



VI Encontro de Iniciação Científica e  
Tecnológica  
VI EnICT  
ISSN: 2526-6772  
IFSP – Câmpus Araraquara  
21 e 22 de outubro de 2021



## ANÁLISE TEÓRICA DA ESTRUTURA DE PEROVSKITAS: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X= CL, Br, I)

PALLOMA VAZ PAGANI<sup>1</sup>, NÉLIO HENRIQUE NICOLETI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em Licenciatura em Física, Bolsista PIBIFSP, IFSP Campus Piracicaba, pallomavpagani@gmail.com.

<sup>2</sup> Prof. Dr. Nélio Henrique Nicoletti, IFSP Campus Piracicaba, nelio.nicoletti@ifsp.edu.br.

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

**RESUMO:** Historicamente a humanidade sempre procurou evoluir a matriz energética à medida que novas demandas surgiam. Nas últimas décadas, principalmente devido aos impactos ambientais, houve a necessidade de focar a busca em fontes mais sustentáveis, renováveis e não poluentes. Nesse contexto, destaca-se o uso da tecnologia de células solares, dispositivos eletrônicos que possibilitam transformar diretamente a luz do sol em eletricidade. Entretanto, para que o procedimento seja financeiramente viável, é necessário utilizar materiais que tenham propriedades que maximizem a conversão da energia solar em energia elétrica. Recentes estudos apontam que um grupo de perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas, com formulação  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = CL, Br, I), como sendo de potencial interesse na aplicação em células solares. Assim, nesse estudo foram realizados cálculos mecânicos-quânticos em sistema periódico, associados a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para descrever a estrutura cristalina e eletrônica desses compostos. A metodologia empregada possibilitou obter informações sobre os parâmetros de rede, a estrutura de bandas e a densidade de estados, fornecendo indicações sobre os níveis energéticos e a contribuição de cada elemento na estrutura eletrônica.

**PALAVRAS-CHAVE:** células solares; modelagem computacional; teoria do funcional da densidade.

### INTRODUÇÃO

Seja motivada pelo aumento populacional ou pelos avanços tecnológicos/industriais, a necessidade energética global aumentou significativamente desde o início do século. Para suprir essa demanda crescente por energia, a humanidade utiliza de maneira exaustiva os combustíveis fósseis. Entretanto, trata-se de uma fonte não renovável, cuja queima gera gases que prejudicam a saúde e auxiliam na degradação do meio ambiente. Assim, tornou-se imprescindível a busca por uma matriz energética, que seja menos nociva, renovável e sustentável. Neste contexto destaca-se o uso da luz do sol como fonte geradora de eletricidade, por meio de dispositivos denominados células solares ou fotovoltaicas (RAPHAEL *et al.*, 2018).

As células solares são divididas em três gerações. A primeira geração é conhecida como *Wafer*, e consiste na união de uma camada contendo carga positiva e outra negativa. A segunda geração, marcada pelos filmes finos, possuem menor eficiência e menor vida útil. A terceira geração, denominada de filmes finos emergentes, possui a potencialidade de alcançar altos níveis de eficiência, com menor relação custo-benefício. Esta geração inclui células solares de sulfeto de zinco de cobre, de ponto quântico, sensibilizadas por corantes, com materiais orgânicos e a base de perovskitas (PSC). Estudos recentes apontam as PSC como dispositivos promissores na geração de energia elétrica a partir da luz solar (TONUI *et al.*, 2018).

Uma vez que a qualidade do filme desempenha um papel fundamental para alcançar a estabilidade do sistema e a alta eficiência em PSC (LEE *et al.*, 2017) e que as características de cada perovskita depende dos seus elementos constituintes e das interações entre estes (DALPIAN *et al.*, 2019), torna-se necessário avaliar detalhadamente o material para entender os efeitos macroscópicos. Assim, aplicando-se a DFT, foram analisados os parâmetros estruturais e eletrônicos de um grupo de materiais fotovoltaicos do tipo híbrido orgânica-inorgânica, com formulação  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = CL, Br, I).

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para analisar e compreender certas propriedades apresentadas por alguns materiais, torna-se interessante um estudo em uma escala atômica, para tanto, frequentemente aplicam-se cálculos de estrutura eletrônica, área do conhecimento que descreve as posições espaciais dos átomos e os níveis de energia dos elétrons, com expectativa de estabelecer relações entre a estrutura e a propriedade de interesse. Dentre os métodos utilizados para o estudo da estrutura eletrônica de materiais sólidos destaca-se a DFT, a qual considera a densidade eletrônica para estabelecer o estado de mínima energia e assim obter previsões das propriedades, extraindo do modelo teórico os dados relevantes ao estudo. Por sua vez, foi aplicada esta metodologia utilizando um *software* específico para cálculos mecânicos-quânticos, denominado Quantum Espresso (QE).

A DFT é um método de estudo de sistemas que tem como variável básica a densidade eletrônica. Sua principal função é para estudar estruturas eletrônicas, principalmente o estado fundamental de átomos, sólidos e moléculas. Assim, possibilita a determinação das propriedades de sistemas que contém muitos elétrons utilizando funcionais que descrevem a densidade eletrônica. A ideia básica consiste em representar um sistema real de elétrons, utilizando um modelo com elétrons “fictícios” que não interagem entre si, mas que possuem a mesma densidade eletrônica do sistema original (MORGON; CUSTÓDIO, 1995).

O software QE é um conjunto integrado de códigos de computador de plataforma *Open-Source*, que consegue realizar cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais em nanoescala. Estes cálculos podem ser baseados na DFT, utilizando em suas aplicações o uso de ondas planas e pseudopotenciais. Possibilita a descrição de um amplo espectro de sistemas, satisfazendo desde cálculos do estado fundamental até a otimização da estrutura (GIANNOZZI *et al.*, 2009).

## METODOLOGIA

Neste estudo foram aplicados cálculos de primeiros princípios com o *software* QE, baseados na DFT, utilizando ondas planas como funções de base e pseudopotenciais do tipo Ultrasoft (USPP), empregando funcionais de troca e correlação do tipo PBE (com parametrização de Perdew, Burke e Erzenhof) e a metodologia de Monkhorst-Pack com  $6 \times 6 \times 6$  para descrever os k-points. Os dados obtidos forneceram informações para as análises teóricas da estrutura cristalina e eletrônica de um grupo de materiais fotovoltaicos do tipo híbrido orgânica-inorgânica, com formulação  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), em fase cúbica (LOPEZ *et al.*, 2017; JU *et al.*, 2017; NANDI *et al.*, 2019). Buscou-se determinar o estado de mínima energia, descrevendo a estrutura eletrônica por meio da estrutura de banda e da densidade de estado e por fim, correlacionando com as propriedades de interesse para o grupo analisado.

Os cálculos realizados otimizaram as estruturas cristalinas a fim de encontrar a melhor conformação (estado de menor energia), baseando-se na comparação dos resultados com dados experimentais previamente estabelecidos. Após testes de convergência, a energia de corte das ondas planas foi fixada em 100 Ry, enquanto o corte da densidade de carga foi fixado em 400 Ry. Para o modelo estudado o critério de convergência para o processo de auto-consistência foi de  $1 \times 10^{-6}$  Ry e para as forças interatômicas foi de  $1 \times 10^{-3}$  Ry.Bohr<sup>-1</sup>. Após a otimização das estruturas, utilizou-se do modelo com parâmetro de rede mais próximo àquele obtido em dados experimentais. Em sequência, foram determinadas as estruturas de bandas (SB), para descrição dos níveis de energia e a densidade de estados (DOS), estabelecendo o papel de cada elemento dentro do material.

Por se tratar de um estudo teórico, entende-se a necessidade de representar o material por um conjunto de coordenadas que indicam o sistema estudado. Neste caso foram modeladas estruturas tipo perovskitas, material descoberto em 1839 por Gustav Rose e que desde então vem mostrando com grandes potencialidades em um amplo campo tecnológico. O termo perovskita é designado para se referir a um vasto grupo de compostos com estrutura cristalina que envolvem três íons, apresentando um formato geral para a célula unitária como sendo  $\text{ABX}_3$  (RAPHAEL *et al.*, 2018).

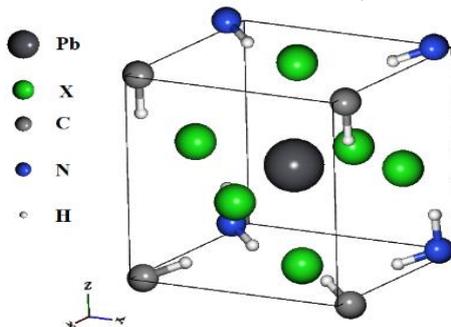
No modelo proposto neste trabalho será construído um *cluster* baseado no sistema cristalino cúbico Pm3m, onde A representa o íon de metilamônio (MA), localizado nas arestas do cubo. Por sua vez, B representa o íon de chumbo (Pb) e encontra-se no centro do sistema. Enfim, X representa o íon que será substituído, podendo ser, dependendo o modelo representado, o cloro (Cl), ou bromo (Br) ou iodo (I). Estes localizados nos vértices do octaédrico com número de coordenação 6, centralizado em relação ao átomo ocupante do sítio B. Com o intuito de manter a ligação, cada octaedro deve girar sempre que um deles mudar sua posição em torno do eixo normal da camada, podendo resultar, nas chamadas inclinações *out of phase* (no sentido oposto

da fase, quando a direção da rotação se alterna entre diferentes camadas) ou inclinações *in phase* (quando as rotações ocorrem na mesma direção).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra a estrutura atômica básica para o  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Por se tratar de uma pesquisa em andamento, apenas será apresentado o cálculo de relaxamento de estrutura para a substituição  $X = \text{Cl}$ , assim, os resultados apresentados para a densidade de estados e estrutura de bandas correspondem ao modelo elaborado para este material.

FIGURA 1. Estrutura do  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , sendo  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$



Fonte: Elaborada pelo autor.

A tabela 1 demonstra a relação de combinação de pseudopotenciais utilizados.

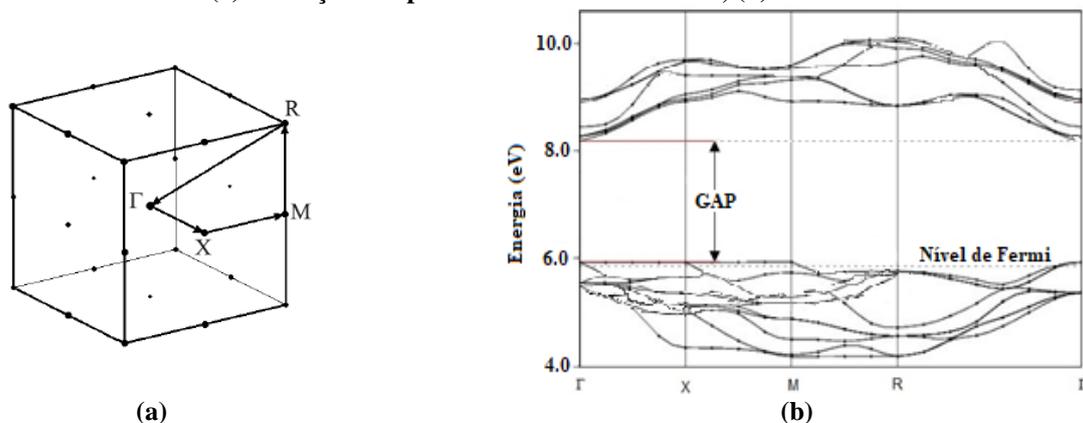
TABELA 1. Combinação de elemento químico e pseudopotenciais aplicados na otimização da estrutura.

Chumbo	Cloro	Bromo	Iodo
Pb.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	Cl.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	Br.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	I.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Hidrogênio	Carbono	Nitrogênio	
H.pbe-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	N.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	

Fonte: Elaborada pelo autor.

A figura 2a demonstra a zona de Brillouin selecionada para a obtenção da estrutura de bandas da célula do  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ .

FIGURA 2. (a) descrição dos pontos da zona de Brillouin; (b) estrutura de bandas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Trata-se de um projeto em andamento, com a otimização das estruturas ainda no estágio inicial e com resultados preliminares. Até o momento foram modeladas as primeiras estruturas, as quais estão sendo submetidas para cálculo utilizando o *software* QE. Apesar dos estudos ainda não estarem concluídos, os dados iniciais do composto  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ , indicam a viabilidade da aplicação da DFT para conclusão das análises, uma vez que foram obtidos resultados promissores para o parâmetro de rede da célula cúbica ( $a = 5,53 \text{ \AA}$ ) e assim espera-se obter previsões das estruturas cristalina e eletrônicas para todos os compostos tipo de perovskitas do grupo de estudo, extraindo do modelo teórico os dados relevantes ao estudo e correlacionando com as propriedades conhecidas dos materiais.

## REFERÊNCIAS

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

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCOCCIONI, M.; DABO, I. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [S.L.], v. 21, n. 39, p. 395502, set. 2009. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.

JU, D.; ZHAO, T.; YANGYANG, D.; ZHANG, G.; HU, X.; CUI, D.; TAO, X. Gas induced conversion of hybrid perovskite single crystal to single crystal for great enhancement of their photoelectric properties. **Journal Of Materials Chemistry A**, [S.L.], v. 5, n. 41, p. 21919-21925, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ta07413a>.

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

LÓPEZ, C. A.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V.; ALVAREZ-GALVÁN, M. C.; KAYSER, P.; GANT, P.; CASTELLANOS-GOMEZ, A.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, M. T.; FAUTH, F.; ALONSO, J. A. Elucidating the Methylammonium (MA) Conformation in  $\text{MAPbBr}_3$  Perovskite with Application in Solar Cells. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 56, n. 22, p. 14214-14219, 8 nov. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02344>.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.

NANDI, P.; GIRI, C.; SWAIN, D.; MANJU, U.; TOPWAL, D. Room temperature growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystals by solvent evaporation method. **Crystengcomm**, [S.L.], v. 21, n. 4, p. 656-661, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8ce01939h>.

RAPHAEL, E.; SILVA, M.; SZOSTAK, R.; SCHIAVON, M. A.; NOGUEIRA, A. F. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. **Química Nova**, [S.L.], v. 41, n. 1, p. 61-74, out. 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170127>.

TONUI, P.; OSENI, S. O.; SHARMA, G.; YAN, Q.; MOLA, G. T. Perovskites photovoltaic solar cells: an overview of current status. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 91, p. 1025-1044, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.069>.