na figura 14 apresentar a formação do sítio cubo-octaédricos na célula unitária cubica.

5.2 Energia de Corte

Após as simulações para convergência da energia de corte das ondas planas, foram gerados gráficos com amostragem da variação da energia total (Ry) em função dos valores de E_{cut} (Ry) para as estruturas $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$ e $CH_3NH_3PbI_3$.

Tendo por base nossos resultados, concluímos que a energia de corte de 70 Ry é suficiente para descrever as propriedades destes sistemas. A diferença de energia total para os cálculos empregando $E_{cut} = 120$ Ry é da ordem de $6,7 \times 10^{-4}$. Sendo assim, energia de

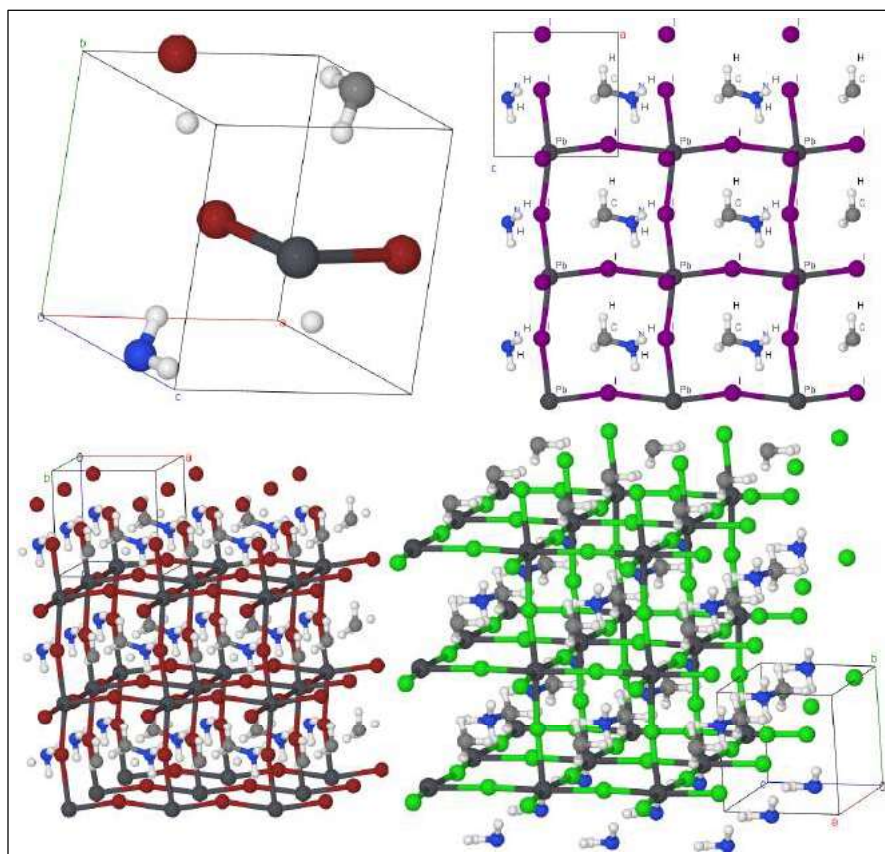


Figura 13 – Célula unitária cúbica para as estruturas $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH_3NH_3PbI_3$ e $CH_3NH_3PbCl_3$. Os átomos de C são representados por esferas na cor cinza claro, N em azul, H em branco, Br em vermelho escuro, Cl em verde, I em roxo e os átomos de Pb em cinza escuro.

Fonte: De autoria própria.

corte escolhida para efetuar todos os cálculos envolvendo os sistemas aqui investigados foi a de $E_{cut} = 70$ Ry.

Na figura 18, apresentamos os gráficos contendo os valores de energia total (Ry) em função da grade de pontos k para a estrutura $CH_3NH_3PbI_3$.

Cada um dos grids que testamos gera uma lista de pontos k para a célula unitária bem como o respectivo peso de cada um deles na solução das equações de KS. Nós optamos por omitir a informação de quantos pontos k foram gerados por cada um dos grids testados. Sendo assim, sempre que nos referirmos a esta variável, faremos menção ao grid.

Tendo por base nossos resultados, concluímos que a grade "6 6 6 0 0 0" é suficiente para descrever as propriedades deste sistema. Omitiremos a apresentação destes resultados para $CH_3NH_3PbCl_3$ e $CH_3NH_3PbBr_3$ porque os resultados são similares àqueles relatados

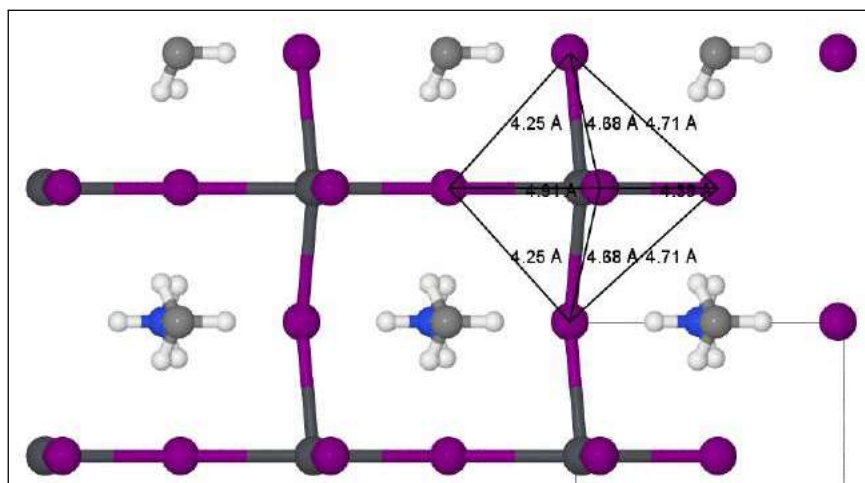


Figura 14 – Célula unitária cúbica expandida para $CH_3NH_3PbI_3$. Os átomos de C são representados por esferas na cor cinza claro, N em azul, H em branco, I em roxo e os átomos de Pb em cinza escuro com octaedro.

Fonte: De autoria própria.

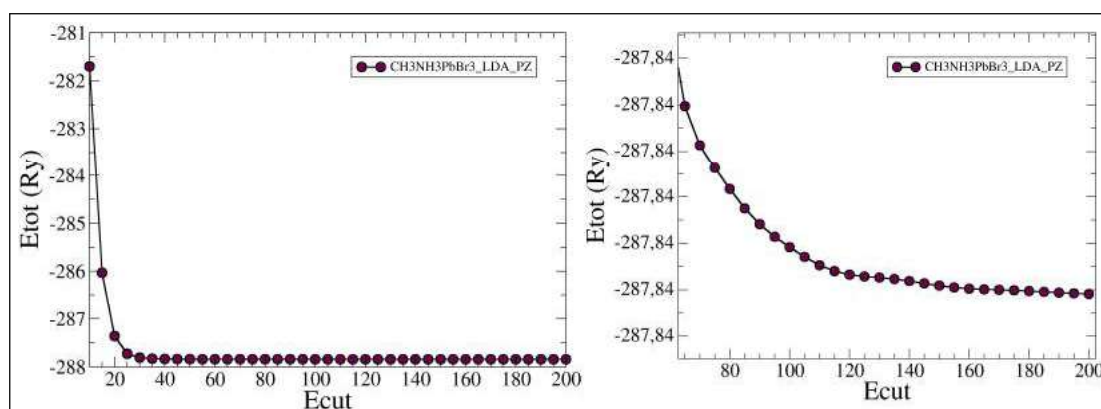


Figura 15 – Variação da energia total (Ry) em função dos valores de E_{cut} (Ry) para a estrutura $CH_3NH_3PbBr_3$.

Fonte: De autoria própria.

para o $CH_3NH_3PbI_3$.

5.3 Células Unitárias de Perovskitas

Os valores otimizados dos parâmetros de rede e ângulos de ligação obtidos com os funcionais de troca e correlação LDA estão listados na tabela 5.

Observando a tabela 5, averiguamos que os parâmetros de rede obtidos para a

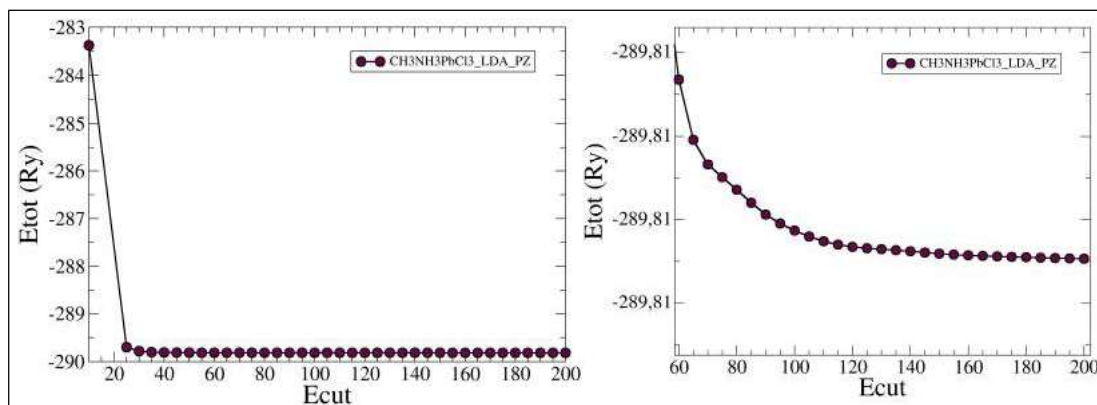


Figura 16 – Variação da energia total (Ry) em função dos valores de E_{cut} (Ry) para a estrutura $CH_3NH_3PbCl_3$.

Fonte: De autoria própria.

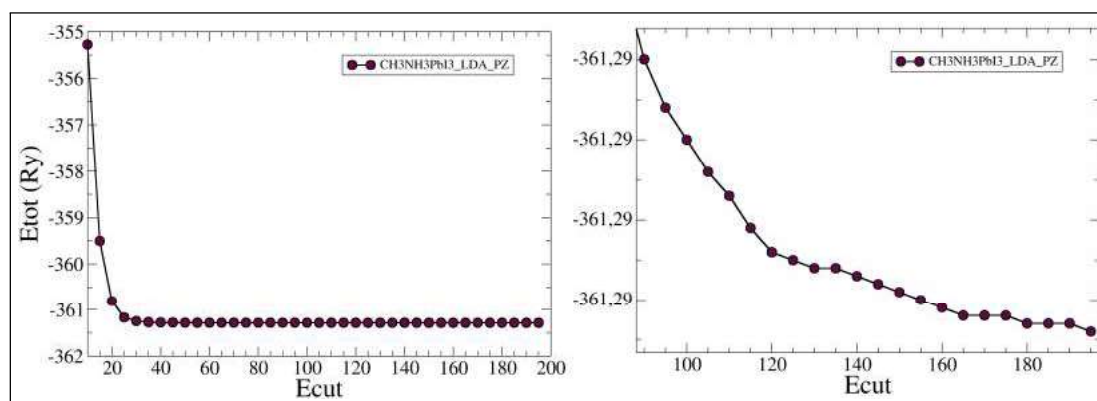


Figura 17 – Variação da energia total (Ry) em função dos valores de E_{cut} (Ry) para a estrutura $CH_3NH_3PbI_3$.

Fonte: De autoria própria.

estrutura $CH_3NH_3PbI_3$ são menores quando comparado ao valores dos parâmetros de rede experimentais. As diferenças relativas com os dados experimentais para $CH_3NH_3PbI_3$ variam de 2,66% a 0,91%. Para $CH_3NH_3PbBr_3$, as diferenças percentuais obtidas estão entre -0,34% a 2,10%. Observe que o parâmetro de rede obtido foi de 5,921 comparado ao valor experimental de 5,901 Å, ou seja, associado a um aumento relativo de 0,34%.

Finalmente, para o $CH_3NH_3PbCl_3$, obtivemos diferenças percentuais que estão entre -0,05% a 3,67%. Vemos que o parâmetro de rede com valor de 5,467 Å é o que teve a maior diferença percentual em relação às previsões experimentais.

No futuro, planeja-se refazer os cálculos de relaxação estrutural, mas incluindo

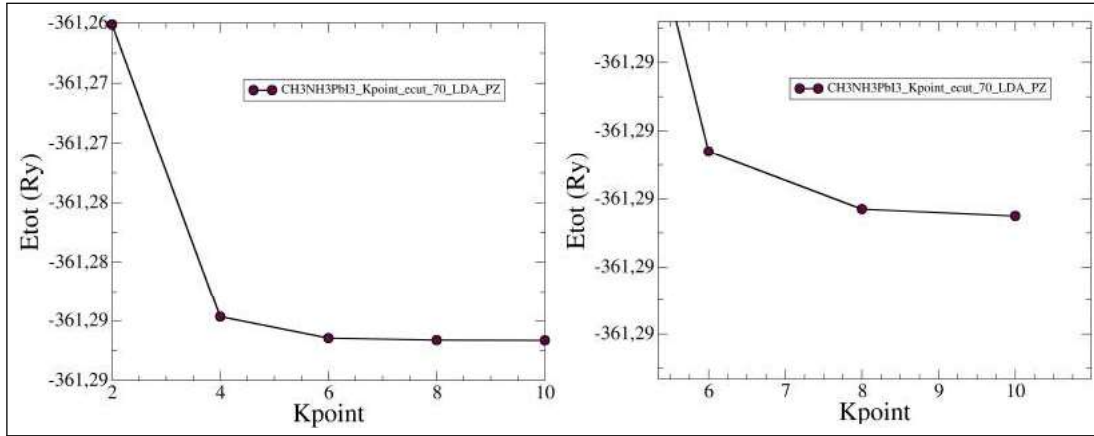


Figura 18 – Variação de energia total (Ry) em função da grade de pontos k para a estrutura $CH_3NH_3PbI_3$.

Fonte: De autoria própria.

Tabela 5 – Parâmetros de rede calculados para $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$ e $CH_3NH_3PbCl_3$ comparados com os resultados experimentais da referência (RAPHAEL et al., 2018).

| | Cúbica $CH_3NH_3PbI_3$ | Expt. | Cúbica $CH_3NH_3PbBr_3$ | Expt. | Cúbica $CH_3NH_3PbCl_3$ | Expt. |
|----------|---------------------------|--------|----------------------------|--------|----------------------------|--------|
| a | 6,160 | 6,329 | 5,777 | 5,901 | 5,678 | 5,675 |
| b | 6,101 | 6,329 | 5,729 | 5,901 | 5,522 | 5,675 |
| c | 6,271 | 6,329 | 5,921 | 5,901 | 5,467 | 5,675 |
| α | 89,99985 | 90,000 | 89,99998281 | 90,000 | 89,99996906 | 90,000 |
| β | 89,56014 | 90,000 | 89,94480911 | 90,000 | 89,97299852 | 90,000 |
| γ | 89,96217 | 90,000 | 89,9429814 | 90,000 | 89,97254856 | 90,000 |

Fonte: De autoria própria.

correções que possibilitem modelar as interações de longo alcance para as perovskitas investigadas. De posse dos resultados será possível avaliar se ainda temos valores de parâmetros de rede menores que aqueles previstos experimentalmente.

Resta evidente na tabela 5 que houve a perda de simetria cúbica, pois os parâmetros de rede obtidos não são iguais para \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , como esperado para uma rede de Bravais cúbica (ver tabela 1). Também houve distorções angulares do valor esperado, qual seja, 90° . As diferenças percentuais obtidas para os valores de α , β e γ na estrutura cúbica estão entre 0,04 e 0,49% para $CH_3NH_3PbI_3$.

Em comparação, $CH_3NH_3PbBr_3$ e $CH_3NH_3PbCl_3$ tiveram distorções percentuais

no intervalo de 0,03% a 0,06%, estando os ângulos supracitados muito mais próximos dos valores esperados para α , β e γ .

Pela perda de simetria, a partir deste momento, consideraremos que estamos lidando com uma rede de Bravais triclínica e não mais cúbica, em acordo com as informações que constam na tabela 1. Entretanto, ressaltamos que houve apenas um pequeno desvio da simetria cúbica e utilizaremos esta nomenclatura para indicar este fato.

Para averiguar o efeito desta distorção de simetria cúbica na energia total, nós fizemos cálculos de energia com os parâmetros de rede fixos nos valores listados na tabela 5, mas com α , β e γ fixos em 90° por meio da utilização de uma rede de Bravais ortorrômbica e repetimos os cálculos, mas empregando uma rede de Bravais triclínica e com os ângulos cujos valores estão listados na tabela 5.

A tabela 6 mostra os valores de ΔE (eV) obtidos por meio do cálculo da diferença de energia total entre as estruturas com rede de Bravais ortorrômbica e triclínica para $CH_3NH_3PbCl_3$ e $CH_3NH_3PbBr_3$. Conforme esperado, a estrutura triclínica tem energia

Tabela 6 – Valores de ΔE (eV) obtidos por meio do cálculo da diferença de energia total entre as estruturas com rede de Bravais ortorrômbica e triclínica para $CH_3NH_3PbCl_3$ e $CH_3NH_3PbBr_3$.

| Estrutura | ΔE (eV) |
|---------------------------------|-----------------|
| $CH_3NH_3PbCl_3$ - Ortorrômbica | 0.000084 |
| $CH_3NH_3PbBr_3$ - Triclínica | 0.000357 |

Fonte: De autoria própria.

total mais baixa. Todavia, considerando que os valores de α , β e γ não são muito diferentes de 90° , os valores de ΔE (eV) são muito pequenos. Terminamos aqui as discussões sobre a perovskitas com simetria cúbica.

Na figura 19 apresentamos a estrutura da perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ vista de dois ângulos diferentes com uma célula unitária associada a uma rede de Bravais ortorrômbica. Note a diferença com o cristal da imagem 13.

Também decidimos investigar a estrutura tetragonal para a perovskita $CH_3NH_3PbI_3$. Com o intuito de explicitar as diferenças relevantes entre os cristais de perovskitas $CH_3NH_3PbI_3$ com estruturas cúbicas, ortorrômbica e tetragonal, apresentamos outras imagens da célula unitária tetragonal na figura 20.

A motivação para estudos de 3 estruturas distintas para os cristais de perovskitas reside no fato de que há evidências experimentais de que estas sejam as estruturas que

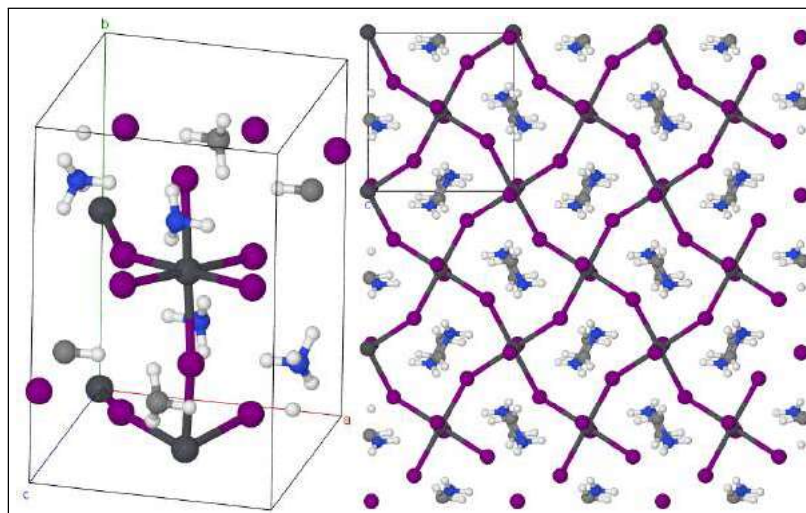


Figura 19 – Célula unitária para $CH_3NH_3PbI_3$. Os átomos de C são representados por esferas na cor cinza claro, N em azul, H em branco, I em roxo e os átomos de Pb em cinza escuro na rede de Bravais ortorrômica.

Fonte: De autoria própria.

estes materiais assumem após os processos de síntese.

Em ambos os casos, tanto para célula ortorrômica quanto para tetragonal, iniciamos as simulações com os parâmetros de rede experimentais e cujos os valores de \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} estão listdos na tabela 7 juntamente com os resultados obtidos em nossas simulações. Os

Tabela 7 – Parâmetros de rede calculados para $CH_3NH_3PbI_3$ comparados com os resultados experimentais da referência (RAPHAEL et al., 2018).

| | Ortorrômica $CH_3NH_3PbI_3$ | Expt. | Tetragonal $CH_3NH_3PbI_3$ | Expt. |
|----------|--------------------------------|--------|-------------------------------|----------|
| a | 8,182 | 8,861 | 8,512 | 8,85500 |
| b | 8,842 | 8,581 | 8,518 | 8,85500 |
| c | 12,46 | 12,62 | 12,62 | 12,65900 |
| α | 90,000 | 90,000 | 90,000 | 90,000 |
| β | 90,000 | 90,000 | 90,000 | 90,000 |
| γ | 90,000 | 90,000 | 90,000 | 90,000 |

Fonte: De autoria própria.

parâmetros de rede obtidos para a estrutura $CH_3NH_3PbI_3$ - ortorrômica são sempre menores que os valores previstos experimentalmente. As diferenças relativas com os dados experimentais para $CH_3NH_3PbI_3$ variam de -3,04 a 7,66%. O maior desacordo foi obtido para o parâmetro de rede obtido com valor de 8,182 Å, enquanto aquele com valor estimado

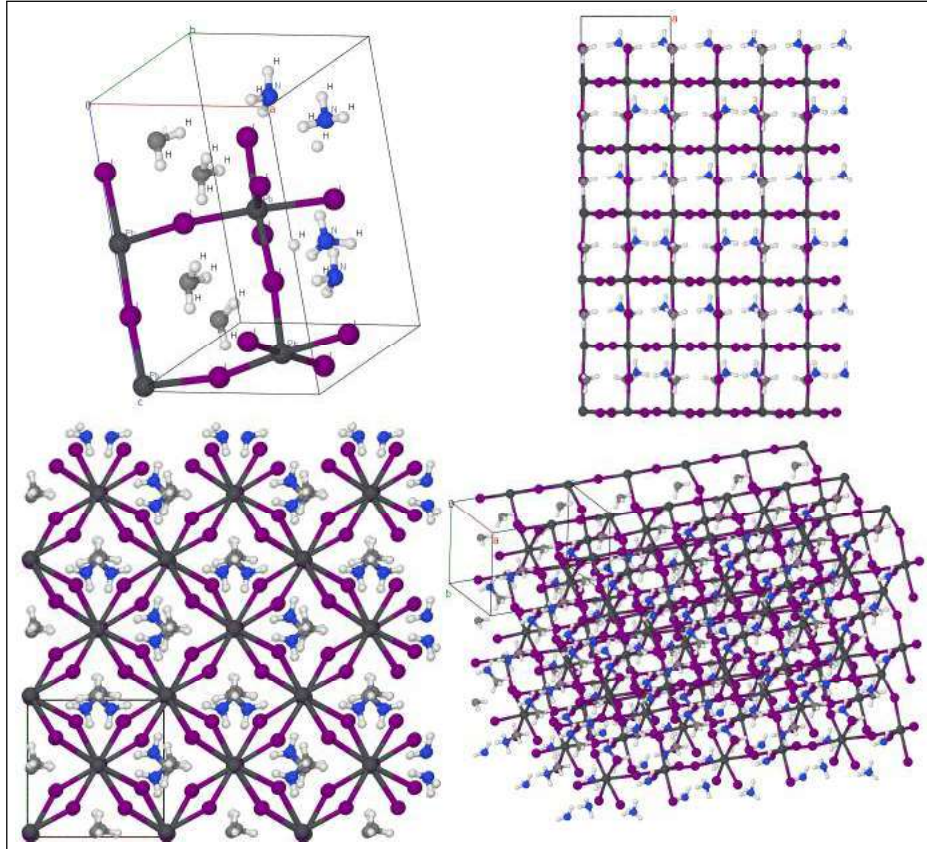


Figura 20 – Célula unitária expandida para $CH_3NH_3PbI_3$. Os átomos de C são representados por esferas na cor cinza claro, N em azul, H em branco, I em roxo e os átomos de Pb em cinza escuro na rede de Bravais Tetragonal

Fonte: De autoria própria.

em 8,842 Å teve um aumento de -3,04% em relação ao parâmetro experimental. A estrutura $CH_3NH_3PbI_3$ - tetragonal também apresentou todos os parâmetros de rede menores que os valores experimentais e com diferenças percentuais entre 0,31 a 3,87%. Em ambas estruturas - $CH_3NH_3PbI_3$ - tetragonal e ortorrômbica - a simetria foi preservada e os ângulos α , β e γ se mantiveram idênticos aos valores experimentais.

5.4 Propriedade Eletrônicas

De posse dos cálculos das propriedades eletrônicas dos haleto de perovskita, analisaremos os valores de energia de gap e os gráficos de DOS (Density of States) e PDOS (Projected Density of States). Iniciando com a densidade de estados para as perovskitas cúbicas, na figura 21, observamos que a DOS para $CH_3NH_3PbCl_3$ com célula unitária

ortorrômbica e triclinica são praticamente idênticas. Este fato está em total acordo com os dados da tabela 6. Sendo assim, a partir de agora, analisaremos as DOS para as estruturas triclinicas apenas.

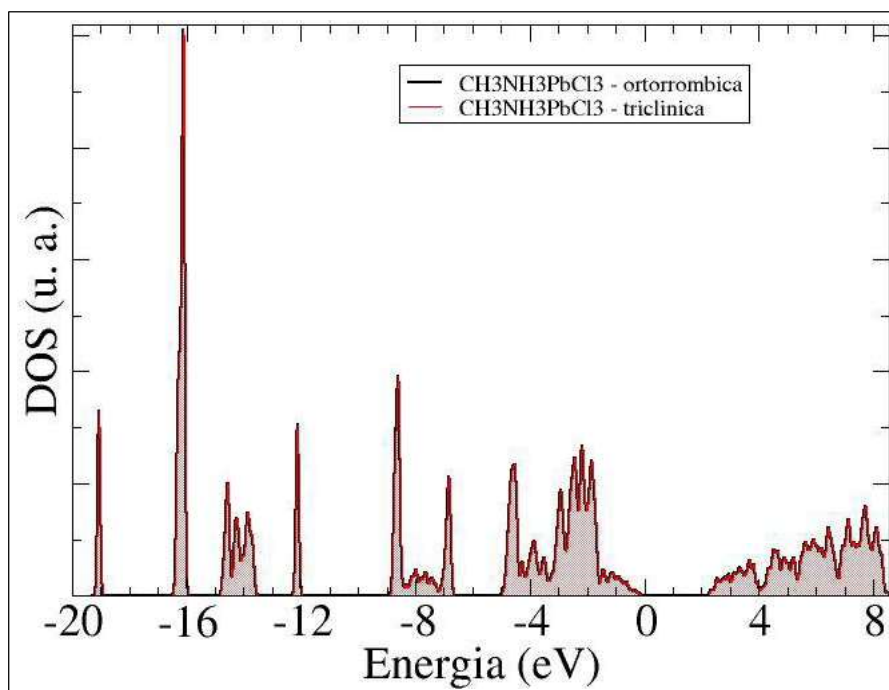


Figura 21 – Densidade de estados (DOS) para $CH_3NH_3PbCl_3$ com célula unitária otimizada. O zero da escala de energia foi ajustado para coincidir com o topo da banda de valência

Fonte: De autoria própria.

Na figura 22, vemos as densidades de estados para as estruturas $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$ e $CH_3NH_3PbBr_3$ obtidas após a convergência das respectivas células unitárias. Observe que as bandas de valência e as bandas de condução são bastante similares, mas há diferenças nos valores de gap de energia, o que discutiremos em breve.

Na figura 23 apresentamos a DOS para $CH_3NH_3PbBr_3$ novamente, mas incluímos também informações sobre a PDOS. Perceba que o metilamônio (CH_3NH_3), a parte orgânica do cristal, apresenta uma contribuição muito pequena na banda de valência. É uma constatação de que os estados eletrônicos do metilamônio não estão presentes no topo da banda.

A primeira contribuição relevante aparece apenas a ≈ 4.7 eV abaixo do topo da banda de valência. O topo da banda de valência e o fundo da banda de condução têm contribuições apenas dos elementos inorgânicos. Para o fundo da banda de condução, a

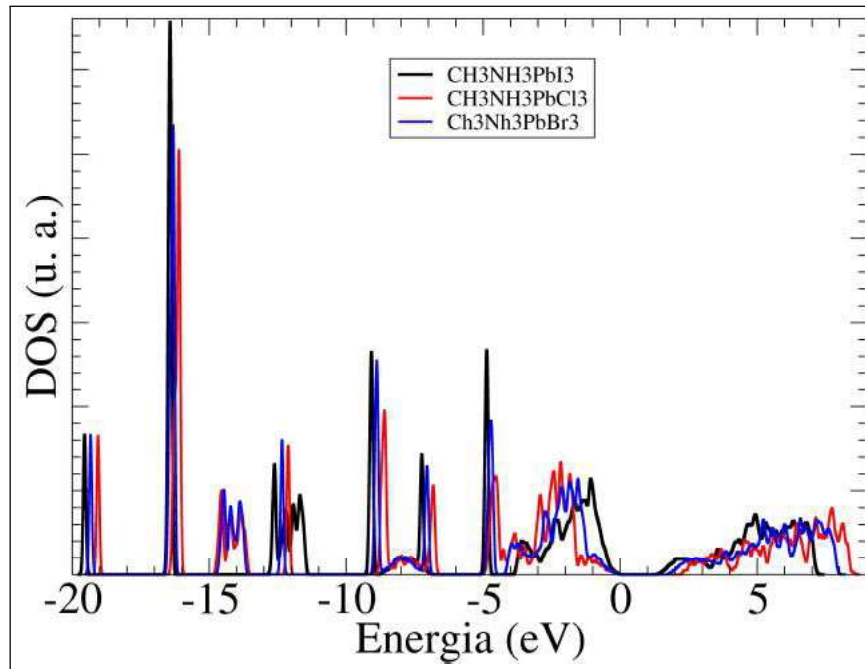


Figura 22 – Densidade de estados (DOS) para $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$ e $CH_3NH_3PbBr_3$ com célula unitária otimizada. O zero da escala de energia foi ajustado para coincidir com o topo da banda de valência

Fonte: De autoria própria.

contribuição majoritária é do Pb, enquanto a banda de valência é dominada pelos estados eletrônicos Br. Como um último comentário, identificamos um efeito interessante, qual seja, quando os estados eletrônicos do CH_3NH_3 têm contribuições importantes para a DOS, os estados eletrônicos do Br e Pb desaparecem.

Analisando os gráficos para $CH_3NH_3PbCl_3$ e $CH_3NH_3PbI_3$ (ver figuras 24 e 25), vemos que os resultados são similares ao observado para o $CH_3NH_3PbBr_3$. O metilamônio (CH_3NH_3) tem pouca contribuição na bandas de valência e fundo da banda de condução. Os estados eletrônicos de Cl e I dominam o topo da banda de valência. Em adição, nos dois gráficos, está evidente que o fundo da banda de condução tem contribuição majoritária do Pb.

Nos propusemos a investigar com um pouco mais de detalhes a PDOS para o cristal $CH_3NH_3PbI_3$. Para tal, passemos a analisar os resultados da figura 26. O primeiro gráfico que aparece na figura é a repetição das informações da figura 23. O segundo gráfico contém informações sobre o Iodo. Dele se depreende-se que os orbitais I - p dominam o topo da banda de valência enquanto a contribuição do I - s não alcança valores tão altos de energia.

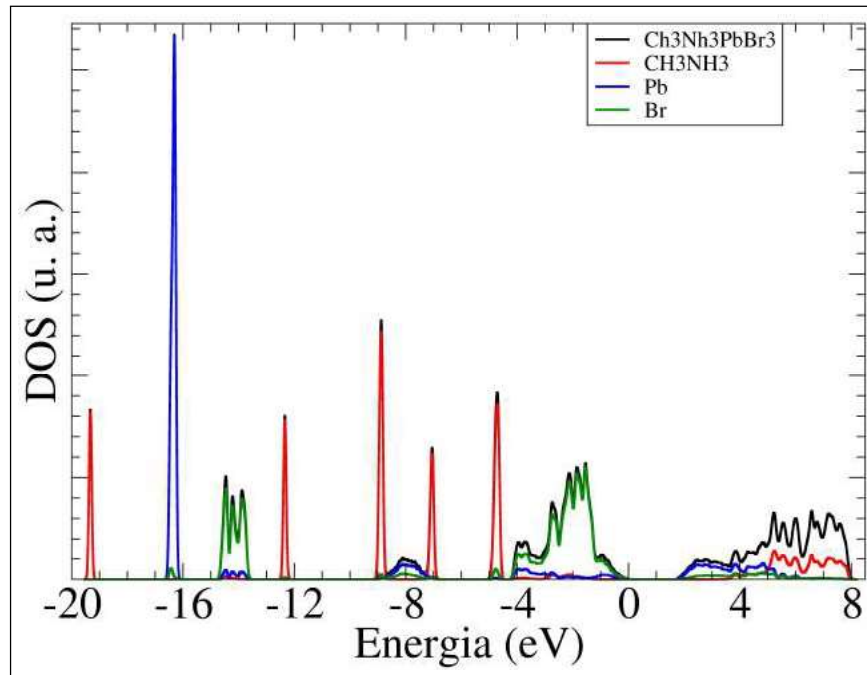


Figura 23 – Densidade de estados (DOS) e sua projeção (PDOS) para $CH_3NH_3PbBr_3$ com célula unitária otimizada. O zero da escala de energia foi ajustado para coincidir com o topo da banda de valência

Fonte: De autoria própria.

Em adição, observe que os estados Pb - s e Pb - d não contribuem para a banda de valência, enquanto os estados Pb - p dominam o fundo da banda de condução (terceiro gráfico). Na última projeção, identificamos que os estados eletrônicos dos átomos de C e N estão fora da banda de valência e que N - p tem uma contribuição na banda de condução, mas em energias mais altas e que se afastam um pouco da região de gap. Não fizemos gráficos com as contribuições dos estados atômicos para $CH_3NH_3PbBr_3$ e $CH_3NH_3PbCl_3$ porque são similares e as nossas análises não se alterarão.

Finalmente, listamos, na tabela 8, os valores de energia de gaps para todos os cristais de perovskitas estudados. Iniciemos nossas discussões acerca das estruturas cúbicas que perderam a simetria após a otimização de célula unitária. Comparando os valores do gap quando realizamos simulações para a estrutura $CH_3NH_3PbCl_3$, percebemos que a utilização de uma rede triclina ou ortorrômbica não tem influência sobre este parâmetro, o que está em acordo com os dados da tabela 6.

Para as estruturas triclinicas, observamos que o menor valor de gap está associado ao $CH_3NH_3PbI_3$. Os valores obtidos para $CH_3NH_3PbCl_3$ e $CH_3NH_3PbBr_3$ são,

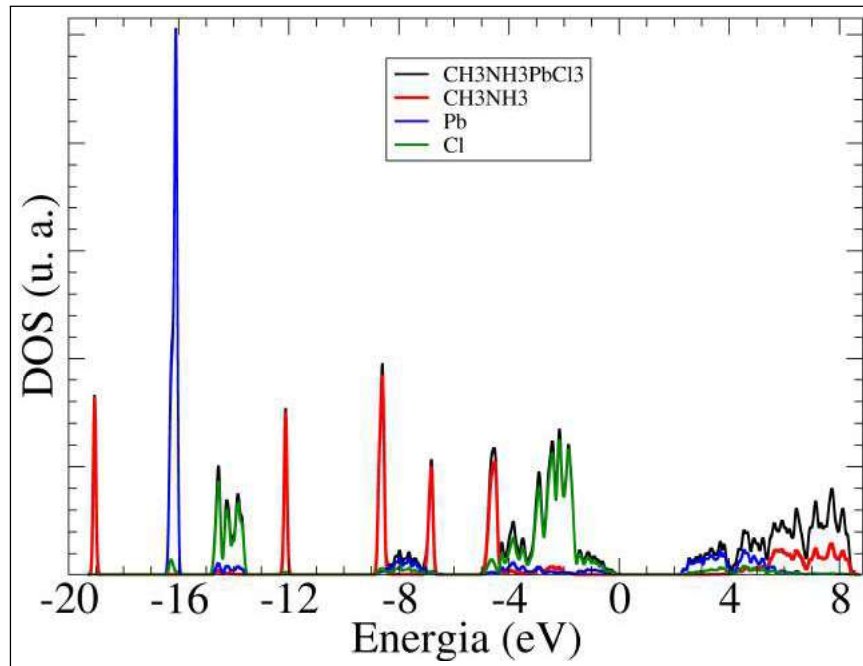


Figura 24 – Densidade de estados (DOS) e sua projeção (PDOS) para $CH_3NH_3PbCl_3$ com célula unitária otimizada. O zero da escala de energia foi ajustado para coincidir com o topo da banda de valência

Fonte: De autoria própria.

Tabela 8 – Gaps de energia calculados comparados com os gap experimental de (NOH et al., 2013) e teórico de (BAIKIE et al., 2013).

| Estruturas | gap (eV) | Expt. | Teórico |
|---------------------------------|----------|-------|---------|
| $CH_3NH_3PbCl_3$ - ortorrômbica | 2.33 | - | - |
| $CH_3NH_3PbCl_3$ - triclínica | 2.33 | - | - |
| $CH_3NH_3PbBr_3$ - triclínica | 1.8 | - | - |
| $CH_3NH_3PbI_3$ - triclínica | 1.4 | 1.51 | 1.3 |
| $CH_3NH_3PbI_3$ - ortorrômbica | 1.38 | 1.51 | - |
| $CH_3NH_3PbI_3$ - tetragonal | 1.23 | 1.51 | 1.43 |

Fonte: De autoria própria.

respectivamente, 66,43% e 28,57% maiores que o calculado para $CH_3NH_3PbI_3$ (figura 22).

Nossos resultados evidenciam que há um aumento do gap de energia quando substituímos I por Br ou Cl na estruturas dos haletos. Esta tendência está em acordo com observações experimentais (NOH et al., 2013). Esta é uma característica interessante e que pode ser útil para que os experimentais tenham sucesso em obter cristais para os quais

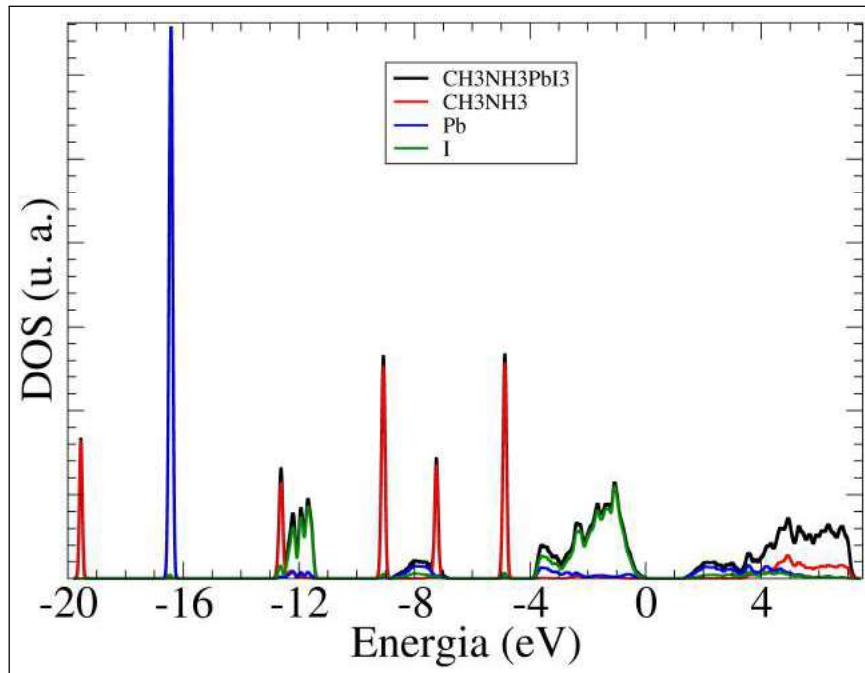


Figura 25 – Densidade de estados (DOS) e sua projeção (PDOS) para $CH_3NH_3PbI_3$ com célula unitária otimizada. O zero da escala de energia foi ajustado para coincidir com o topo da banda de valência

Fonte: De autoria própria.

os valores de gap sejam mais adequados para aplicações destes materiais em PSCs.

Comparado os valores de energia de gap (tabela 8) para as estruturas $CH_3NH_3PbI_3$ - triclínica com $CH_3NH_3PbI_3$ - ortorrômbica e $CH_3NH_3PbI_3$ - tetragonal, percebemos que o aumento da simetria do sistema produz diminuição do gap. Observe que houve uma diminuição -1.43% do valor do gap da triclínica quando comparado com ortorrômbica. Ao realizar a mesma comparação com a tetragonal, identificamos decréscimo de -12.14%. Por fim, nossos resultados para energia de gap não concordam com a tendência apresentada pelos cálculos DFT-GGA (BAIKIE et al., 2013). Este fato não nos preocupa porque não foi descrito na referida referência se houve o cuidado de se obter uma célula unitária que minimizasse o funcional de KS. A nós cabe ler mais atentamente o trabalho e, no futuro, averiguar quais diferenças nas simulações poderiam conduzir a este resultado. Também gostaríamos de deixar claro que a não concordância com a referência (BAIKIE et al., 2013) quanto à tendência nos valores de gap não é motivo para discussões porque a DFT padrão não é uma teoria de estados excitados.

Para finalizar as discussões acerca das propriedades eletrônicas, apresentamos,

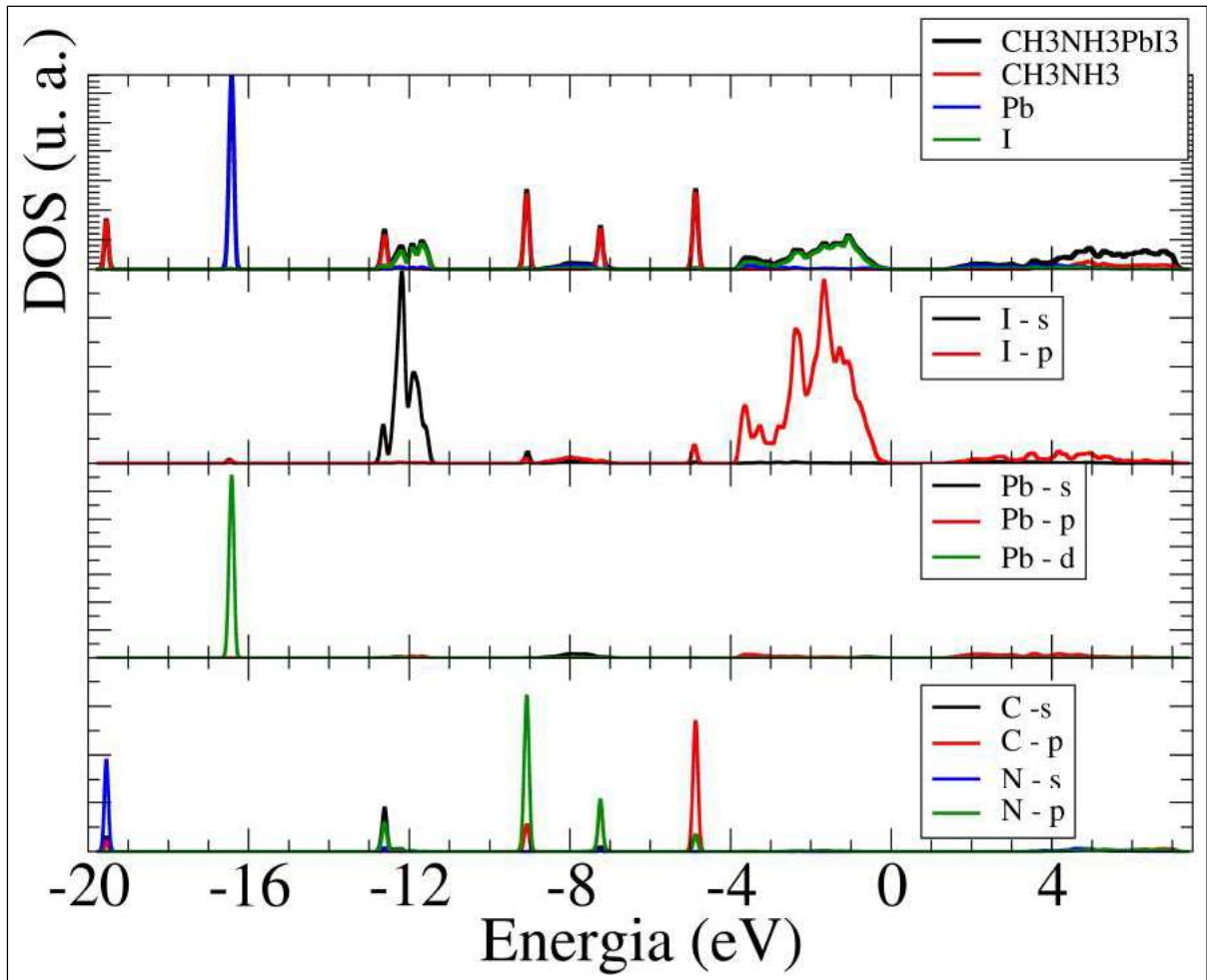


Figura 26 – Densidade de estados (DOS) e uma análise mais profunda da sua projeção (PDOS) para $CH_3NH_3PbI_3$ com célula unitária otimizada. O zero da escala de energia foi ajustado para coincidir com o topo da banda de valência

Fonte: De autoria própria.

na figura 27, a comparação entre a DOS para os cristais com célula unitária triclinica, ortorrômbica e tetragonal para a perovskita $CH_3NH_3PbI_3$. Conforme já comentamos, o número de átomos nas células unitárias das estruturas $CH_3NH_3PbI_3$ - triclinica com $CH_3NH_3PbI_3$ - ortorrômbica e $CH_3NH_3PbI_3$ - tetragonal são diferentes. Sendo assim, as alturas relativas da DOS são distintas. No que concerne às características das propriedades eletrônicas, as DOS para as 3 estruturas são similares e as características discutidas anteriormente para $CH_3NH_3PbI_3$ - triclinica se aplicam.

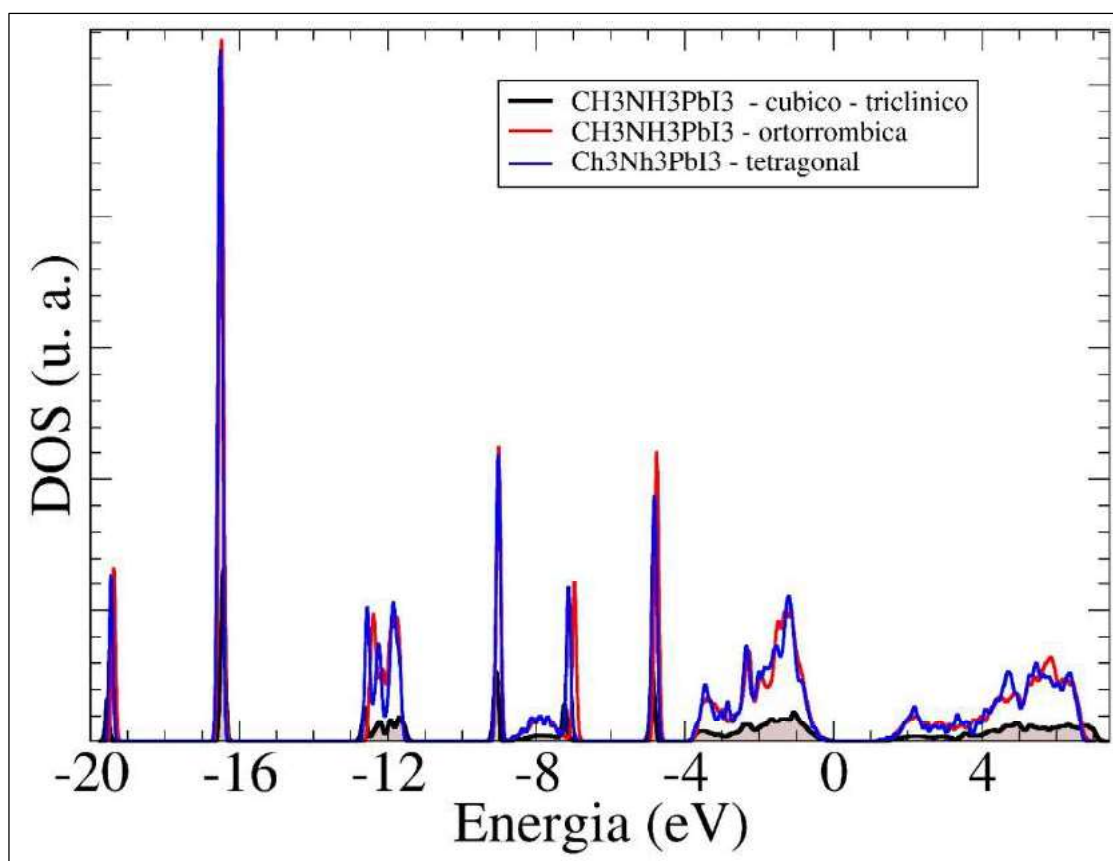


Figura 27 – Densidade de estados (DOS) para $CH_3NH_3PbI_3$, com célula unitária otimizada. O zero da escala de energia foi ajustado para coincidir com o topo da banda de valência

Fonte: De autoria própria.

Capítulo 6

Considerações Finais

Este trabalho teve como foco os estudos teóricos das propriedades estruturais e eletrônicas dos haleto de perovskitas com os métodos da DFT por meio do código computacional de domínio público PWSCF. Os resultados obtidos esta em excelente acordo com os dados experimentais. tais como os parâmetros de rede, gaps de energia, Densidade de Estados (DOS) e Projeção da Densidade de Estados (PDOS), que apresentar diferenças percutuais admissível em comparação aos dados experimentais.

Destacamos a perda de simetria da rede de Bravais cúbica dos haleto, os quais assumiram, após otimização de geometria, a simetria dos sistemas triclinicos. A rede de Bravais ortorrômbica e triclinica para $CH_3NH_3PbCl_3$ com célula unitária apresentando Densidade de Estados (DOS) idênticas e com variação de energia ΔE bem pequena. A rede de Bravais triclinica para $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$ e $CH_3NH_3PbI_3$ em suas Densidade de Estados (DOS) mostra que as bandas de valência e as bandas de condução são similares e a Projeção da Densidade de Estados (PDOS) exibindo as contribuições das partes orgânicas e inorgânicas na banda de bandas de valência e as bandas de condução, demonstra que I, Br e Cl dominam o topo da banda de valência e o onde o CH_3NH_3 têm contribuição relevante apenas quando a da parte inorgânica desaparece. Temos diferentes valores de gap de energia para as estruturas $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$ e $CH_3NH_3PbI_3$. Salientamos ainda que comparando os valores de energia de gap para as redes de Bravais triclinica, ortorrômbica e tetragonal para $CH_3NH_3PbI_3$ identifica-se que o aumento da simetria do sistema faz diminuir o valor desta grandeza.

De ponto de vista teórico, por meio deste trabalho possibilitou observar as propriedades eletrônicas dos cristal de perovskita e suas contribuições quando as células unitárias são convegadas. Aplicação da aproximação LDA pelo métodos da DFT viabilizou comparar os resultados com os dados experimentais com valores significativos. Esperamos

que nosso trabalho seja, assim, útil no desenvolvimento das células solares a base de perovskita (PSC).

Referências

- A.C.PEDROZA. Teoria do funcional da densidade uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. *Physicae Organum - Revista Dos Estudantes De Física Da UnB*, v. 2, n. 1, 2016. 24, 28
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.]: Saunders College International Edition, 1976. ISBN 0030839939, 9780030839931. 11, 12, 16, 17, 21, 30
- BAIKIE, T. et al. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{ch}_3\text{nh}_3)\text{pb}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem. A*, v. 1, p. 5628, 2013. 9, 54, 55
- BALL, J. M. et al. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, v. 6, p. 1739–1743, 2013. 35
- BARBOSA, R. Investigação das propriedades estruturais e eletrônicas do silício bulk utilizando métodos de primeiros princípios. Araguaina - TO, 2013. 14, 16, 25, 27
- BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. *Adv. Phys.*, v. 84, p. 457, 1927. 23
- CELESTE, A.; CAPITANI, F. Hybrid perovskites under pressure: Present and future directions. *J. Appl. Phys.*, v. 132, p. 220903, 2022. 9
- CEPERLEY, D.; ALDER, B. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 566, 1980. 28
- DIRAC.P.A.M. *Math. Proc. of the Camb. Phil. Soc.*, v. 26, p. 376, 1930. 28
- ETGAR, L. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 134, p. 17396, 2012. 35
- FERMI., E. *Z. Phys.*, v. 48, p. 73, 1928. 25
- GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *JOURNAL OF PHYSICS : CONDENSED MATTER*, v. 29, p. 465901, 2017. 32, 38, 43
- 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. 32, 38, 43

- GIORGI, G.; YAMASHITA, K.; MATER, J. *Chem. A*, v. 3, p. 8981, 2015. 35
- GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. *Nat. Photonics*, v. 8, p. 506, 2014. 36
- GUAN, X. et al. A monolithic artificial iconic memory based on highly stable perovskite-metal multilayers. *Applied Physics Reviews*, v. 7, p. 031401, 2020. 9
- HAMANN, M. S. D. R.; CHIANG, C. *Phys. Rev. Lett.*, v. 43, p. 1494, 1979. 31
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Phys. Rev. B*, v. 136, p. 864, 1964. 25
- ISHIHARA, T. Optical properties of pb-based inorganic-organic perovskites. *World Scientific: Singapore*, p. 414, 1995. 35
- JEAN, J. et al. *Rev. Virtual Quim*, v. 8, p. 1200, 2015. 34
- JIANG, M. et al. *J. Mater. Chem. A*, v. 3, p. 963, 2015. 35
- KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. [S.l.]: LTC, 2006. ISBN 85-216-1505-1. 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 21
- KOHN, W.; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, v. 140, p. 1133, 1965. 26, 27
- LEE, M. M. et al. *Science*, v. 338, p. 643, 2012. 35
- LV, S. et al. *Chem. Commun*, v. 50, p. 6931, 2014. 35, 36
- MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. *Rev. Virtual Quim*, v. 7, p. 126, 2015. 33
- MARCHIORO, A. et al. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Nat. Photonics*, v. 8, p. 250, 2014. 35
- MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S. O que É e para que serve a teoria dos funcionais da densidade? *Nautilus*, v. 4, n. 29, 2007. 22, 25, 26
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 5188, 1976. 29, 40
- MULLER, K. A.; KOOL, T. W. Properties of perovskites and other oxides. *World Scientific: Singapore*, 2010. 36
- NOH, J. H. et al. *Nano Lett*, v. 13, p. 1764, 2013. 9, 35, 54
- PARK, N. G. Properties of perovskites and other oxides. *Materials Today*, v. 18, p. 65, 2015. 34, 36
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. *Phys. Rev. B*, v. 23, p. 5048, 1981. 28
- PETROVIC, M.; CHELLAPPAN, V.; RAMAKRISHNA, S. *Solar Energy*, v. 122, p. 678, 2015. 36
- PONSECA, C. S. et al. *J. Am. Chem. Soc*, v. 136, p. 5189, 2014. 35

- RAPHAEL, E. et al. Células solares de perovskitas: Uma nova tecnologia emergente. *Química Nova*, v. 41, n. 1, p. 61–74, 2018. 9, 33, 34, 35, 36, 39, 41, 47, 49
- SCHLOM, D. G. et al. A thin film approach to engineering functionality into oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, p. 2429–2454, 2008. 36
- SEARS, F. W. et al. *FÍSICA IV - ÓTICA E FÍSICA MODERNA*. [S.l.]: Pearson Addison Wesley, 2008. ISBN 9788588639348. 19, 20, 21
- SHI, D. et al. *Science*, v. 347, p. 519, 2015. 35
- SOUSA, R. L. de. *Dissociação da molécula de água em superfícies de silício: um estudo teórico*. Tese (Doutorado) — USP, São Paulo, 2010. 23, 24, 27, 28, 29, 30
- STRANKS, S. D. et al. *Science*, v. 342, p. 341, 2013. 35
- SUM, T. C.; MATHEWS, N. Properties of perovskites and other oxides. *Energy Environ. Sci*, v. 7, p. 2518, 2014. 34, 36
- SZOSTAK, R.; NOGUEIRA, A. F. Células solares híbridas baseadas em perovskitas. *Jornal da Unicamp - Instituto de Química*, 2016. 35
- THOMAS, L. H. *Proc. Camb. Phil. Soc*, v. 23, p. 542, 1927. 25
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. *Phys. Rev. Lett.*, v. 43, n. 1, p. 1993, 1991. 31
- VANDERBILT, D. *Phys. Rev. Lett.*, v. 41, p. 7892, 1990. 31
- VIEIRA, D. Correções de auto-interação na teoria do funcional da densidade: investigação em modelos de muitos corpos. *Tese (Doutorado) - USP, São Paulo*, 2010. 27
- WOLF, S. D. et al. *J. Phys. Chem. Lett*, v. 5, p. 1035, 2014. 35
- XING, G. et al. *Science*, v. 342, p. 344, 2013. 35
- ZHANG, X. et al. Defect tolerance in halide perovskites: A first-principles perspective. *J. Appl. Phys.*, v. 131, p. 090901, 2022. 9