

Lucas Guilherme Chagas

Dopagem substitucional de peroviskitas com metais de transição 3d: um estudo *ab initio*.

São Carlos

14 de outubro de 2022

Lucas Guilherme Chagas

**Dopagem substitucional de peroviskitas com metais de
transição 3d: um estudo *ab initio*.**

Dissertação submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos - DF/UFSCar, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Matheus Paes Lima

São Carlos

14 de outubro de 2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Lucas Guilherme Chagas, realizada em 04/10/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Matheus Paes Lima (UFSCar)

Prof. Dr. Cedric Rocha Leão (UFABC)

Prof. Dr. Leonardo Kleber Castelano (UFSCar)

Prof. Dr. Jose Pedro Rino (UFSCar)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha família, base sem o qual nada seria construído em minha vida. Por serem e estarem a sustentar meus objetivos e sonhos, nos momentos de alegria e nos de dificuldade.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Matheus Paes Lima, por seus conselhos, ajuda e colaboração. Fundamentais no desenvolvimento deste trabalho e na minha formação.

Agradeço ao professor Juarez, cujas dicas e conselhos sempre foram muito produtivos. Aos seus alunos, a Jaqueline e todos os membros do CSMS.

Agradeço ao senhor Luiz Eugênio, que com seus incentivos, desde cedo despertou em mim o desejo e a paixão pelo conhecimento, e que graças por seu intermédio me ajudou a encontrar um local adequado para desenvolver minha pesquisa em tempos de pandemia e isolamento social.

Agradeço a instituição Câmara Municipal da Estância Climática de Analândia, aos seus adorados funcionários e agora queridos amigos dessa minha jornada, Adriana, Dora, Gê, Magal e Sidinei. Ao ex-presidente João Sodelli que prontamente disponibilizou uma das salas da Câmara para que eu pudesse trabalhar. E também o atual presidente, Leandro Santárpio, grande pessoa e amigo, que me permitiu utilizar as instalações da Câmara Municipal até a finalização deste trabalho.

Agradeço ao grupo de colegas da UFSCar, João, Jean, Mateus e Natan, que sempre me auxiliaram nas dúvidas e que possibilitaram boas risadas e altas histórias em nosso grupo, o que sem dúvida tornou essa caminhada muito mais prazerosa e feliz. Aproveito para agradecer a minha amada UFSCar, que me proporcionou essa oportunidade única em minha vida, ao Departamento de Física e sua secretária Heloísa. Agradeço também a CAPES que forneceu a bolsa de estudos para que eu pudesse me dedicar integralmente ao desenvolvimento da pesquisa.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma me ajudaram nesse trabalho, a Deus por me dar sabedoria para tomar as decisões certas e forças para seguir nessa direção sempre.

*"Quando aceitamos nossos limites, conseguimos ir além deles."
(Albert Einstein)*

Resumo

A demanda global por energia colocou em foco as perovskitas de haletos como materiais com alto potencial para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Grandes progressos foram alcançados nos últimos 10 anos, demonstrando a possibilidade de superar a eficiência da tecnologia atual baseada no silício com a vantagem de custos mais baixos e facilidade de síntese. No entanto, há dois gargalos para seu uso comercial em larga escala: (i) as perovskitas com maior eficiência atualmente possuem chumbo em sua composição, gerando forte toxicidade; (ii) além disso, há instabilidade estrutural, resultando na degradação do material, e consequente perda de suas propriedades. Esta degradação pode ocasionar a liberação de chumbo, e é maior no caso de perovskitas com cátions orgânicos. Como alternativa, perovskitas com cátions inorgânicos, como o Cs^+ , têm sido exploradas. Também é comum a substituição do chumbo por cátions metálicos não tóxicos, como o Sn^{2+} . Em particular, o CsSnI_3 é uma perovskita sem chumbo promissora para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Entretanto, este material possui duas fases em temperatura ambiente: Preta (foto-ativa) e Amarela (foto-inativa), sendo a segunda mais estável, mas sem potencial para aplicações em dispositivos fotovoltaicos devido ao seu bandgap largo (2,4 eV). Neste trabalho, estudamos a dopagem substitucional do CsSnI_3 com metais de transição 3d no sítio do Sn através de simulações *ab initio* baseadas na teoria do funcional da densidade. Os dopantes são Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, e Zn. O estudo foi dividido em três etapas: (i) estudo do CsSnI_3 sem defeitos; (ii) dopagem 100% para entender os limites de alta concentração; (iii) dopagem parcial em concentração de 12,5%. Os resultados da etapa (i) apontam que a fase Amarela é mais estável do que a Preta, e que distorções estruturais locais são imprescindíveis para obter um bandgap em concordância com dados experimentais. A etapa (ii) indicou que dopantes em altas concentrações podem melhorar a estabilidade do CsSnI_3 . A etapa (iii) mostra que há redução do parâmetro de rede para dopagens com Sc, V, Cr e Mn. Contudo, alguns dopantes induzem distorções de Jahn-Teller nos octaedros, a saber, Co, Ni, Cu e Zn. O cálculo da energia de formação mostra que a dopagem com Sc é exotérmica, enquanto as demais são endotérmicas. A maioria dos defeitos possui o estado de carga mais estável neutro. As únicas exceções são dopagens com Ni e Cu. Além disso, os dopantes V, Cr, Fe e Co introduzem estados dentro do bandgap. Por fim, nosso resultado mais relevante foi a inversão da fase mais estável para dopantes com maior número de elétrons 3d. Ou seja, a fase preta é mais estável quando dopamos o CsSnI_3 com Co, Ni, Cu, e Zn. Nosso trabalho demonstrou que a estabilidade das perovskitas pode ser controlada com dopagem substitucional, e indicou os principais efeitos desta dopagem nas propriedades estruturais e eletrônicas do CsSnI_3 .

Palavras-chaves: Perovskita, CsSnI_3 , dopagem substitucional no sítio B, DFT, propriedades estruturais, propriedades energéticas, propriedades eletrônicas.

Abstract

The global demand for energy has brought into focus the halide perovskites as materials with high potential for applications in photovoltaic devices. Great progress has been made in the last 10 years, demonstrating the possibility of surpassing the efficiency of current silicon-based technology with the advantage of lower costs and ease of synthesis. However, there are two drawbacks for its large-scale commercial use: (i) the most efficient perovskites currently have lead in their composition, generating strong toxicity; (ii) in addition, there is structural instability, resulting in degradation, and consequent loss of its properties. This degradation can lead to the release of lead, and is greater in the case of perovskites with organic cations. As an alternative, perovskites with inorganic cations, such as Cs^+ , have been explored. It is also common to replace lead with non-toxic metallic cations, such as Sn^{2+} . In particular, CsSnI_3 is a promising lead-free perovskite for applications in photovoltaic devices. However, this material has two phases at room temperature: Black (photo-active) and Yellow (photo-inactive), the second being more stable, but without potential for applications in photovoltaic devices due to its wide bandgap (2,4 eV). In this work, we study the substitutional doping of CsSnI_3 with transition metals 3d at the site of Sn through simulations *ab initio* based on density functional theory. The dopants are Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn. The study was divided into three stages: (i) study of CsSnI_3 without defects; (ii) doping 100 % to understand the limits of high concentration; (iii) partial doping in concentration of 12,5 %. The results of step (i) indicate that the Yellow phase is more stable than the Black phase, and that local structural distortions are essential to obtain a bandgap in agreement with experimental data. Step (ii) indicated that dopants in high concentrations can improve the stability of CsSnI_3 . Step (iii) shows that there is a reduction of the lattice parameter for dopings with Sc, V, Cr and Mn. However, some dopants induce Jahn-Teller distortions in octahedra, namely, Co, Ni, Cu and Zn. The calculation of the energy of formation shows that the doping with Sc is exothermic, while the others are endothermic. Most defects have the most stable neutral state of charge. The only exceptions are doping with Ni and Cu. Furthermore, the dopants V, Cr, Fe and Co introduce states into the bandgap. Finally, our most relevant result was the inversion of the most stable phase for dopants with a greater number of electrons 3d. That is, the black phase is more stable when we doped CsSnI_3 with Co, Ni, Cu, and Zn. Our work demonstrated that the stability of perovskites can be controlled with substitutional doping, and indicated the main effects of this doping on the structural and electronic properties of CsSnI_3 .

Key-words: Perovskite, CsSnI_3 , doping substitutional on site B , DFT, structural properties, energetic properties, electronic properties.

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Diagrama mostra os principais átomos utilizados para a dopagem nos sítios A , B e X . Azul representa a dopagem no sítio A , amarelo no sítio B e roxo no sítio X . Acima da tabela, estrutura típica de peroviskita, com o sítio B contendo Pb representado pelos octaedros cinzas. fonte: referência (MA et al., 2020)	26
Figura 1.2 – Valores de <i>bandgaps</i> para diferentes peroviskitas. Fonte: referência (KE; KANATZIDIS, 2019).	29
Figura 2.1 – Ciclo de autoconsistência. <i>Fonte: elaborada pelo autor.</i>	38
Figura 3.1 – Representação molecular do cristal de peroviskita em suas diferentes fases estruturais. (a) Octaedro ideal; (b) Octaedro distorcido (distorções de Jahn-Teller, JT); (c) Octaedro distorcido representado com modelo de poliedros; (d) Cátion deslocado; (e) Rotação em fase contrária do octaedro (OR); (f) Rotação em fase do octaedro (IR); (g) Estrutura Cúbica Ideal; (h) Cúbica Distorcida; e (i) Fase Super Cúbica. Adaptado da referência (DIAS; LIMA; SILVA, 2021).	46
Figura 3.2 – Representação das diferentes fases iniciais do CsSnI ₃ puro que foram estudadas.	48
Figura 3.3 – Valores de Energia relativa por fórmula unitária em relação à fase amarela (ΔE_{rel}).	51
Figura 3.4 – Bandas de energia para cada uma das fases puras do CsSnI ₃ estudadas. Pontos de alta simetria estão no painel central acima.	53
Figura 3.5 – DOS para as fases puras do CsSnI ₃	54
Figura 3.6 – DOS para as fases puras do CsSnI ₃ estudadas.	54
Figura 3.7 – Variação do parâmetro de rede com a dopagem 100% para CsSnI ₃ Cúbica.	55
Figura 3.8 – Diferença de energia entre a fase D-Cúbica e Cúbica (ΔE_T) para a dopagem 100% do CsSnI ₃	56
Figura 3.9 – Comparação entre a estrutura de bandas das fases Cúbica e D-Cúbica para os sistemas com a fase D-Cúbica com menor energia. Linhas azuis e vermelhas representam contribuições de estados com <i>spin up</i> e <i>spin down</i> , respectivamente.	57
Figura 3.10 – Exemplo de super células usadas nesse trabalho. As esferas verdes são átomos de Cs, em roxo átomos de I e octaedros em cinza representam as ligações I-Sn, com o átomo de Sn no centro do octaedro. Os octaedros em lilás representam aqueles dopados, com ligações I-M, onde M é o dopante inserido.	59

Figura 3.11–Propriedades estruturais para as perovskitas dopadas com metais de transição em diferentes estado de carga nas fases Ortorrômbica, Scúbica, e Amarela. Distância média entre o dopante e os 6 Iodos mais próximos (\bar{d}_{M-I}) e volume por fórmula unitária (Volume/f.unitária). As linhas tracejadas indicam valores dos materiais puro na respectiva fase indicada.	60
Figura 3.12–Propriedades estruturais para o CsSnI ₃ dopado parcialmente com metais de transição no sítio <i>B</i> nas fases Ortorrômbica, Scúbica, e Amarela. Volume por fórmula unitária (Volume/f.unitária), Número de coordenação efetivo no octaedro dopado (<i>ECN</i>), e Número de coordenação efetivo médio (<i>ECN_{med}</i>).	62
Figura 3.13–Energia de formação em função do potencial químico eletrônico (μ_E) para CsSnI ₃ dopado parcialmente com metais de transição nos estados de carga $q = +1, 0, \text{ e } -1$ na fase Ortorrômbica .	64
Figura 3.14–Energia de formação em função do potencial químico eletrônico (μ_E) para CsSnI ₃ dopado parcialmente com metais de transição nos estados de carga $q = +1, 0, \text{ e } -1$ na fase Scúbica .	65
Figura 3.15–Energia de formação em função do potencial químico eletrônico (μ_E) para CsSnI ₃ dopado parcialmente com metais de transição nos estados de carga $q = +1, 0, \text{ e } -1$ na fase Amarela .	65
Figura 3.16–Energia de formação em função do potencial químico eletrônico (μ_E) para CsSnI ₃ dopado parcialmente com metais de transição no estado de carga de mais baixa energia para as fases Ortorrômbica, Scúbica, e Amarela.	66
Figura 3.17–Energia relativa entre a fase Ortorrômbica Preta e Amarela dopadas com CsSnI ₃ . Linha tracejada representa a energia relativa sem a dopagem.	67
Figura 3.18–Densidade de estados (DOS) para o CsSnI ₃ na fase Ortorrômbica dopado parcialmente com metais de transição. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.	68
Figura 3.19–Densidade de estados (DOS) para o CsSnI ₃ na fase Scúbica dopado parcialmente com metais de transição. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.	69
Figura 3.20–Densidade de estados (DOS) para o CsSnI ₃ na fase Amarela dopado parcialmente com metais de transição. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.	69
Figura 3.21–Bandas de energia para o CsSnI ₃ dopado com metais de transição para a fase Ortorrômbica . Linhas azuis e vermelhas representam contribuições de estados com <i>spin-up</i> e <i>spin-down</i> , respectivamente. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.	70

Figura 3.22—Bandas de energia para o CsSnI ₃ dopado com metais de transição para a fase Scúbica . Linhas azuis e vermelhas representam contribuições de estados com <i>spin-up</i> e <i>spin-down</i> , respectivamente. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.	71
Figura 3.23—Bandas de energia para o CsSnI ₃ dopado com metais de transição para a fase Amarela . Linhas azuis e vermelhas representam contribuições de estados com <i>spin-up</i> e <i>spin-down</i> , respectivamente. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.	72
Figura A.1—Testes de convergência para otimização do custo computacional do trabalho.	86

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Todos os arquivos POTCAR foram obtidos da biblioteca potpaw_pbe_5.4 com a variante GW. As informações mais importantes dos projetores PAW selecionados incluem o nome do projetor PAW-PBE, data de criação do projetor, número de elétrons de valência ($Zval$), configuração eletrônica dos estados de valência e energia de corte máxima recomendada (ENMAX), para todas as espécies químicas selecionadas. A escolha do POTCAR para metais de transição que ocupam o sítio B foi feita considerando a escolha do menor ENMAX entre todos os disponíveis.	43
Tabela 3.1 – Parâmetros de rede, ângulos e volume por fórmula unitária para as nove fases estudadas.	49
Tabela 3.2 – Valores de energia por fórmula unitária e valores de $bandgap$ -PBE e $bandgap$ -PBE com as correções ΔE_{SCS}	52
Tabela 3.3 – Valores para as fases Preta e Amarela encontradas na literatura. * indica os dados experimentais.	52
Tabela 3.4 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos do fator de Tolerância de Goldschmidt (t). Os valores experimentais foram obtidos da referência (SHANNON, 1976), e consideram $r_A = 1,81\text{\AA}$ e $r_C = 2,06\text{\AA}$; onde $A = Cs^+$ e $C = I^-$. Os dados teóricos obtém $r_A + r_C$ e $r_B + r_C$ de simulações computacionais.	58
Tabela B.1 – Valores de $Bandgap$ para contas usando PBE, SOC e HSE. O valor da correção ΔE_{SCS} foi calculado com a equação B.1.	87
Tabela D.2 – Estrutura Ortorrômbica. Tabela contendo valores de parâmetro de rede, ângulos, volume por fórmula unitária e comprimento médio de ligação (\bar{d}_{M-I}) entre o respectivo metal de transição (M) e o Iodo, para os estados de carga $q = +1, -1, 0$. Foram considerados para o cálculo de \bar{d}_{M-I} os Iodos $I - 1, I - 4, I - 6, I - 7, I - 10$ e $I - 21$ do POSCAR	92
Tabela D.3 – Estrutura Scúbica. Tabela contendo valores de parâmetro de rede, ângulos, volume por fórmula unitária e comprimento médio de ligação (\bar{d}_{M-I}) entre o respectivo metal de transição (M) e o Iodo, para os estados de carga $q = +1 - 1, 0$. Foram considerados para o cálculo de \bar{d}_{M-I} os Iodos $I - 1, I - 12, I - 2, I - 9, I - 17$ e $I - 11$ do POSCAR	93

Tabela D.4– Estrutura Ortorrômbica Amarela. Tabela contendo valores de parâmetro de rede, ângulos, volume por fórmula unitária e comprimento médio de ligação (\bar{d}_{M-I}) entre o respectivo metal de transição (M) e o Iodo, para os estados de carga $q = +1, -1, 0$. Foram considerados para o cálculo de \bar{d}_{M-I} os Iodos $I - 1, I - 12, I - 2, I - 9, I - 17$ e $I - 11$ do POSCAR	94
Tabela D.5– Fase Ortorrômbica. ECN e ECN_{med} , mais ângulos das ligações $Sn - I - Sn$ e $I - Sn - I$	95
Tabela D.6– Fase Scúbica. ECN e ECN_{med} , mais ângulos das ligações $Sn - I - Sn$ e $I - Sn - I$	96
Tabela D.7– Fase Amarela. ECN e ECN_{med} , mais ângulos das ligações $Sn - I - Sn$ e $I - Sn - I$	97
Tabela E.8–Parâmetros de <i>Bulk</i> para os metais de transição	99
Tabela E.9–Valores de energia para diferentes fases do Mn.	99
Tabela E.10–Energia para a fase Ortorrômbica, Scúbica, Amarela puras e dopada com os metais de transição 3d, para os estados de carga $q = -1, q = 0$ e $q = +1$	100
Tabela E.11–Valores da energia do <i>bandgap</i> (E_{VBM}).	100
Tabela E.12–Valores de Magnetização, energia e <i>bandgap</i> para a dopagem com metais de transição para a fase Ortorrômbica.	101

Lista de abreviaturas e siglas

DFT	Teoria do Funcional Densidade
DOS	Densidade de Estados
ECN	Número de Coordenação Efetivo
f.unitária	Fórmula Unitária
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximação da Densidade Local
NOX	Número de oxidação
PAW	Método do Projetor de Ondas Aumentadas
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PCE	Eficiência de Conversão de Energia
PV	Dispositivo Fotovoltaico
TiO ₂	Dióxido de Titânio
VASP	Pacote de Simulação Vienna <i>Ab Initio</i>
ZB	Zona de Brillouin

Lista de símbolos

α	Letra grega minúscula Alfa
β	Letra grega minúscula Beta
γ	Letra grega minúscula Gama
Γ	Letra grega maiúscula Gama
δ	Letra grega minúscula Delta
Δ_{SCS}	Correção da energia usando SOC e HSE
q	Estado de carga
\bar{d}_{M-I}	Distância de ligação entre a espécie química M e os Iodos
Y	Fase Amarela
ECN_{med}	Número de Coordenação Efetiva média

Sumário

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Motivação e justificativa	23
1.1.0.1	Dopagem substitucional no sítio <i>B</i>	25
1.2	Objetivos	28
1.2.1	Objetivos gerais	28
1.2.2	Objetivos específicos	30
2	METODOLOGIA	31
2.1	Hamiltoniana de muitos corpos	31
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	32
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	33
2.3.1	Teorema de Hohenberg-Kohn	33
2.3.2	Equações de Kohn-Sham	36
2.3.3	Funcionais de Troca e Correlação	38
2.3.3.1	Aproximação da Densidade Local	39
2.3.3.2	Aproximação do Gradiente Generalizado	39
2.3.3.3	Funcional HSE06	40
2.4	Função de Base: Ondas planas	41
2.5	Aplicação da DFT com o código VASP	42
3	RESULTADOS	45
3.1	CsSnI₃ puro	45
3.1.1	CsSnI ₃ puro: Propriedades estruturais	45
3.1.2	CsSnI ₃ puro: Propriedades energéticas	50
3.1.3	CsSnI ₃ puro: Bandas de energia e densidades de estados	53
3.2	Dopagem 100 %	55
3.2.1	Dopagem 100 %: Propriedades estruturais	55
3.2.2	Dopagem 100 %: Propriedades energéticas	56
3.2.3	Dopagem 100 %: Propriedades eletrônicas	56
3.2.3.1	Dopagem 100 %: Uma análise do fator de tolerância	57
3.3	Dopagem de 12,5 % com metais de transição 3d	58
3.3.1	Dopagem de 12,5 %: Propriedades estruturais	59
3.3.1.1	Parâmetros geométricos	59
3.3.1.2	Distorções locais:	60
3.3.2	Dopagem de 12,5 %: Propriedades energéticas	63
3.3.2.1	Energia de formação	63

3.3.2.2	Energia relativa	66
3.3.3	Dopagem de 12,5 %: Propriedades eletrônicas	67
3.3.3.1	Densidade de estados:	67
3.3.3.2	Bandas de energia	70
4	CONCLUSÃO	73
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE A – TESTES DE CONVERGÊNCIA	85
	APÊNDICE B – CONTAS: SOC E HSE-06	87
	APÊNDICE C – CONTAS: DOPAGEM 100 %	89
	APÊNDICE D – DOPAGEM DE 12,5 %: PARTE ESTRUTURAL	92
D.0.1	Parâmetros de estrutura para as fases Ortorrômica, Scúbica e Amarela	92
D.0.2	Propriedades geométricas para as fases Ortorrômica, Scúbica e Amarela	95
	APÊNDICE E – DOPAGEM 12,5 %: PARTE ENERGÉTICA	99

1 Introdução

1.1 Motivação e justificativa

Nos dias atuais, existe demanda substancial por energia limpa, renovável e não escassa (WALI et al., 2018; ANSARI; QURASHI; NAZEERUDDIN, 2018; KRISHNAN et al., 2019; WANG et al., 2019a; AVA et al., 2019). Dentro dessa linha, os dispositivos fotovoltaicos (PV) convertem energia solar em energia elétrica, e são candidatos promissores para compensar a emissão de carbono gerado por usinas termoelétricas que queimam combustível fóssil para geração de energia, e proporcionam uma alternativa para atender a crescente demanda no consumo de energia (CORREA-BAENA et al., 2017). Atualmente, a tecnologia de PVs comerciais tem sido baseada no silício (Si). No entanto, apesar de seus avanços em eficiência superando os de 20% (YOSHIKAWA et al., 2017) em conjunto com a redução do seu custo de fabricação nos últimos 40 anos, ainda possui custos elevados quando comparados aos da eletricidade gerada a partir de combustíveis fósseis (BHATT; LEE, 2017). Por isso, existe a necessidade de encontrar células solares que incluam as características de alta eficiência e baixo custo (MA et al., 2020). Nesse contexto, as perovskitas híbridas-orgânicas tem atraído atenção devido à sua alta eficiência, baixo custo de fabricação, baixa energia de ligação de excitons, equilíbrio dos portadores, alto coeficiente de absorção e adequada lacuna de energia entre as bandas de valência e condução (*bandgap*) (ULLAH et al., 2021), gerando assim grande expectativa para superar PVs baseados em silício.

Perovskitas de haletos têm tipicamente a fórmula química ABX_3 , onde A é um cátion, B é um íon metálico, e X é um ânion halogênio (ISLAM; HOSSAIN, 2020). Seu potencial para integrar PVs de alta eficiência levou ao rápido desenvolvimento de pesquisas que possibilitaram uma elevada eficiência de conversão de energia (do inglês, *power conversion efficiency*, PCE) em um período de aproximadamente 10 anos. Pesquisas desde 2009 (KOJIMA et al., 2009) partiram de um PCE de 3,8% com perovskitas híbridas-orgânicas, tais como $CH_3NH_3PbI_3$ e $CH_3NH_3PbBr_3$, para recentemente atingir um PCE de mais de 25% (KIM et al., 2020; ROY et al., 2020). Kojima et al. fez uso pela primeira vez da perovskita integrada em um dispositivo fotovoltaico usando um líquido sensibilizador, onde seu dispositivo atingiu um PCE de 3,81% e 3,2% para $MAPbI_3$ e $MAPbBr_3$ respectivamente (onde $MA=CH_3NH_3$) (KOJIMA et al., 2009). Porém, o dispositivo se mostrou altamente instável, durando apenas alguns segundos. Em 2012, Kim et al. construiu um dispositivo totalmente em estado sólido que atingiu PCE de 9,7% usando $MAPbI_3$. Esse dispositivo alcançou um tempo de vida de 500h (KIM et al., 2012). A partir de 2012 ocorreu grandes avanços nos valores de PCE, sendo a maioria baseada em dispositivos contendo mesoporos de TiO_2 , dessa forma Burschka et al., em 2013, chegaram a um PCE de 15%,

adotando uma técnica de deposição sequencial, onde depositavam primeiro a camada de PbI_2 e depois a de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, ao invés de depositar ambos juntos (BURSCHKA *et al.*, 2013). Giordano *et al.* em 2015 melhoraram as propriedades eletrônicas dopando a camada de TiO_2 com Lítio, atingindo assim um PCE de 19,3% (GIORDANO *et al.*, 2016). Yang *et al.* em 2015, usando FAPbI_3 (onde $\text{FA}=\text{CH}(\text{NH}_2)_2$) mostrou com uma técnica de deposição de maior qualidade uma eficiência de 20,2% (YANG *et al.*, 2015). Em 2019, Jung *et al.* propuseram uma arquitetura diferente para o dispositivo fotovoltaico, chegando a um PCE de 24,92% (JUNG *et al.*, 2019). Atualmente, já atingiu-se uma eficiência de 25,5% pelo UNIST-Ulsan (GREEN *et al.*, 2021). No entanto, apesar de valores de PCE bem elevados, peroviskitas híbridas-orgânicas apresentam problemas de instabilidade, quando expostas a umidade e temperaturas elevadas, causando sua degradação e sendo esse o seu principal gargalo para comercialização (WANG *et al.*, 2019a; KRISHNAN *et al.*, 2019; AVA *et al.*, 2019). Como alternativa para instabilidade, as peroviskitas inorgânicas compostas de Césio (Cs) vêm atraindo a atenção dos pesquisadores devido a sua melhor estabilidade térmica. Filmes a base Metalimônio (MA) e Formamídinio (FA) se deterioram rapidamente acima de 200°C devido à volatilidade da parte orgânica, enquanto os absorvedores inorgânicos de peroviskita CsPbBr_3 e CsPbI_3 podem manter a composição original e a estrutura cristalina sob condições de altas temperaturas ($\approx 400^\circ\text{C}$) (MA *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2015; KULBAK; CAHEN; HODES, 2015). Baseados nessa tecnologia, foram atingidos PCEs partindo de 3,81% até 19,3% (MA *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2019b), e assim as peroviskitas inorgânicas ganharam destaque como promissores absorvedores para fotovoltaicos.

Embora as peroviskitas inorgânicas tenham se desenvolvido bastante nos últimos anos, elas também apresentam alguns fatores que são problemas a seu emprego comercial. Dentre os vários fatores que podem afetar a estabilidade das peroviskitas, a estrutura cristalina também é um importante parâmetro. Algumas ferramentas e indicadores podem facilitar a avaliação de estruturas cristalinas. Por exemplo, o conceito de tolerância foi proposto para descrever a estabilidade estrutural dos materiais de peroviskita (WANG *et al.*, 2019a). O fator de tolerância de Goldschmidt (t) precisa estar entre 0,81 e 1 para manter o material estável em condições ambientes (FU *et al.*, 2018; TRAVIS *et al.*, 2016). Entretanto, o valor de t é baixo em algumas peroviskitas inorgânicas (0,81 para o CsPbI_3), fazendo o material ter uma baixa estabilidade e sofrer transição de fase, afetando o desempenho dos dispositivos (MA *et al.*, 2020). Quando somamos a isso o manuseio de Chumbo (Pb), que é tóxico e pode causar sérios problemas ambientais e de saúde, concluímos que existe a necessidade de mais alternativas para os problemas até aqui discutidos.

Assim, houve grande interesse no estudo das peroviskitas inorgânicas livres de Chumbo, como CsBX_3 , com $B = \text{Sn, Ge, Bi, Sb}$ e $X = \text{I, Br, Cl}$ (KE; KANATZIDIS, 2019; FANG *et al.*, 2021; CHEN *et al.*, 2019). Trabalhos feitos nos últimos anos mostraram bom potencial para aplicações em PVs. A exemplo, Roknuzzaman *et al.* analisaram

essas peroviskitas e sugeriram que o CsGeI_3 é um ótimo candidato para integrar PVs (ROKNUZZAMAN *et al.*, 2017). Outro estudo teórico mostra que o CsGeCl_3 é um semiconductor de banda larga com um valor de *bandgap* de 3,67 eV, mas que com dopagem de Ni e Mn é possível reduzir o *bandgap* e melhorar a absorção da luz visível (RAHAMAN; HOSSAIN, 2018). O estudo de Ibrahim *et al.* relataram que CsSnBr_3 dopado com Cr, Mn pode tornar o material adequado para conversão de energia solar (KHOLIL; BHUIYAN, 2020). Akbulatov *et al.* sugeriram uma maior estabilidade térmica e fotoquímica para o CsSnI_3 em comparação com o ASnI_3 e com o CsSnBr_3 , onde $A = \text{MA, FA}$ (AKBULATOV *et al.*, 2019). Dentro do conjunto de peroviskitas sem Pb, em especial as baseadas em Estanho (Sn) tem atingido maior valor de eficiência, e por isso atrai maior atenção. Em princípio, esse valor ficou próximo de 6% (STOUMPOS; MALLIAKAS; KANATZIDIS, 2013; HAO *et al.*, 2014), o que motivou maiores pesquisas, que permitiram atingir um PCE de 9,6% (JOKAR *et al.*, 2019). Esses valores mais elevados de eficiência foram obtidos com cátions de FA e MA, responsáveis em grande parte pela instabilidade dos materiais. Nessa situação, podemos considerar a troca por Cs no sítio A, usando esse cátion inorgânico para trazer maior estabilidade, e assim o CsSnI_3 torna-se o alvo de interesse elevado. Ele apresenta um valor de *bandgap* bastante adequado para fotovoltaico (1,3 eV) (YAMADA *et al.*, 1991), além de alta resistência térmica e fotoquímica (AKBULATOV *et al.*, 2019). No entanto, a fácil oxidação de Sn(II) para o Sn(IV) junto com a instabilidade de fase resultam na degradação de suas propriedades (CHUNG *et al.*, 2012). São encontradas na literatura diversas estratégias para ajustar as propriedades do material com a necessidade de aplicação ¹, dentre elas se destaca a dopagem substitucional no sítio B com íons metálicos, uma alternativa que visa melhorar a estabilidade de fase das peroviskitas, uma vez que modifica os valores do fator de tolerância de maneira a manter o material a fase que se deseja. Um exemplo típico seria o CsPbI_3 que cuja fase Cúbica de cor preta é conhecida por apresentar bom desempenho fotovoltaico (cerca de 17%) (WANG *et al.*, 2018), mas é altamente instável, sendo que o material passa para a fase de cor amarela não-peroviskita que não possui propriedades úteis para aplicações em conversão de energia solar devido ao seu largo *bandgap*. Neste material, a dopagem seria capaz de manter o material na fase de interesse (SWARNKAR; MIR; NAG, 2018). Mais detalhes dessa abordagem serão tratados na seção abaixo.

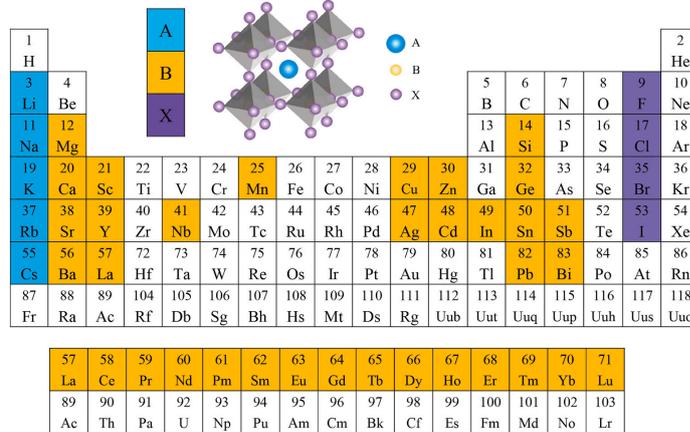
1.1.0.1 Dopagem substitucional no sítio B

A incorporação intencional de íons de impurezas no cristal é chamada de dopagem, e tem sido usada como uma estratégia importante para ajustar propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas em diversos materiais (PRADHAN, 2019). A dopagem se apresenta como uma alternativa interessante, pois quando em concentração adequada permite alterar

¹ Não serão discutidas todas as possibilidades, mas focaremos apenas nas estratégias mais importantes para este trabalho.

a estabilidade sem modificar radicalmente as propriedades ópticas úteis da peroviskita, permitindo um ajuste fino das propriedades do material, algo que uma substituição em altas concentrações não permitiria obter.

A partir da premissa de que peroviskitas inorgânicas são mais estáveis devido à ausência de cátions voláteis, tais como como MA e FA, podemos fazer um panorama da dopagem com peroviskitas de Césio (Cs), com fórmula $CsBX_3$, onde $B=Pb, Ge, Sn$ e $X=I, Br, Cl$. Dentre estas, as composições que apresentam Chumbo foram certamente as mais exploradas em termos da dopagem para estabilização de propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais, uma vez que apresentam os valores mais elevados de PCE depois das peroviskitas híbridas, cerca de 17% (WANG et al., 2018). A figura 1.1 traz uma síntese das principais dopagens nos sítios A, B e X para as peroviskitas inorgânicas de Pb.



1	H
3	Li
11	Na
19	K
37	Rb
55	Cs
87	Fr

4	Be
12	Mg
20	Ca
38	Sr
56	Ba
88	Ra

21	Sc
39	Y
57	La
89	Ac

22	Ti
40	Zr
72	Hf
104	Rf

23	V
41	Nb
73	Ta
105	Db

24	Cr
42	Mo
74	W
106	Sg

25	Mn
43	Tc
75	Re
107	Bh

26	Fe
44	Ru
76	Os
108	Hs

27	Co
45	Rh
77	Ir
109	Mt

28	Ni
46	Pd
78	Pt
110	Ds

29	Cu
47	Ag
79	Au
111	Rg

30	Zn
48	Cd
80	Hg
112	Uub

31	Ga
49	In
81	Tl
113	Uut

32	Ge
50	Sn
82	Pb
114	Uuq

33	As
51	Sb
83	Bi
115	Uup

34	Se
52	Te
84	Po
116	Uuh

35	Br
53	I
85	At
117	Uus

36	Kr
54	Xe
86	Rn
118	Uuo

5	B
13	Al
31	Ga
49	In
81	Tl
113	Uub

6	C
14	Si
32	Ge
50	Sn
82	Pb
114	Uuq

7	N
15	P
33	As
51	Sb
83	Bi
115	Uup

8	O
16	S
34	Se
52	Te
84	Po
116	Uuh

9	F
17	Cl
35	Br
53	I
85	At
117	Uus

10	Ne
18	Ar
36	Kr
54	Xe
86	Rn
118	Uuo

57	La
89	Ac

58	Ce
90	Th

59	Pr
91	Pa

60	Nd
92	U

61	Pm
93	Np

62	Sm
94	Pu

63	Eu
95	Am

64	Gd
96	Cm

65	Tb
97	Bk

66	Dy
98	Cf

67	Ho
99	Es

68	Er
100	Fm

69	Tm
101	Md

70	Yb
102	No

71	Lu
103	Lr

Figura 1.1 – Diagrama mostra os principais átomos utilizados para a dopagem nos sítios A, B e X . Azul representa a dopagem no sítio A , amarelo no sítio B e roxo no sítio X . Acima da tabela, estrutura típica de peroviskita, com o sítio B contendo Pb representado pelos octaedros cinzas. fonte: referência (MA et al., 2020)

Essas peroviskitas apresentam problemas de instabilidade de fase. O $CsPbI_3$ exemplifica isso. Ele possui quatro fases cristalinas com diferentes *bandgaps*: Cúbica Preta (fase- α , 1,73 eV), Tetragonal (fase- β , 1,68 eV), Ortorrômbica (fase- γ , 1,75 eV) e a não-peroviskita Amarela (fase- δ , 2,82 eV). Quando a temperatura cai gradualmente, a fase- α muda para fase- β a 281 °C. A 184 °C a fase- β muda para fase- γ . Por fim, a fase- γ transforma-se espontaneamente na inativa fase- δ em temperatura ambiente (MA et al., 2020).

Pode-se usar o fator de tolerância de Goldschmidt (t) para estudar a estabilidade estrutural das peroviskitas, escrevemos t como:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1.1)$$

onde, r_A, r_B, r_X são os raios dos íons nos sítios A, B e X respectivamente. Valores de $t > 1$ indicam a formação de uma estrutura hexagonal, enquanto que a estrutura será ortogonal

para $t < 1$. Cristais estáveis de perovskita são formados sobre condições $0,81 < t < 1$, assumindo uma estrutura Cúbica Ideal para $0,9 < t < 1$, e uma estrutura Tetragonal ou Ortorrômbica para $0,81 < t < 0,9$. No caso do CsPbI_3 , têm-se $t = 0,807$, sendo este um valor um pouco abaixo do limiar inferior, o que indica uma péssima estabilidade, fazendo o material se transformar na fase- δ rapidamente (SWARNKAR; MIR; NAG, 2018). Baseados no fator de tolerância, Ma *et al.* relataram que o raio de um íon médio do sítio A , B ou X pode ser alterado pela dopagem de novos íons na estrutura cristalina ABX_3 e assim ajustar t , que é um dos métodos eficazes, aumentando o tamanho dos cátions do sítio A ou reduzindo o raio dos cátions do sítio B e ânions do sítio X (MA *et al.*, 2020). Em especial, aqui consideraremos a substituição parcial no sítio B , pois diferentes trabalhos tem sugerido que a dopagem nesse sítio melhora a estabilidade térmica e de fase das perovskita (CHEN *et al.*, 2019; SWARNKAR; MIR; NAG, 2018; HU *et al.*, 2017; LIANG *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017; AKKERMAN *et al.*, 2017; ZOU *et al.*, 2017), cuja inserção de pequenos cátions pode mudar o fator de tolerância e as propriedades ópticas do material. Os ânions X^- junto com os cátions do sítio B determinam o tamanho dos octaedros $[BX_6]^{4-}$ e também os vazios para os cátions do sítio A . Tipicamente, o problema é que cátions do sítio A são menores que os espaços vazios entre eles e os octaedros, permitindo assim que os octaedros rotacionem ou se inclinem para reduzir esse espaço vazio. Uma grande rotação/inclinação leva a fase- δ não-perovskita que tem propriedades bem diferentes das demais fases e que não tem aplicação como PV. Esse tipo de situação está associada a menores valores de t (próximos de 0,800). Como saída dessa condição, ao invés de trocar o cátions do sítio A , menores r_{B-X} podem ser obtidos com a substituição parcial com cátions menores no sítio B , reduzindo a extensão da inclinações octaédricas. Além disso, cada cátion do sítio B , devido à sua localização, influencia mais espaços vazios do que os demais íons. Sendo assim, a redução de um cátion do sítio B pode reduzir oito cuboedros vizinhos e seus espaços vazios.

Existem diversos trabalhos na literatura que ressaltam essa técnica. Por exemplo, Liu *et al.* observaram que o raio iônico do Sn^{2+} (0,93 Å) é próximo do Pb^{2+} (1,19 Å) e que quanto mais Sn^{2+} for colocado, maior t , o que acarretará em uma maior estabilidade para a perovskita. E em adição, a ligação Sn-I é mais curta do que a Pb-I, o que gera uma rede mais estável. Resultados prévios revelaram que $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ com baixa quantidade de Sn^{2+} pode exibir uma boa estabilidade sobre condições ambiente (LIU *et al.*, 2017). Uma outra alternativa é o Ge^{2+} . Yang *et al.* prepararam em 2018 amostras de $\text{CsPb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{I}_3$ com boa estabilidade de fase em um ambiente com umidade (YANG *et al.*, 2018). Em 2019, Chen *et al.* relataram um PCE de 7,11% usando o $\text{CsSn}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{I}_3$ com estabilidade de 500h sobre a iluminação ambiente (CHEN *et al.*, 2019). Além disso, Lau *et al.* usaram a substituição parcial por Ca^{2+} no CsPbI_3 e encontraram uma melhora na estabilidade da fase- α e um PCE de 13,3% (LAU *et al.*, 2018). Yao *et al.* substituíram 2% de Mn^{2+} no lugar do Pb^{2+} e causou um encolhimento na rede da perovskita junto com um aumento na

energia de formação(YAO *et al.*, 2020). Em 2019, Zhao *et al.* fizeram testes usando Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , chegando no valor de PCE de 9,36% para o $CsPb_{0.97}Sr_{0.03}Br_3$ com estabilidade de 800h em um ambiente com umidade(ZHAO *et al.*, 2019a). Rahaman *et al.* encontraram que a dopagem com metais para o $CsGeCl_3$ pode diminuir o *bandgap* e ajustar outras propriedades do material. Em especial, ele usou o Ni e Mn para concluir que o $CsGe_{1-x}Mn_xCl_3$ era o melhor candidato para a peroviskita(RAHAMAN; HOSSAIN, 2018). Zou *et al.* encontraram que a substituição parcial de Pb^{2+} por cátions Mn^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} no $CsPbBr_3$ melhora a estabilidade térmica da fase Ortorrômbica, visto que diminui a energia de formação(ZOU *et al.*, 2017). Dopagens com cátions heterovalentes também foram testados, e revelaram ser possível por meio deles obter vantagens para as peroviskitas, Jena *et al.* incorporaram o Eu^{3+} no $CsPbI_3$ e conseguiu impedir a transição para fase- δ , garantindo uma estabilidade maior que 30 dias(JENA *et al.*, 2018). Hu *et al.* usaram a dopagem de Bi^{3+} no $CsPbI_3$, mostrando que o dopagem pode aumentar *t* e reduzir o *bandgap* para 1,56eV(HU *et al.*, 2017). Xiang *et al.* em 2018 fizeram a dopagem com Sb^{3+} para melhorar a estabilidade da fase- α do $CsPbI_3$, obtendo melhora na estabilidade e um PCE de 5,8%(XIANG *et al.*, 2018). Também em 2018, Duan *et al.* verificaram a dopagem com íons Lantanídeos La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} e Lu^{3+} no $CsPbBr_3$, encontrando que o Sm^{3+} permitia um PCE de 10,14% com melhora na estabilidade(DUAN *et al.*, 2018).

No caso especial do $CsSnI_3$, existem alguns trabalhos publicados sobre dopagem substitucional, como demonstrado por Chen *et al.*, que relataram que a incorporação de Ge leva a um PCE de 7,11%, e mais importante, esses PSCs mostram estabilidade alta, com menos de 10% de queda na eficiência após 500h(CHEN *et al.*, 2019). Outra tentativa foi demonstrada por Hyuck *et al.*, que fez a incorporação de SnX_2 , com $X=F, Cl, Br$, concluindo que o $SnBr_2$ consegue estabilizar por 100h e chegar a um PCE de 4,3% para o $CsSnI_3$ (HEO *et al.*, 2018). Adicionalmente, Lee *et al.* usaram MI_3 , com $M=Sb, Bi$, e relataram prevenir por algum tempo a indesejada transição da fase- γ para a fase- δ , além de uma redução no *bandgap* do material(LEE *et al.*, 2020). Apesar dos recentes avanços, ainda é escasso os estudos da dopagem sobre o $CsSnI_3$, por isso se faz necessário um estudo sistemático para melhor compreensão deste tópico.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos gerais

Neste trabalho, será estudada de forma sistemática a dopagem substitucional do sítio *B* da Peroviskita $CsSnI_3$ com uma concentração factível experimentalmente de 12,5% através métodos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os dopantes serão metais de transição 3d da tabela periódica. Nominalmente, iremos utilizar

a dopagem com o Escândio (Sc), Titânio (Ti), Vanádio (V), Crômio (Cr), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu) e Zinco (Zn).

A escolha específica do CsSnI_3 foi baseada em alguns fatores. Primeiro, visto que a literatura relata que o CsSnI_3 dopado com Ge, SnF_2 , SnCl_2 , SnBr_2 (MA et al., 2020; CHEN et al., 2019; HEO et al., 2018; LEE et al., 2020) apresenta boa melhora de desempenho para aplicação em células solares, bem como para as demais peroviskitas quando é usado a dopagem, mas que ainda existe uma lacuna de conhecimento sobre este assunto, e por isso se faz necessário um estudo sistemático da dopagem no CsSnI_3 . Segundo, o material é um polimorfo similar ao CsPbI_3 , podendo existir em quatro fases similares, no entanto, nesse caso a fase de interesse fotovoltaico é a fase- γ , que é instável e transforma-se rapidamente na fase- δ não-peroviskita. E, uma vez que a dopagem se mostrou muito promissora para tratar essa questão com outras peroviskitas, principalmente por modificar o fator de tolerância, poderia ser novamente uma estratégia útil no contexto aqui abordado. Terceiro mas não menos importante, o CsSnI_3 não possui Pb em sua composição. Quarto, as características já ressaltadas antes que conferem boa possibilidade para aplicação em PVs, dentre essas características, o CsSnI_3 tem um dos *bandgaps* mais adequados para PVs, pois um fotovoltaico ideal deve ter um *bandgap* entre 1,1 e 2,0 eV. A determinação destes valores é baseada no espectro solar, que possui um pico próximo a 550 nm, num intervalo de 280 até 2400 nm. A figura 1.2 mostra um comparativo entre alguns materiais com relação aos seus *bandgaps*. Desta forma, é possível visualizar que o CsSnI_3 está dentre os materiais que detêm um *bandgap* adequado (cerca de 1,3 eV). Nota-se que certas peroviskitas que contêm Pb, como o $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI₃) e o CsPbI_3 - α , com *bandgap* de 1,5 eV e 1,76 eV, e PCEs de 9,7% e 17% respectivamente (MA et al., 2020; KIM et al., 2012; WANG et al., 2018), possuem um valor de *bandgap* próximo ao do CsSnI_3 .

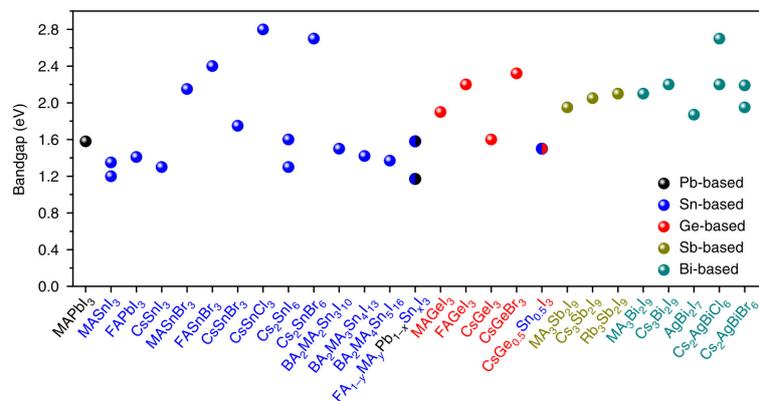


Figura 1.2 – Valores de *bandgaps* para diferentes peroviskitas. Fonte: referência (KE; KANATZIDIS, 2019).

Será empregado a Teoria do Funcional Densidade (DFT), fundamentada por W. Kohn and P. Hohenberg em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964) e posteriormente adequada

para aplicação por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965). Sua alta transferabilidade e poder de predição a torna uma metodologia altamente adequada para estudar novos materiais, ou materiais existentes modificados, como é o caso das perovskitas dopadas com metais de transição 3d, alvo deste trabalho. Esta ferramenta se baseia em empregar a densidade eletrônica em detrimento de funções de onda. Os métodos baseados em funções de onda podem eventualmente obter uma melhor precisão, mas para sólidos cristalinos possuem aplicações limitadas, com um altíssimo custo computacional. Com o uso da DFT podem ser obtidas características importantes dos materiais, como Energia de Formação, *bandgap*, densidade de estados, Coeficiente de Absorção Ótica, entre outras.

1.2.2 Objetivos específicos

- Estudo do CsSnI₃ não dopado. Faremos uma caracterização das propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas para diversas fases.
- Investigação da dopagem 100 % com os metais de transição para a fase Cúbica e Cúbica Distorcida. Neste ponto, estudaremos o limite superior de dopagem, buscando entender as modificações nas propriedades estruturais e eletrônicas geradas pelo dopante.
- Investigação da dopagem de 12,5 % com metais de transição para as super células Ortorrômbica, Super Cúbica e Amarela. Faremos primeiro um estudo dos parâmetros não locais (parâmetro de rede, ângulos cristalográficos, volume da célula unitária, etc) e locais (distâncias interatômicas, número de coordenação, distorções dos octaedros, etc). Posteriormente, estudaremos as propriedades energéticas (Energia de formação em diversos estados de carga e energia relativa). Por fim, faremos a caracterização das propriedades eletrônicas destes materiais dopados.

2 Metodologia

Os estudo de sistemas físicos em nível atomístico pode ser feito por métodos *ab initio*, que fazem uso da descrição Mecânico-Quântica, através da resolução da equação de Schrödinger. Neste presente trabalho, o formalismo quântico será empregado para a descrição dos elétrons, enquanto os núcleos serão abordados por uma descrição clássica. Esta técnica se mostra eficaz na descrição de propriedades eletrônicas de sistemas atomísticos cristalinos, como é o caso das perovskitas. Neste contexto, escolhemos uma metodologia baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT- do inglês, *Density Functional Theory*). Posto isto, o presente capítulo vem tratar das bases conceituais que sustentam esta teoria.

2.1 Hamiltoniana de muitos corpos

Para um material composto por N elétrons e M núcleos, a equação de Schrödinger independente do tempo é dada por:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

sendo que a função de onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ depende das coordenadas das posições eletrônicas $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ dos N elétrons; e das posições nucleares $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ dos M núcleos. Assim, o Hamiltoniano é escrito por:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & - \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_{Z_i}} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

ou de forma mais compacta:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}}_N + \hat{\mathcal{T}}_e + \hat{\mathcal{V}}_N + \hat{\mathcal{V}}_{N_e} + \hat{\mathcal{V}}_e, \quad (2.3)$$

onde $\hat{\mathcal{T}}_N$ é o operador de energia cinética para os núcleos, sendo m_{Z_i} a massa do i -ésimo núcleo, $\hat{\mathcal{T}}_e$ o operador energia cinética para os elétrons, $\hat{\mathcal{V}}_N$ o operador de interação repulsiva núcleo-núcleo, $\hat{\mathcal{V}}_{N_e}$ é o operador que descreve a interação atrativa elétron-núcleo, e $\hat{\mathcal{V}}_e$ é o operador que descreve a interação repulsiva elétron-elétron.

É importante notar que do ponto de vista atomístico, as interações relevantes para o sistema são de caráter Coulombiano, em detrimento a outras interações, como a gravitacional, que devido às proporções de massa minúsculas no ambiente atômico acabam por se tornar muito fracas em comparação com as interações Coulombianas. Interações nucleares, forte e fraca também não são relevantes, uma vez que não se atinge as proximidades do núcleo como objeto de análise.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para descrever moléculas e cristais em nível atômico, podemos partir da consideração de que os núcleos são muitos mais massivos que os elétrons (a massa do núcleo é aproximadamente 1800 vezes a massa do elétron) e que, portanto, seu movimento é lento em relação ao movimento dos elétrons. Ou seja, a nuvem eletrônica se adapta instantaneamente a alteração nas posições nucleares, mas o núcleo não acompanha com a mesma velocidade alterações da nuvem eletrônica. Essa diferença na razão entre as massas permite fazer o desacoplamento dos movimentos nucleares e eletrônicos, o que caracteriza a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927).

O desacoplamento permite escrever a função de onda de muitos corpos como um produto de funções de onda eletrônicas e nucleares:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi(\mathbf{R}). \quad (2.4)$$

A função de onda eletrônica ψ depende parametricamente das posições \mathbf{R} dos núcleos, o que significa que teremos diferentes funções de ondas para os elétrons de cada posição dos núcleos fixos. Já ϕ dependerá somente das coordenadas de posições nucleares \mathbf{R} .

Devido ao desacoplamento da função de onda, é possível resolver a equação de Schrödinger independente do tempo de forma separada. Primeiro resolvemos somente a parte eletrônica, e utilizamos estas soluções para resolver a parte nuclear. Ao resolver a parte eletrônica, os núcleos podem ser considerados fixos. Assim, a energia cinética \hat{T}_N será negligenciada, e \hat{V}_n será apenas uma constante aditiva no hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e , que será:

$$\hat{H}_T = \hat{V}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e = \hat{V}_N + \hat{H}_e. \quad (2.5)$$

A solução da parte eletrônica consiste em obter os auto-estados ψ e auto-valores \mathcal{E}_m da equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo:

$$\hat{H}_e\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}_m(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.6)$$

Assim, a energia total (autovalor de \hat{H}_T para núcleos fixos) será:

$$E_m(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_m(\mathbf{R}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (2.7)$$

Se notarmos que é possível expandir a solução geral da equação de Schrödinger usando as soluções separadas, parte eletrônica e nuclear, é possível escrever (2.4) como:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_m(\mathbf{R}), \quad (2.8)$$

e quando substituirmos em (2.1), obtemos:

$$\left(- \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_{Z_i}} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 + \mathcal{E}_m(\mathbf{R}) \right) \phi_n(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R})_n + \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla)\phi_m(\mathbf{R}). \quad (2.9)$$

Onde os C_{nm} são termos de acoplamento entre os estados eletrônicos e nucleares. Se este acoplamento for fraco, C_{nm} podem ser desprezados, resultando na equação de Schrödinger independente do tempo para os núcleos, ou seja,

$$\hat{\mathcal{H}}_N \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}), \quad (2.10)$$

com

$$\hat{\mathcal{H}}_N = - \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_{Z_i}} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 + \mathcal{E}_n(\mathbf{R}), \quad (2.11)$$

onde $\mathcal{E}_n(R)$ é um potencial efetivo obtido a partir da solução do hamiltoniano eletrônico. Essa abordagem, que permite resolver em separado primeiro a parte eletrônica e depois a nuclear, constitui a aproximação de Born-Oppenheimer. Vale ressaltar que a parte nuclear pode ser resolvida classicamente, considerando $\mathcal{E}_n(R)$ como a superfície de potencial a que os núcleos estão sujeitos. No entanto, a solução da parte eletrônica ainda é um problema de alto custo computacional para sistemas com dezenas de átomos. A DFT lança uma proposta para solucionar essa questão. Essa saída será discutida nas próximas seções.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional Densidade (DFT) foi desenvolvida e apresentada por W. Kohn e P. Hohenberg (HOHENBERG; KOHN, 1964) em 1964. Uma grande contribuição para sua aplicabilidade foi dada posteriormente por W. Kohn e L. J. Sham (KOHN; SHAM, 1965) em 1965. A DFT se apresenta como uma alternativa para obter a solução da parte eletrônica do problema de muitos corpos trazendo a densidade eletrônica como a peça chave para a descrição do estado fundamental, e assim, torna-se uma ferramenta poderosa para simulações de materiais em escala atômica.

2.3.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

A DFT objetiva a utilização da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$ em substituição às funções de onda ψ (KOHN; BECKE; PARR, 1996) para obter o estado fundamental eletrônico. É conhecido que ψ é o objeto fundamental da descrição na Mecânica Quântica, e que depende das coordenadas dos N elétrons do sistema. Sendo que três coordenadas são de posição para cada elétron, o que leva o problema a uma função de onda com $3N$ variáveis. A introdução da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é uma saída para tornar o caso mais tratável numericamente, transformando o problema em uma equação de três variáveis. Ou seja, a equação de Schrödinger de $3N$ variáveis, vira um problema de três variáveis. Esta solução foi apresentada por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 no artigo intitulado "*Inhomogeneous Electron Gas*" (HOHENBERG; KOHN, 1964).

A Teoria do Funcional Densidade está fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn. Os teoremas podem ser demonstrados considerando um sistema de N elétrons, com \mathbf{r}_i sendo o vetor posição do i -ésimo elétron.

TEOREMA 1: *O potencial externo $\hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.*

Prova: Se consideramos ψ como sendo o estado fundamental para um sistema caracterizado por um hamiltoniano \hat{H} , onde:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}}, \quad (2.12)$$

com \hat{T} sendo a energia cinética, \hat{U}_{ee} a energia de interação elétron-elétron e \hat{V}_{ext} um potencial externo ao qual o sistema é submetido. Então, supondo que exista outro potencial externo \hat{V}'_{ext} , resultando em \hat{H}' e um estado fundamental Ψ' . E que, por hipótese, os potenciais levam a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Então podemos escrever que:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} | \psi' \rangle, \\ E'_0 &= \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}'_{\text{ext}} | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}'_{\text{ext}} | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Ou ainda, pode ser escrito como:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \psi' \rangle, \quad (2.14)$$

que resultará em :

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle &= E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle \\ E'_0 &< \langle \psi | \hat{H} - \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}'_{\text{ext}} | \psi \rangle \\ E'_0 &< E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde as seguintes relações foram usadas:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle &= \int \int \dots \int \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r d^3r_2 \dots d^3r_N \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Repetindo o procedimento para $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ teremos que:

$$E_0 < E'_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.17)$$

E agora, somando a equação acima com (2.15) e lembrando que por hipótese ρ são a mesma, temos:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (2.18)$$

O que é um absurdo. Então a suposição de que $\psi \neq \psi'$ está errada, e só resta concluir que na verdade temos $\psi = \psi'$ para o mesmo valor de $\rho(\mathbf{r})$. Dessa forma vemos que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental contém a mesma informação sobre o sistema que a função de onda ψ do estado.

O segundo Teorema diz que:

TEOREMA 2: *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade eletrônica do estado fundamental exata $\rho(\mathbf{r})$,*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle. \quad (2.19)$$

Prova: Usando que ρ é a densidade eletrônica de um estado ψ , que não precisa ser a densidade que vem de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ que deve ser ρ_0 . Assim

$$\begin{aligned} \rho \neq \rho_0 &\Rightarrow \psi \neq \psi_0, \text{ ou seja, } E > E_0, \\ \rho = \rho_0 &\Rightarrow \psi = \psi_0, \text{ ou seja, } E = E_0. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Considerando a equação (2.19), escrevemos

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.21)$$

ou ainda,

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle. \quad (2.22)$$

Em (2.19), $F[\rho]$ é um funcional universal para qualquer sistema Coulombiano, enquanto que $\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle$ será um termo que dependerá do sistema em específico. Podemos escrever para ρ_0 a (2.22) é

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle, \quad (2.23)$$

onde ψ_0 é a função do estado fundamental. Assim ρ_0 determina ψ_0 e ρ determina ψ . Sendo que ρ_0 e ρ são determinados por algum potencial externo, então podemos aplicar o princípio variacional, assim

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad (2.24)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.25)$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.26)$$

Ou seja

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.27)$$

Podemos dizer que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, onde o seu valor mínimo é obtido pela densidade eletrônica do estado fundamental. Fundamentados os dois teoremas, o que falta é uma implementação na prática que permita o uso da DFT em simulações, que será descrita abaixo.

2.3.2 Equações de Kohn-Sham

O formalismo de Kohn e Sham consiste em abordar um sistema real com elétrons interagentes como um sistema não interagente com a mesma densidade eletrônica do interagente. Quando considerarmos um sistema não interagente, denotando por (NI), submetido a um potencial efetivo, temos que a correspondente equação de Schrödinger pode ser escrita como segue:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{eff},\sigma}[\rho](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma}^{\text{NI}} \psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

onde a densidade de probabilidade será:

$$\rho^{\text{NI}}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}^{\text{NI}}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

$f_{k\sigma}$ representa o número de ocupação do orbital $k\sigma$. Que de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, podemos ter um valor $0 \leq f_{k\sigma} \leq 1$. E σ representará as possíveis orientações de *spin* do elétron $\{\uparrow, \downarrow\}$.

Por outro lado, pode-se escrever a energia total de um sistema interagente como um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, com a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= E_{\text{K}}[\rho] + U_{ee}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \\ &= E_{\text{K,NI}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{X}}[\rho] + (E_{\text{K}}[\rho] - E_{\text{K,NI}}[\rho] + U_{ee}[\rho] - E_{\text{H}}[\rho] - E_{\text{X}}[\rho]) + V_{\text{ext}}[\rho] \\ &= E_{\text{K,NI}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{X}}[\rho] + E_{\text{C}}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \end{aligned} \quad (2.30)$$

com $E_{\text{K,NI}}[\rho]$, sendo a energia cinética não interagente dos elétrons. O termo $E_{\text{H}}[\rho]$ representa a energia de Hartree, que é similar a um termo de interação entre os elétrons classicamente. O $E_{\text{X}}[\rho]$ é a energia de troca, que é um termo quântico que surge quando assumimos funções de onda que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, ou seja, funções de onda antissimétricas. E $E_{\text{C}}[\rho]$ corresponde a energia de correlação, que constitui uma união de todas as energias de interação quânticas desconhecidas. Normalmente se une os termos de correlação e troca, para criar o chamado funcional de troca-correlação:

$$E_{\text{XC}}[\rho] = E_{\text{X}}[\rho] + E_{\text{C}}[\rho]. \quad (2.31)$$

Para ser mais claro, o termo de troca-correlação inclui a energia de troca eletrônica, a energia de correlação de um sistema interagente com densidade ρ , e uma correção de energia cinética do sistema real, uma vez que há diferença entre o sistema de elétrons não-interagentes e o sistema real (interagente).

A proposição de Kohn e Sham foi minimizar a energia total para encontrar a densidade no estado fundamental. Para isso, usou cálculo variacional incluindo o número de elétrons fixo como vínculo:

$$\delta \left(E[\rho] - \nu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d^3r - N \right] \right) = 0, \quad (2.32)$$

onde ν é um multiplicador de Lagrange, e lembrando que $V_{\text{ext}}[\rho]$ se escreve da forma $V_{\text{ext}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r$, então:

$$\frac{\delta E_{\text{K,NI}}[\rho]}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{H}}[\rho]}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \nu, \quad (2.33)$$

e ainda, para o caso de um sistema não interagente podemos escrever que:

$$\frac{\delta E_{\text{K,NI}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{eff},\sigma}[\rho](\mathbf{r}) = \nu. \quad (2.34)$$

Então, comparando as equações (2.33) e (2.34), temos uma expressão para o potencial efetivo, dado por:

$$v_{\text{eff},\sigma}[\rho](\mathbf{r}) = v_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}[\rho](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (2.35)$$

com:

$$v_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{H}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Rightarrow \text{Potencial de Hartree}, \quad (2.36)$$

$$v_{\text{XC}}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Rightarrow \text{Potencial de troca-correlação}. \quad (2.37)$$

Substituindo o potencial efetivo na equação (2.28), chegamos às denominadas **equações de Kohn-Sham(KS)**:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{KS},\sigma}[\rho](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.38)$$

$$v_{\text{KS},\sigma}[\rho](\mathbf{r}) = v_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}[\rho](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (2.39)$$

onde $\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham, e $v_{\text{KS},\sigma}[\rho](\mathbf{r})$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham. Essas equações, juntamente com a densidade eletrônica,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^{N_{\sigma}} f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.40)$$

permite a resolução do problema eletrônico de forma autoconsistente. Nas equações de Kohn-Sham, os orbitais de KS e os potenciais são desconhecidos inicialmente, por isso é necessário conhecer ρ para resolver o potencial efetivo e depois os orbitais KS, no entanto, para se ter ρ é necessário o conhecimento dos orbitais KS de ante-mão, devido a isso, se emprega o método autoconsistente para a solução das equações. O ciclo autoconsistente é mostrado na figura (2.1), onde:

1- Propõe-se uma densidade eletrônica tentativa ρ^0 que será utilizada como uma densidade de entrada ρ^{in} no passo 1,

2- Calcula-se o potencial KS, depois os orbitais de KS, e por fim uma nova densidade de saída ρ^{out} ,

3- Compara-se se as densidades são suficientemente iguais. Normalmente, é verificado se a diferença entre as energias geradas pelas densidades eletrônicas ρ^{in} e ρ^{out} são menores do que um valor pré estabelecido, por exemplo: 1×10^{-5} eV. Em caso afirmativo, segue-se para o passo 5. Caso contrário, segue-se ao passo 4.

4- Uma nova densidade é criada, com a mistura de ρ^{in} e ρ^{out} . Retorna-se ao passo 1, mas adotando esta nova densidade como o ρ^{in} .

5- Considera-se que a equação auto-consistente convergiu. A densidade eletrônica e os orbitais KS do estado fundamental foram obtidos.

A DFT permite calcular de forma exata a energia total para o problema de muitos corpos se o funcional de troca-correlação exato for conhecido. No entanto, esse funcional (exato) não é conhecido. Portanto, a utilização prática da DFT utiliza aproximações para os funcionais de troca e correlação. Existem inúmeras aproximações para o funcional de troca e correlação, cada uma com particularidades. Algumas destas aproximações serão discutidas na seção seguinte.

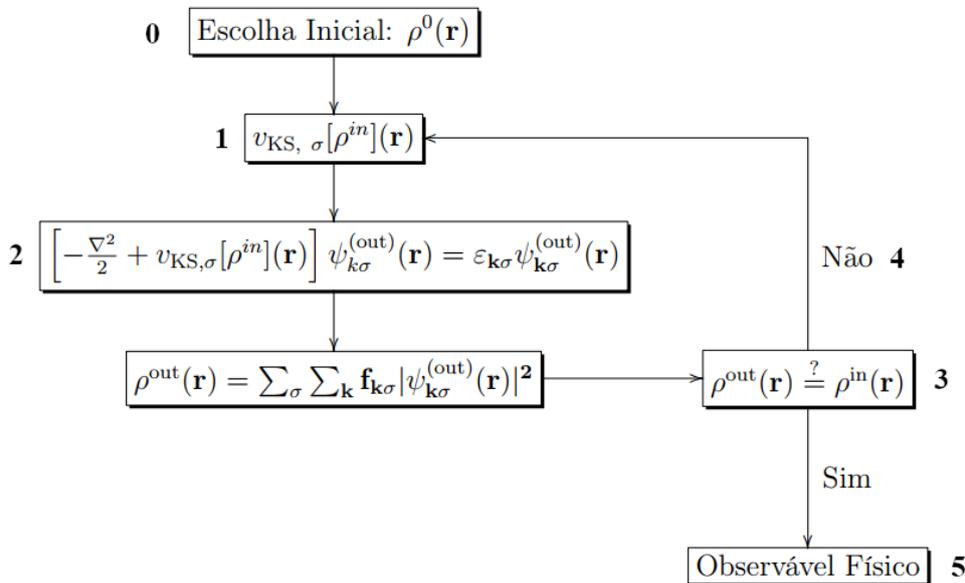


Figura 2.1 – Ciclo de autoconsistência. *Fonte: elaborada pelo autor.*

2.3.3 Funcionais de Troca e Correlação

Através da DFT é possível calcular valores exatos para o problema de muitos corpos, no entanto isso só seria possível com o conhecimento exato do funcional de troca-correlação, $E_{XC} = E_X + E_C$. Como atualmente isto não é possível, usa-se diversas aproximações que foram desenvolvidas ao longo dos anos. As principais aproximações podem ser classificadas

em três categorias:

1-Funcionais locais(KOHN; SHAM, 1965), onde utiliza-se a aproximação da densidade local (LDA-*Local Density Approximation*) e sua forma tem uma dependência com os valores de $\rho(\mathbf{r})$ para cada ponto do espaço \mathbf{r} .

2-Funcionais semilocais(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), onde utiliza-se a aproximação do gradiente generalizado (GGA-*Generalized Gradient Approximation*). Nesta aproximação, as expressões para E_{XC} dependem da densidade $\rho(\mathbf{r})$ em cada ponto \mathbf{r} , e também o seu gradiente $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$, ou seja, a variação local da densidade.

3- Funcionais não locais(HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003), que usam uma parte do termo de troca exato (oriundo do método de Hartree-Fock(SLATER, 1951)). Em geral, estes funcionais permitem uma maior precisão no cálculo dos *bandgaps*.

Neste trabalho, adotaremos principalmente funcionais de troca-correlação semilocais (GGA) com a formulação proposta por Perdew, Burke, e Ernzerhof (GGA-PBE)(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), e para fins de maior precisão no cálculo dos *bandgaps*, utilizamos o funcional híbrido HSE06(HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003; HEYD; SCUSERIA, 2004a; HEYD; SCUSERIA, 2004b; HEYD et al., 2005) para a descrição da parte eletrônica. Por isso, será detalhado abaixo as características desses funcionais, com uma breve introdução a LDA, uma vez que o GGA-PBE utiliza expressões da LDA.

2.3.3.1 Aproximação da Densidade Local

A LDA(HOHENBERG; KOHN, 1964) têm a expressão geral dada por:

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}([\rho(\mathbf{r})], \mathbf{r})d^3r, \quad (2.41)$$

onde $\epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$. Na LDA, um sistema heterogêneo é tratado como a soma de sistemas homogêneos infinitesimais, cada um tendo uma densidade uniforme $\rho(\mathbf{r})$. Assim, a densidade de energia por partícula ϵ_{XC} do sistema heterogêneo é aproximada localmente pela energia de troca-correlação do sistema homogêneo. Por consequência, a LDA descreve bem sistemas com densidade eletrônica aproximadamente homogênea, mas falha quando há variação espacial significativas, ou seja, para sistemas com um alto ou médio grau de inomogenedade. Nesse contexto, a GGA se aplica melhor por permitir levar em conta efeitos da variação da densidade eletrônica.

2.3.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

No caso Aproximação do Gradiente Generalizada (GGA)(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), é usado a densidade local num dado ponto \mathbf{r} e o gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$,

que mede a variação de $\rho(\mathbf{r})$ na localidade. Podemos escrever que:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{XC}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d^3r. \quad (2.42)$$

Esta expressão é válida para diversas formulações de funcionais de troca e correlação GGA, onde a função f_{XC} não é única, pois varia para cada formulação empregada. No caso específico do GGA-PBE, a energia de correlação, E_c é dada

$$E_C^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho[\epsilon_C^{LDA}(r_s) + H(r_s, t)] d^3r, \quad (2.43)$$

onde ϵ_C^{LDA} é a energia de correlação por elétron para um gás homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$ e r_s é o raio local de Seitz ($\rho = 3/4\pi r_s^3$). A função H inclui uma correção na energia de correlação de um gás de elétrons que varia a densidade eletrônica lentamente no espaço com $\nabla\rho(\mathbf{r})$. As informações do gradiente estão contidas na função auxiliar t .

A energia de troca PBE é:

$$E_X^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_X^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) F_x(S) d^3r, \quad (2.44)$$

aqui, ϵ_X^{LDA} é energia de troca por elétron para um gás homogêneo. F_x é a função que corrige a energia de troca considerando-se no espaço através de $\nabla\rho$. S é a função auxiliar que carrega a informação sobre o gradiente de ρ .

2.3.3.3 Funcional HSE06

O funcional HSE06 pode ser entendido como uma variação de outro funcional híbrido, o PBE0(ADAMO; BARONE, 1999), que tem forma:

$$E_{XC}^{PBE0} = 0,75E_X^{PBE} + 0,25E_X^{HF} + E_C^{PBE}, \quad (2.45)$$

onde, E_X^{PBE} e E_C^{PBE} são contribuições de troca e correlação do funcional semilocal PBE, e E_X^{HF} é a energia de troca exata oriunda da aproximação de Hartree-Fock. No funcional PBE0, existe 25% da energia de troca calculada com o termo de Hartree-Fock(FROESE-FISCHER, 1977; FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018), e o restante oriunda do funcional GGA-PBE. E_X^{HF} é dado por:

$$E_X^{HF} = \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^N \int \int \psi_i^{KS}(\mathbf{r})^* \psi_j^{KS}(\mathbf{r}')^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^{KS}(\mathbf{r}') \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) dr dr', \quad (2.46)$$

onde ψ_i^{KS} são os orbitais de KS de uma partícula. No funcional HSE, o termo E_X^{HF} é dividido em uma contribuição de curto alcance (CA) e outra de longo alcance (LA). Esta separação é baseada na aproximação para a função $\frac{1}{r}$ que aparece no operador de Coulomb. Há a inserção de uma função erro, $erf(\omega r)$, ou seja:

$$\frac{1}{r} = \frac{erf(\omega r)}{r} + \frac{erfc(\omega r)}{r}, \quad (2.47)$$

com

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt = 1 - \operatorname{erf}(x), \quad (2.48)$$

onde, $x = \omega r$. As funções $\operatorname{erf}(x)$ e $\operatorname{erfc}(x)$ são complementares, ou seja, quando $\operatorname{erf}(x) \rightarrow 0$ temos $\operatorname{erfc}(x) \rightarrow 1$ e quando $\operatorname{erfc}(x) \rightarrow 1$, temos $\operatorname{erf}(x) \rightarrow 0$. O primeiro termo da equação (2.47) é o de longo alcance, e o segundo é o termo de curto alcance. Para $\omega \rightarrow 0$ o termo LA será zero e só restará o CA, similar ao operador de Coulomb original. E caso $\omega \rightarrow \infty$ ocorre o contrário.

Assim, a expressão para o funcional HSE será escrito como

$$E_{XC}^{HSE} = aE_X^{HF,CA}(\omega) + (1-a)E_X^{PBE,CA}(\omega) + E_X^{PBE,LA}(\omega) + E_C^{PBE}, \quad (2.49)$$

com a sendo um termo de mistura, e ω é um parâmetro ajustável que define a magnitude de cada contribuição. $E_X^{HF,CA}$ é o termo de Hartree-Fock de curto alcance, $E_X^{PBE,CA}$ e $E_X^{PBE,LA}$ são os componentes de curto e longo alcance do funcional PBE, e E_C^{PBE} é o termo de energia de correlação PBE. Usualmente utiliza-se $a = \frac{1}{4}$, $\omega = 0, 2$, que é conhecido como HSE06. Quando $\omega = 0$, o HSE06 se transforma no PBE0, uma vez que o termo $E_X^{PBE,LA}$ de longo alcance será zero.

2.4 Função de Base: Ondas planas

Para obter os orbitais de KS, $\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})$, é necessário fazer a expansão destes em um conjunto de funções denominadas funções de base ($\psi_{k\sigma}$). Expandimos os orbitais KS como uma combinação linear destas funções base $\psi_{k\sigma}$, e a solução da equação de Schrödinger consiste em determinar os coeficientes desta expansão. Devido à periodicidade dos sistemas cristalinos, o potencial a que os elétrons estão sujeitos ($U(\mathbf{r})^1$) deve ser invariante por simetria de translação, ou seja, $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{T})$, onde \mathbf{T} é um vetor de translação da rede. Devido também à simetria do cristal, a densidade eletrônica da função base deverá ser simétrica, o que significa que $|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 = |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r} + \mathbf{T})|^2$. Daqui decorrem as funções de Bloch, que satisfazem essas condições, e portanto, podem ser expandidas em:

$$\psi_{k\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{k\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.50)$$

onde \mathbf{k} é o vetor recíproco na Zona de Brillouin (ZB) e $u_{k\sigma}(\mathbf{r})$ são as funções periódicas de Bloch, que devem possuir a mesma periodicidade da rede cristalina. No método de ondas planas, expandimos as funções de Bloch em ondas planas. Assim, a função de onda se torna:

$$u_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{k\sigma}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.51)$$

¹ Quando aplicado à DFT, este será o potencial efetivo de Kohn-Sham.

com \mathbf{G} sendo o vetor do espaço recíproco e Ω o volume da célula unitária. Assim os orbitais KS são expandidos na base de ondas planas como

$$\psi_{k\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{k\sigma}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.52)$$

De forma geral, quanto maior o conjunto de ondas planas, melhor será a descrição dos orbitais KS, no entanto, aumenta-se o custo computacional significativamente. Por isso, é necessário o equilíbrio entre precisão computacional e custo (tempo) computacional. Na prática é estipulada uma energia cinética de onda $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2(1/2)$ que atua como uma energia de corte, E_{cut} , que define o tamanho do conjunto de ondas planas a ser utilizado.

2.5 Aplicação da DFT com o código VASP

Para executar cálculos de primeiros princípios (do latim, *ab initio*) foi utilizado o código VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) versão 5.4.4 que usa Teoria do Funcional da Densidade para simular sistemas quânticos. O VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996) possui quatro arquivos de entrada necessários para executar os cálculos, os quais são: INCAR, POTCAR, POSCAR e KPOINTS, abaixo será detalhado um pouco mais sobre esses arquivos.

INCAR: explicita o tipo de cálculo que se quer fazer, e os parâmetros utilizados. Abaixo seguem exemplos de alguns parâmetros relevantes para os cálculos:

- ENCUT: Estabelece uma energia de corte que define o tamanho do conjunto de ondas planas.
- ISPIN: Define se o cálculo possui grau de liberdade de *spin* ou não.
- ISIF: Determina o algoritmo utilizado para movimentos nos núcleos (se o tensor de estresse será calculado, ou como as posições iônicas serão modificadas no cálculo)
- NSW: Define o número máximo de movimentos iônicos.
- EDIFF: Indica o critério de convergência entre $E[\rho_{in}]$ e $E[\rho_{out}]$ para a solução auto-consistente da parte eletrônica.

POTCAR: Apresenta os projetores PAW para cada espécie atômica, bem como sua massa atômica e configuração de valência. Quando é necessário mais de uma espécie química, é feito a concatenação do POTCAR das espécies desejadas em um só POTCAR.

POSCAR: Esse arquivo contém a geometria e os vetores de translação da rede cristalina do material tratado.

KPOINTS: Define o conjunto de pontos \mathbf{k} para integrar a Zona de Brillouin. Esses pontos podem ser definidos de forma automática pelo programa (MONKHORST; PACK, 1976), ou mesmo ser inseridos manualmente para pontos \mathbf{k} de interesse.

Para variáveis não informadas nos arquivos de entrada, o programa usa definições padrões pré-estabelecidas. Por isso deve-se tomar cuidado com as variáveis não informadas, já que seu valor padrão pode mudar. Mais detalhes destas e de outras variáveis podem ser encontrados na página de documentação do VASP (GMBH, 2022).

Abaixo encontra-se detalhes dos projetores PAW utilizados nesse trabalho:

Tabela 2.1 – Todos os arquivos POTCAR foram obtidos da biblioteca potpaw_pbe_5.4 com a variante GW. As informações mais importantes dos projetores PAW selecionados incluem o nome do projetor PAW-PBE, data de criação do projetor, número de elétrons de valência (Z_{val}), configuração eletrônica dos estados de valência e energia de corte máxima recomendada (ENMAX), para todas as espécies químicas selecionadas. A escolha do POTCAR para metais de transição que ocupam o sítio B foi feita considerando a escolha do menor ENMAX entre todos os disponíveis.

Elemento	POTCAR PAW-PBE	Data POTCAR	Z_{val}	Valência	ENMAX (eV)
Cs	Cs_sv_GW	03/23/2010	9	$5s^2 5p^6 5d^1$	198,101
Sn	Sn_d_GW	03/15/2013	14	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	260,066
I	I_GW	03/12/2012	7	$5s^2 5p^5$	175,647
Sc	Sc_sv	09/07/2000	11	$3p^6 3d^2 4s^1$	222,660
Ti	Ti_sv	09/26/2005	12	$3s^2 3p^6 3d^3 4s^1$	274,610
V	V_sv	08/02/2007	13	$3s^2 3p^6 3d^4 4s^1$	263,673
Cr	Cr_pv	08/02/2007	12	$3p^6 3d^5 4s^1$	265,681
Mn	Mn_GW	03/31/2010	7	$3p^6 4s^1$	278,537
Fe	Fe	09/06/2000	8	$3d^7 4s^1$	267,882
Co	Co	08/02/2007	9	$3d^8 4s^1$	267,968
Ni	Ni	08/02/2007	10	$3d^9 4s^1$	269,532
Cu	Cu	06/22/2005	11	$3d^{10} 4s^1$	295,446
Zn	Zn	09/06/2000	12	$3d^{10} 4s^2$	276,723

O raio de corte das funções base (ENCUT) foi escolhido como dobro do maior valor recomendado pelo VASP dentre todos os elementos considerados, (neste caso o Cu). Portanto, o valor de $2 \cdot \text{ENMAX} = 590,892 \text{ eV}$. Esta escolha é necessária para uma melhor otimização dos vetores de rede com cálculos de tensor de estresse.

3 Resultados

3.1 CsSnI₃ puro

Nesta seção, serão apresentados nossos resultados sobre as propriedades do CsSnI₃ puro (não dopado). Exploramos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas para uma posterior comparação com dados presentes na literatura, sejam experimentais ou teóricos.

3.1.1 CsSnI₃ puro: Propriedades estruturais

O CsSnI₃ sofre mudanças de fase com a variação da temperatura devido a rotações e distorções na gaiola octaédrica formada pelas ligações Sn–I(SILVA et al., 2015). Há três tipos principais de distorções, a saber: (i) rotações entre os octaedros; (ii) distorções internas nos octaedros, onde as 6 ligações químicas Sn–I ficam com comprimentos diferentes. Este tipo particular de distorção é comumente denominada distorção de Jahn-Teller(DIAS; LIMA; SILVA, 2021; CHRISTENSEN; RASMUSSEN, 1965; STOUMPOS et al., 2015) (JT); (iii) e deslocamento dos cátions enclausurados, que para o material estudado são os átomos de Cs. Existem duas estruturas Ortorrômbicas pertencentes ao grupo espacial $Pnma$ que coexistem a temperatura ambiente. Uma delas é a Ortorrômbica Amarela (Y), com octaedros compartilhando as arestas, possuindo *bandgap* indireto de 2,6 eV, sendo esta fase isolada e caracterizada em 1980(MAUERSBERGER; HUBER, 1980). A outra fase Ortorrômbica é Preta (B- γ), que é uma peroviskita 3D com octaedros compartilhando os vértices, possuindo *bandgap* de 1,3 eV, descoberta por Yamada et al.(YAMADA et al., 1991) em 1991. Quando exposta ao ar, a peroviskita Preta sofre uma transição para a fase não-peroviskita Amarela em condição ambiente(CHUNG et al., 2012; SILVA et al., 2015). Acima da temperatura ambiente existem mais duas estruturas possíveis para o CsSnI₃: (i) a fase Cúbica Preta (B- α) pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, que ocorre quando a fase Y é aquecida acima de 425 K; (ii) e a fase Tetragonal (B- β) (grupo espacial $P4/mbm$) que é gerada quando a fase B- α é resfriada a 426 K. Um resfriamento ainda maior converte a fase B- β de volta para a B- γ (YAMADA et al., 1991; CHUNG et al., 2012; SILVA et al., 2015). O processo de distorções e rotações é peculiar a cada Perovikita, sendo que algumas apresentam variações de fase similar ao CsSnI₃, como por exemplo o CsPbI₃. Outras não manifestam a fase Y (Amarela) experimentalmente, como é o caso do CsPbBr₃ e o CsPbCl₃(DERETZIS et al., 2021). E outras ainda podem ter distorções de Jahn-Teller, que são a ocorrência de três comprimentos de ligações mais longos e três mais curtos nas ligações SnI₆ que formam os octaedros. JT ocorre no caso do CsGeX₃, X=I, Br e Cl, por exemplo(DIAS; LIMA; SILVA, 2021). As informações acima resumem

os conhecimentos sobre a estrutura do CsSnI_3 do ponto de vista experimental.

Do ponto de vista teórico, também é demonstrado que as distorções nos octaedros desempenham um papel fundamental nas propriedades das perovskitas. Nesse sentido, existem alguns tipos de distorções importantes. O octaedro sem distorções é mostrado na figura 3.1(a) com todas as ligações Sn–I de mesmo comprimento. O octaedro distorcido pode ser visto na figura 3.1(b), onde três ligações Sn–I do octaedro SnI_6 são alongadas (d_l), enquanto as outras três são contraídas (d_s), formando assim distorções JT. E ainda na figura 3.1(c) é possível ver as distorções JT em uma outra representação, mostrando claramente como os octaedros ficam quando distorcidos. Existem mais três distorções relevantes, sendo duas devido a rotações dos octaedros e uma terceira que seria o deslocamento do cátion de Césio. Esse deslocamento do cátion é indicado na figura 3.1(d), enquanto que a figura 3.1(e) representa a rotação em fase contrária dos octaedros (em inglês *Out-Of-Phase Rotation*, OR) e o painel 3.1(f) mostra a rotação em fase (em inglês *In-Phase Rotation*, IR). Figuras 3.1(g) e 3.1(h) mostram a estrutura Cúbica Ideal e a Cúbica Distorcida respectivamente, que são consequência das ligações BX_6 que formam os octaedros representadas na figura 3.1(a) e 3.1(b). Por último, a figura 3.1(i) representa a fase Super Cúbica, que tem os Iodos deslocados aleatoriamente e que também pode conter deslocamentos dos cátions como mostrado na figura 3.1(d). A fase Super Cúbica foi proposta recentemente por Zhao *et al.* (ZHAO *et al.*, 2020) como um modelo teórico dentro da aproximação de super célula capaz de uma melhor comparação com dados experimentais perante perovskitas Cúbicas.

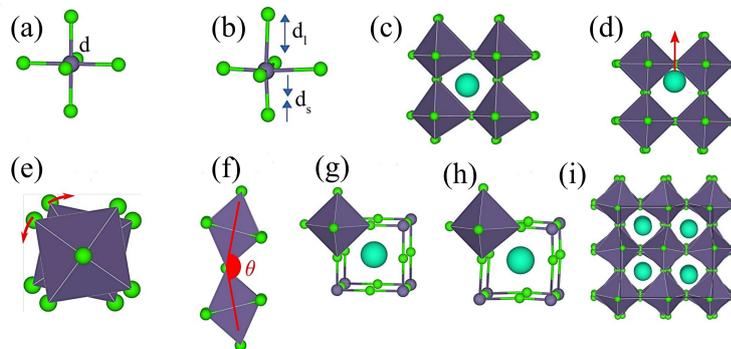


Figura 3.1 – Representação molecular do cristal de perovskita em suas diferentes fases estruturais. (a) Octaedro ideal; (b) Octaedro distorcido (distorções de Jahn-Teller, JT); (c) Octaedro distorcido representado com modelo de poliedros; (d) Cátion deslocado; (e) Rotação em fase contrária do octaedro (OR); (f) Rotação em fase do octaedro (IR); (g) Estrutura Cúbica Ideal; (h) Cúbica Distorcida; e (i) Fase Super Cúbica. Adaptado da referência (DIAS; LIMA; SILVA, 2021).

Para obter uma verificação teórica mais completa, o processo de otimização de geometrias foi feito minuciosamente. Empregamos cálculos de otimização com tensor de estresse (onde os vetores de rede estão otimizados em conjunto com as posições atômicas) com alguns tipos variados de vínculos para fixar os vetores de rede. Esses

vínculos impedem que a célula unitária altere seu formato livremente durante o processo de relaxação, permitindo um controle maior da simetria do material. Dito isto, neste trabalho serão investigadas nove fases distintas do CsSnI₃. Abaixo está uma descrição detalhada de como cada uma destas diferentes fases foram construídas, juntamente com as suas representações, apresentadas na figura 3.2.

1. **Cúbica Ideal $1 \times 1 \times 1$ (Cúbica)**: Foi adotada uma célula unitária Cúbica com cinco átomos na base e um parâmetro de rede inicial de 6,21 Å obtido da referência (YAMADA et al., 1991). A célula contém um átomo de Cs no centro da célula unitária, e um Sn é colocado no vértice da caixa enquanto os Iodos estão no centro das arestas, como pode ser visto na figura 3.2(a) e 3.2(b). Não foi empregado nenhum vínculo no tensor de estresse neste caso.
2. **Cúbica Distorcida $1 \times 1 \times 1$ (D-Cúbica)**: Para a construção da fase Cúbica Distorcida, começamos com a Cúbica Ideal, e posteriormente empregamos pequenos deslocamentos de 0,05 Å nos Iodos na direção das arestas, gerando assim os deslocamentos nos octaedros devido ao aumento no comprimento de algumas ligações Sn–I e encurtamento de outras, como pode ser visto na figura 3.2(c). Nenhum vínculo no tensor de estresse foi empregada na otimização estrutural.
3. **Tetragonal com Rotação em Fase (Tetragonal-IR) e Tetragonal com Rotação em Fase Contrária (Tetragonal-OR)**: Começamos criando uma super célula a partir da fase Cúbica Ideal com os vetores da rede com duas vezes o comprimento do parâmetro de rede da fase Cúbica na direção z , e mais dois vetores de comprimento $\sqrt{2}$ na diagonal da caixa, no plano xy . Assim geramos uma célula de simulação tetragonal no qual podemos aplicar distorções e rotações nos octaedros. Um esboço dessa estrutura pode ser vista na figura 3.2(d). Então geramos rotações nos octaedros para a fase Tetragonal-IR que se assemelham a inclinações entre os octaedros vizinhos, como pode ser visto na figura 3.1(f), resultando em uma fase Ortorrômbica, como mostrada na figura 3.2(e). Para a Tetragonal-OR rotacionamos os octaedros em sentido horário em uma camada e anti-horário na camada logo abaixo, repetindo o padrão para o restante da estrutura. A figura 3.1(e) mostra uma ideia de como isso é feito. O resultado desta fase em particular pode ser visto na figura 3.2(f). Aqui foram empregados vínculos no tensor de estresse, sendo usados ângulos fixos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ e $a=b$ para manter a estrutura tetragonal.
4. **Tetragonal Distorcida com Rotação em Fase (D-Tetragona-IR, do inglês. *Distorted Tetragonal In-Phase Rotation*) e Tetragonal Distorcida em Fase Contrária (D-Tetragonal-OR, do inglês *Distorted Tetragonal Out-Rotation*)**: Possuem geometrias iniciais iguais às fases Tetragonal-OR e Tetragonal-

IR, mas aqui não adotaremos vínculos no tensor de estresse na otimização estrutural, permitindo assim alterações nos ângulos e comprimentos dos vetores de rede.

5. **Super Cúbica $2 \times 2 \times 2$ (Scúbica)**: Iniciamos com uma super célula $2 \times 2 \times 2$ gerada a partir da fase Cúbica Ideal e depois empregamos deslocamentos aleatórios de $0,5 \text{ \AA}$ nos Iodos. O resultado é mostrado na figura 3.2(g). Aqui foram adotados $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ e $a=b=c$. A motivação para a construção desta fase foi obtida no trabalho de Zhao *et al.* (ZHAO *et al.*, 2020).
6. **Super Cúbica Distorcida (D-Scúbica, do inglês *Distorted Super Cubic*) $2 \times 2 \times 2$** : Mesma fase da Super Cúbica (Scúbica), mas sem empregar vínculos no tensor de estresse ao longo da relaxação estrutural.
7. **Ortorrômbrica Amarela (Orto-Amarela)**: Foi extraída da referência (STRAUS; GUO; CAVA, 2019), alterando o Pb por Sn. A figura 3.2(h) representa esta fase. Não foram impostos vínculos no tensor de estresse ao longo do processo de otimização estrutural.

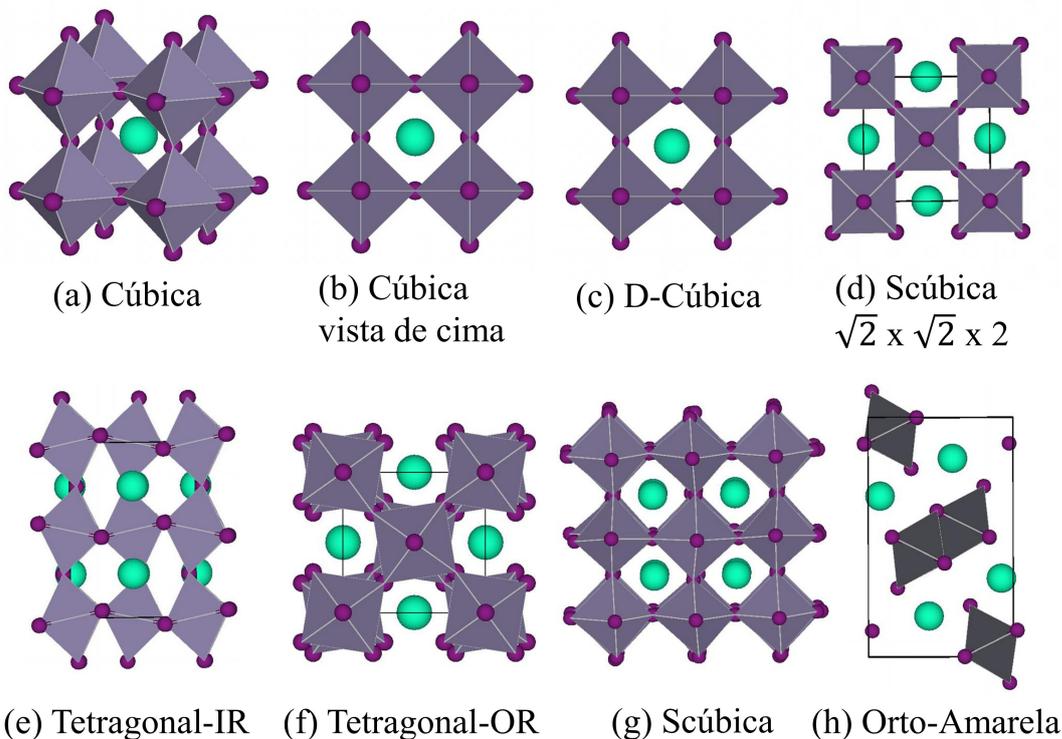


Figura 3.2 – Representação das diferentes fases iniciais do CsSnI_3 puro que foram estudadas.

Adotando as estruturas mencionadas¹, foram executados cálculos *ab initio* de otimização estrutural para obtenção dos parâmetros de rede, ângulos e volume para cada

Tabela 3.1 – Parâmetros de rede, ângulos e volume por fórmula unitária para as nove fases estudadas.

Fase	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume/f.unitária (Å ³)
Cúbica	6,263	6,263	6,263	90,00	90,00	90,00	49,14
D-Cúbica	6,270	6,270	6,270	89,81	89,98	89,98	49,30
D-Tetragonal-OR	8,746	8,763	12,835	90,05	90,11	90,00	49,18
D-Tetragonal-IR	8,703	8,960	12,589	90,01	89,97	90,07	49,08
Tetragonal-OR	8,764	8,764	12,754	90,00	90,00	90,00	48,98
Tetragonal-IR	8,994	8,759	12,427	90,00	90,00	90,00	48,94
D-Scúbica	12,680	12,624	12,528	89,67	89,93	90,97	50,13
Scúbica	12,567	12,567	12,567	90,00	90,00	90,00	49,62
Orto-Amarela	4,823	10,813	18,084	90,00	90,00	90,00	47,07

fase estudada, sendo esses dados resumidos na tabela 3.1.

Os valores teóricos da fase Cúbica servem de referência para analisar as demais fases. A fase Cúbica Distorcida revela uma variação dos parâmetros rede muito pequena com relação à fase Cúbica Ideal (cerca de 0,11 % maior). Quando analisamos seus ângulos, vemos que são muito próximos de 90°, indicando que distorções JT não são esperadas para o CsSnI_3 , uma vez que a estrutura inicial D-Cúbica retorna à fase Cúbica após o processo de relaxação estrutural, indicando que o sistema tende a permanecer na fase Cúbica. Na fase Scúbica temos, $a_0 = 6,284 \text{ \AA}$, cerca de 0,32 % maior que o parâmetro da Cúbica, enquanto que para a fase D-Scúbica obtivemos $a_0 = 6,340 \text{ \AA}$, que é 1,23 % maior que a Cúbica, havendo apenas pequenas flutuações nos ângulos com relação a 90°. Essas fases relatadas até aqui não indicam quebra de simetria dos octaedros incorrendo somente em pequenas mudanças nos valores dos parâmetros de rede. Por outro lado, quebras de simetria ocorrem no caso das fases Tetragonais. Dessa forma, a Tetragonal-OR gera parâmetro de rede $a_0 = b_0 = 6,197 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,377 \text{ \AA}$, 1,05 % menor e 1,82 % maior quando comparados à fase Cúbica respectivamente. A fase Tetragonal-IR tem valores $a_0 = 6,360 \text{ \AA}$, $b_0 = 6,194 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,214 \text{ \AA}$, 1,55 % maior, 1,10 % menor, 0,79 % menor que o parâmetro a_0 da Cúbica respectivamente. Enquanto os dados para as fases Tetragonais sem vínculo mostram que a D-Tetragonal-OR tem parâmetro de rede $a_0 = 6,184 \text{ \AA}$, $b_0 = 6,196 \text{ \AA}$ e $c_0 = 6,418 \text{ \AA}$, sendo 1,26 % menor, 1,07 % menor e 2,47 % maior que a_0 da fase Cúbica, nessa ordem. Para a D-Tetragonal-IR, $a_0 = 6,154 \text{ \AA}$, $b_0 = 6,336 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,418 \text{ \AA}$, 1,74 % menor, 1,17 % maior, 2,47 % maior do o parâmetro de rede da fase Cúbica, respectivamente. As variações de ângulos são mínimas em relação a 90°. Os valores trazem a interessante perspectiva de que as estruturas com rotações dos octaedros permitem uma otimização do volume da célula, provavelmente porque a rotação permite uma melhor ocupação dos

¹ Para simplificar a notação, vou me referir as fases conforme estão definidas nos acrônimos entre parênteses.

espaços intersticiais dos octaedros e do átomos de Cs.

Os dados obtidos por nossas simulações também podem ser comparados com medidas experimentais. Os valores fornecidos por Yamada *et al.* (YAMADA *et al.*, 1991) são bons parâmetros para comparação. Os parâmetros de rede experimentais das fases Cúbica ($a_0 = 6,219 \text{ \AA}$), Tetragonal ($a_0 = 8,772 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,261 \text{ \AA}$) e Ortorrômbica Preta ($a_0 = 8,688 \text{ \AA}$, $b_0 = 8,643 \text{ \AA}$, $c_0 = 12,378 \text{ \AA}$) podem ser comparados com nossos valores teóricos para as fases Cúbica ($a_0 = 6,263 \text{ \AA}$), Tetragonal-OR ($a_0 = 8,764 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,377 \text{ \AA}$) e Tetragonal-IR ($a_0 = 8,994 \text{ \AA}$, $b_0 = 8,759 \text{ \AA}$, $c_0 = 12,427 \text{ \AA}$) respectivamente. Esses valores são próximos o suficiente para podemos afirmar que nossos cálculos teóricos estão em concordância com valores experimentais. As fases Super Cúbicas (com e sem vínculo no tensor de estresse) também podem ser comparadas ao valor fornecido por Yamada para a fase Cúbica. A fase D-Scúbica tem $a_0 = 6,340 \text{ \AA}$, $b_0 = 6,312 \text{ \AA}$ e $c_0 = 6,264 \text{ \AA}$ enquanto a fase Scúbica $2 \times 2 \times 2$ tem $a_0 = b_0 = c_0 = 6,284 \text{ \AA}$, que são valores bem condizentes com os experimentais. A fase D-Cúbica não revela grande diferença em relação à Cúbica e portanto vale a concordância experimental com a Cúbica. A fase Orto-Amarela mostra valores de $a_0 = 4,823 \text{ \AA}$, $b_0 = 10,813 \text{ \AA}$, $c_0 = 18,084 \text{ \AA}$ que podem ser comparados aos valores obtidos por Chung *et al.* (CHUNG *et al.*, 2012), que identificou experimentalmente valores $a_0 = 4,763 \text{ \AA}$, $b_0 = 10,350 \text{ \AA}$ e $c_0 = 17,684 \text{ \AA}$, que estão em boa concordância.

Portanto pode-se ressaltar que essa etapa do trabalho revela que o CsSnI_3 não tende a formar distorções JT como em algumas outras composições de perovskitas. Além disso, os valores teóricos estão em boa concordância com os experimentais, os ângulos das estruturas não mudam muito em relação a 90° , e a quebra de simetria ajuda na redução do volume das células uma vez que os espaços nos interstícios são preenchidos.

3.1.2 CsSnI_3 puro: Propriedades energéticas

Calculamos a energia relativa por fórmula unitária entre as distintas fases das PVs apresentadas na seção anterior (veja a figura 3.2 e a tabela 3.1). A figura 3.3 faz uma comparação entre as energias de todas as fases estudadas, considerando a energia relativa por fórmula unitária ΔE_{rel} sendo:

$$\Delta E_{rel} = E_{perov} - E_{amare}, \quad (3.1)$$

onde E_{amare} é a energia por fórmula unitária da fase Amarela e E_{perov} é a energia da fase que estamos comparando, que pode assumir valores das energias totais por fórmula unitária das demais fases. No gráfico é possível notar que a diferença de energia que separa uma fase da outra é bem pequena quando comparadas com à temperatura ambiente ($k_B T_{300\text{K}} \approx 25 \text{ meV}$). Traz também que a maior energia relativa é da Scúbica, e que aquela que tem a energia mais próxima da Amarela é a D-Tetragonal-IR, que corresponde a uma fase Ortorrômbica, revelando que existe uma concordância com as fases experimentais,

uma vez que aqui fica estabelecido que a fase Orto-Amarela é a de mais baixa energia, portanto a mais estável e que depois dela temos a Ortorrômbica com a segunda energia mais baixa, predizendo estabilidade para ela em relação às demais, o que concorda com outros trabalhos teóricos e experimentais (YAMADA et al., 1991; CHUNG et al., 2012; SILVA et al., 2015).

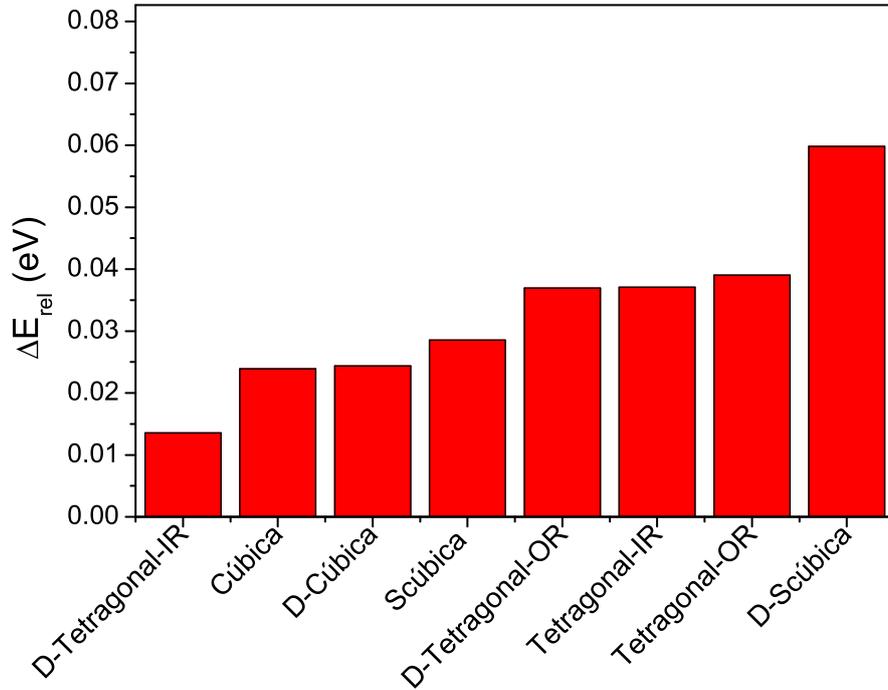


Figura 3.3 – Valores de Energia relativa por fórmula unitária em relação à fase amarela (ΔE_{rel}).

Os dados relevantes encontrados também foram colocados na tabela 3.2. É possível ver que a fase Orto-Amarela possui a energia mais baixa dentre todas as fases estudadas, revelando que essa é fase mais estável e que próximo a ela temos D-Tetragonal-IR, como já foi mencionado antes. Para esta tabela foram coletados valores de *bandgap* para cada uma das fases. Aqui é necessário ressaltar que a fase Ortorrômbica do CsSnI_3 tem seu valor *bandgap* experimental em torno de 1,3 eV (CHUNG et al., 2012). Os valores apresentados na tabela 3.2 mostram valores abaixo do observado experimentalmente, o que já era esperado para funcionais-PBE devido ao erro de auto-interação (PERDEW; ZUNGER, 1981; COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2008; CROWLEY; TAHIR-KHELI; III, 2016). O que não inviabiliza o uso desse tipo de funcional pois pode prever tendências de variação de *bandgap*. Além disso, possui baixo custo computacional e boa concordância na previsão de outros parâmetros estruturais e energéticos (DERETZIS et al., 2021; MOSCONI et al., 2013; ZHAO et al., 2019b; LIU; ZHANG et al., 2020). Para um resultado de *bandgap* mais acurado, incluímos nas simulações o efeito de acoplamento de *Spin-Orbit-Couple* (SOC) em conjunto com o funcional híbrido HSE06. Devido ao altíssimo custo computacional deste tipo de cálculo, fizemos a inclusão destas correções de forma simplificada, calculando

os efeitos separadamente, e somando ao resultado PBE. Os dados da última coluna da tabela 3.2 são referentes a esse cálculo, e mais detalhes estão no apêndice B. Os resultados destas correções mostram que os valores de *bandgap* não mudam muito, ressaltando a validade das contas PBE. Os pontos mais destacados da tabela 3.2 estão relacionados às aproximações dos valores experimentais de *bandgap* com os valores teóricos apenas quando levamos em conta distorções. Para a fase D-Tetragonal-IR, obtivemos um *bandgap* de 1,08 eV que está perto do valor experimental (1,3 eV). O resultado mais notável certamente foi a concordância do valor teórico com o experimental para a fase Scúbica (1,26 eV). O trabalho de Zhao *et al.* já alertava para uma possível melhora de valores teóricos com experimentais quando considerada estrutura Super Cúbica (ZHAO *et al.*, 2020) para outros materiais. Alguns dados tirados da literatura sobre os parâmetros discutidos até aqui para as fase B- γ e Y se encontram na tabela 3.3

Com base nesses resultados, foi possível selecionar três fases para estudos de dopagem. Portanto, nas próximas etapas deste trabalho serão investigadas (i) a fase D-Tetragonal-IR, porque tem a energia mais baixa dentre as fases Pretas, e é compatível com a fase experimental Ortorrômbica Preta, considerada adequada para uso em dispositivos fotovoltaicos; (ii) a fase Scúbica, também por seu valor de *bandgap* de melhor concordância com o experimental; (iii) e por último, a fase Orto-Amarela, que é a mais estável dentre todas as fases, mas no entanto não apropriada para aplicação em PV pelo alto *bandgap*.

Tabela 3.2 – Valores de energia por fórmula unitária e valores de *bandgap*-PBE e *bandgap*-PBE com as correções ΔE_{SCS} .

Fase	Energia/f.unitária (eV)	<i>Bandgap</i> -PBE (eV)	<i>Bandgap</i> -PBE+ ΔE_{SCS} (eV)
Cúbica	-15,749	0,43	0,36
D-Cúbica	-15,748	0,44	0,44
D-Tetragonal-OR	-15,736	0,72	0,88
D-Tetragonal-IR	-15,759	0,96	1,08
Tetragonal-OR	-15,733	0,63	0,78
Tetragonal-IR	-15,735	0,70	0,75
D-Scúbica	-15,713	0,90	0,99
Scúbica	-15,744	1,08	1,26
Orto-Amarela	-15,773	2,23	2,84

Tabela 3.3 – Valores para as fases Preta e Amarela encontradas na literatura. * indica os dados experimentais.

Fase	Cor	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	<i>Bandgap</i> -PBE (eV)	Referência
B- γ	Preta	8,64	8,69	12,38		(YAMADA <i>et al.</i> , 1991)*
B- γ	Preta	8,64	8,69	12,38	1,3	(CHUNG <i>et al.</i> , 2012)*
B- γ	Preta	8,54	8,59	12,24		(SILVA <i>et al.</i> , 2015)
Y	Amarela	4,76	10,35	17,68	2,55	(CHUNG <i>et al.</i> , 2012)*
Y	Amarela	4,73	10,28	17,57		(SILVA <i>et al.</i> , 2015)

3.1.3 CsSnI_3 puro: Bandas de energia e densidades de estados

Para um entendimento mais amplo, foram calculadas as bandas de energia e as densidades de estados (DOS, do inglês *density-of-states*) para as diferentes fases. Os gráficos de bandas de energia podem ser vistos na figura 3.4, onde é possível notar a ocorrência do *bandgap* direto no ponto R para as fases Cúbica e D-Cúbica, enquanto que nas demais, o ponto Γ é onde se localiza o *bandgap* direto. Esta diferença vem do rebatimento das bandas presente nos cálculos com super célula. É possível notar que o aumento da célula ao passarmos da Cúbica para as demais gera um aumento no *bandgap*. Isto já foi observado em outros materiais (DIAS; LIMA; SILVA, 2021), e ocorre porque o *bandgap* tem influência tanto do volume quanto das distorções dos octaedros. Na fase Orto-Amarela, o *bandgap* difere significativamente das demais, apresentando um *bandgap* indireto localizado entre o ponto Γ e o meio dos pontos X e Γ com um valor bem superior.

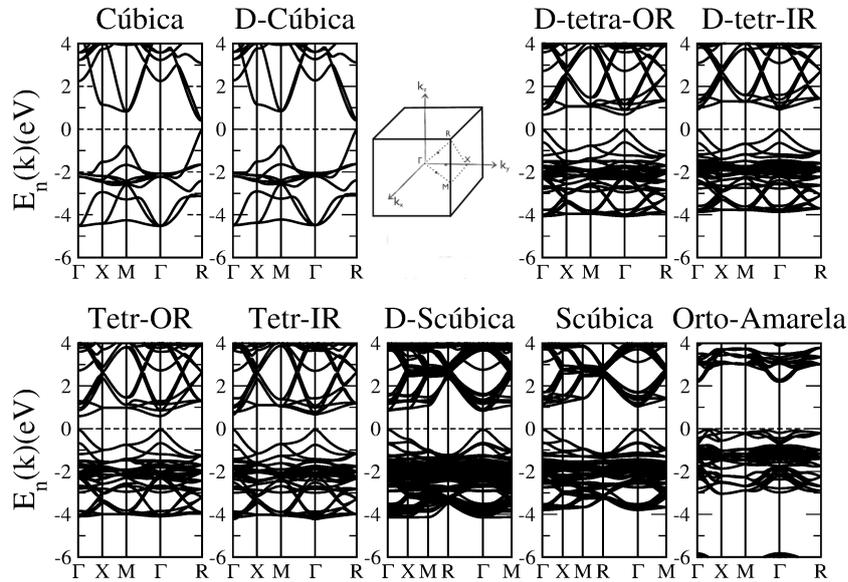


Figura 3.4 – Bandas de energia para cada uma das fases puras do CsSnI_3 estudadas. Pontos de alta simetria estão no painel central acima.

No que se refere às densidade de estados, como mostrado nas figuras 3.5 e 3.6, temos que a contribuição do sítio A (Cs) é pequena próxima da região de energia em torno do *bandgap*, onde as contribuições mais significativas são do Sn e do I. A baixa contribuição de estados do cátion A próxima na região de energia ao redor do nível de Fermi já foi notada para outras perovskitas (HUSSAIN et al., 2021; YUAN et al., 2015; AMUDHAVALLI et al., 2020). Quando analisamos a fase Cúbica, podemos notar que (i) O Cs contribui acima do nível de Fermi apenas com estados de maior energia e que essa contribuição vem quase toda dos orbitais d do Cs. (ii) As contribuições logo acima do nível Fermi vem principalmente dos orbitais p do Sn, (iii) E por último a grande contribuição para a DOS é feita pelo Iodo abaixo do nível de Fermi, que ocasiona o grande contribuição dos orbitais p do Iodo nesta região. Quando estendemos as observações para as demais fases, verificamos

um comportamento similar. A fase Orto-Amarela difere significativamente das demais, com contribuições na maioria dos estados p abaixo do nível de Fermi e uma contribuição do orbital p do Sn acima do nível de Fermi.

O resultado obtido pela análise das bandas de energia dos estados eletrônicos evidencia o comportamento observado experimentalmente em relação à diferença de propriedades eletrônicas entre a fase Orto-Amarela e as demais.

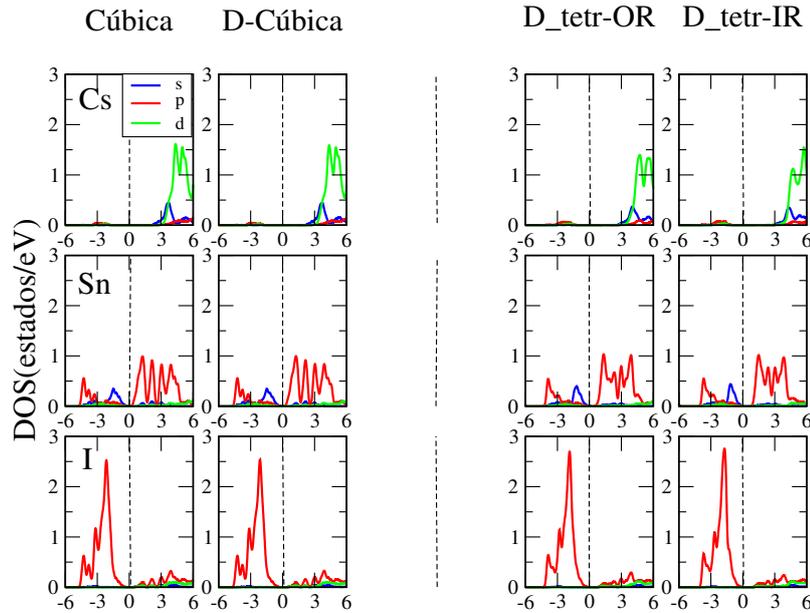


Figura 3.5 – DOS para as fases puras do CsSnI_3

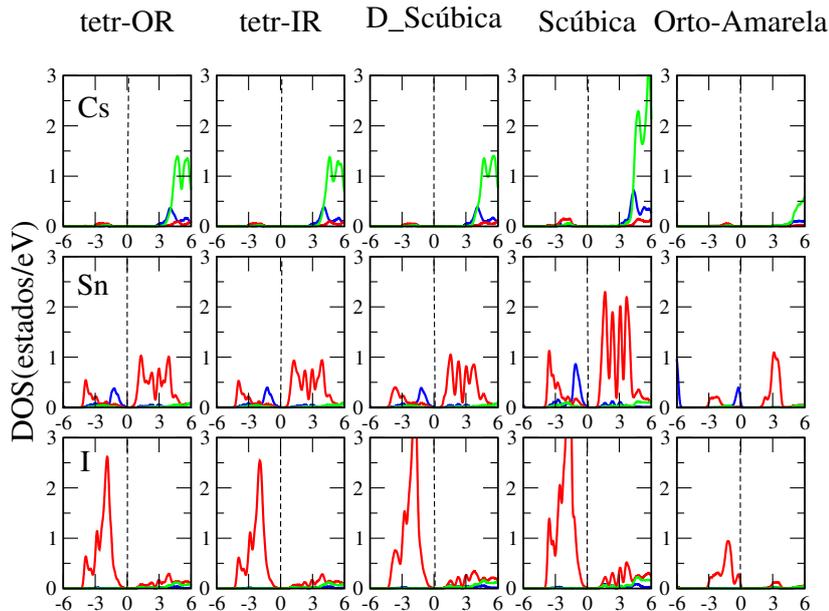


Figura 3.6 – DOS para as fases puras do CsSnI_3 estudadas.

3.2 Dopagem 100 %

Para uma compreensão mais profunda das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos sistemas dopados, estudaremos a dopagem 100 % para as fases Cúbica e D-Cúbica antes de analisarmos a dopagem parcial, que é a dopagem mais interessante para comparação com experimentos. Com essa abordagem, será possível entender o comportamento do limite de altas concentrações de dopantes.

3.2.1 Dopagem 100 %: Propriedades estruturais

A dopagem 100 %, na prática, é uma troca completa do Sn do sítio *B* por metais de transição 3d. Nessa etapa, foram usadas apenas as células Cúbica e D-Cúbica porque são as de menor tamanho, com menor número de átomos (um total de 5 átomos), o que possibilita cálculos mais rápidos, apropriados para o caráter exploratório desejado nesta etapa de nossa pesquisa. Utilizamos os projetores PAW indicados na tabela 2.1.

Considerando a fase Cúbica, podemos investigar como ponto importante a alteração do volume diante da dopagem da perovskita. A figura 3.7 traz esses dados. É possível notar que a tendência é uma redução do parâmetro de rede à medida que trocamos completamente o Sn por metais de transição. A fase Cúbica tem um parâmetro de rede calculado de 6,26 Å, assim sendo, a maior redução alcançada é de 0,68 Å entre o menor valor de parâmetro de rede obtido (CsNiI_3) e o valor do CsSnI_3 puro na fase Cúbica. Essa redução pode ser um indicio importante de que a dopagem pode reduzir o volume da perovskita devido ao menor raio dos dopantes em relação ao Sn, o que ajuda a aumentar o fator de tolerância nestes materiais, e logo, ajuda a estabilizar a perovskita diminuindo os espaços para as inclinações octaédricas. Mais dados são encontrados no apêndice C.

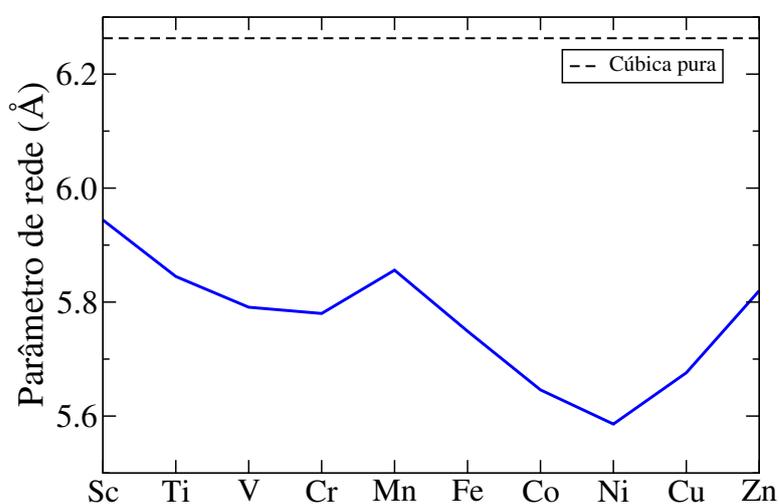


Figura 3.7 – Variação do parâmetro de rede com a dopagem 100 % para CsSnI_3 Cúbica.

3.2.2 Dopagem 100%: Propriedades energéticas

Foi feito um estudo da parte energética considerando as fases Cúbica e D-Cúbica. Dessa forma, foi possível fazer uma comparação de qual fase seria mais estável entre as duas, considerando a dopagem de 100%. Para isso, a energia relativa foi calculada por $\Delta E_T = E_{Dcubica} - E_{Cubica}$, sendo $E_{Dcubica}$ a energia da fase D-Cúbica, e E_{Cubica} a energia da fase Cúbica. Mais detalhes podem se vistos na figura 3.8. Valores de ΔE_T negativos implicam numa preferência para a fase D-Cúbica, pois significa que temos energias inferiores à energia da fase Cúbica. Nessa condição temos apenas três casos, os que envolvem os dopantes Fe, Co e Zn, sendo que as demais dopagens tendem a retornar o sistema para a fase Cúbica. As dopagens mais estáveis na fase D-Cúbica foram analisadas com mais detalhes, e alguns de seus parâmetros foram estudados, incluindo as suas bandas de energia, o que será avaliado na próxima seção.

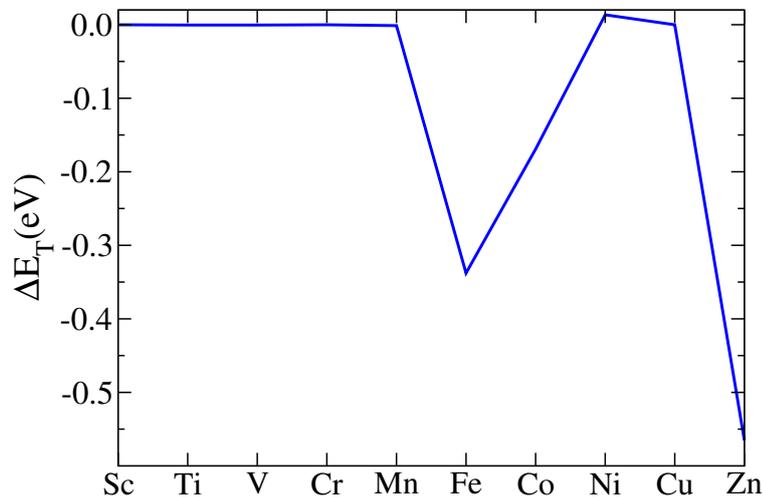


Figura 3.8 – Diferença de energia entre a fase D-Cúbica e Cúbica (ΔE_T) para a dopagem 100% do CsSnI_3 .

3.2.3 Dopagem 100%: Propriedades eletrônicas

Como foi verificado na parte energética uma pré-disposição para alguns sistemas dopados (Fe, Co, Zn) manterem a fase D-Cúbica, fizemos uma investigação de suas estruturas de banda, como pode se visto na figura 3.9. Os resultados revelam dados um tanto intrigantes: a dopagem 100% causa na fase Cúbica dos três casos analisados um preenchimento de estados onde existia o *bandgap* para o CsSnI_3 puro, gerando um comportamento metálico no material. Isto é um indicativo de que estes dopantes não estão no estado de oxidação 2+ na fase Cúbica. Quando observamos os mesmos três casos para a fase D-Cúbica, encontramos que para a dopagem com Fe e Co ocorre comportamento similar, com inserção de bandas na região de *bandgap*. Entretanto, no caso do Zn o material ainda possui comportamento semicondutor com um *bandgap* ainda mais largo do que o apresentado pelo material puro. O valor fica em torno de 2,69 eV.

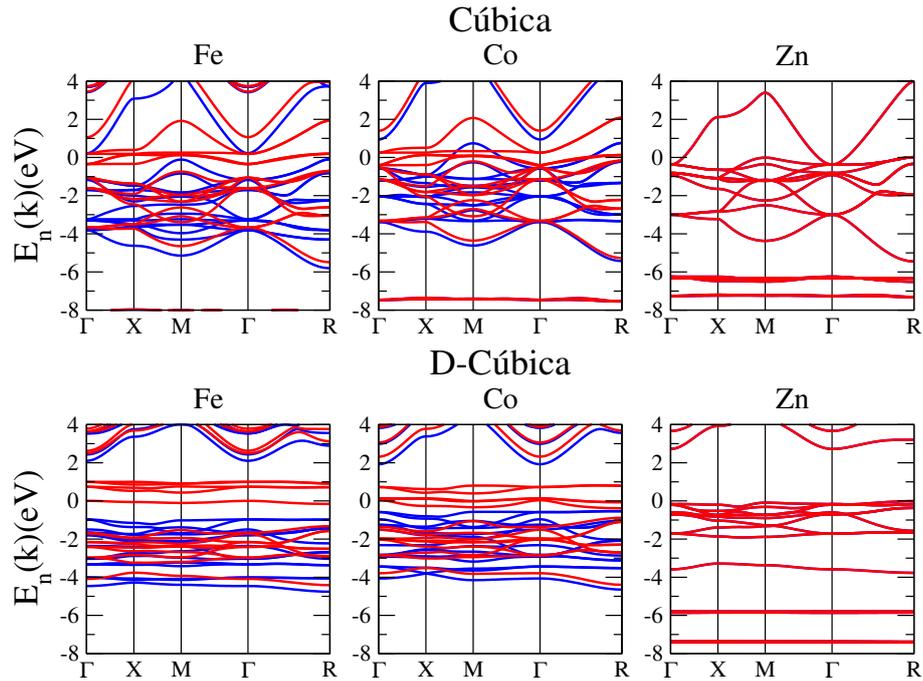


Figura 3.9 – Comparação entre a estrutura de bandas das fases Cúbica e D-Cúbica para os sistemas com a fase D-Cúbica com menor energia. Linhas azuis e vermelhas representam contribuições de estados com *spin up* e *spin down*, respectivamente.

3.2.3.1 Dopagem 100 %: Uma análise do fator de tolerância

A estabilidade das perovskitas está intimamente ligada ao fator de tolerância, sendo que o Fator de Tolerância de Goldschmidt (t) é usado para prever se uma perovskita é estável. Se $t > 1$ ela é estável na fase hexagonal, para $0,9 < t < 1$ a fase Cúbica é a mais estável e valores $0,81 < t \leq 0,9$ indicam a fase Ortorrômbica como mais estável. Dessa forma, nesta etapa do trabalho, podemos fazer uma verificação desse valor com as diferentes dopagens feitas no CsSnI_3 . Considerando que o material é disposto da forma iônica, Cs^+ , Sn^{+2} e I^- , é possível fazer o cálculo das moléculas AX e BX_2 , depois aferir os comprimentos de ligação para essas moléculas, ou seja, valores $r_A + r_X$ e $r_B + r_X$, e então usar a equação 1.1 e estimar o fator de tolerância teórico, bem como experimental pegando valores da referência (SHANNON, 1976) e aplicando na mesma equação. A tabela 3.4 mostra os resultados para esse procedimento. É possível notar que i) Os valores de t calculados com dados teóricos estão em uma boa concordância com o experimental, tornando essa metodologia muito passível de ser empregada para diversos outros casos, ii) Os valores mostram uma tendência de estabilização na fase Cúbica, com a inserção dos dopantes, uma vez que os valores se aproximam de 1. Esses valores corroboram com a premissa de que a dopagem possa estabilizar o material, no entanto isso é uma extrapolação, por isso é preciso de uma busca mais específica, com a dopagem para valores pequenos, o que será discutido na próxima seção.

Tabela 3.4 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos do fator de Tolerância de Goldschmidt (t). Os valores experimentais foram obtidos da referência (SHANNON, 1976), e consideram $r_A = 1,81\text{\AA}$ e $r_C = 2,06\text{\AA}$; onde $A = \text{Cs}^+$ e $C = \text{I}^-$. Os dados teóricos obtém $r_A + r_C$ e $r_B + r_C$ de simulações computacionais.

B	r_B (\AA)	t_{exp}	t_{teor}
Sn^{2+}	1,20	0,840	0,850
Sc^{2+}	-	-	0,883
Ti^{2+}	1,00	0,894	0,904
V^{2+}	0,93	0,915	0,922
Cr^{2+}	0,87	0,934	0,928
Mn^{2+}	0,80	0,957	0,937
Fe^{2+}	0,70	0,967	0,956
Co^{2+}	0,72	0,984	0,982
Ni^{2+}	0,69	0,995	0,998
Cu^{2+}	0,71	0,988	0,987
Zn^{2+}	0,74	0,977	0,974

3.3 Dopagem de 12,5% com metais de transição 3d

Depois de selecionarmos as estruturas puras de maior interesse, e avaliar o comportamento do material no limite de altas concentrações de dopantes, podemos por fim fazer a substituição parcial de átomos de Sn por metais de transição. As estruturas selecionadas para o estudo de dopagem parcial são aquelas definidas na primeira seção deste capítulo, ou seja, a fase Ortorrômbica (equivalente a D-Tetragonal-IR), Scúbica e a fase Amarela². Entretanto, para as fases Ortorrômbicas Amarela e Preta, faremos a dopagem em super células $2 \times 1 \times 1$, e $1 \times 2 \times 1$, respectivamente, a fim de fixar a concentração de dopagem em valores factíveis experimentalmente. Estas super células já foram empregadas em trabalhos similares (ZHAO et al., 2019b; ZHAO et al., 2020). Desta forma, as três fases estudadas possuem o mesmo número de átomos em sua célula de simulação (40 átomos, sendo 8 Cs, 8 Sn, 24 I). A figura (3.10) esboça cada uma dessas fases.

Como mencionado, todas as super células tem 40 átomos, sendo que na figura 10(a) temos a super célula Ortorrômbica $1 \times 2 \times 1$, na figura 10(b) a Scúbica $2 \times 2 \times 2$ e por fim na figura 10(c) a super célula Amarela $2 \times 1 \times 1$. Além do sistema neutro, estudamos sistemas carregados, sendo verificados os efeitos da dopagem nos sistemas com estados de cargas $q = +1$ e $q = -1$ (removendo e adicionando elétrons³, respectivamente) (MAKOV; PAYNE, 1995). Como nas seções anteriores, o trabalho foi dividido em três etapas, investigação das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas, respectivamente.

² A partir daqui nos referiremos a fase estudada "Ortorrômbica Amarela" como "Amarela" apenas, sendo que esta é uma super célula $2 \times 2 \times 2$ e a Orto-Amarela usada antes é a célula unitária da fase Amarela.

³ Nestes cálculos, adicionamos correções de monopolo na energia total.

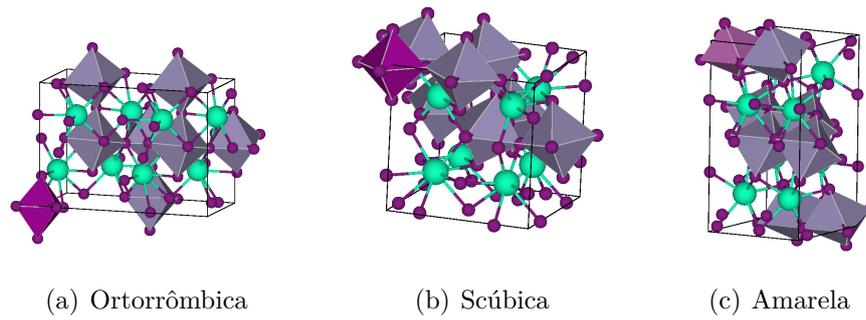


Figura 3.10 – Exemplo de super células usadas nesse trabalho. As esferas verdes são átomos de Cs, em roxo átomos de I e octaedros em cinza representam as ligações I–Sn, com o átomo de Sn no centro do octaedro. Os octaedros em lilás representam aqueles dopados, com ligações I–M, onde M é o dopante inserido.

3.3.1 Dopagem de 12,5%: Propriedades estruturais

3.3.1.1 Parâmetros geométricos

Nesta etapa foram avaliados os parâmetros de rede a_0 , b_0 e c_0 , os ângulos α , β e γ , o volume por fórmula unitária e a distância média de ligação $I - M$, ou seja, da média do comprimento de ligação do dopante (M) e os seis Iodos. Essa grandeza chamada distância média de ligação será escrita como \bar{d}_{M-I} . Para uma avaliação mais profunda, também foram estudados sistemas dopados carregados, com carga $q = +1$ e $q = -1$, que juntamente com o sistema neutro ($q = 0$), permite um entendimento mais completo do nosso objeto de estudo.

Os resultados mostram uma diminuição nos valores de \bar{d}_{M-I} para os casos em que $q = 0$, o que acarreta em uma redução do volume (veja a figura 3.11). As alterações ocorrem devido a uma redução do raio iônico quando consideramos os diferentes dopantes. Todos os dopantes possuem raio iônico menores do que o raio iônico do Sn. Isso implica em uma redução dos valores de distância de ligação, e por consequência das distâncias médias de ligação. O raio iônico tende a ter um comportamento periódico que diminui à medida que percorremos os metais de transição selecionados, partindo do Sc até chegar no Zn, e isso altera o valor do fator de tolerância de Goldschmidt (t), diminuindo o tamanho da ligação entre os Iodos e o metal, o que eleva o valor de t , ao menos localmente, uma vez que a dopagem é parcial e portanto restrita a uma determinada região da célula. Reduções nos valores de \bar{d}_{M-I} e também do volume são notados quando inserimos os dopantes Sc, V, Cr, Mn. Esse resultado pode ser considerado bom para os objetivos desejados de estabilizar a perovskita. Os sistemas carregados com carga $q = -1$ se mostraram infrutíferos na redução de \bar{d}_{M-I} e do volume. Dois casos em particular têm um comportamento diferente dos demais: a dopagem com Ti e Fe para a fase Ortorrômbica e Scúbica não alteram o volume independente do estado de carga considerado. Acreditamos que esse efeito está correlacionado

a adição de níveis eletrônicos localizados, e portanto, a adição ou remoção de elétrons afeta níveis extremamente localizados, e não resulta em variações de volume e comprimentos de ligação. Outro resultado interessante é o fato de que para algumas dopagens, em específico os casos de Co, Cu e Zn, que tem aumento de \bar{d}_{M-I} , principalmente para o estado de carga $q = +1$, apresentam uma redução no volume da célula. A explicação vem do fato de que o aumento do volume do octaedro dopado é compensado por alterações nas distorções entre octaedros.

Os resultados de redução das distâncias médias de ligações e dos volumes são interessantes. No entanto, é preciso verificar se há quebra de simetria nos octaedros dopados, ou seja, se eles continuam regulares depois da dopagem. Isto será avaliado na próxima seção.

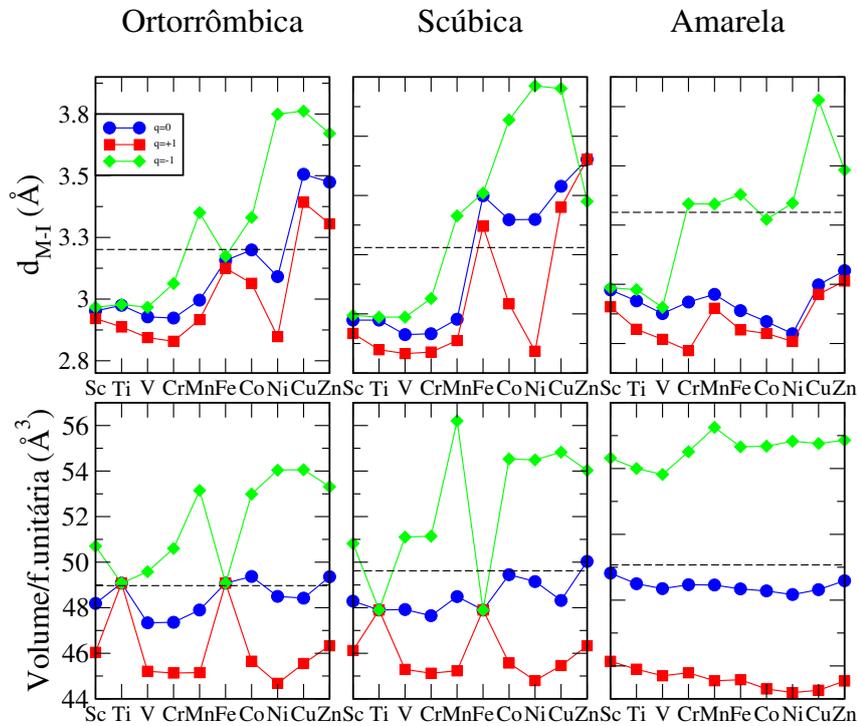


Figura 3.11 – Propriedades estruturais para as perovskitas dopadas com metais de transição em diferentes estado de carga nas fases Ortorrômbica, Scúbica, e Amarela. Distância média entre o dopante e os 6 Iodos mais próximos (\bar{d}_{M-I}) e volume por fórmula unitária (Volume/f.unitária). As linhas tracejadas indicam valores dos materiais puro na respectiva fase indicada.

3.3.1.2 Distorções locais:

Uma análise das distorções dos octaedros é relevante para entender o comportamento do material devido a dopagem. Dessa forma, obtivemos os valores do número de coordenação efetivo, ECN (do inglês, *effective coordination number*) para o octaedro que contém o dopante M , o ECN_{med} e também os ângulos $\theta_{(S_n-I-S_n)}$ e $\theta_{(I-S_n-I)}$, mais detalhes estão no apêndice D.0.1. O ECN é um valor que determina um número para a coordenação dos

átomos, ou seja, uma contagem do número de ligações químicas. De outra forma, o *ECN* pode ser também entendido como o número de primeiros vizinhos em relação a um dado átomo. Neste trabalho, o *ECN* é estimado por meio do *software Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA)*. No caso do CsSnI_3 , um octaedro ideal é formado por seis átomos de I simetricamente ao redor de um átomo de Sn, e isso indica um $ECN = 6$. O *VESTA* emprega uma técnica para calcular o *ECN* usada por Hoppe (HOPPE et al., 1989), em que considera-se as distâncias de ligações em relação aos átomos vizinhos e a força da interação entre cada espécie atribuindo um peso relacionado a essa força de interação. Dessa forma o valor do *ECN* nem sempre será um valor inteiro. Esse processo pode ser visto através das equações abaixo:

$$ECN = \sum_i w_i, \quad (3.2)$$

com

$$w_i = \sum_i \exp \left[1 - \left(\frac{d_i}{d_{med}} \right)^6 \right], \quad (3.3)$$

onde w_i é a chamado de peso da ligação. E o valor d_{med} é definido como:

$$d_{med} = \frac{\sum_i d_i \exp \left[1 - \left[\frac{d_i}{d_{min}} \right]^6 \right]}{\sum_i \exp \left[1 - \left[\frac{d_i}{d_{min}} \right]^6 \right]}, \quad (3.4)$$

d_{min} é o menor comprimento de ligação dentro do octaedro considerado. Esses valores de *ECN* são trazidos na figura 3.12, junto com o *ECN* médio (ECN_{med}) que é calculado considerando os valores do *ECN* de todos os octaedros da super célula, tanto o octaedro que contém o metal de transição dopante, quanto os restantes, que não estão dopados. Assim, a média simples de todos os valores de *ECN* é computada, obtendo o valor do ECN_{med} . Os valores de volume por fórmula unitária foram repetidos na figura 3.12 para enfatizar a variação do volume com a mudança na forma dos octaedros. Os resultados revelam alguns comportamentos claros:

- (i) Existe uma tendência de redução do volume, como desejado, para os casos de estado de carga neutro ($q = 0$) e $q = +1$ em todas as fases estudadas.
- (ii) Ti e Fe não tem alteração em seu volume com a dopagem nas fases Ortorrômbica e Scúbica.

A redução do volume é um ponto importante. No entanto, é preciso considerar se existe alteração nos octaedros, e isso pode ser analisado através do *ECN*. Na figura 3.12 é possível verificar em relação ao *ECN* que:

- iii) Nas fases Ortorrômbica e Scúbica podemos ver que ocorrem distorções nos octaedros dopados com Mn até o Zn, uma vez que os respectivos valores de *ECN* estão

abaixo de 6, que é o valor do material puro. Isso significa que temos distorções JT nesses casos.

iv) A fase Amarela exibe um comportamento totalmente diferente das demais fases, sendo que a dopagem com os metais altera muito pouco seu volume para $q = 0$, e reduz o volume para dopagens com estado de carga $q = +1$. O ECN se altera pouco em relação ao material puro, com exceção dos caso do Cr em diante para estado de carga $q = -1$, e para os casos da dopagem com Cu e Zn onde o ECN é alterado independentemente do estado de carga. Quanto ao ECN_{med} não existe alteração significativa devido a dopagem, todos os valores estão próximos aos valores do material puro.

Esses resultados conduzem a informações relevantes do comportamento estrutural do material perante a dopagem substitucional. Como esperado, a maioria dos metais acarretam em uma redução do volume como desejado e esperado, uma vez que se inserem íons menores do que o Sn na sua composição, no entanto, não são todos os metais que possibilitam uma redução significativa do volume (em alguns casos até aumenta) e em vários casos ocorre distorções JT nos octaedros dopados, o que certamente modifica as propriedades originais do material, sendo esse tipo de distorção indesejada para os fins de melhora do material. A fase Amarela tem como mudanças mais relevantes a variação significativa do volume com a alteração do estado de carga, além de valores de ECN que mudam consideravelmente para estados de carga $q = -1$.

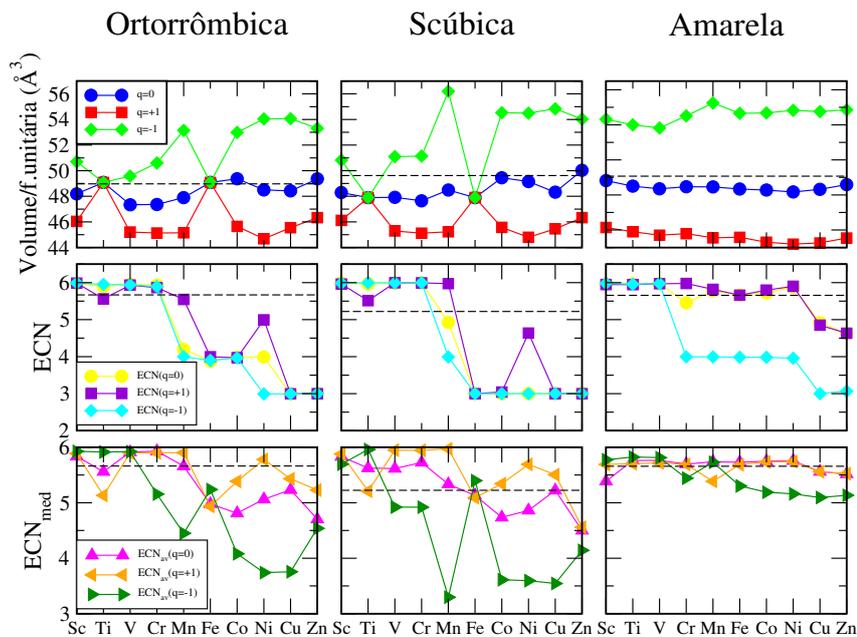


Figura 3.12 – Propriedades estruturais para o $CsSnI_3$ dopado parcialmente com metais de transição no sítio B nas fases Ortorrômica, Scúbica, e Amarela. Volume por fórmula unitária (Volume/f.unitária), Número de coordenação efetivo no octaedro dopado (ECN), e Número de coordenação efetivo médio (ECN_{med}).

3.3.2 Dopagem de 12,5%: Propriedades energéticas

Nesta seção, analisamos as energias de formação (E_F) para os sistemas com a dopagem de 12,5%, o que permitiu fazer uma seleção das dopagens e estados de carga que tem maior probabilidade de ocorrência.

3.3.2.1 Energia de formação

Para compreender quais dopantes são mais prováveis de existir, incluindo possíveis estados de carga, é útil avaliar a energia de formação, descrita pela equação:

$$E_F(CsSnMI_3) = E_d(CsSnMI_3) - E_p(CsSnI_3) - \sum_{i=1} n_i \mu_i + q(\mu_E + E_{VBM}), \quad (3.5)$$

onde $E_d(CsSnMI_3)$ é a energia total do sistema dopado, sendo que M representa o átomo dopante. Além disso, $E_p(CsSnI_3)$ é a energia total do sistema puro, sendo que i refere-se às espécies químicas envolvidas, e n é a quantidade da espécie i envolvida, sendo que esse valor pode ser negativo caso a espécie química seja retirada para formar o material dopado (exemplo: $n_0 = -1$ para o Sn retirado do material puro), ou pode ser positivo caso a espécie seja adicionada (exemplo: $n_1 = +1$ para o Sc adicionado no lugar do Sn). O valor μ_i é o potencial químico da i -ésima espécie química, enquanto μ_E é o potencial químico eletrônico que varia de 0 até o valor do *bandgap* (1,3 eV para a Ortorrômbica e 2,4 eV para a fase Amarela). E_{VBM} é a energia do estado de Block do topo da banda de valência e q é o estado de carga ($q = -1, 0, \text{ ou } +1$) (CHEN et al., 2010; WEI; ZHANG, 2002; SABINO; ZUNGER; DALPIAN, 2022; LIMA et al., 2019). Correções de monopolo na energia total foram implementadas para os cálculos com estados de carga (MAKOV; PAYNE, 1995).

Os valores da E_F permitem uma comparação entre o sistema puro, sem o dopante, e o sistema dopado, com a inserção do dopante. Quando essa diferença é negativa ($E_F < 0$), concluímos que a energia do sistema dopado é menor do que a energia do sistema puro. Assim, o dopante libera energia para se manter no estado dopado, caracterizando um processo exotérmico devido à liberação de energia. Quando o contrário acontecer ($E_F > 0$), veremos que a energia do sistema puro é menor do que a dele dopado, sendo necessário fornecer energia para dopar o sistema. Chamamos esse processo de endotérmico devido a esta adição de energia ao sistema. Outros trabalhos já verificaram sistemas endotérmicos e exotérmicos em perovskitas, como é o caso de Liu e Yam (LIU; YAM, 2018) que estudaram a energia de formação para o MAPbI₃ e FAPbI₃. No trabalho de T. Shi *et al.* (SHI et al., 2017) também verifica-se valores dessa natureza para o FASnI₃ e no MASnI₃, assim como nos resultados reportados por Sebastian *et al.* (SEBASTIAN et al., 2015), que exploraram dopagens no CsPbBr₃.

Usando a equação 3.5 em conjunto com os dados obtidos pelas simulações de primeiros princípios (detalhes no apêndice E) foi possível estimar a energia de formação

para as três fases estudadas nesta etapa, ou seja, Ortorrômica, Scúbica e Amarela. A figura 3.13 mostra o resultado para a fase Ortorrômica. É possível notar que para essa fase, com raras exceções, temos que os sistemas de carga neutra ($q = 0$) são aqueles que têm a menor energia de formação, sendo portanto, o estado de carga mais favorável para a dopagem de perovskitas com metais de transição. O valor da E_F varia de uma dopagem em relação a outra na faixa entre $-1,5\text{ eV}$ até $1,6\text{ eV}$. Nos casos do Ni e do Cu, a energia de formação mais baixa ocorre para os estados de carga $q = -1$, ao menos em um pequena faixa de μ_E próximo ao fundo da banda de condução, no qual os valores de E_F são menores em comparação com o estado de carga neutro ($q = 0$).

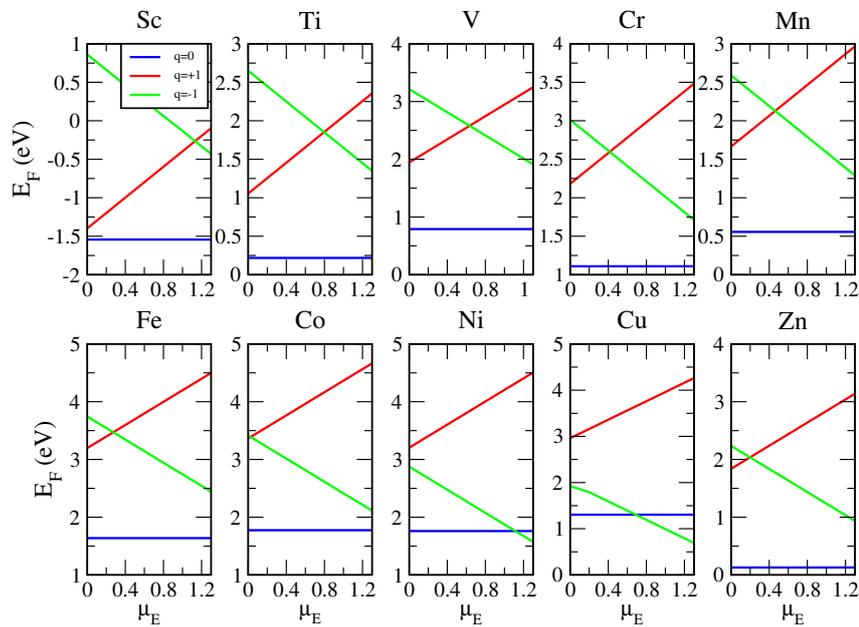


Figura 3.13 – Energia de formação em função do potencial químico eletrônico (μ_E) para CsSnI_3 dopado parcialmente com metais de transição nos estados de carga $q = +1, 0$, e -1 na fase **Ortorrômica**.

Na figura 3.14, representamos os resultados de energia de formação para a fase Scúbica. Novamente, os sistemas neutros têm energia de formação mais baixa, variando em uma faixa de $-1,4\text{ eV}$ a $1,9\text{ eV}$. Ocorre apenas um caso onde E_F está abaixo do valor do estado de carga $q = 0$, sendo este o caso do Cu, que tem valores menores de E_F para o estado de carga $q = -1$ nas proximidades do fundo da banda de condução.

A figura 3.15 traz os resultados para a fase Amarela. Nesse caso é possível notar que ocorre uma diferenciação em relação aos estados de carga que produzem as menores E_F , a começar com o Sc, onde existe uma região cuja menor energia se deve ao estado de carga $q = +1$, depois uma segunda região no qual $q = 0$, e por fim, uma terceira na qual $q = -1$. Comportamentos parecidos se repetem com alguns outros casos, como Ti, Co, Ni e Cu.

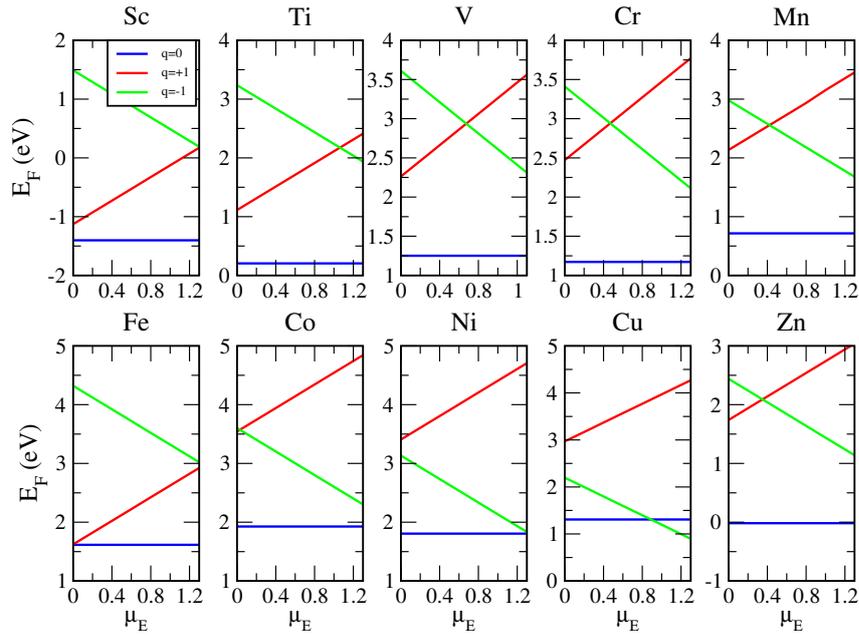


Figura 3.14 – Energia de formação em função do potencial químico eletrônico (μ_E) para CsSnI_3 dopado parcialmente com metais de transição nos estados de carga $q = +1, 0,$ e -1 na fase **Scúbica**.

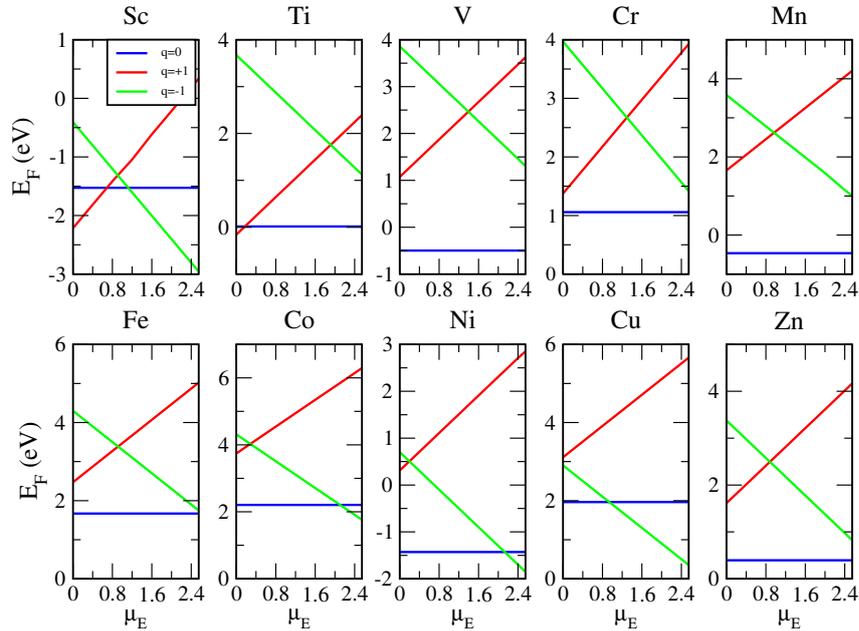


Figura 3.15 – Energia de formação em função do potencial químico eletrônico (μ_E) para CsSnI_3 dopado parcialmente com metais de transição nos estados de carga $q = +1, 0,$ e -1 na fase **Amarela**.

Um de nossos principais interesses consiste em comparar a energia de formação de um mesmo dopante entre as três fases. Sendo assim, resumimos esta informação em uma única figura (Figura 3.16). Desta forma, conseguimos uma distinção de quais são as E_F mais baixas para todos os sistemas, podendo também classificar aquelas que têm comportamento

exotérmico ou endotérmico. Nas fases Ortorrômbica e Scúbica, o Sc demonstra sempre ter um valor de $E_F < 0$ para $q = 0$, caracterizando um processo no qual o sistema libera energia no ato da dopagem (exotérmico). Notamos que dopagens exotérmicas ocorrem na fase Amarela com maior frequência. O valor para o Sc é ligeiramente menor para a fase Ortorrômbica do que para a Scúbica. Como a fase Scúbica possui boa concordância com resultados experimentais, podemos inferir que o Sc é um candidato promissor para dopagem, levando-se em conta a análise energética. As demais dopagens para as fases Ortorrômbica e Scúbica são endotérmicas.

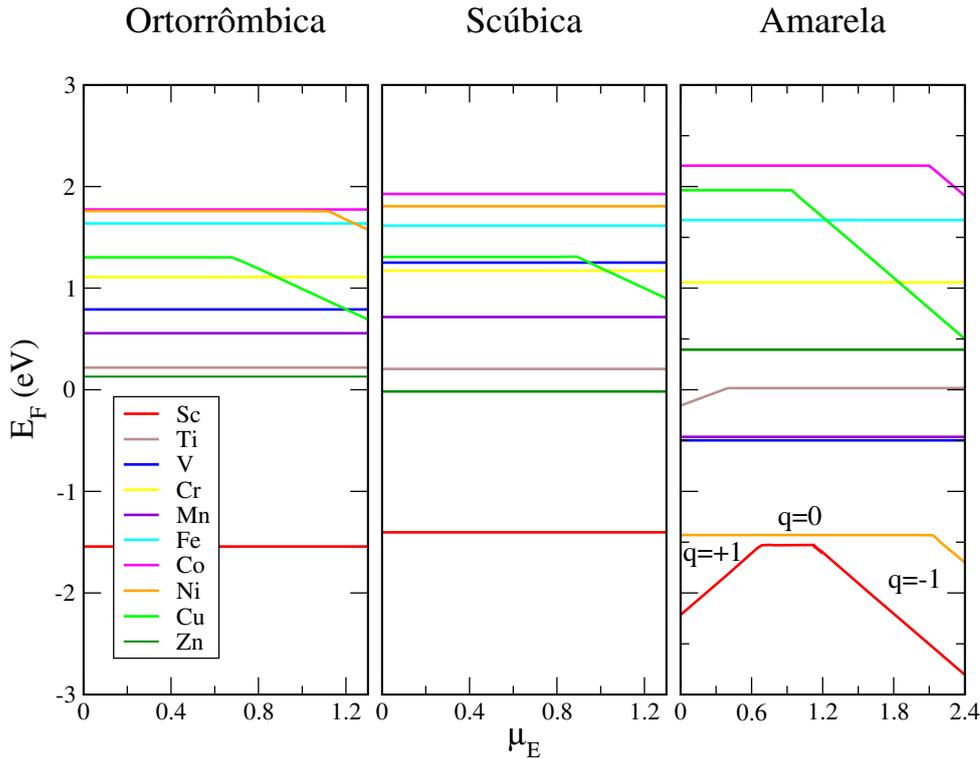


Figura 3.16 – Energia de formação em função do potencial químico eletrônico (μ_E) para CsSnI_3 dopado parcialmente com metais de transição no estado de carga de mais baixa energia para as fases Ortorrômbica, Scúbica, e Amarela.

3.3.2.2 Energia relativa

Na seção anterior foi possível verificar quais sistemas fornecem os menores valores de energia de formação, a saber, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn com $q = 0$, e Ni, Cu para $q = -1$. Selecionamos esses sistemas de mais baixa E_F com o intuito de compreender o efeito da dopagem sobre a estabilidade estrutural do CsSnI_3 . Para esse estudo, calculamos a energia relativa entre a fase Ortorrômbica Preta e a fase Amarela pós-dopagem de 12,5%. Descrevemos esse processo através da equação

$$\Delta E = E_{\text{Ortorrômbica}} - E_{\text{Amarela}}, \quad (3.6)$$

onde $E_{\text{Ortorrômbica}}$ é a energia da super célula Ortorrômbica dopada com os metais de transição, e E_{Amarela} é a energia da super célula Amarela com dopagem dos metais

de transição. Considerando a equação 3.6 pudemos construir a figura 3.17, na qual, os resultados mais interessantes são: i) Os dopantes com mais elétrons na camada d promoveram uma inversão da fase Amarela para Ortorrômbica Preta, ii) O Fe não é capaz de inverter a fase Amarela para a Ortorrômbica Preta, no entanto reduz a energia abaixo do valor do CsSnI_3 puro, iii) Em outros casos ocorre um aumento a diferença de energia entre as fases, favorecendo a fase Amarela. iv) Os casos em especial do Cu ($q = 0$ e $q = -1$) e Ni ($q = -1$) atingiram valores consideráveis na inversão da energia relativa, favorecendo a inversão da fase Amarela para a Ortorrômbica como mais estável.

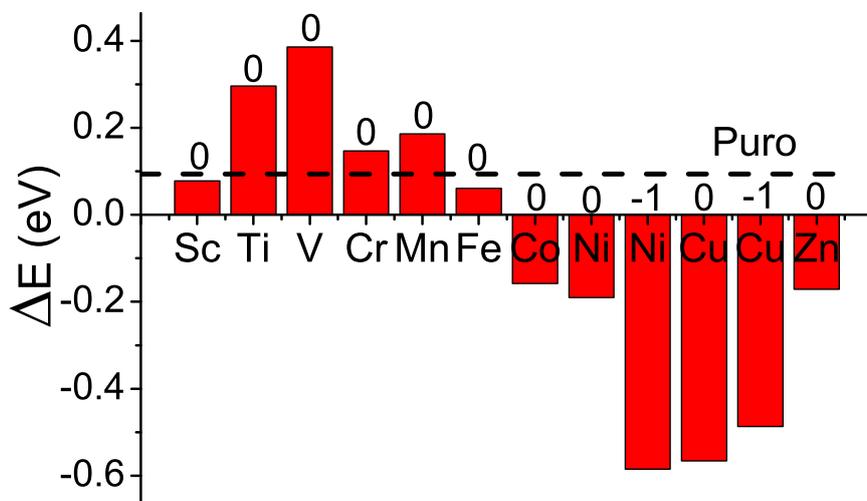


Figura 3.17 – Energia relativa entre a fase Ortorrômbica Preta e Amarela dopadas com CsSnI_3 . Linha tracejada representa a energia relativa sem a dopagem.

3.3.3 Dopagem de 12,5%: Propriedades eletrônicas

Nesta etapa foram calculados valores de DOS e bandas de energia para as três fases dopadas com metais de transição com concentração de 12,5%.

3.3.3.1 Densidade de estados:

A figura 3.18 mostra as DOS para a fase Ortorrômbica. Pudemos observar que o Sc e Ti possuem estados preenchidos no fundo da banda de condução do material. Isto indica que estes dopantes fornecem mais elétrons do que o Sn, indicando um estado de oxidação $\text{NOX} = 3+$. Por outro lado, o Cu possui estados desocupados no topo da banda de valência, indicando um $\text{NOX} = 1+$, pois o dopante fornece menos elétrons no que o Sn. Vemos ainda que as dopagens com Mn e Zn possuem a banda de condução totalmente preenchida, e a banda de valência totalmente desocupada com um gap de energia bem definido, e sem

estados adicionados neste intervalo. Portanto, estes átomos (Mn e Zn) fornecem para o sistema a mesma quantidade de elétrons do que o Sn, características de um $\text{NOX} = 2+$. Por outro lado, as dopagens com V, Cr, Fe e Ni produzem a banda de condução totalmente preenchida, e a banda de valência totalmente desocupada, entretanto, adicionam estados localizados dentro da região proibida (*bandgap*) do material. Aqui, temos um $\text{NOX} = 2+$, mas com estados localizados.

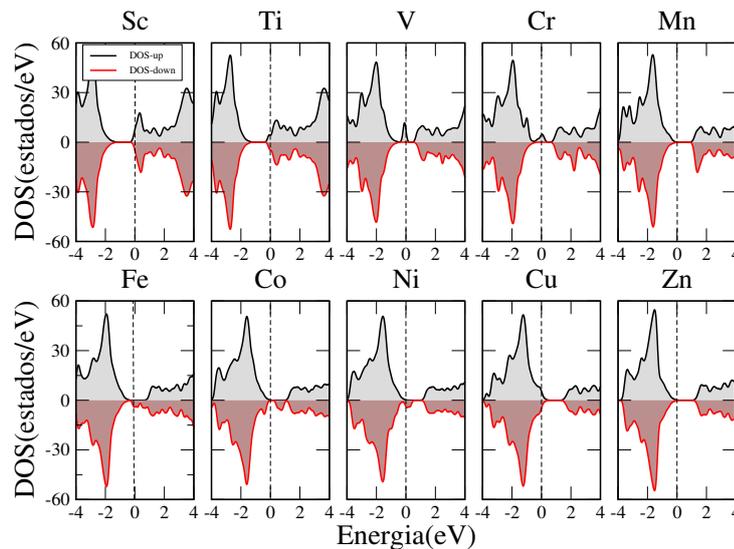


Figura 3.18 – Densidade de estados (DOS) para o CsSnI_3 na fase **Ortorrômica** dopado parcialmente com metais de transição. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.

No caso da fase Scúbica, ver figura 3.19, nota-se um comportamento muito similar ao observado na fase Ortorrômica Preta, sendo que a principal diferença está na dopagem com Ti, onde um estado localizado próximo ao fundo da banda de condução é observado. Logo, indica um estado de oxidação $2+$, ao contrário do $3+$ da fase Ortorrômica Preta. As outras dopagens são similares: Mn e Zn com banda proibida sem adição de estados, e banda de condução (valência) totalmente desocupada (ocupada). O Cu não fornece os elétrons necessários para preenchimento total da banda de valência ($\text{NOX} = +1$), enquanto as dopagens com V, Cr, Fe, Co e Ni adicionam estados localizados no interior do *bandgap*.

Na figura 3.20 temos a DOS para a fase Amarela. A principal diferença em relação às fases Pretas é o *bandgap* maior. Entretanto, as principais características se mantêm em relação às fases Pretas, ou seja, ocupação de estados no fundo da banda de condução no caso de dopagem substitucional com Sn, enquanto os dopantes Mn e Zn produzem ocupação total da banda de valência, apresentando banda de condução totalmente desocupada. Nota-se novamente a inclusão de estados dentro do *bandgap* para os dopantes V, Cr, Fe e Co.

Podemos comparar os resultados de DOS para as diferentes fases. Começando com a fase Ortorrômica e a Scúbica, podemos observar que o comportamento padrão

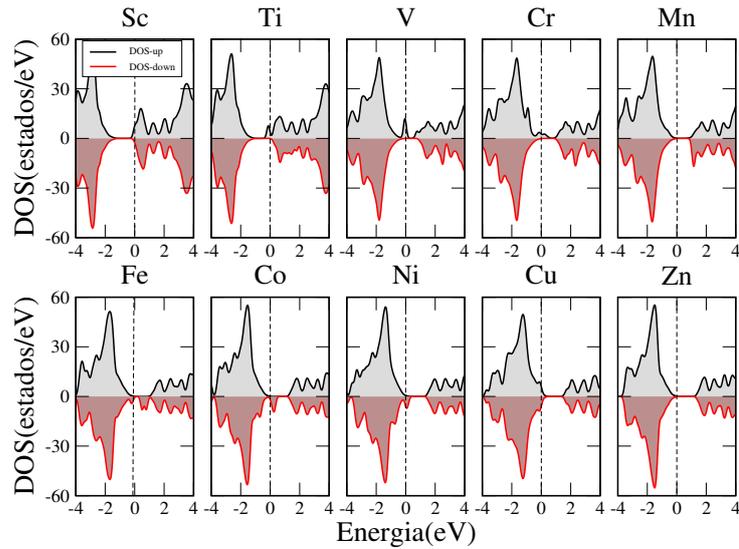


Figura 3.19 – Densidade de estados (DOS) para o CsSnI_3 na fase **Scúbica** dopado parcialmente com metais de transição. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.

entre as duas são muitos similares, variando ligeiramente no caso do Ti, Fe e Co, onde as contribuições dos *spins-down* são um pouco diferentes entre uma fase e outra. Usando da similaridade das duas fases iniciais, é possível comparar as duas com a DOS da fase Amarela, sendo que a diferença mais notável é a mudança de densidade de estados na região da condução, que é caracterizado por um aumento dos estados. Uma análise mais profunda pode ser feita com as bandas de energia.

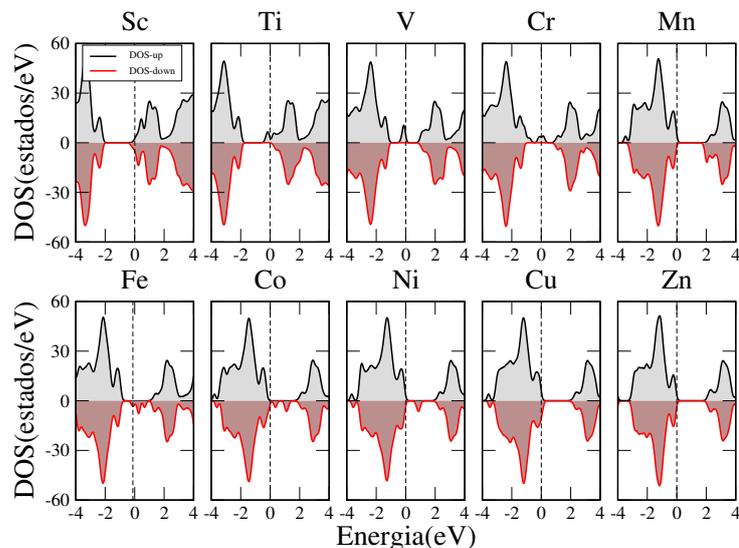


Figura 3.20 – Densidade de estados (DOS) para o CsSnI_3 na fase **Amarela** dopado parcialmente com metais de transição. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.

3.3.3.2 Bandas de energia

Na figura 3.21 apresentamos as bandas de energia para a fase Ortorrômbica. Através da referida figura é possível observar a inserção de estados dentro do *bandgap* nos casos do V, Cr, Fe, Co e Ni. Existem situações onde temos bandas *flats* dentro do *bandgap*. Esse tipo de banda tem baixa dispersão, uma vez que independe do caminho \mathbf{k} . Outras dopagens resultam em ocupações bem definidas para as bandas de condução e valência do material, como é o caso das dopagens com Mn e Zn. Uma vez que dispomos das DOS para esta fase, como já foi apresentada na seção anterior, podemos fazer as seguintes observações: i) O Sc e Ti como foi observado na DOS apresentam estados ocupados no início da banda de condução. ii) O V e Cr tem a inserção de um estado dentro do *bandgap*, sendo este um estado ocupado, com contribuição de *spins-up*. iii) O Mn e Zn apresentam um *bandgap*, em concordância com o que já foi revelado na DOS. iv) Fe, Co e Ni trazem ocupação dentro do *bandgap*, agora com contribuição de *spin-down*, sendo que para o Fe e Ni temos a ocupação dos elétrons acontecendo bem no início da banda que é inserida dentro do *bandgap*, enquanto que o Co, apesar da inserção de estados na região de *bandgap*, a sua ocupação não chega a acessar esses estados adicionados. v) O Cu apresenta a banda de condução parcialmente preenchida.

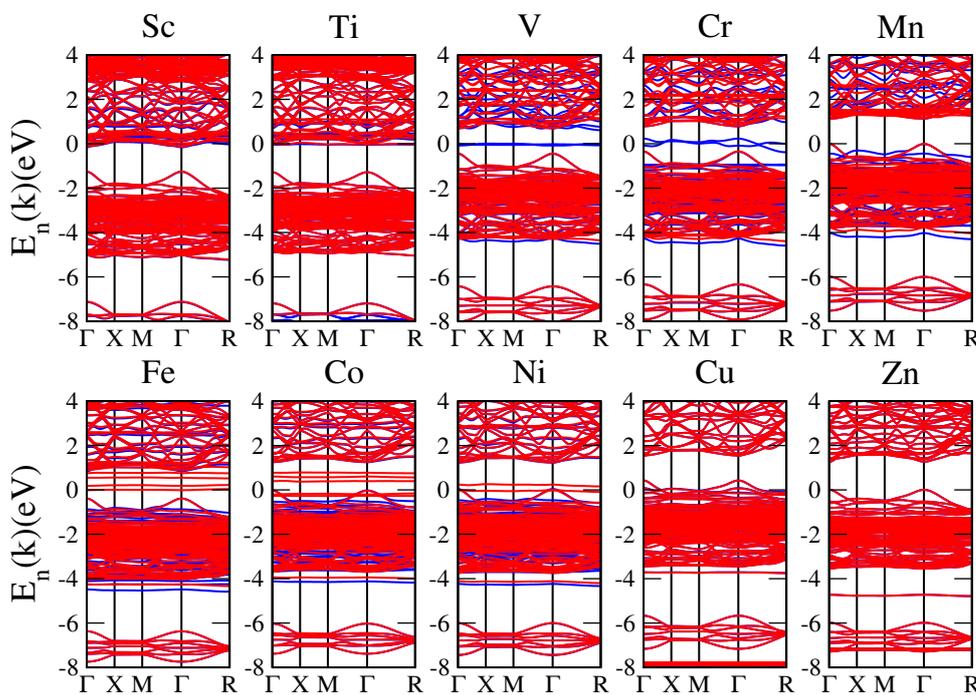


Figura 3.21 – Bandas de energia para o CsSnI_3 dopado com metais de transição para a fase **Ortorrômbica**. Linhas azuis e vermelhas representam contribuições de estados com *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.

Na figura 3.22 temos a figura de bandas para a fase Scúbica, onde podemos ressaltar que as dopagens com Sc e Ti resultam em ocupações dos estados menos energéticos da

banda de condução, sendo que a contribuição parece vir de *spins-down*, principalmente no caso Ti. O caso do V, Cr, Fe, Co adicionam estados dentro do *bandgap*, sendo que os dois primeiros dopantes tem esse efeito devido a elétrons de *spin-up* e os dois últimos aos de *spins-down*. Mn e Zn são os casos onde ocorrem um *bandgap* bem definido para o material dopado. E os dois casos restante, Ni e Cu, são aqueles em que a ocupação ocorre para estados na proximidade da borda da valência na banda. Comparando com as DOS desta fase, é possível observar uma concordância dos resultados, como no caso de Sc e Ti que tem os estados iniciais da condução ocupados, principalmente por elétrons de *spin-up* para o Ti. Assim como o comportamento encontrado para os demais dopantes concorda com os resultados das DOS.

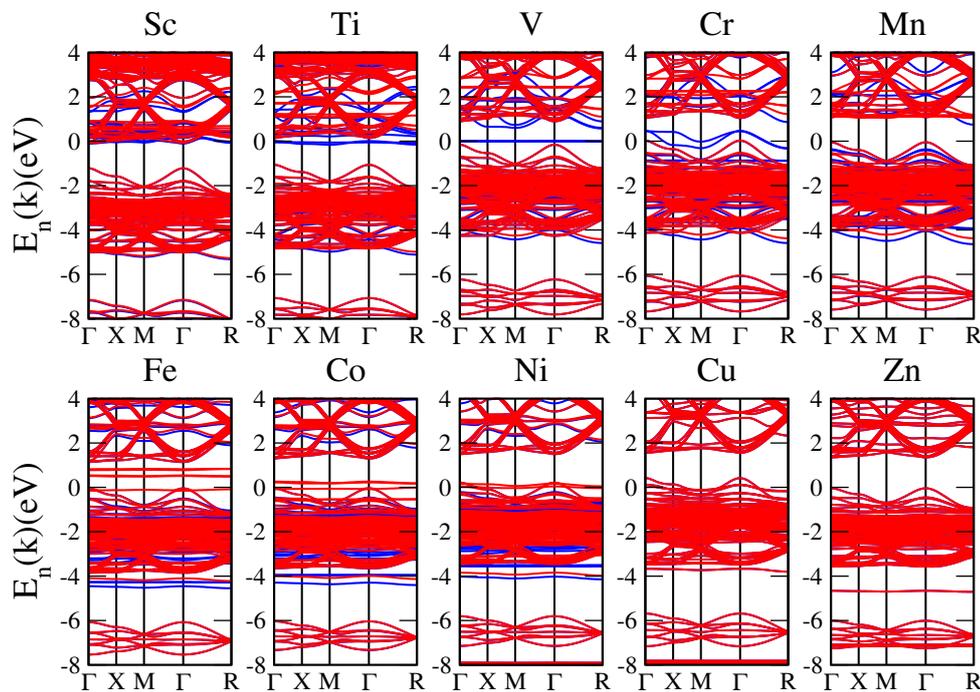


Figura 3.22 – Bandas de energia para o CsSnI_3 dopado com metais de transição para a fase **Scúbica**. Linhas azuis e vermelhas representam contribuições de estados com *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.

A figura 3.23 representa as bandas de energia para a fase Amarela, que reproduz os principais comportamentos notados nas duas fases anteriores, a saber, o Sc e Ti apresentam estados ocupando a banda de condução. As dopagens com V, Cr, Fe e Co adicionam estados dentro do *bandgap*, assim como Mn e Zn mantém um *bandgap* bem definido, enquanto o Cu tem estados desocupados no topo da banda valência. No entanto, a dopagem com Ni revela um comportamento ligeiramente diferente, com uma banda dentro do *bandgap*. Como era de esperar, as DOS são consistentes com as bandas de energia.

Em uma perspectiva mais ampla, verificamos um padrão geral para os efeitos eletrônicos da dopagem, sendo que à medida que iniciamos a dopagem com os metais

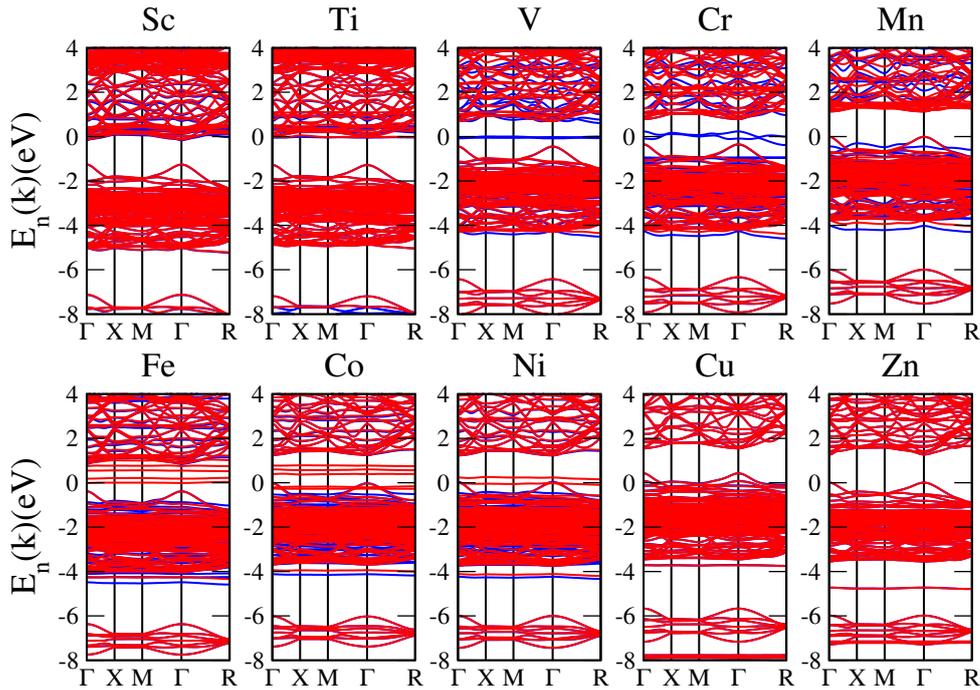


Figura 3.23 – Bandas de energia para o CsSnI_3 dopado com metais de transição para a fase **Amarela**. Linhas azuis e vermelhas representam contribuições de estados com *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. O nível de Fermi foi deslocado para 0,0 eV.

de transição temos que Sc e Ti geram preenchimento do início da banda de condução, avançamos para V e Cr com a inserção de estados dentro do *bandgap*, com a contribuição dos *spins-up*. Quando chegamos no Mn temos um *bandgap* para o material, seguimos então para Fe, Co e Ni, que levam as estados dentro *bandgap*, agora com contribuição dos *spins-down*. A dopagem com o Cu resulta em um sistema cujo estado preenchido está próximo da borda da banda de valência, e por último, o Zn reproduzindo um material com *bandgap* bem definido. Esse comportamento geral é típico para as três fases, sendo que a única alteração ocorre com o Ni na fase Amarela, que tem a ocorrência de um estado localizado no interior o *bandgap*.

4 Conclusão

Neste trabalho, foi feito um estudo sistemático da dopagem substitucional parcial do sítio B da Peroviskita CsSnI_3 com metais de transição em concentração de dopagem 12,5% por meio de cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Utilizamos o funcional de troca-correlação desenvolvido por Perdew-Burke-Ernzerhof para o estudo das propriedades estruturais (Parâmetros de rede, volume por fórmula unitária, ECN , ECN_{med} , Distância média de ligação, ângulos de ligação dos octaedros), propriedades energéticas (Energia relativa, Energia de Formação) e propriedades eletrônicas (DOS e bandas de energia). Consideramos a possibilidade de diferentes estados de carga, a saber, $q = 0, -1, +1$. Empregamos dois testes preliminares antes da dopagem substitucional parcial: (i) uma análise das fases do CsSnI_3 puro e (ii) o estudo da dopagem de 100%. Abaixo, resumimos as conclusões mais relevantes de cada etapa.

Nossa investigação inicial da fase do CsSnI_3 puro permitiu fazer algumas considerações importantes. Primeiro, o resultado da análise energética mostrou que a fase Amarela é a de mais baixa energia, sendo, portanto esperada como a mais estável. Este resultado está em concordância com a literatura, que prevê a fase Amarela como a mais estável baseada em medidas experimentais e cálculos de primeiros princípios. Outra conclusão desta etapa refere-se a fase Ortorrômbica (D-Tetragonal-IR), sendo que ela foi a segunda com mais baixa energia dentre todas as fases testadas. Isso também está em concordância com a literatura. Neste ponto, temos um problema claro a ser resolvido, que é o fato da fase Ortorrômbica Preta ser menos estável que a Amarela. Aqui, vale salientar que a fase Amarela não é útil para aplicações em dispositivos fotovoltaicos devido ao seu *bandgap* largo. Uma terceira conclusão relevante é que a fase Scúbica, que inclui distorções locais nos octaedros, produz o *bandgap* mais próximo ao valor experimental dentre todas as fases estudadas: 1,26 eV para a Scúbica e 1,3 eV para a Ortorrômbica experimental. Esse resultado está em concordância com relatos da referência (ZHAO et al., 2020), que declaram que a fase Scúbica é capaz de obter resultados em maior conformidade com os resultados experimentais. Acreditamos que as medidas experimentais são médias do que está acontecendo no material, ou seja, os átomos do material estão sujeitos à flutuações térmicas durante as medidas experimentais. Portanto, apesar das medidas experimentais indicarem fases ideais, as melhores estruturas para descrever estas fases devem conter distorções dos octaedros. A fase Super Cúbica, por ter mais octaedros, e um tamanho maior, parece conseguir simular esse comportamento melhor que as fases simples, atingindo assim valores mais próximos do experimental.

Na segunda etapa do trabalho foi abordado a dopagem 100%, como uma forma simples mas eficaz de estudar o comportamento no limite de alta dopagem, fazendo a

substituição completa do Sn pelo metal de transição. Nessa etapa, uma das conclusões relevantes é que o CsSnI_3 quando dopado tende a reduzir os valores de parâmetro de rede, lembrando que os raios catiônicos menores dos metais de transição em relação ao Sn afetam o fator de tolerância, aumentando seu valor para próximo de 1, o que contribui para um material mais estável. Uma segunda conclusão é que o sistema tem uma preferência a voltar para a fase Cúbica, ao invés de permanecer na D-Cúbica, o que indica octaedros regulares nessas dopagens, não havendo portanto, distorções de Jahn-Teller, com exceção dos casos do Fe, Co e Zn. E por último, uma amostra do cálculo do fator de tolerância revelou que o método teórico de calcular o valor de t é muito bom quando comparado ao experimental, sendo que os valores encontrados se aproximam bastante dos valores experimentais. Este resultado abre perspectiva de análise mais simples e rápida de efetivar medidas da estabilidade das perovskitas. Sempre considerando que o fator de tolerância não é o único parâmetro de estabilidade.

Na terceira etapa, selecionamos as fases que seriam estudadas com a dopagem parcial, sendo escolhidas as fases Ortorrômbica, Scúbica e Amarela por se mostrarem as mais relevantes. Estas conclusões foram obtidas na primeira etapa do trabalho (fases para CsSnI_3 puro). Assim, fizemos a verificação das propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas do CsSnI_3 dopado em concentração de 12,5% com os metais de transição 3d. As conclusões relacionadas a estrutura do material pós dopagem revelam que, em geral, acontece a redução do parâmetro de rede e o volume quando colocamos os metais de transição para as fases Ortorrômbica e Scúbica. Isso ocorre nos casos de dopagem com Sc, V, Cr e Mn. Esse resultado pode ser considerado promissor, uma vez que uma redução do volume está relacionada ao aumento do fator de tolerância, possibilitando perovskitas mais estáveis. Outra conclusão é que a dopagem de 12,5% não afeta o volume na fase Ortorrômbica em dois casos em especial (nem mesmo com a alteração do estado de carga), esses casos são as dopagens com Ti e Fe. Na fase Scúbica ocorre uma redução do volume do Ti e Fe em relação ao material puro, mas ainda assim, os estados de carga não afetam o volume do material dopado. O restante dos dopantes, Co, Ni, Cu e Zn, só reduzem o volume de forma mais significativa quando consideramos os estado de carga $q = +1$. Contudo, encontramos através do ECN que apesar de termos alguns dopantes reduzindo o volume do material em alguns deles existiram distorções nos octaedros dopados (distorções JT), como é o caso de Co, Ni, Cu e Zn. Ou seja, apesar do estudo com dopagem de 100% indicar octaedros regulares em altas concentrações, as dopagens parciais possuem distorções de JT significativas. Baseado no ECN_{med} , verificamos um comportamento que segue o padrão do ECN do octaedro distorcido, com algumas exceções, o Ni com $q = +1$ na fase Ortorrômbica revela ter um valor compatível com o do material puro, enquanto que na fase Scúbica, Fe nos três estados de carga e Cu em $q = 0$ tem um ECN_{med} próximo do CsSnI_3 puro. Os resultados da parte energética demonstram que existem sistemas exotérmicos como no caso do Sc, enquanto que os demais dopantes, Ti, V, Cr, Mn, Fe,

Co, Ni, Cu e Zn resultam em dopagens endotérmicas. Independente da fase considerada ser a Ortorrômbica ou Scúbica, os estados de carga que produzem a menor energia foram dominados pelos sistemas de carga neutra ($q = 0$), com as únicas exceções sendo o Ni e Cu para a fase Ortorrômbica e o Cu para a fase Scúbica. Dentro do conjunto de sistemas com energia de formação endotérmica, os casos da fase Ortorrômbica com Ti, V, Mn, Cu ($q = -1$, para valores maiores que 0,8 eV) e Zn, revelam uma E_F menor que 1,00 eV, o que implica em um custo energético baixo para gerar a dopagem. Além disso, na fase Scúbica os dopantes V, Mn Cu ($q = -1$, para valores maiores que 1 eV) e Zn apresentam valores abaixo de 1,00 eV para a energia de formação. A avaliação da energia relativa entre as fases Ortorrômbica Preta e Amarela trouxe como resultado mais relevante a inversão da fase mais estável para dopantes com maior número de elétrons 3d. Ou seja, a fase preta é mais estável quando dopamos o CsSnI_3 com Co, Ni, Cu, e Zn. Nosso trabalho demonstrou que a estabilidade das peroviskitas pode ser controlada com dopagem substitucional, e indicou os principais efeitos desta dopagem nas propriedades estruturais e eletrônicas do CsSnI_3 . No que diz respeito às conclusões da parte eletrônica, verificamos a inserção de estados dentro do *bandgap* para algumas dopagens, como é o caso V, Cr, Fe e Co.

Em conclusão, este trabalho apresenta uma investigação exploratória, sistemática, e profunda do CsSnI_3 , revelando boa concordância com vários resultados experimentais presentes na literatura no que se refere às fases puras, além de avaliar o comportamento das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas quando feito a dopagem substitucional de 12,5 %, possibilitando assim abrir caminho para próximos trabalhos ampliarem o leque de dopantes, visto que a dopagem pode realmente melhorar algumas propriedades do material com intuito de aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Além do mais, dados obtidos podem ser buscados experimentalmente em trabalhos futuros de outros pesquisadores, fornecendo assim um guia para o ainda amplo mundo de descobertas das peroviskitas.

Referências

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999. Citado na página 40.

AKBULATOV, A. F. et al. Comparative intrinsic thermal and photochemical stability of sn(ii) complex halides as next-generation materials for lead-free perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 123, n. 44, p. 26862–26869, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09200>>. Citado na página 25.

AKKERMAN, Q. A. et al. Fluorescent alloy cspb_xmn_{1-x}i₃ perovskite nanocrystals with high structural and optical stability. *ACS Energy Letters*, v. 2, n. 9, p. 2183–2186, 2017. PMID: 29142911. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsenerylett.7b00707>>. Citado na página 27.

AMUDHAVALLI, A. et al. First-principles study of structural and optoelectronic properties of csn_{1-y}3-y (y= 0, 1, 2, 3) perovskites. *Indian Journal of Physics*, Springer, v. 94, n. 9, p. 1351–1359, 2020. Citado na página 53.

ANSARI, M. I. H.; QURASHI, A.; NAZEERUDDIN, M. K. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Elsevier, v. 35, p. 1–24, 2018. Citado na página 23.

AVA, T. T. et al. A review: thermal stability of methylammonium lead halide based perovskite solar cells. *Applied Sciences*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 1, p. 188, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

BHATT, M. D.; LEE, J. S. Current progress and scientific challenges in the advancement of organic–inorganic lead halide perovskite solar cells. *New J. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 41, p. 10508–10527, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7NJ02691A>>. Citado na página 23.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Citado na página 32.

BURSCHEKA, J. et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 499, n. 7458, p. 316–319, 2013. Citado na página 24.

CHEN, M. et al. Highly stable and efficient all-inorganic lead-free perovskite solar cells with native-oxide passivation. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–8, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 24, 27, 28 e 29.

CHEN, S. et al. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor cu₂znsns₄. *Physical Review B*, APS, v. 81, n. 24, p. 245204, 2010. Citado na página 63.

- CHRISTENSEN, A. N.; RASMUSSEN, S. A ferroelectric chloride of perovskite type-crystal structures of CsGeCl_3 . *Acta Chemica Scandinavica*, BLACKWELL MUNKSGAARD 1 ROSENORNS ALLE, DK-1970 FREDERIKSBERG C, DENMARK, v. 19, n. 2, p. 421–+, 1965. Citado na página 45.
- CHUNG, I. et al. CsSnI_3 : Semiconductor or metal? high electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. high hole mobility and phase-transitions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 20, p. 8579–8587, 2012. PMID: 22578072. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja301539s>>. Citado 5 vezes nas páginas 25, 45, 50, 51 e 52.
- COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 11, p. 115123, 2008. Citado na página 51.
- CORREA-BAENA, J.-P. et al. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 358, n. 6364, p. 739–744, 2017. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org/content/358/6364/739>>. Citado na página 23.
- CROWLEY, J. M.; TAHIR-KHELI, J.; III, W. A. G. Resolution of the band gap prediction problem for materials design. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 7, n. 7, p. 1198–1203, 2016. Citado na página 51.
- DERETZIS, I. et al. Exploring the structural competition between the black and the yellow phase of CsPbI_3 . *Nanomaterials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 5, p. 1282, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 51.
- DIAS, A. C.; LIMA, M. P.; SILVA, J. L. D. Role of structural phases and octahedra distortions in the optoelectronic and excitonic properties of CsGex_3 ($x = \text{Cl, Br, I}$) perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 125, n. 35, p. 19142–19155, 2021. Citado 4 vezes nas páginas 11, 45, 46 e 53.
- DUAN, J. et al. Lanthanide ions doped CsPbBr_3 halides for htm-free 10.14%-efficiency inorganic perovskite solar cell with an ultrahigh open-circuit voltage of 1.594 v. *Advanced Energy Materials*, v. 8, n. 31, p. 1802346, 2018. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201802346>>. Citado na página 28.
- FANG, D. et al. Preparation of CsSnBr_3 perovskite film and its all-inorganic solar cells with planar heterojunction. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 294, p. 121902, 2021. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459620307337>>. Citado na página 24.
- FAZZIO, A.; CANUTO, S.; VIANNA, J. D. M. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2018. Citado na página 40.
- FROESE-FISCHER, C. *The Hartree-Fock method for atoms: a numerical approach*. [S.l.]: Wiley, 1977. Citado na página 40.
- FU, L. et al. A fluorine-modulated bulk-phase heterojunction and tolerance factor for enhanced performance and structure stability of cesium lead halide perovskite solar cells.

Journal of Materials Chemistry A, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 27, p. 13263–13270, 2018. Citado na página 24.

GIORDANO, F. et al. Enhanced electronic properties in mesoporous tio₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–6, 2016. Citado na página 24.

GMBH, V. S. *Documentation - VASP*. 2022. <<https://www.vasp.at/documentation/>>. Citado na página 43.

GREEN, M. et al. Solar cell efficiency tables (version 57). *Progress in photovoltaics: research and applications*, Wiley Online Library, v. 29, n. 1, p. 3–15, 2021. Citado na página 24.

HAO, F. et al. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nature photonics*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 6, p. 489–494, 2014. Citado na página 25.

HEO, J. H. et al. Roles of snx₂ (x = f, cl, br) additives in tin-based halide perovskites toward highly efficient and stable lead-free perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, n. 20, p. 6024–6031, 2018. PMID: 30259748. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcelett.8b02555>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.

HEYD, J. et al. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the heyd-scuseria-ernzerhof screened hybrid functional. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 123, n. 17, p. 174101, 2005. Citado na página 39.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Assessment and validation of a screened coulomb hybrid density functional. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 120, n. 16, p. 7274–7280, 2004. Citado na página 39.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the heyd–scuseria–ernzerhof screened coulomb hybrid functional. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 121, n. 3, p. 1187–1192, 2004. Citado na página 39.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003. Citado na página 39.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado 3 vezes nas páginas 29, 33 e 39.

HOPPE, R. et al. A new route to charge distributions in ionic solids. *Journal of the Less Common Metals*, Elsevier, v. 156, n. 1-2, p. 105–122, 1989. Citado na página 61.

HU, Y. et al. Bismuth incorporation stabilized α -cspbi₃ for fully inorganic perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, v. 2, n. 10, p. 2219–2227, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00508>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.

HUSSAIN, M. et al. Spin–orbit coupling effect on energy level splitting and band structure inversion in cspbbr₃. *Journal of Materials Science*, v. 56, p. 1–15, 01 2021. Citado na página 53.

- ISLAM, J.; HOSSAIN, A. K. M. A. Correction: Narrowing band gap and enhanced visible-light absorption of metal-doped non-toxic CsSnCl_3 metal halides for potential optoelectronic applications. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 17869–17869, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0RA90054K>>. Citado na página 23.
- JENA, A. K. et al. Stabilization of α - CsPbI_3 in ambient room temperature conditions by incorporating eu into CsPbI_3 . *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 30, n. 19, p. 6668–6674, 2018. Citado na página 28.
- JOKAR, E. et al. Robust tin-based perovskite solar cells with hybrid organic cations to attain efficiency approaching 10%. *Advanced Materials*, v. 31, n. 2, p. 1804835, 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201804835>>. Citado na página 25.
- JUNG, E. H. et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*, Nature Publishing Group, v. 567, n. 7749, p. 511–515, 2019. Citado na página 24.
- KE, W.; KANATZIDIS, M. G. Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–4, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 11, 24 e 29.
- KHOLIL, M. I.; BHUIYAN, M. T. H. Effects of cr- and mn-alloying on the band gap tuning, and optical and electronic properties of lead-free CsSnBr_3 perovskites for optoelectronic applications. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 43660–43669, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0RA09270C>>. Citado na página 25.
- KIM, H.-S. et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 1, p. 1–7, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 29.
- KIM, J. Y. et al. High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 120, n. 15, p. 7867–7918, 2020. Citado na página 23.
- KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996. Citado na página 33.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado 3 vezes nas páginas 30, 33 e 39.
- KOJIMA, A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009. PMID: 19366264. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja809598r>>. Citado na página 23.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. Citado na página 42.

- KRISHNAN, U. et al. Factors affecting the stability of perovskite solar cells: a comprehensive review. *Journal of Photonics for Energy*, International Society for Optics and Photonics, v. 9, n. 2, p. 021001, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- KULBAK, M.; CAHEN, D.; HODES, G. How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? efficient cspbbr₃ cells. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 6, n. 13, p. 2452–2456, 2015. Citado na página 24.
- LAU, C. F. J. et al. Enhanced performance via partial lead replacement with calcium for a cspbi₃ perovskite solar cell exceeding 13% power conversion efficiency. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 14, p. 5580–5586, 2018. Citado na página 27.
- LEE, M. et al. Electronic band engineering via mi₃ (m = sb, bi) doping remarkably enhances the air stability of perovskite cssni₃. *ACS Applied Energy Materials*, v. 3, n. 11, p. 10477–10484, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01484>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- LIANG, J. et al. Cspb_{0.9}sn_{0.1}br₂ based all-inorganic perovskite solar cells with exceptional efficiency and stability. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 40, p. 14009–14012, 2017. PMID: 28933843. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.7b07949>>. Citado na página 27.
- LIMA, M. P. et al. Defect-induced magnetism in ii-vi quantum dots. *Physical Review B*, APS, v. 99, n. 1, p. 014424, 2019. Citado na página 63.
- LIU, F. et al. Colloidal synthesis of air-stable alloyed cssn_{1-x}pbx₃ perovskite nanocrystals for use in solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 46, p. 16708–16719, 2017. PMID: 29091445. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.7b08628>>. Citado na página 27.
- LIU, H.; ZHANG, H. et al. Structural, electronic and optical properties of csmi₃ (m = ge, sn, pb) perovskite from first principles. *American Academic Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences*, v. 71, n. 1, p. 87–98, 2020. Citado na página 51.
- LIU, N.; YAM, C. First-principles study of intrinsic defects in formamidinium lead triiodide perovskite solar cell absorbers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 10, p. 6800–6804, 2018. Citado na página 63.
- MA, X. et al. Doping in inorganic perovskite for photovoltaic application. *Nano Energy*, v. 78, p. 105354, 2020. ISSN 2211-2855. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285520309319>>. Citado 6 vezes nas páginas 11, 23, 24, 26, 27 e 29.
- MAKOV, G.; PAYNE, M. C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 51, p. 4014–4022, Feb 1995. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.4014>>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 63.
- MAUERSBERGER, P.; HUBER, F. Structure of caesium triiodostannate(II). *Acta Crystallographica Section B*, v. 36, n. 3, p. 683–684, Mar 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0567740880004128>>. Citado na página 45.

- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. Citado na página 43.
- MOSCONI, E. et al. First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 117, n. 27, p. 13902–13913, 2013. Citado na página 51.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado na página 39.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981. Citado na página 51.
- PRADHAN, N. Journey of making cesium lead halide perovskite nanocrystals: What's next. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 10, n. 19, p. 5847–5855, 2019. PMID: 31513407. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02412>>. Citado na página 25.
- RAHAMAN, M. Z.; HOSSAIN, A. M. A. Effect of metal doping on the visible light absorption, electronic structure and mechanical properties of non-toxic metal halide csgecl 3. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 58, p. 33010–33018, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 28.
- ROKNUZZAMAN, M. et al. Towards lead-free perovskite photovoltaics and optoelectronics by ab-initio simulations. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2017. Citado na página 25.
- ROY, P. et al. A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. *Solar Energy*, Elsevier, v. 198, p. 665–688, 2020. Citado na página 23.
- SABINO, F. P.; ZUNGER, A.; DALPIAN, G. M. Intrinsic doping limitations in inorganic lead halide perovskites. *Materials Horizons*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 2, p. 791–803, 2022. Citado na página 63.
- SEBASTIAN, M. et al. Excitonic emissions and above-band-gap luminescence in the single-crystal perovskite semiconductors cspbbr₃ and cspbc_l3. *Physical Review B*, APS, v. 92, n. 23, p. 235210, 2015. Citado na página 63.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976. Citado 3 vezes nas páginas 15, 57 e 58.
- SHI, T. et al. Effects of organic cations on the defect physics of tin halide perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 29, p. 15124–15129, 2017. Citado na página 63.
- SILVA, E. L. D. et al. Phase stability and transformations in the halide perovskite cssni₃. *Physical Review B*, APS, v. 91, n. 14, p. 144107, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 45, 51 e 52.

- SLATER, J. C. A simplification of the hartree-fock method. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 3, p. 385–390, fev. 1951. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.81.385>>. Citado na página 39.
- STOUMPOS, C. C. et al. Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 137, n. 21, p. 6804–6819, 2015. Citado na página 45.
- STOUMPOS, C. C.; MALLIAKAS, C. D.; KANATZIDIS, M. G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorganic chemistry*, ACS Publications, v. 52, n. 15, p. 9019–9038, 2013. Citado na página 25.
- STRAUS, D. B.; GUO, S.; CAVA, R. J. Kinetically stable single crystals of perovskite-phase cspb₃. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 141, n. 29, p. 11435–11439, 2019. Citado na página 48.
- SWARNKAR, A.; MIR, W. J.; NAG, A. Can b-site doping or alloying improve thermal- and phase-stability of all-inorganic cspb_x3 (x = cl, br, i) perovskites? *ACS Energy Letters*, v. 3, n. 2, p. 286–289, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01197>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 27.
- TRAVIS, W. et al. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. *Chemical Science*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 7, p. 4548–4556, 2016. Citado na página 24.
- ULLAH, S. et al. All-inorganic cspbbr₃ perovskite: a promising choice for photovoltaics. *Materials Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 2, p. 646–683, 2021. Citado na página 23.
- WALI, Q. et al. Tandem perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 84, p. 89–110, 2018. Citado na página 23.
- WANG, R. et al. A review of perovskites solar cell stability. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 29, n. 47, p. 1808843, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- WANG, Y. et al. The role of dimethylammonium iodide in cspb₃ perovskite fabrication: additive or dopant? *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 131, n. 46, p. 16844–16849, 2019. Citado na página 24.
- WANG, Y. et al. Bifunctional stabilization of all-inorganic α -cspb₃ perovskite for 17% efficiency photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 140, n. 39, p. 12345–12348, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 25, 26 e 29.
- WEI, S.-H.; ZHANG, S. Chemical trends of defect formation and doping limit in ii-vi semiconductors: The case of cdte. *Physical Review B*, APS, v. 66, n. 15, p. 155211, 2002. Citado na página 63.
- XIANG, S. et al. The synergistic effect of non-stoichiometry and sb-doping on air-stable α -cspb₃ for efficient carbon-based perovskite solar cells. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 9996–10004, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7NR09657G>>. Citado na página 28.

- XIAO, C. et al. Mechanisms of electron-beam-induced damage in perovskite thin films revealed by cathodoluminescence spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 48, p. 26904–26911, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09698>>. Citado na página 24.
- YAMADA, K. et al. Structural phase transitions of the polymorphs of csni3 by means of rietveld analysis of the x-ray diffraction. *Chemistry Letters*, v. 20, n. 5, p. 801–804, 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1246/cl.1991.801>>. Citado 6 vezes nas páginas 25, 45, 47, 50, 51 e 52.
- YANG, F. et al. All-inorganic cspb1-xgexi2br perovskite with enhanced phase stability and photovoltaic performance. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 130, n. 39, p. 12927–12931, 2018. Citado na página 27.
- YANG, W. S. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 348, n. 6240, p. 1234–1237, 2015. Citado na página 24.
- YAO, Z. et al. Mn doping of cspb1-xgexi2br film towards high-efficiency solar cell. *ACS Applied Energy Materials*, ACS Publications, v. 3, n. 6, p. 5190–5197, 2020. Citado na página 28.
- YOSHIKAWA, K. et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature energy*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 5, p. 1–8, 2017. Citado na página 23.
- YUAN, Y. et al. Nature of the band gap of halide perovskites abx3 (a= ch3nh3, cs; b= sn, pb; x= cl, br, i): First-principles calculations. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 24, n. 11, p. 116302, 2015. Citado na página 53.
- ZHAO, X.-G. et al. Polymorphous nature of cubic halide perovskites. *Physical Review B*, APS, v. 101, n. 15, p. 155137, 2020. Citado 5 vezes nas páginas 46, 48, 52, 58 e 73.
- ZHAO, Y. et al. Divalent hard lewis acid doped cspb1-xgexi2br 3 films for 9.63%-efficiency and ultra-stable all-inorganic perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 12, p. 6877–6882, 2019. Citado na página 28.
- ZHAO, Z. et al. The mechanism of the stability improvement of the b γ -cssni3 perovskite doped with fluorine. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 6, n. 12, p. 125534, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 58.
- ZOU, S. et al. Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through mn(ii) substitution for air-stable light-emitting diodes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 33, p. 11443–11450, 2017. PMID: 28756676. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.7b04000>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.

APÊNDICE A – Testes de Convergência

Para realizar os cálculos aqui apresentados, começamos fazendo testes de convergência para o CsSnI_3 , considerando a estrutura Cúbica Ideal, com parâmetro de rede de 6,21 Å. Os testes visando a otimização do tempo de conta e qualidade dos resultados foram feitos com tensor de estresse, com uma energia de corte de 737,556 eV que é 2 vezes maior que a energia sugerida pelo VASP para a espécie atômica Sn, a qual apresenta maior valor de energia entre as espécies Cs, Sn e I. Os testes foram feitos com os \mathbf{k} -*grids* de $3 \times 3 \times 3$, $5 \times 5 \times 5$, $7 \times 7 \times 7$, $9 \times 9 \times 9$, $11 \times 11 \times 11$, $13 \times 13 \times 13$ e $15 \times 15 \times 15$. A figura 1(a) abaixo, traz os valores da variação da energia total com a mudança dos pontos \mathbf{k} , revelando que a partir do *grid* $5 \times 5 \times 5$ a variação da energia é menor que 50 meV, e que a variação entre o *grid* $7 \times 7 \times 7$ e $9 \times 9 \times 9$ está em torno de 6 meV, tornando-se constante para o número de pontos \mathbf{k} maiores. A convergência do parâmetro de rede é mostrada na 1(b), onde podemos ver novamente que a partir de $5 \times 5 \times 5$ a variação do parâmetro de rede se torna pequena, próximo a 1%, indicando que os valores convergem. Os valores de *bandgap* de energia estão na figura 1(c), mostrando variações pequenas, da ordem de 7 meV depois do *grid* $5 \times 5 \times 5$.

Como uma última verificação foi analisado o tempo de conta estimado, mostrando que ocorre um aumento exponencial para *grids* superiores ao $5 \times 5 \times 5$, como mostra a figura 1(d). Sendo assim, os testes revelam que o *grid* $5 \times 5 \times 5$ é o mais indicado, pois os parâmetros testados convergem e o tempo computacional é mais apropriado quando comparado aos demais.

O *grid* $5 \times 5 \times 5$ é equivalente a um \mathbf{k} -*density* de 30 \AA^{-3} que será empregado nas contas deste trabalho. Com exceção as contas de DOS que necessitam de um \mathbf{k} -*density* de 60 \AA^{-3} mais ajustes do *smearing* gaussiano para adequada resolução dos estados.

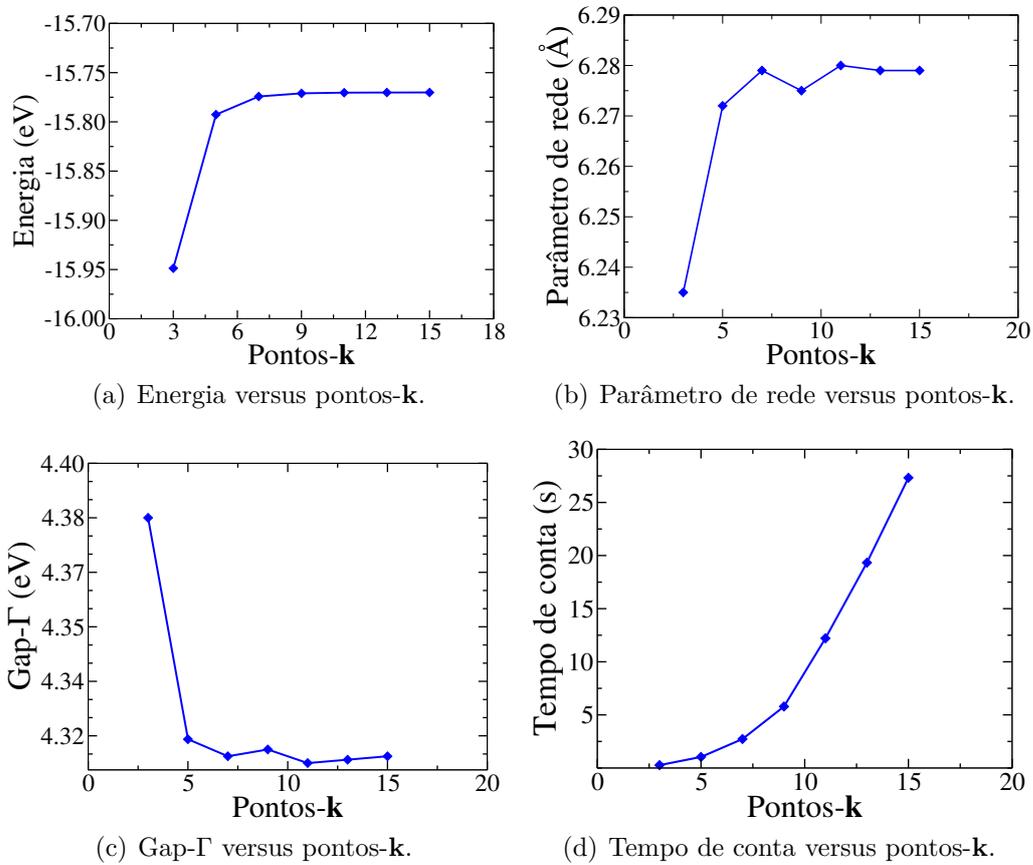


Figura A.1 – Testes de convergência para otimização do custo computacional do trabalho.

APÊNDICE B – Contas: SOC e HSE-06

Os valores de pontos- \mathbf{k} foram obtidos do arquivo **IBZKPT** (contém os pontos \mathbf{k} calculados e seus pesos nas contas PBE) para rodar contas HSE, visando a redução do tempo de conta que se tem quando se usa o funcional HSE. Os cálculos SOC subestimam os valores de *bandgap* e os HSE superestimam os valores de *bandgap*, considerando ΔE_{SCS} , como sendo

$$\Delta E_{SCS} = (E_{gap}^{HSE} - E_{gap}^{PBE}) + (E_{gap}^{SOC} - E_{gap}^{PBE}), \quad (\text{B.1})$$

onde E_{gap}^{HSE} é o valor de *bandgap* encontrado com HSE, E_{gap}^{SOC} foi o valor de *bandgap* obtido usando SOC e E_{gap}^{PBE} o valor com o funcional PBE. Calculando assim ΔE_{SCS} e somando ao valor E_{gap}^{PBE} é possível ter um valor mais próximo do experimental para o *bandgap*. A tabela B.1 traz os resultados obtidos usando a abordagem descrita acima.

Tabela B.1 – Valores de *Bandgap* para contas usando PBE, SOC e HSE. O valor da correção ΔE_{SCS} foi calculado com a equação B.1.

Estruturas	<i>Bandgap</i> -PBE (eV)	<i>Bandgap</i> -SOC (eV)	<i>Bandgap</i> -HSE (eV)	ΔE_{SCS} (eV)
Cúbica	0,43	0,04	0,74	-0,08
D-Cúbica	0,44	0,06	0,76	-0,00
D-Tetragonal-OR	0,72	0,48	1,13	0,16
D-Tetragonal-IR	0,96	0,66	1,37	0,13
Tetragonal-OR	0,63	0,39	1,02	0,14
Tetragonal-IR	0,70	0,37	1,07	0,05
D-Scúbica	0,90	0,58	1,30	0,10
Scúbica	1,08	0,81	1,54	0,18
Orto-Amarela	2,23	2,06	3,01	0,61

APÊNDICE C – Contas: Dopagem 100%

Valores calculados para dopagem 100% com a fase Cúbica. $ENCUT = 2 \cdot ENMAX$, sendo o valor de $ENMAX = 590,892 \text{ eV}$ (Cu), com um \mathbf{k} -density = 30 \AA^{-3} .

Dopante	a_0 (\AA)	Magnetização (μ_B)	Energia (eV)	Bandgap (eV)
Sc	5,944	1,00	-19,526460	0
Ti	5,845	2,00	-19,635052	0
V	5,791	3,00	-20,136395	0
Cr	5,780	4,00	-20,573754	0
Mn	5,856	5,00	-20,367454	0,141
Fe	5,749	4,00	-18,325212	0
Co	5,646	2,17	-16,742477	0
Ni	5,586	0,82	-15,593915	0
Cu	5,676	0,00	-14,090216	0
Zn	5,820	0,00	-12,509949	0

Valores obtidos para os sistemas dopados em 100 % que ficaram mais estáveis na fase D-Cúbica.

Dopante	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Energia (eV)
Fe	6,28	6,28	6,28	86,19	86,19	86,19	-18,663
Co	6,10	6,10	6,10	87,38	87,38	87,38	-16,912
Zn	6,47	6,47	6,47	82,23	82,23	82,23	-13,075

APÊNDICE D – Dopagem de 12,5%: Parte estrutural

D.0.1 Parâmetros de estrutura para as fases Ortorrômbica, Scúbica e Amarela

Tabela D.2 – **Estrutura Ortorrômbica**. Tabela contendo valores de parâmetro de rede, ângulos, volume por fórmula unitária e comprimento médio de ligação (\bar{d}_{M-I}) entre o respectivo metal de transição (M) e o Iodo, para os estados de carga $q = +1, -1, 0$. Foram considerados para o cálculo de \bar{d}_{M-I} os Iodos $I - 1, I - 4, I - 6, I - 7, I - 10$ e $I - 21$ do **POSCAR**.

M	q	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	vol/f.unitária (Å ³)	\bar{d}_{M-I} (Å)
Puro	0	8,698	17,895	12,585	90,01	89,99	90,06	48,97	3,201
	+1	8,555	17,487	12,312	90,22	89,98	89,99	46,04	2,921
Sc	0	8,632	17,855	12,506	90,10	89,97	89,82	48,19	2,952
	-1	8,718	18,194	12,785	89,94	90,00	89,89	50,70	2,967
Ti	+1	8,703	17,918	12,590	90,01	89,97	90,07	49,08	2,887
	0	8,703	17,918	12,590	90,01	89,97	90,07	49,08	2,975
	-1	8,703	17,918	12,590	90,01	89,97	90,07	49,08	2,978
V	+1	8,507	17,298	12,289	90,27	89,95	90,00	45,21	2,844
	0	8,628	17,629	12,448	90,27	90,08	89,99	47,34	2,928
	-1	8,688	17,974	12,701	90,07	90,17	89,96	49,58	2,967
Cr	+1	8,499	17,276	12,294	90,36	90,06	89,98	45,13	2,829
	0	8,637	17,602	12,462	90,39	90,17	90,06	47,36	2,923
	-1	8,824	18,155	12,636	90,23	90,19	89,59	50,60	3,063
Mn	+1	8,496	17,253	12,322	90,33	90,08	90,02	45,15	2,917
	0	8,617	17,641	12,603	90,31	90,14	89,96	47,90	2,996
	-1	8,779	18,625	13,013	88,55	89,93	88,1	53,15	3,350
Fe	+1	8,703	17,918	12,590	90,01	89,97	90,07	49,08	3,125
	0	8,703	17,918	12,590	90,01	89,97	90,07	49,08	3,157
	-1	8,703	17,918	12,590	90,01	89,97	90,07	49,08	3,174
Co	+1	8,470	17,331	12,447	89,31	89,89	88,14	45,65	3,064
	0	8,625	17,940	12,774	89,11	90,11	87,63	49,37	3,199
	-1	8,749	18,539	13,0813	88,85	89,98	87,77	52,99	3,331
Ni	+1	8,433	17,023	12,447	90,47	90,15	90,03	44,68	2,848
	0	8,607	17,733	12,718	89,31	89,707	88,159	48,50	3,091
	-1	9,104	18,358	12,942	89,60	88,05	89,17	54,04	3,750
Cu	+1	8,649	17,179	12,263	90,18	89,62	90,11	45,55	3,392
	0	8,798	17,591	12,517	89,77	89,30	90,09	48,42	3,506
	-1	9,112	18,445	12,871	89,63	88,22	89,73	54,06	3,762
Zn	+1	8,701	17,326	12,293	89,60	89,52	90,08	46,33	3,305
	0	8,896	17,908	12,545	89,35	89,49	90,20	49,96	3,474
	-1	9,003	18,427	12,856	88,94	89,32	90,05	53,31	3,671

Tabela D.3 – **Estrutura Scúbica.** Tabela contendo valores de parâmetro de rede, ângulos, volume por fórmula unitária e comprimento médio de ligação (\bar{d}_{M-I}) entre o respectivo metal de transição (M) e o Iodo, para os estados de carga $q = +1 - 1, 0$. Foram considerados para o cálculo de \bar{d}_{M-I} os Iodos $I - 1, I - 12, I - 2, I - 9, I - 17$ e $I - 11$ do **POSCAR**

M	q	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	vol/f.unitária (Å ³)	\bar{d}_{M-I} (Å)
Puro	0	12,567	12,567	12,567	90,00	90,00	90,00	49,62	3,224
	+1	12,265	12,265	12,265	90,00	90,00	90,00	46,12	2,934
	-1	12,668	12,668	12,668	90,00	90,00	90,00	50,82	2,995
Sc	0	12,454	12,454	12,454	90,00	90,00	90,00	48,29	2,979
	+1	12,420	12,420	12,420	90,00	90,00	90,00	47,90	2,879
	-1	12,668	12,668	12,668	90,00	90,00	90,00	50,82	2,995
Ti	0	12,420	12,420	12,420	90,00	90,00	90,00	47,90	2,979
	+1	12,420	12,420	12,420	90,00	90,00	90,00	47,90	2,979
	-1	12,420	12,420	12,420	90,00	90,00	90,00	47,90	2,989
V	0	12,422	12,422	12,422	90,00	90,00	90,00	47,92	2,930
	+1	12,191	12,191	12,191	90,00	90,00	90,00	45,29	2,866
	-1	12,691	12,691	12,691	90,00	90,00	90,00	51,10	2,989
Cr	0	12,398	12,398	12,398	90,00	90,00	90,00	47,65	2,933
	+1	12,175	12,175	12,175	90,00	90,00	90,00	45,12	2,871
	-1	12,694	12,694	12,694	90,00	90,00	90,00	51,14	3,052
Mn	0	12,471	12,471	12,471	90,00	90,00	90,00	48,49	2,982
	+1	12,185	12,185	12,185	90,00	90,00	90,00	45,23	2,910
	-1	13,100	13,100	13,100	90,00	90,00	90,00	56,20	3,331
Fe	0	12,420	12,420	12,420	90,00	90,00	90,00	47,90	3,399
	+1	12,420	12,420	12,420	90,00	90,00	90,00	47,90	3,296
	-1	12,420	12,420	12,420	90,00	90,00	90,00	47,90	3,408
Co	0	12,553	12,553	12,553	90,00	90,00	90,00	49,45	3,318
	+1	12,215	12,215	12,215	90,00	90,00	90,00	45,57	3,034
	-1	12,969	12,969	12,969	90,00	90,00	90,00	54,53	3,655
Ni	0	12,527	12,527	12,527	90,00	90,00	90,00	49,15	3,319
	+1	12,147	12,147	12,147	90,00	90,00	90,00	44,80	2,874
	-1	12,966	12,966	12,966	90,00	90,00	90,00	54,49	3,770
Cu	0	12,457	12,457	12,457	90,00	90,00	90,00	48,32	3,431
	+1	12,206	12,206	12,206	90,00	90,00	90,00	45,46	3,360
	-1	12,993	12,993	12,993	90,00	90,00	90,00	54,83	3,761
Zn	0	12,606	12,606	12,606	90,00	90,00	90,00	50,08	3,522
	+1	12,606	12,606	12,606	90,00	90,00	90,00	46,33	3,522
	-1	12,929	12,929	12,929	90,00	90,00	90,00	54,03	3,380

Tabela D.4 – **Estrutura Ortorrômbica Amarela.** Tabela contendo valores de parâmetro de rede, ângulos, volume por fórmula unitária e comprimento médio de ligação (\bar{d}_{M-I}) entre o respectivo metal de transição (M) e o Iodo, para os estados de carga $q = +1, -1, 0$. Foram considerados para o cálculo de \bar{d}_{M-I} os Iodos $I - 1, I - 12, I - 2, I - 9, I - 17$ e $I - 11$ do **POSCAR**.

M	q	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	vol/f.unitária. (Å ³)	\bar{d}_{M-I} (Å)
Puro	0	9,645	10,800	18,078	90,00	90,00	90,00	47,07	3,243
	+1	9,385	10,580	17,783	90,30	90,00	90,00	44,14	2,924
	-1	10,043	11,099	18,058	89,76	90,00	90,00	50,32	2,988
Sc	0	9,693	10,744	17,982	90,08	90,00	90,00	46,82	2,981
	+1	9,372	10,563	17,740	90,27	90,00	90,00	43,90	2,848
	-1	9,899	11,177	18,074	89,77	90,00	90,00	50,00	2,982
Ti	0	9,556	10,799	18,022	90,09	90,00	90,00	46,50	2,944
	+1	9,328	10,559	17,749	90,28	90,00	90,00	43,70	2,814
	-1	9,879	11,157	18,093	89,77	90,00	90,00	49,82	2,922
V	0	9,521	10,802	18,025	89,99	90,00	90,00	46,35	2,901
	+1	9,350	10,545	17,766	90,27	90,00	90,00	43,79	2,776
	-1	9,920	11,255	18,098	89,74	90,00	90,00	50,51	3,272
Cr	0	9,584	10,771	18,006	89,92	90,00	90,00	46,47	2,940
	+1	9,335	10,511	17,753	90,01	90,00	90,00	43,55	2,919
	-1	9,920	11,243	18,020	88,70	90,00	90,00	51,25	3,271
Mn	0	9,543	10,800	18,032	89,92	90,00	90,00	46,46	2,966
	+1	9,324	10,545	17,730	90,22	90,00	90,00	43,58	2,846
	-1	9,991	11,208	18,098	89,63	90,00	90,00	50,66	3,303
Fe	0	9,548	10,799	17,979	89,90	90,00	90,00	46,34	2,911
	+1	9,264	10,539	17,738	90,08	90,00	90,00	43,30	2,834
	-1	9,924	11,303	18,074	89,87	90,00	90,00	50,68	3,219
Co	0	9,513	10,812	17,998	89,81	90,00	90,00	46,28	2,874
	+1	9,268	10,504	17,746	90,02	90,00	90,00	43,19	2,807
	-1	9,942	11,307	18,086	89,63	90,00	90,00	50,83	3,274
Ni	0	9,502	10,797	18,001	89,913	90,00	90,00	46,17	2,833
	+1	9,237	10,493	17,857	90,36	90,00	90,00	43,26	2,966
	-1	9,852	11,332	18,188	90,20	90,00	90,00	50,76	3,622
Cu	0	9,467	10,809	18,107	90,34	90,00	90,00	46,32	2,998
	+1	9,261	10,524	17,868	90,19	90,00	90,00	43,54	3,011
	-1	9,868	11,372	18,128	90,39	90,00	90,00	50,86	3,386
Zn	0	9,492	10,868	18,064	90,10	90,00	90,00	46,59	3,046
	+1	9,261	10,524	17,868	90,19	90,00	90,00	43,54	3,011
	-1	9,868	11,372	18,128	90,39	90,00	90,00	50,86	3,386

D.0.2 Propriedades geométricas para as fases Ortorrômbica, Scúbica e Amarela

Tabela D.5 – Fase Ortorrômbica. ECN e ECN_{med} , mais ângulos das ligações $Sn-I-Sn$ e $I-Sn-I$.

M	q	$ECN(M)$	ECN_{med}	$\theta_{(Sn-I-Sn)}$ ($^{\circ}$)	$\theta_{(I-Sn-I)}$ ($^{\circ}$)
Puro	0	5,670	5,662	155,76	177,34
	+1	5,987	5,886	156,40	178,78
Sc	0	5,979	5,835	157,61	178,80
	-1	5,990	5,729	159,01	178,85
Ti	+1	5,563	5,132	157,75	174,20
	0	5,894	5,559	157,31	176,12
V	-1	5,953	5,914	158,03	178,81
	+1	5,934	5,898	157,63	178,17
Cr	0	5,957	5,911	156,81	178,01
	-1	5,941	5,921	158,24	178,46
Mn	+1	5,866	5,901	157,79	178,18
	0	5,935	5,930	157,07	178,00
Fe	-1	5,895	5,156	155,06	174,85
	+1	5,547	5,902	158,60	178,06
Co	0	4,918	5,659	156,81	177,42
	-1	3,998	4,449	154,98	173,90
Ni	+1	3,997	4,936	156,89	173,73
	0	3,881	4,977	155,16	174,27
Cu	-1	3,898	5,238	155,16	175,86
	+1	3,972	5,386	156,45	174,39
Zn	0	3,987	4,811	153,75	174,16
	-1	3,965	4,080	152,66	171,75
Zn	+1	4,995	5,780	159,79	176,47
	0	3,990	5,062	154,99	174,82
Zn	-1	2,992	3,740	151,97	172,381
	+1	2,996	5,431	161,02	175,53
Zn	0	2,996	5,233	158,35	175,22
	-1	2,999	3,756	151,74	172,92
Zn	+1	3,000	5,228	159,04	173,98
	0	3,000	4,704	155,46	173,47
Zn	-1	3,000	4,539	156,90	174,17

Tabela D.6 – **Fase Scúbica.** ECN e ECN_{med} , mais ângulos das ligações $Sn - I - Sn$ e $I - Sn - I$.

M	q	$ECN(M)$	ECN_{med}	$\theta_{(Sn-I-Sn)}$ ($^{\circ}$)	$\theta_{(I-Sn-I)}$ ($^{\circ}$)
Puro	0	5,220	5,225	154,62	174,36
	+1	5,962	5,877	155,16	177,91
Sc	0	5,990	5,831	156,10	177,78
	-1	5,985	5,695	157,39	177,38
Ti	+1	5,513	5,209	155,82	172,57
	0	5,966	5,625	154,13	175,67
	-1	5,997	5,959	154,800	179,61
V	+1	5,997	5,948	160,24	179,16
	0	5,986	5,616	157,81	175,70
	-1	5,995	4,921	156,42	174,17
Cr	+1	5,994	5,944	159,80	178,66
	0	5,999	5,725	158,18	176,42
	-1	5,997	4,920	155,97	174,21
Mn	+1	5,973	5,972	159,97	179,07
	0	4,926	5,334	157,43	174,32
	-1	3,990	3,297	148,40	169,94
Fe	+1	3,000	5,091	158,27	173,96
	0	3,000	5,133	154,15	174,61
	-1	3,000	5,399	153,65	176,65
Co	+1	3,042	5,343	157,18	176,09
	0	3,000	4,736	154,40	173,96
	-1	3,000	3,611	150,49	173,63
Ni	+1	4,636	5,692	156,94	177,17
	0	3,000	4,862	155,06	174,50
	-1	3,000	3,595	150,42	172,71
Cu	+1	3,000	5,505	158,96	176,18
	0	3,000	5,223	157,01	175,05
	-1	3,000	3,545	149,74	172,40
Zn	+1	3,000	4,560	157,73	174,83
	0	3,000	4,500	154,26	173,50
	-1	3,000	4,143	155,80	173,92

Tabela D.7 – **Fase Amarela.** ECN e ECN_{med} , mais ângulos das ligações $Sn - I - Sn$ e $I - Sn - I$.

M	q	$ECN(M)$	ECN_{med}	$\theta_{(Sn-I-Sn)}$ ($^{\circ}$)	$\theta_{(I-Sn-I)}$ ($^{\circ}$)
Puro	0	5,658	5,658	93,34	176,72
	+1	5,950	5,691	91,37	174,78
Sc	0	5,964	5,386	93,55	175,85
	-1	5,980	5,774	96,29	175,31
Ti	+1	5,947	5,703	91,37	174,78
	0	5,970	5,762	93,55	175,86
	-1	5,958	5,823	95,68	175,12
V	+1	5,972	5,719	90,95	174,63
	0	5,974	5,763	92,54	175,83
	-1	5,978	5,813	95,43	175,29
Cr	+1	5,978	5,691	90,98	174,41
	0	5,454	5,697	92,76	175,82
	-1	3,994	5,442	95,76	175,56
Mn	+1	5,819	5,728	90,97	175,57
	0	5,782	5,739	92,58	176,14
	-1	3,992	5,386	96,91	174,99
Fe	+1	5,662	5,687	90,48	175,25
	0	5,667	5,730	92,58	175,92
	-1	3,984	5,303	95,88	174,60
Co	+1	5,798	5,735	90,48	175,25
	0	5,721	5,749	92,44	176,01
	-1	3,980	5,189	95,62	174,115
Ni	+1	5,902	5,743	90,36	175,29
	0	5,881	5,757	92,32	175,80
	-1	3,958	5,160	95,89	173,86
Cu	+1	4,851	5,560	90,19	176,27
	0	4,918	5,561	92,23	176,61
	-1	3,000	5,094	95,36	175,74
Zn	+1	4,632	5,527	90,38	176,02
	0	4,628	5,518	92,41	176,68
	-1	3,088	5,134	95,55	175,75

APÊNDICE E – Dopagem 12,5 %: Parte energética

Para cálculos de E_F foram necessários dados dos parâmetros de *bulk* do material, para posterior cálculo de suas respectivas energias. Também foram necessários as energias dos sistemas dopados com os metais de transição, além das energias para as fases puras, Ortorrômbica, Scúbica e Amarela. Esse dados estão nas tabelas abaixo:

Tabela E.8 – Parâmetros de *Bulk* para os metais de transição

Metal	Rede	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Energia (eV/f.unitária)
Sn	diamond	6,650	6,650	6,650	90,00	90,00	90,00	-3,846
Sc	hcp	3,321	3,325	5,154	90,00	90,00	120,00	-6,249
Ti	hcp	2,934	2,934	4,657	90,00	90,00	120,00	-7,836
V	bcc	2,998	2,998	2,998	90,00	90,00	90,00	-8,992
Cr	bcc	2,847	2,847	2,847	90,00	90,00	90,00	-9518
Mn*	cubic	7,385	7,385	7,385	109,47	109,47	109,47	-9,002
Fe	bcc	2,830	2,830	2,830	90,00	90,00	90,00	-8,242
Co	hcp	2,489	2,490	4,025	90,00	90,00	120,00	-7,033
Ni	fcc	3,517	3,517	3,517	90,00	90,00	90,00	-5,472
Cu	fcc	3,637	3,637	3,637	90,00	90,00	90,00	-3,728
Zn	hcp	2,660	2,660	4,955	90,00	90,00	120,00	-1,115

Tabela E.9 – Valores de energia para diferentes fases do Mn.

Estrutura	E (eV/f.unitária)
cúbica	-9,002
bcc	-8,852
fcc	-8,917

Tabela E.10 – Energia para a fase Ortorrômbica, Scúbica, Amarela puras e dopada com os metais de transição 3d, para os estados de carga $q = -1$, $q = 0$ e $q = +1$.

Metal	q	E_d (Ortorrômbica) (eV)	E_d (Scúbica) (eV)	E_d (Amarela) (eV)
Puro	0	-126,095	-125,952	-126,189
	+1	-132,011	-131,454	-132,525
Sc	0	-130,041	129,780	-130,119
	-1	-125,522	-125,035	-125,098
Ti	+1	-131,144	-130,800	-132,052
	0	-129,867	-129,737	-130,163
	-1	-125,320	-124,735	-124,790
V	+1	-131,411	-130,807	-131,980
	0	-130,451	-130,117	-130,837
	-1	-125,912	-125,516	-125,759
Cr	+1	-131,700	-131,123	-132,200
	0	-130,657	-130,452	-130,804
	-1	-126,640	-126,242	-126,278
Mn	+1	-131,370	-130,944	-131,408
	0	-130,695	-128,392	-130,881
	-1	-126,546	-126,158	-126,044
Fe	+1	-129,409	-130,696	-129,832
	0	-128,854	-128,733	-128,915
	-1	-124,632	-124,056	-124,567
Co	+1	-128,033	-127,567	-127,968
	0	-127,508	-125,212	-127,350
	-1	-123,752	-123,566	-123,349
Ni	+1	-126,632	-126,143	-126,590
	0	-125,962	-125,772	-125,993
	-1	-122,730	-122,472	-122,145
Cu	+1	-125,130	-124,835	-124,676
	0	-124,673	-124,527	-124,107
	-1	-121,940	-121,665	-121,453
Zn	+1	-123,640	-123,453	-123,562
	0	-123,235	-123,238	-123,064
	-1	-119,013	-118,847	-118,364

Tabela E.11 – Valores da energia do *bandgap* (E_{VBM}).

	Ortorrômbica (eV)	Scúbica (eV)	Amarela (eV)
E_{VBM}	2,115	1,9713	1,717

Para a fase Ortorrômbica foram verificados os valores de magnetização, energia e *bandgap*, como dados auxiliares aos efeitos da dopagem substitucional.

Tabela E.12 – Valores de Magnetização, energia e *bandgap* para a dopagem com metais de transição para a fase Ortorrômbica.

Dopante	Magnetização (μ_B)	Energia (eV)	<i>Bandgap</i> (eV)
Sc	0,23	-130,304	0,00
Ti	2,00	-129,867	0,00
V	3,00	-130,125	0,00
Cr	4,00	-130,658	0,00
Mn	5,00	-130,695	1,14
Fe	4,00	-128,854	0,00
Co	3,00	-127,508	0,43
Ni	2,00	-125,962	0,00
Cu	0,00	-124,673	0,00
Zn	0,00	-123,235	1,26