

Israel da Silva Torres

Passivação de superfícies de perovskitas via dopagem substitucional

São Carlos

6 de novembro de 2023

Israel da Silva Torres

**Passivação de superfícies de perovskitas via dopagem
substitucional**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos - DF/UFSCAR, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Matheus Paes Lima

São Carlos

6 de novembro de 2023

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador de doutorado Prof. Dr. Matheus Paes Lima pela orientação e paciência em tirar minhas dúvidas, cujo exemplo sempre tentarei honrar a partir de hoje. Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Física (PPGFIS) do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) pela oportunidade de qualificação. Agradeço ao meu falecido pai, Waldemir Palheta Torres, que teria orgulho em me ver receber tal título. A minha mãe, Maria do Perpétuo Socorro da Silva Torres, a quem sempre amei e sempre obtive bons conselhos. A recuperação de minha esposa, Ana Regina Mota de Souza Torres, cuja recuperação vêm abençoar ainda mais este tempo convoluto. Aos meus irmãos, Isaac e Isaías da Silva Torres, cuja distância apenas aumenta a saudade que me aperta o coração toda vez que penso neles. Aos meus amigos, Nielsen Natan Lima Santos, Diego da Costa Rola e Luiz Cláudio Menezes Atayde, que sempre apoiaram minha jornada. Aos meus amigos de colegiado, Gabriel de Lima e Silva e Willian Miguel Pereira Ramos, cujo apoio tem sido fundamental nesse último mês. Agradeço também a todos os professores do DF UFSCAR pela oportunidade. Agradeço também a Luís Antônio Cabral pela amizade, conselhos e convivência durante o doutorado. E a todos os outros envolvidos, direta ou indiretamente o meu muito obrigado.

"O conhecimento serve para encantar as pessoas, não humilhá-las."

Mario Sergio Cortella

Resumo

A humanidade apresenta atualmente uma demanda por novas fontes de energia para substituir as fontes de energia poluentes e desta forma re-estruturar a matriz energética de forma sustentável. Neste contexto, a ciência dos materiais assume papel de destaque, uma vez que novos materiais possibilitam a criação de novas fontes de energia sustentáveis e comercialmente viáveis. As perovskitas assumiram papel de destaque como absorvedores de luz de células fotovoltaicas ao se mostrarem uma alternativa de baixo custo e com propriedades optoeletrônicas superiores, tendo potencial para superar a tecnologia atual baseada em silício. Entretanto, a aplicação desses materiais em tecnologia de conversão de luz solar ainda enfrenta diversos desafios para alcançar uma eficiência competitiva do ponto de vista comercial, e diversas estratégias de melhoria têm sido propostas. Em particular, a passivação química de superfície se mostrou promissora em diversos experimentos, sobretudo na estabilidade estrutural e propriedades eletrônicas mas com muitas possibilidades ainda inexploradas. Nesta tese de doutorado, propomos uma rota de passivação de superfície inédita com dopagem substitucional usando cátions trivalentes. Como prova de conceito, aplicamos nossa proposta na passivação da perovskita inorgânica α -CsPbI₃, na superfície (100) por meio da substituição dos Pb que ocupam os octaédros de superfície por cátions trivalentes, a saber, In, Sb e Bi. Nossa investigação utilizou técnicas de simulação *ab initio* baseadas em cálculos fundamentados na teoria do funcional da densidade. Encontramos uma posição preferencial de dopagem nos octaedros superficiais com mais de 0,35 eV/dopante em comparação com a dopagem de camadas mais internas. Também encontramos uma diminuição do *band gap* devido à adição de estados de superfície que resultam em *band gaps* ópticos maiores do que os fundamentais devido à transições óticas proibidas (ou seja, transições *dark*). Dentre os dopantes utilizados, a passivação de superfície com átomos de Bi demonstrou ser a mais eficaz, com absorção de luz solar aprimorada em comparação com a fase α -CsPbI₃ não passivada. Além disso, alteramos a concentração de dopagem e demonstramos a possibilidade de combinar cátions trivalentes com outros mecanismos de passivação. Sendo assim, nossos resultados para o caso particular da perovskita α -CsPbI₃ demonstram a efetividade desta proposta de dopagem, o que

apontam uma nova rota promissora para melhorar as propriedades optoeletrônicas de perovskitas no âmbito de aplicações fotovoltaicas.

Palavras-chaves: Perovskitas de Haletos, Dispositivos Fotovoltaicos, Passivação de Superfícies, Teoria do Funcional da Densidade.

Abstract

Humanity currently demands new energy sources to replace polluting energy sources and thus restructure the energy matrix in a sustainable manner. In this context, materials science plays a prominent role, as new materials enable the creation of sustainable and commercially viable energy sources. Perovskites have taken on a prominent role as light absorbers in photovoltaic cells by offering a low-cost alternative with superior optoelectronic properties, potentially surpassing current silicon-based technology. However, the application of these materials in solar energy conversion technology still faces various challenges in achieving competitive efficiency from a commercial perspective, and various enhancement strategies have been proposed. In particular, chemical surface passivation has shown promise in numerous experiments, but with many unexplored possibilities. In this doctoral thesis, we propose a novel surface passivation route through substitutional doping with trivalent cations. As a proof of concept, we apply our proposal to passivate the inorganic perovskite α -CsPbI₃ on the (100) surface by replacing the Pb atoms occupying the surface octahedra with trivalent cations, namely In, Sb, and Bi. Our investigation employed *ab initio* simulation techniques based on density functional theory calculations. We found a preferential doping position in the surface octahedra with more than 0,35 eV/dopant compared to doping in deeper layers. We also observed a reduction in the band gap due to the addition of surface states, resulting in optical band gaps larger than the fundamental ones due to forbidden optical transitions (i.e., dark transitions). Among the dopants used, surface passivation with Bi atoms proved to be the most effective, with enhanced solar light absorption compared to the non-passivated α -CsPbI₃ phase. Additionally, we varied the doping concentration and demonstrated the possibility of combining trivalent cations with other passivation mechanisms. Thus, our results for the specific case of α -CsPbI₃ perovskite demonstrate the effectiveness of this doping proposal, pointing to a promising new route for improving the optoelectronic properties of perovskites in the field of photovoltaic applications.

Key-words: Halide Perovskites, Photovoltaics, Surface Passivation, Density-Functional-Theory

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Estrutura cristalina de uma perovskita cúbica ABX_3 . Fonte: adaptada de (LI et al., 2008).	24
Figura 1.2 – Estrutura de uma PSC em camadas. Fonte: adaptada de (BATI; BATTMUNKH; SHAPTER, 2019).	26
Figura 1.3 – Perovskita tridimensional à esquerda; perovskita bidimensional ao centro; perovskita mista 2D/3D a direita. Fonte: adaptada de (WU et al., 2022)	28
Figura 2.4 – Esquema representativo do ciclo de KS. Fonte: acervo próprio.	37
Figura 3.5 – Representação da superfície passivada da α - $CsPbI_3(100)$. A parte superior mostra as visões de topo e de lado da estrutura. A linha tracejada delimita a célula unitária. E no canto inferior direito os octaedros PbI_6 e MI_6 . Fonte: acervo próprio.	41
Figura 3.6 – Energia total relativa em função da camada dopada, na ordem, (1) a camada mais externa, (2) a segunda camada, (3) a terceira camada. <i>Slab</i> contendo 8 camadas de octaedros ($n = 8$). Fonte: acervo próprio.	43
Figura 3.7 – Densidade de estados local e total, assim como suas projeções de estados-s, estados-p, e estado-d para vários sistemas: (a) bulk α - $CsPbI_3(100)$, (b) α - $CsPbI_3(100)$ não passivada (alta concentração de defeitos), (c) passivação eletrônica (limite diluído), e superfícies passivadas com (d) In, (e) Sb e (f) Bi. Fonte: acervo próprio	44
Figura 3.8 – Estrutura de Bandas eletrônicas: (a) bulk para superfície (100); (b) superfície não dopada (alta densidade de defeitos); (c) superfície não dopada com dois elétrons por célula unitária (limite diluído); (d) passivada com In; (e) passivada com Sb e (f) passivada com Bi. Fonte: acervo próprio.	47

Figura 3.9 – Iso-superfícies para densidade de carga dos orbitais do VBM e CBM no valor 0,001e para superfícies passivadas com In, Sb e Bi. A superfície passivada com In tem VBM no ponto M e CBM no ponto Γ , enquanto que ambas as superfícies passivadas com Sb e Bi possuem <i>bandgap</i> direto no ponto M . Fonte: acervo próprio	49
Figura 3.10–Coeficiente de absorção ótica para estruturas baseadas em α -CsPbI ₃ . O painel superior mostra a superfície não dopada <i>bulk</i> 3D e ano limite diluído (superfície não dopada com dois elétrons), enquanto que o painel inferior mostra as superfícies passivadas com In, Sb e Bi. Fonte: acervo próprio.	51
Figura 3.11–Coeficiente de absorção ótica para <i>slab</i> α -CsPbI ₃ utilizando superfície 2x2 células unitárias calculadas para as três direções de polarização espacial xx , yy e zz . Fonte: acervo próprio.	53
Figura .12 – Teste de convergência da malha de pontos \mathbf{k} para a fase cúbica ideal α -CsPbI ₃ . Parâmetro de rede, a_0 ; Energia total, E_{tot} ; e <i>band gap</i> fundamental, E_g	68

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – <i>Bandgaps</i> eletrônicos: PBE (E_g^{PBE}), PBE+SOC ($E_g^{\text{PBE+SOC}}$), HSE06 (E_g^{HSE06}), and HSE06+SOC level ($E_g^{\text{HSE06+SOC}}$). Cálculos efetuados com superfície de uma célula unitária 1×1	46
Tabela .2 – Detalhes técnicos dos projetores PAW-PBE selecionados para este estudo obtidos da biblioteca pot-paw-pbe versão 5.4. A tabela apresenta a espécie química (Espécie), o identificador de cada projetor (identificador); a energia de corte máxima recomendada para definir tamanho de funções base de ondas planas (ENMAX) de cada espécie em unidade de eV; número de elétrons de valência (Z_{val}); e a configuração eletrônica dos elétrons de valência (conf. eletrônica).	67

Lista de abreviaturas e siglas

PSC	Célula solar a base de perovskita
VBM	Máximo da Banda de Valência
CBM	Mínimo da Banda de Condução
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximação da Densidade Local
DOS	Densidade de Estados
LDOS	Densidade de Estados Local
PAW	Projetor de Ondas Aumentadas
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PCE	Eficiência de Conversão Energética
SOC	Acoplamento Spin-Órbita
VASP	Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package
vdW	van der Waals

Lista de símbolos

f.u. Fórmula Unitária

eV Eletronvolt

Å Angstrom

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Motivação e Justificativa	21
1.2	Revisão da Literatura	23
1.2.1	Materiais com Estrutura Perovskita ABX_3	23
1.2.2	Aplicações de Perovskitas de Haletos em Células solares	25
1.2.3	Introdução à Passivação de Superfície	27
1.3	Objetivos Gerais	29
1.4	Objetivos Específicos	29
2	METODOLOGIA	31
2.1	Problema de Muitos Corpos	31
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	32
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	33
2.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	34
2.3.2	Teorema de Kohn-Sham	35
2.3.3	Ciclo de Kohn-Sham	36
2.3.4	Aproximações para os funcionais de troca-e-correlação	37
3	RESULTADOS	39
3.1	Detalhes Computacionais e Teoria Utilizada	39
3.2	Configurações Estruturais	40
3.3	Camadas Passivadas	42
3.4	Estados de Defeitos e Estrutura de Bandas	43
3.5	Estados de Superfície e Espectro de Absorção	48
3.6	Concentração de Dopagem e Discussão dos Resultados	52
4	CONCLUSÃO	55

REFERÊNCIAS	57
--------------------	-----------

APÊNDICES	65
------------------	-----------

.1	Detalhes Computacionais	67
.1.1	Projetores PAW Selecionados	67
.1.2	Testes de Convergência	67
.1.3	Exemplo de Arquivo de input INCAR.	68

1 Introdução

Iniciaremos este capítulo com um breve resumo acerca das principais motivações desta proposta de trabalho, explicitando sua justificativa através das diversas contribuições já propostas na área. Em seguida, é apresentada uma breve introdução ao material a ser estudado, colocando-o em perspectiva. Na sub-seção seguinte, uma explicação sucinta sobre uma das principais aplicações de interesse atualmente. E por fim, na última sub-seção deste capítulo, introduziremos o cerne desta tese - cujo objeto de estudo gerou os resultados de uma publicação, a presente tese de doutorado e indicações para trabalhos futuros.

1.1 Motivação e Justificativa

Perovskitas de haletos representam uma classe de materiais com ampla aplicação fotovoltaica devido seu *bandgap** ajustável(HUANG et al., 2017), alta mobilidade dos portadores de carga(BRENNER et al., 2016; HERZ, 2017), longos comprimentos de difusão para os portadores de carga(DONG et al., 2015; MA et al., 2016), e elevados coeficientes de absorção(WANG et al., 2015). O rápido aumento da eficiência de conversão energética (PCE, na sigla em inglês de *Power Conversion Efficiency*) em poucos anos para diversas perovskitas(NREL, 2019), de 3,8 % em 2009 para 25,5 % em 2020, estimulou a pesquisa por novos dispositivos com maior eficiência. Embora vários tipos de células solares à base de perovskitas tenham sido recentemente propostos, obstáculos indesejáveis para difusão industrial persistem, dentre as quais são de grande relevância para esta tese: (i) a rápida degradação e (ii) a transição para fases distorcidas foto-inativas à temperatura ambiente. Na literatura, foram propostas inúmeras estratégias para superar essas instabilidades, como engenharia de composição, dopagem substitucional, e passivação de superfície(AGRESTI et al., 2019; JEONG et al., 2021; YOO; PARK, 2018; LIN et al., 2018).

* Denominamos por *bandgap* a lacuna de energia entre as banda de condução e valência, que é uma grandeza fundamental no âmbito de aplicações fotovoltaicas devido à sua relação com as excitações eletrônicas elementares. Preferimos adotar o termo em inglês por ser um jargão da área.

Uma PCE recorde(CHEN et al., 2019b) foi alcançada com perovskitas híbridas[†], no entanto, como apontado em relatos científicos anteriores(HAN et al., 2015), essas perovskitas são muito suscetíveis às condições ambiente e inevitavelmente atingem instabilidade térmica e volatilização de seus componentes orgânicos. Perovskitas totalmente inorgânicas surgiram como uma alternativa para superar essas desvantagens de instabilidade, onde a perovskita de iodeto de chumbo e cério na fase cúbica - α -CsPbI₃ (fase negra) - surge como uma candidata promissora para aplicações fotovoltaicas devido ao seu *bandgap* adequado e propriedades ópticas excepcionais(WANG et al., 2020). No entanto, ela também é sensível à umidade e outros efeitos externos, transicionando rapidamente para uma estrutura ortorrômbica δ -CsPbI₃ (fase amarela), que possui um *bandgap* superdimensionado para aplicações fotovoltaicas. Várias especulações sobre o que pode causar essa transição estrutural foram levantadas em investigações posteriores(YANG; TAN, 2020; SUTTON et al., 2018).

A dopagem substitucional dos sítios B das perovskitas foi proposta por alguns autores a fim de aumentar a PCE e estabilizar a fase α -CsPbI₃ com diferentes dopantes(ZHANG et al., 2020). Por exemplo, Mosconi *et al.*(MOSCONI et al., 2018) relataram o aprimoramento das propriedades optoeletrônicas da MAPbI₃ sob dopagem com Bi³⁺. Além disso, Hu *et al.*(HU et al., 2017) foram capazes de manter a fase α -CsPbI₃ com a incorporação de 4% em mol de Bi³⁺ no composto CsPb_{1-x}Bi_xI₃, relatando um aumento da PCE de 8,07% para 13,21%. Assim, a realização experimental da dopagem substitucional nos sítios B provou ser uma estratégia eficaz para aumentar a eficiência das células solares a base de perovskitas (PSCs, da sigla em inglês de *perovskite-solar-cells*) baseadas em α -CsPbI₃.

Esforços adicionais na passivação de superfície se mostraram frutíferos no que tange à estabilidade estrutural das perovskitas e melhoraram o desempenho fotovoltaico(WU et al., 2022). Há a possibilidade de superfícies auto-passivadas com íons de CsI e PbI₂, sendo a primeira mais estável, mas também sofrendo com instabilidades estruturais devido à formação espontânea de vacâncias em suas superfícies. Uma engenharia de passivação de superfície com moléculas orgânicas e polímeros aumenta a

[†] O termo híbrida se refere a perovskitas que possuem tanto elementos orgânicos quanto inorgânicos em sua composição.

estabilidade estrutural e proporciona maiores PCEs para α -CsPbI₃. Por exemplo, Li *et al.* (LI *et al.*, 2021) foram capazes de reduzir a energia de superfície da α -CsPbI₃ por meio da passivação de superfície com moléculas orgânicas ultra-finas. Além disso, Ling *et al.* (LING *et al.*, 2019) realizaram a passivação de pontos quânticos de CsPbI₃ com uma variedade de sais de Cs, alcançando uma PCE de 14,1%. Ademais, algumas aplicações de emissores de luz usando CsPbI₃ também se beneficiam da passivação de superfície, melhorando a eficiência de fotoluminescência e a intensidade de luminescência.

Existem várias estratégias distintas para alcançar passivações de superfície, entre elas podemos citar o uso de íons híbridos orgânicos/inorgânicos como ligante de superfície, o tratamento com pós-bidentados ligantes, e passivação por íons de haletos, apenas para citar algumas sem esgotar todas as possibilidades. Neste campo, novas estratégias para realizar a passivação de superfície em perovskitas constituem temas de interesse. Na literatura, é bem estabelecido modelar a engenharia de passivação de superfície com a adição de moléculas orgânicas e polímeros à superfície não passivada terminada em I.

Aqui, propomos uma variante inédita da passivação de superfície, empregando a dopagem substitucional com cátions trivalentes (M^{3+}) no sítio *B* das perovskitas (centro do octaédrio). Tais dopantes, mesmo em concentração parcial, também melhoram as propriedades optoeletrônicas para aplicações fotovoltaicas. Aplicamos este conceito na perovskita CsPbI₃ cúbica, demonstrando sua efetividade. Para nos aprofundarmos no tema, faremos agora uma revisão da literatura com os apontamentos mais relevantes deste tema na data da escrita desta tese.

1.2 Revisão da Literatura

1.2.1 Materiais com Estrutura Perovskita ABX₃

Perovskita é o termo comumente utilizado a fim de se designar estruturas cristalinas que possuem mesma estrutura da titanita de cálcio (CaTiO₃), cuja descoberta se remete ao início do século XIX. Tal nome é atribuído ao seu descobridor, o mineralogista russo *Lev Perovski*. Atualmente, em física da matéria condensada, perovskita é

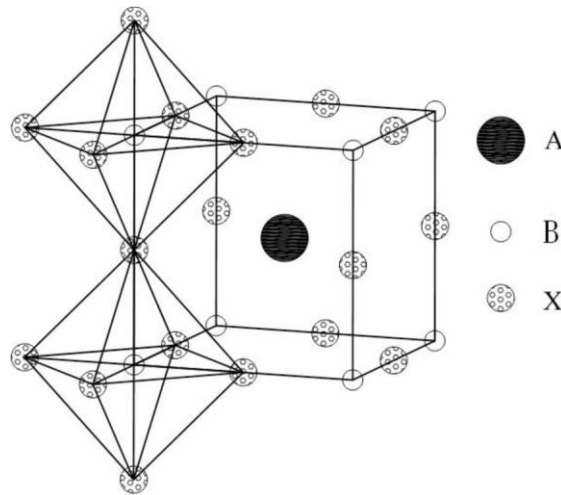


Figura 1.1 – Estrutura cristalina de uma perovskita cúbica ABX_3 . Fonte: adaptada de (LI et al., 2008).

o nome atribuído a qualquer sólido cristalino com a mesma estrutura da $CaTiO_3$, ou simplesmente, com a mesma composição estequiométrica ABX_3 . Na qual A representa um cátion monovalente como: $CH_3NH_3^+$ (*Methyl Ammonium* - MA), $CH(NH_2)_2^+$ (*Formadinium* - FA) ou Cs^+ (*Caesium*); B se refere a metais bivalentes como: Pb^{+2} e Sn^{+2} ; e X representa um íon halogênio: I^- , Br^- e Cl^- . Nestas estruturas, o maior cátion A^+ possui número de coordenação 12, devido aos ânions X^- que ocupam os vértices dos octaedros, enquanto que o cátion menor B^{+2} possui coordenação de seis ânions X^- , que se encontram nos centros dos octaedros, conforme a figura 1.1. O tamanho do cátion monovalente A^+ parece desempenhar papel fundamental no que tange a estabilidade estrutural das perovskitas, e tem intrigado pesquisadores há séculos. Em 1926 Goldschmidt (GOLDSCHMIDT, 1926) propôs um fator de tolerância que se baseava nos tamanhos dos raios atômicos de cada íon

$$\tau = (r_A + r_X) / (\sqrt{2} * [r_B + r_X]) \quad (1.1)$$

onde r_A , r_B e r_X são os raios atômicos dos íons A, B e X respectivamente. E apesar do fator de tolerância de Goldschmidt ter sido aceito por anos - onde acreditava-se que sua formação e estabilidade estavam associadas com um fator de tolerância aproximado $\tau \approx 0.75$ à 1.00 - trabalhos recentes apontam para uma desestabilização estrutural com fatores de tolerância acima de $\tau \approx 0.80$ à 0.90 (LI et al., 2008), o que reacende a discussão em torno do processo de formação e estabilidade das perovskitas (BARTEL et al., 2019).

Perovskitas de haletos de chumbo têm sido estudadas durante um bom tempo, tendo sua primeira amostra sintetizada em laboratório por Wells no final do século XIX(WELLS, 1893), cuja recepção não atraiu muitos holofotes da comunidade científica da época. O primeiro "boom"de perovskitas veio à tona mais de um século depois, quando Era *et al.* exploraram propriedades eletrônicas de perovskitas de haletos a fim de construir dispositivos eletroluminescentes(ERA *et al.*, 1994). Já no início do século XXI, um grupo de pesquisadores liderados por Miyasaka, utilizou perovskitas híbridas de MA (MaPbI_3) para construção de células solares à base de perovskitas (PSC, da sigla em inglês - *Perovskite Solar Cell*) - obtendo uma eficiência de conversão energética (PCE, da sigla em inglês, *Power Conversion Efficiency*) acima de 3%(KOJIMA *et al.*, 2009); representando uma nova era nas pesquisas por dispositivos optoeletrônicos à base de perovskitas com recordes de PCE acima de 25%(JEONG *et al.*, 2021), o que levanta uma possibilidade real de tais dispositivos ultrapassarem o limite teórico de PCE estimado por Shockley-Queisser(SHOCKLEY; QUEISSER, 1961). Tal corrida acaba por atingir não só recordes de PCE desde o trabalho pioneiro de Miyasaka, mas também acaba abrindo um leque de aplicações até os dias de hoje(NREL, 2019) - desde diversos diodos emissores de luz (LED, da sigla em inglês)(KIM *et al.*, 2022), detectores com ampla gama no espectro luminoso(DOU *et al.*, 2014; DEUMEL *et al.*, 2021; HE; HADAR; KANATZIDIS, 2021), LASERs(HUANG *et al.*, 2020) (da sigla em inglês, *Light Amplification through Stimulated Emission Radiation*), e até mesmo algumas possíveis aplicações com novos dispositivos de armazenamento(PARK *et al.*, 2021).

1.2.2 Aplicações de Perovskitas de Haletos em Células solares

Conforme exposto anteriormente, o rápido aumento das PCEs para perovskitas levou as PSCs a se tornarem a menina dos olhos da engenharia solar. Já que estas PSCs quando comparadas com células solares à base de silício apresentam certas propriedades de grande interesse da indústria - principalmente no que tange aos processos de fabricação de tais dispositivos - mas ainda precisam superar alguns obstáculos(WU *et al.*, 2021). Em se tratando de PSCs à base de perovskitas híbridas podemos destacar o grande comprimento de difusão para os portadores de carga, bem como novas

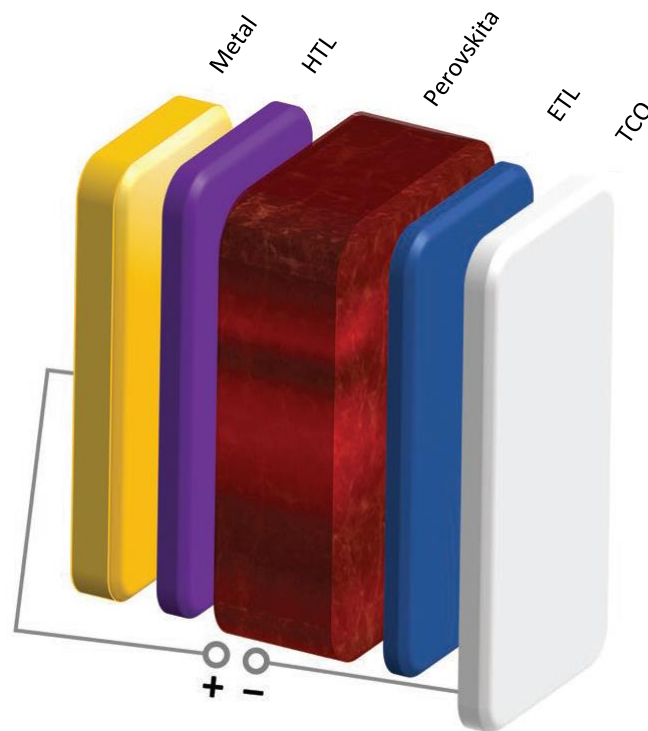


Figura 1.2 – Estrutura de uma PSC em camadas. Fonte: adaptada de (BATI; BATMUNKH; SHAPTER, 2019).

proposições para substratos a fim de melhorar a PCE (AGRESTI et al., 2019). Uma boa parte das PSCs segue uma estrutura de camadas, na qual a perovskita assume uma posição inter-camadas e funciona como uma interface seletora de portadores de carga. O tipo usual desses projetos consiste em uma camada de óxido condutor transparente (TCO, na sigla em inglês), uma camada de transporte eletrônico (ETL, na sigla em inglês), uma camada de absorção à base de perovskitas, uma camada de transporte de buracos (HTL, na sigla em inglês) e um contra-eletrodo. Esquemáticamente teríamos (TCO/ETL/Perovskita/HTL/Metal), conforme figura 1.2.

A perovskita representa a parte central do funcionamento da célula solar (BATI; BATMUNKH; SHAPTER, 2019), de forma simplificada: (i) A luz solar incide na perovskita, que é totalmente foto-sensível, absorvendo a luz e criando os pares elétron-buraco (ii) Os elétrons excitados são coletados pela camada ETL e transportados para o eletrodo de contato superior (FTO) (iii) Enquanto isso, os buracos são coletados pela camada HTL e direcionados para o eletrodo inferior (metal). A corrente elétrica é então gerada quando os elétrons fluem do eletrodo de contato superior para o eletrodo inferior, cri-

ando assim uma diferença de potencial elétrico (tensão) que pode ser utilizada para alimentar dispositivos elétricos ou carregar uma bateria. Importante salientar que todo o aparato deve ser encapsulado, e que soluções ainda devem ser propostas para a recuperação/regeneração dos metais pesados nestas PSCs. De acordo com a ordem das camadas de transporte ETL e HTL tais PSCs são classificadas como padrão ($n-i-p$ ou invertida ($p-i-n$))[‡](BATI et al., 2021). Uma das vantagens indicadas destas aplicações fotovoltaicas com PSCs é a possibilidade de fabricação em larga escala devido sua mais simples sintetização(BATI; BATMUNKH; SHAPTER, 2019).

1.2.3 Introdução à Passivação de Superfície

Até o presente momento, a instabilidade estrutural continua sendo um dos principais empecilhos para aplicações comerciais das PSCs. Devido aos próprios processos de fabricação das perovskitas é inevitável o surgimento de defeitos na estrutura, em particular, nas bordas do material(BALL; PETROZZA, 2016). Basta lembrar que a fase cúbica (negra) α -CsPbI₃ mais estável e com melhores propriedades fotovoltaicas, rapidamente se degrada para uma fase ortorrômbica (amarela) δ -CsPbI₃(CHEN et al., 2019a) à temperatura ambiente. À vista disso, diferentes métodos foram propostos a fim de reverter estes estorvos, grande parte deles nas interfaces de contato das PSCs - impelido por métodos mais eficientes de passivação destas superfícies. Nesse sentido, perovskitas bidimensionais (PVK2D)[§] surgem como uma tentativa de resolução deste problema(MA et al., 2018). Essas PVK2D contém camadas intercaladas de planos cristalinos de uma perovskita 3D, conforme figura 1.3, e tais espaçamentos inter-planares apontam pra uma estabilidade estrutural a longo prazo, bem como outras qualidades promissoras(WU et al., 2022). Essas promissoras PVK2D também apresentam formações de estados localizados na forma de poços quânticos, e com a devida engenharia de composição, podem contribuir com o aumento da coesão e desempenho fotovoltaico destes materiais(LIU et al., 2017).

Com a finalidade de alta eficiência e ultra-estabilidade das PSCs surgiram propostas de heteroestruturas mistas 2D/3D via empilhamento (ver figura 1.3), por meio

[‡] que consiste na inversão das camadas ETL e HTL.

[§] consiste de perovskitas 2D puras e quasi-2D.

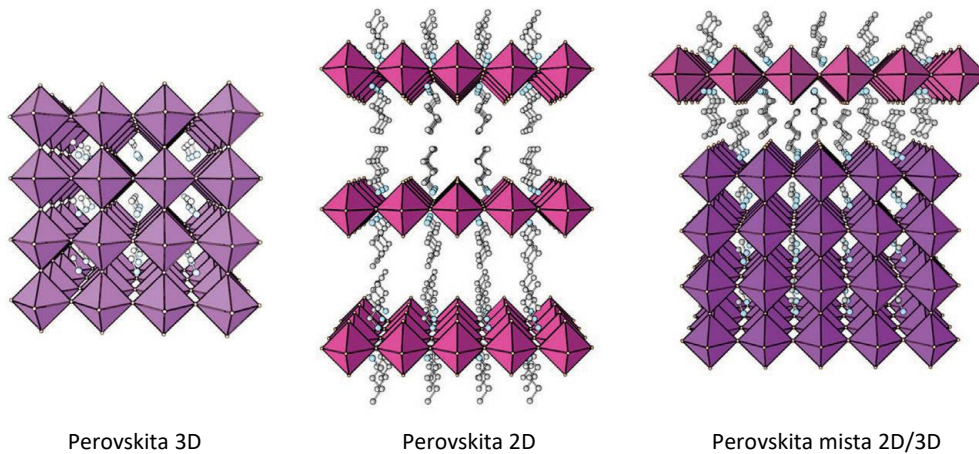


Figura 1.3 – Perovskita tridimensional à esquerda; perovskita bidimensional ao centro; perovskita mista 2D/3D a direita. Fonte: adaptada de(WU et al., 2022)

de passivação de superfície(NG et al., 2020). Alguns grupos optaram por passivação de superfície via pós-tratamento a base de cátions híbridos de haletos(YOO; PARK, 2018), outros grupos elegeram outros dopantes com diferentes procedimentos para obter resultados semelhantes(CAO et al., 2015); outros ainda sugeriram passivantes baseados em outros compostos mais complexos(YAO et al., 2015). O conceito de empilhamento 2D/3D de perovskitas acabou por revelar nuances dos mecanismos químicos na formação dessas heterojunções, correlacionando a degradação com os defeitos nas superfícies das PVK2D(LIN et al., 2018).

Qualquer tentativa de se reestabelecer esta estabilidade estrutural e eletrônica[¶] da perovskita pode ser entendido como um processo de passivação de superfície. De uma forma simplificada, os elétrons não ligados derivados da dissociação iônica e de possíveis defeitos da rede - em particular nas superfícies da perovskita, como AX ou BX₂ para o caso de de perovskitas de haletos - podem se recombinar quimicamente via diversos processos de passivação de superfície(XIA et al., 2022). Seja pela incorporação de outros radicais oriundos de uma PVK2D sobreposta, ou via dopagem substitucional na superfície o foco das passivações de superfície de perovskitas é re-estabilizar a estrutura do material como um todo. Ademais, uma camada de passivação adicional pode também ser desenvolvida a fim de substituir as camadas HTL e/ou ETL em uma PSC(LIN et al., 2016). No caso de perovskitas mistas 2D/3D, a camada de PVK2D na

[¶] associada também a energia de formação das superfícies do material.

superfície ainda parece funcionar como uma robusta camada de bloqueio, contribuindo na supressão de H_2O e migração iônica - aumentando a estabilidade estrutural e térmica apontadas nos trabalhos recentes (IAGHER; ETGAR, 2018).

1.3 Objetivos Gerais

Consideramos todos os desafios expostos acima envolvendo as perovskitas de haletos no âmbito de aplicações no campo de células solares. Também levamos em conta que muita ênfase têm-se dado à busca por processos que venham a melhorar a estabilidade desses materiais (IAGHER; ETGAR, 2018) em aplicações como material principal na fabricação de PSCs. Sendo assim, a meta primária da presente tese de doutorado foi propor um novo mecanismo da passivação de superfície, para aumentar o acervo de processos disponíveis que possibilitem aumentar a eficiência e a estabilidade desses materiais. Esta proposta consiste na dopagem substitucional do sítio central dos octaedros de superfície B^{2+} com cátions trivalentes M^{3+} em qualquer perovskita com fórmula química $A^+B^{2+}X_3^-$. Este processo garante o balanço de carga entre cátions e ânions na região de superfície sem adição de cátions orgânicos na superfície, que em geral são voláteis e podem interagir com moléculas presentes na atmosfera.

1.4 Objetivos Específicos

Temos por objetivo específico desta tese a prova de conceito do mecanismo de passivação proposto acima. Para tal, investigamos o processo de passivação de superfícies da perovskita de haletos $CsPbI_3$ em sua fase cúbica, que é a mais promissora para aplicações fotovoltaicas via caracterização teórica. Utilizando simulações *ab initio* com cálculos envolvendo a teoria do funcional da densidade, DFT, com o pacote VASP (KRESSE; HAFNER, 1993; KRESSE; FURTHMULLER, 1996). Vale destacar que o iodeto de cério-chumbo (α - $CsPbI_3$) na sua fase cúbica (ou negra) foi uma escolha não tão arbitrária considerando que a época haviam outros tipos de passivação de superfície nestes materiais (DING et al., 2019), mas nenhuma envolvendo dopagem substitucional com metais trivalentes (M^{3+}). Sob a perspectiva teórica, a compreensão dos efeitos de

superfície destes materiais adicionou *insights* à literatura. Do ponto de visto prático, um novo mecanismo de passivação se faz presente, abrindo um leque de novas perguntas correlatas, algumas das quais serão abrangidas nesta tese de doutorado.

2 Metodologia

2.1 Problema de Muitos Corpos

Sistemas moleculares, de uma forma geral, fazem uso da mecânica quântica a fim de uma melhor descrição de suas propriedades de interesse. Ao se tratar problemas envolvendo uma única partícula confinada num potencial, a exata diagonalização da equação de Schrödinger (SHANKAR, 1994) pode ser obtida. Mas sólidos cristalinos são sistemas constituídos por inúmeros átomos, portanto, um enorme número de partículas carregadas, nos quais uma abordagem do problema de muitos corpos se faz necessária. Sendo assim, a equação de Schrödinger independente do tempo de tal sistema pode ser expressa da seguinte forma:

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

onde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda do sistema, que depende do conjunto de coordenadas eletrônicas e nucleares, \mathbf{r} e \mathbf{R} , respectivamente, e \hat{H} é o operador Hamiltoniano relativo às interações entre todas estas partículas do sistema com energia total E . Em suma, a solução para um problema de muitos corpos consiste em resolver a equação de Schrödinger, na qual o Hamiltoniano não relativístico para sistemas com N elétrons e M núcleos que contém todos os termos associados às energias cinética e configuracional das partículas contidas no sistema, da forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \sum_{\alpha=1}^M \left(-\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde o primeiro termo corresponde a energia cinética eletrônica, m_e é a massa do elétron, $\hbar = h/2\pi$ onde h é a constante de Planck, e ∇_i^2 é o operador Laplaciano atuando nas coordenadas eletrônicas. O segundo termo define a energia cinética do movimento nuclear, onde m_α é a massa do núcleo e ∇_α^2 é Laplaciano atuando nas coordenadas dos núcleos. O terceiro termo determina as interações entre elétrons i e j ($i \neq j$), onde

e é a carga fundamental e ϵ_0 é a permeabilidade do vácuo. O quarto termo indica as interações entre os núcleos α e β ($\alpha \neq \beta$), onde Z_α e Z_β representam os números atômicos dos núcleos α e β , respectivamente. Finalmente, o último termo denota a interação entre elétrons e núcleos. Devido ao grande número de variáveis na equação acima, fica evidente a dificuldade em se resolvê-la; neste sentido, se faz necessário a utilização de aproximações a fim de simplificarmos sua solução.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Devido à diferença de inércia entre núcleos e elétrons, o movimento eletrônico possui uma resposta quase que instantânea em relação a perturbações externas e ao movimento nuclear, de tal forma que os elétrons “percebem” os núcleos como cargas fixas no espaço. Este atraso na resposta dos núcleos à perturbações externas, somada a alta resposta eletrônica nos permite considerar um desacoplamento dos movimentos nuclear e eletrônico - conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer (BOAP), e a função de onda do sistema fica:

$$\Psi_{el,n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \Psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \Psi_n(\mathbf{R}_\alpha), \quad (2.3)$$

onde \mathbf{r}_i e \mathbf{R}_α são as coordenadas eletrônica e nuclear, respectivamente, e indicam diferentes posições dos elétrons para cada configuração nuclear. Desta forma, a energia eletrônica depende de ambas as posições eletrônica e nuclear, e por conseguinte, o Hamiltoniano total é composto pelas partes nuclear e eletrônica: $\hat{H}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \hat{H}_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) + \hat{H}_n(\mathbf{R}_\alpha)$,

assim

$$H_{el} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (2.4)$$

é o Hamiltoniano eletrônico e

$$\hat{H}_n = \sum_{\alpha=1}^M \left(-\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.5)$$

é o Hamiltoniano nuclear. Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, resolve-se primeiro o problema eletrônico, sendo possível posteriormente a resolução do problema nuclear, onde o movimento dos núcleos é tratado sob a ação de um campo médio gerado pelos elétrons, nesse sentido a energia potencial dos núcleos também depende da energia

dos elétrons; ademais, a solução da parte nuclear resulta em termos adicionais devido ao movimento vibracional e rotacional. Com isso, se os estados eletrônicos e vibracionais do sistema estiverem fortemente acoplados, a BOAP perde sua validade(VIANNA ADALBERTO FAZZIO, 2004).

Apesar da substancial simplificação do problema de muitos corpos mediante a aproximação de Born-Oppenheimer, o problema eletrônico (H_{el}) permanece complexo o suficiente para não ser resolvido analiticamente. Neste contexto, diversas aproximações foram propostas a fim de superar o problema eletrônico, tais como métodos com funções de onda de Hartree e Hartree-Fock(FISCHER, 1977). Para tais métodos, a função de onda multieletrônica é obtida a partir de uma determinada função de onda eletrônica orbital, e fazendo uso do método variacional obtém-se uma equação de autovalor a fim de se determinar as energias eletrônicas. A idéia física é que cada elétron individual “enxerga” o campo médio gerado pelos demais elétrons, simplificando significativamente o problema multieletrônico. Em ambos os métodos, apesar das considerações de energia de interação entre elétrons (potencial de Hartree), entre elétrons e núcleos (potencial externo) e no caso do método Hartree-Fock um potencial de origem quântica (Energia de troca). Ao se desconsiderar o movimento correlacionado instantâneo dos elétrons, a descrição correta dos níveis eletrônicos acaba sendo afetada. Assim sendo, outros métodos que levam em conta a densidade monoelétrica a fim de descrever as propriedades do sistema foram propostos; dentre eles, métodos com menores custos computacionais tais como a DFT, no qual este trabalho é centrado.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês, *Density Functional Theory*) se baseia na densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ como variável primordial a fim de simular as propriedades eletrônicas do sistema de N elétrons. A DFT é amplamente aplicada em física do estado sólido devido ao seu menor custo computacional quando comparado com outros métodos de função de onda. A parte as coordenadas de spin, essa abordagem nos permite reduzir de sobremaneira os graus de liberdade do sistema, uma vez que o

reduz a uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ com apenas 3 (três) coordenadas espaciais (x,y,z) . Teve seu início com o modelo de Thomas-Fermi(THOMAS, 1927; FERMI, 1928) (TF) - o qual tratava o sistema como um gás de elétrons homogêneo não interagente sob um potencial externo efetivo de origem nuclear - e que, conseqüentemente, levou a erros e desvios na descrição correta da distribuição eletrônica. Apesar de tais discrepâncias, a DFT evoluiu na correção desse sistema, utilizando-se de novos termos para uma mais bem aproximada descrição das interações eletrônicas. Além disso, a DFT também faz uso de um mapeamento do sistema real em um sistema auxiliar de elétrons não interagentes (tal como no modelo TF), que possui a mesma densidade eletrônica do sistema interagente que se pretende simular. Isso permite a inclusão de mais termos ausentes nas formulações anteriores, ao mesmo tempo que descreve o sistema com uma melhor precisão.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Khon

É comum afirmar que a teoria *ab initio* moderna se inicia com os dois teoremas propostos por Pierre Hohenberg e Walter Khon - também conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn(HOHENBERG; KOHN, 1964) - (HK) na década de 1960. Nestes teoremas, considera-se um sistema composto por N elétrons sobre a ação de um potencial externo, da seguinte forma:

Teorema 1 - *Existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica ρ_0 do estado fundamental e o potencial externo gerado pelos núcleos para qualquer sistema.*

O que implica que dois potenciais externos distintos dão origem, apenas, a duas outras densidades de carga também distintas, cada uma associada a um único potencial externo* (de origem nuclear). Em outras palavras, a partir de uma densidade eletrônica do sistema, é possível determinar o potencial externo efetivo, e vice-versa. Isto é significativo porque, em vez de considerar as ondas de elétrons individuais em sistemas complexos, a descrição destes sistemas quânticos pode ser obtida a partir da densidade eletrônica, tornando os cálculos mais eficientes e acessíveis.

Teorema 2 - *Para um dado potencial externo, um funcional da energia total do sistema*

* a menos de uma constante aditiva.

pode ser escrito em termos da densidade eletrônica. E a energia do estado fundamental deste sistema é o exato mínimo global deste funcional de energia, cuja densidade que minimiza este funcional é a exata densidade do estado fundamental.

De acordo com este segundo teorema $E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0(\mathbf{r})] \equiv E_0$, em outras palavras, a densidade eletrônica que minimiza o funcional de energia é a densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, onde E_0 é a energia do estado fundamental. No entanto, esse funcional de energia não tem forma exata conhecida, sendo necessário assim uma nova aproximação a fim de se obter tal energia - numa solução proposta por Kohn-Sham (KS)(KOHNSHAM, 1965).

2.3.2 Teorema de Kohn-Sham

No formalismo de Kohn-Sham (KS) o sistema de muitos corpos é apoiado por um sistema auxiliar não-interagente fictício, cuja densidade de carga coincide com a do sistema real. Sob esta perspectiva, pode-se analisar as interações eletrônicas a partir deste sistema auxiliar a fim de se determinar a energia do estado fundamental.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + G[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.6)$$

, onde $G[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ contém a energia cinética e o potencial repulsivo eletrônico, respectivamente. Na estratégia de KS, se faz uso de um funcional de energia cinética do sistema não-interagente ($T_0[\rho(\mathbf{r})]$), que por sua vez, acaba adicionando o termo de Hartree $V_H[\rho(\mathbf{r})]$ e o termo de troca-e-correlação ($E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$) - que contém as correções da energia cinética - desta forma, o seguinte funcional de energia eletrônica total deve ser minimizado:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d^3\mathbf{r} \quad (2.7)$$

com o constrangimento da carga eletrônica total [†] e aplicando-se então o método variacional, com a condição de extremo incluindo o vínculo:

$$\delta(E[\rho] - \mu[\int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - N]) = 0, \quad (2.8)$$

[†] $\int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N$.

onde μ é o multiplicador de Lagrange, resulta em:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3\mathbf{r} = 0, \quad (2.9)$$

onde o termo v_{xc} é o potencial de troca-e-correlação[‡]. O termo cinético $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ é obtido a partir de um determinante de Slater(VIANNA ADALBERTO FAZZIO, 2004) resultante do sistema de elétrons não-interagentes, cuja anti-simetria das funções de onda é levada em conta. Desta forma, a densidade eletrônica é calculada a partir de um conjunto de funções de onda conhecidas como orbitais de KS ($\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.10)$$

tais funções de onda adjuntam na resolução da equação 2.9, obtida a partir da resolução da equação de Schrödinger de uma partícula:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho] \right\} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}); \quad (2.11)$$

$$\hat{H}^{KS} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}); \quad (2.12)$$

onde $v_{eff}[\rho]$ é o potencial efetivo de KS, dado por:

$$v_{eff}[\rho] = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}(\rho). \quad (2.13)$$

Do fato deste potencial efetivo de KS depender da densidade de carga, e do fato desta última determinar os orbitais de KS, a solução para a equação 2.12 (equações de KS) reside num método auto-consistente - mais conhecido como ciclo consistente de Kohn-Sham.

2.3.3 Ciclo de Kohn-Sham

Se o funcional de troca-e-correlação for conhecido, a exata energia do estado fundamental para o sistema real (de partículas interagentes) pode ser obtido pela resolução direta das equações de KS do sistema não-interagente. Tais equações de KS podem ser resolvidas a partir de um método auto-consistente, resumido esquematicamente da seguinte forma:

[‡] $v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}$.

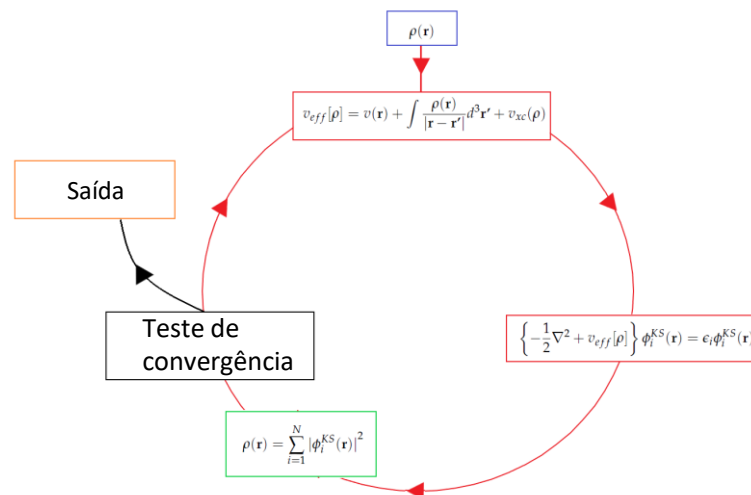


Figura 2.4 – Esquema representativo do ciclo de KS. Fonte: acervo próprio.

- 1 - Uma densidade de carga inicial para o estado fundamental é sugerida;
- 2 - Determinação do potencial efetivo de KS a partir desta densidade de carga inicial;
- 3 - Resolução das equações de KS a fim de se determinar os novos orbitais de KS;
- 4 - Determinação da nova densidade de carga a partir dos novos orbitais de KS;
- 5 - Teste de convergência é realizado sobre esta última densidade de carga, e caso o critério de convergência tenha sido atingido, o ciclo para; do contrário reitera ao item 2.

ao final do qual, a densidade de carga convergida é utilizada para calcular os orbitais de KS, autovalores e demais propriedades para o estado fundamental (saída).

2.3.4 Aproximações para os funcionais de troca-e-correlação

Ainda que o ciclo auto-consistente de KS se revele eficaz, é necessário se determinar o termo de troca-e-correlação ($v_{\text{xc}}(\rho)$) *a priori*. Lembrando que tal termo contém as correções de energia cinética do sistema não-interagente, dentre outras, e por isso, existem várias aproximações para o mesmo. Vários esforços foram executados ao longo dos anos a fim de se aprimorar uma melhor descrição para este funcional (MATTSSON, 2002). No trabalho original de KS (KOHN; SHAM, 1965) foi introduzida uma aproxima-

ção de densidade local (LDA, no inglês) - que de forma resumida - consiste na descrição do sistema como um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica uniforme. A aproximação LDA, apesar de ser útil para sistemas cuja densidade eletrônica varie lentamente, não descreve corretamente a maior parte dos sistemas reais, cujas densidades eletrônicas não são uniformes. E nestes casos, acaba por superestimar várias energias e prever incorretamente outras propriedades.

Neste sentido, outros funcionais foram propostos no sentido de mitigar estas "falhas" da LDA, dentre estes, houveram algumas aproximações que tentam corrigir a densidade supostamente uniforme da LDA e propor uma nova densidade eletrônica mais aprimorada. Uma aproximação conhecida por expansão generalizada em termos de gradientes (GGA - *Generalized Gradient Aproximation*, da sigla em inglês) tem recebido várias propostas e algumas destas são muito utilizadas atualmente em trabalhos que envolvem DFT. Assim, o termo de troca-e-correlação pode ser expresso[§], como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r}, \quad (2.14)$$

onde a forma do $f[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$ não é única, e possui diversas formulações e *approaches*. Existem várias propostas para o funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho]$, muitas destas inclusive, baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE)([PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996](#)) - e que dão origem a diversas variações de acordo com a especificidade de cada aplicação em questão, tais como: funcional de Perdew-Wang (PW91), PBEsol etc. Alguns destes funcionais, inclusive mesclam termos da aproximação Hartree-Fock com funcionais de troca da DFT, gerando os chamados funcionais híbridos([ADAMO; BARONE, 1999](#)). No presente trabalho, considerando um equilíbrio entre qualidade dos resultados e custo computacional, o funcional híbrido HSE06 foi utilizado. Este contém uma mescla de funcionais termos PBE e Hartree-Fock:

$$E_{xc}^{HSE06} = 0.75 \times E_x^{PBE, sr} + 0.25 \times E_x^{HF, sr} + E_x^{PBE, lr} + E_c^{PBE}, \quad (2.15)$$

onde o termo $E_x^{PBE, sr}$ representa uma contribuição semi-local de curto alcance (do inglês - *short-range*), o termo $E_x^{HF, sr}$ representa uma contribuição não-local, já o termo $E_x^{PBE, lr}$ é a contribuição semi-local de longo alcance (do inglês - *long-range*; e o termo E_c^{PBE} representa a contribuição semi-local de correlação do funcional PBE.

[§] ([VIANNA ADALBERTO FAZZIO, 2004](#)) para uma descrição mais bem detalhada

3 Resultados

Neste capítulo, apresentamos os resultados sobre a aplicação da passivação de superfície com metais M^{3+} na perovskita α -CsPbI₃. Iniciaremos com a explicitação dos detalhes computacionais empregados. Posteriormente, apresentaremos as propriedades estruturais, eletrônicas e óticas, e finalizaremos apresentando algumas considerações acerca da concentração de dopagem substitucional.

3.1 Detalhes Computacionais e Teoria Utilizada

Todos os resultados foram obtidos por meio de cálculos *ab initio* (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), baseados na teoria da funcional da densidade (DFT), empregando a aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o funcional de troca-e-correlação, nomeadamente conforme formulação de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). As equações de Kohn-Sham (KS) foram resolvidas dentro do método do *Projektor Augmented-Wave* (PAW)(BLOCHL, 1994; KRESSE; JOUBERT, 1999), e implementado no pacote de simulação *Viena ab initio Simulation Package* (VASP)(KRESSE; FURTHMULLER, 1996; KRESSE; HAFNER, 1993), versão 5.4.4, onde os orbitais KS são expandidos em ondas planas. Também consideramos os efeitos de acoplamento spin-órbita (SOC)(STEINER et al., 2016b) para os elétrons de valência, bem como o funcional de troca-e-correlação híbrido HSE06 (HEYD; SCUSE-RIA; ERNZERHOF, 2006), que tem sido empregado com sucesso em estudos anteriores (DIAS et al., 2020; DIAS et al., 2022). Uma energia de corte para ondas planas de 357 eV foi empregada para todos os cálculos de energia total, enquanto um corte de energia mais alto (634 eV) foi usado para cálculos do tensor de stress, a fim de obter o parâmetro de rede do equilíbrio para estrutura de fase α -CsPbI₃ (grupo espacial Pm3m)(AHMAD et al., 2017). Para a integração da zona de Brillouin, usamos uma densidade de pontos-k equivalente a um *k-mesh* de 4x4x4 para a estrutura cúbica do CsPbI₃. Para cálculos de superfície usando a geometria de *slabs*, foi utilizada um *k-mesh* de 4x4x1 para células unitárias de superfície 1x1 e 2x2x1 para células unitárias de superfície 2x2. As estruturas

de equilíbrio de todas as configurações moleculares foram obtidas quando as forças atômicas diminuíram para 0,025 eV/Å em cada átomo e usando um critério de energia de 0,000 01 eV para atingir uma densidade eletrônica auto-consistente.

3.2 Configurações Estruturais

Conforme mencionado anteriormente, utilizamos a geometria de *slabs* para investigar o processo de passivação da superfície α -CsPbI₃(100), que possui a menor energia superficial entre as superfícies de CsPbI₃(YANG; TAN, 2020). A maioria dos nossos resultados é gerada com células unitárias de superfície 1x1 sem reconstrução. No entanto, também investigamos modelos de superfície 2x2 para examinar os efeitos da concentração de dopantes. Foi adotada uma espessura de vácuo de 15Å para separar as imagens periódicas e duas camadas centrais foram mantidas em suas posições de *bulk* a fim de evitar interações indesejadas entre elas. Nossa célula primitiva unitária de *slab* não passivada tem a fórmula química CsPb_nI_{n+1}, onde n é o número de camadas de octaedros.

A terminação I, conforme indicado na figura 3.5, é comumente adotada como uma superfície não passivada(DING et al., 2019; LI et al., 2019; LI et al., 2021), e sua fórmula de não estequiométrica requer um mecanismo adicional para a sua passivação. É bem conhecido que os átomos de Cs, Pb e I têm números de oxidação (NOX) de +1, +2 e -1, respectivamente. Assim, o número de elétrons fornecidos pelos cátions não se equilibra com a carga dos ânions - na superfície sem passivação com a fórmula química mencionada acima, e a passivação da superfície com dois elétrons por célula unitária é necessária para satisfazer a restrição de equilíbrio de carga(HOU et al., 2019). Portanto, neste trabalho, propusemos a dopagem substitucional de dois sítios de Pb²⁺ dentro do *slab* Cs_{n-1}Pb_nI_{3n+1} por átomos de In³⁺, Sb³⁺ e Bi³⁺ (cátions trivalentes). O elétron adicional fornecido pelos dopantes trivalentes garante o equilíbrio de carga, sendo um mecanismo para a passivação da superfície. A passivação é aplicada em ambos os lados do *slab*, e, portanto, correções de dipolo não foram necessárias, já que as duas superfícies do *slab* são equivalentes. Além disso, para fins de comparação, também investigamos as

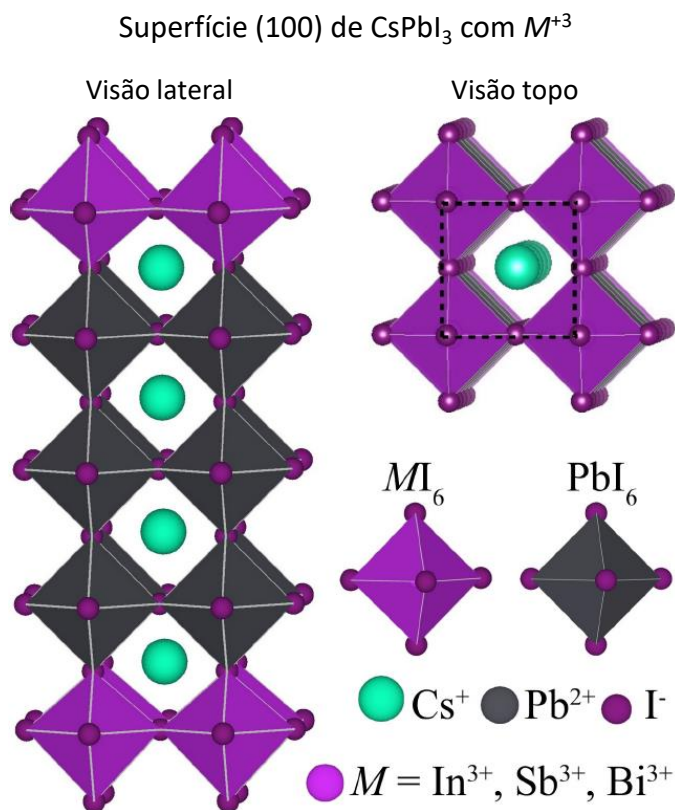


Figura 3.5 – Representação da superfície passivada da α -CsPbI₃(100). A parte superior mostra as visões de topo e de lado da estrutura. A linha tracejada delimita a célula unitária. E no canto inferior direito os octaedros PbI₆ e MI₆. Fonte: acervo próprio.

superfícies não dopadas neutras (sem passivação), representando o material hospedeiro com uma concentração densa de defeitos, e a superfície não passivada no limite diluído, equilibrando as cargas com a adição de dois elétrons por célula unitária (sem passivação +2e).

O parâmetro de rede experimental para α -CsPbI₃ é $a^{exp} = 6,29 \text{ \AA}$ (TROTS; MYAGKOTA, 2008), enquanto obtivemos um valor teórico de $a^{teor} = 6,39 \text{ \AA}$ (DFT-PBE), ou seja, uma diferença de 1,6% em relação a a^{exp} . Esta célula primitiva unitária apresenta um octaedro ideal com seis ligações Pb–I iguais de 3,19 Å. Além disso, obtivemos um *gap* direto de 1,48 eV (DFT-PBE) localizada no ponto *R* dentro da primeira zona de Brillouin, o qual é apenas 13% menor do que *gap* experimental 1,73 eV (CAO et al., 2018) e em boa concordância com estudos teóricos anteriores realizados - com abordagens teóricas semelhantes (JONG et al., 2018). Resultados adicionais para *bandgaps* calculados com acoplamento spin-órbita e funcional de troca-correlação híbrido também foram

investigados.

3.3 Camadas Passivadas

Primeiramente, investigamos a localização preferencial de dopagem substitucional. A figura 3.6 apresenta a energia total relativa por superfície em função da posição da camada de dopagem - calculada pela energia total relativa à configuração de energia mínima dividida por dois devido às duas faces do *slab*. Esses cálculos utilizaram células primitivas unitárias de superfície 1x1. Todos os dopantes têm uma preferência energética por dopagem de substituição na camada de superfície, o que pode ser explicado localmente pela regra de contagem de elétrons*. Além disso, a energia total relativa aumenta pelo menos de 0,35 eV para dopagem em camadas mais internas quando comparadas com a dopagem na superfície, cuja ordem de magnitude é maior do que a temperatura ambiente - indicando que a camada mais externa tem a maior probabilidade de ser a camada de dopagem. A dopagem nas camadas superficiais permite um rearranjo estrutural adequado, ao passo que diminui a energia total em comparação com a dopagem em camadas mais internas. A figura 3.6 também demonstra as diferenças de energia relativa entre os átomos de In, Sb e Bi para dopagem em camadas mais internas, seguindo a sequência $\text{In} < \text{Sb} < \text{Bi}$. Para entender esse resultado, é necessário considerar dois fatores: (i) a diferença no raio atômico entre os átomos de In, Sb e Bi - que são menores do que o raio do Pb, e (ii) a repulsão Coulombiana entre as camadas de Cs. Descobrimos que os menores raios atômicos dos dopantes M^{+3} em comparação com os átomos de Pb substituídos diminuem o volume dos octaedros MI_6 , contribuindo para diminuir a distância inter-camadas de Cs.

Além disso, M é um cátion trivalente e satura os octaedros MI_6 , aproximando-os da neutralidade de carga. Assim, a repulsão Coulombiana entre as camadas de Cs acima e abaixo dos octaedros MI_6 torna a interação fundamental que governa a distorção estrutural, uma vez que não são mais compensadas pela interação com os octaedros MI_6 . A interação repulsiva entre as camadas de Cs separa uma da outra, o que gera uma distorção da rede, e conseqüentemente, aumenta a energia relativa do sistema. A

* neutralidade do número de oxidação (NOX) total do composto.

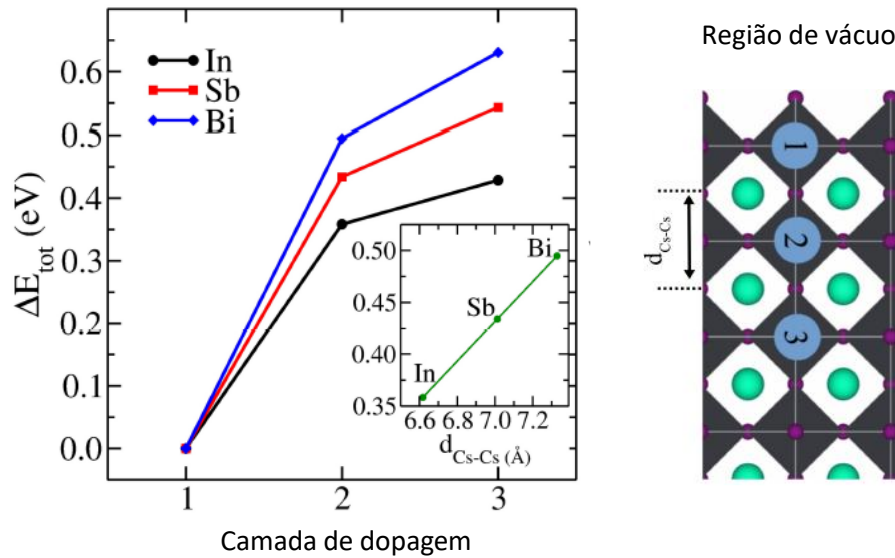


Figura 3.6 – Energia total relativa em função da camada dopada, na ordem, (1) a camada mais externa, (2) a segunda camada, (3) a terceira camada. *Slab* contendo 8 camadas de octaedros ($n = 8$). Fonte: acervo próprio.

dopagem na camada mais externa é energeticamente favorável, uma vez que há apenas uma camada de Cs rodeando os octaedros MI_6 de superfície, ao invés de duas em octaedros mais internos. Portanto, esse efeito aparenta ser mais eficaz para a dopagem de camadas mais internas. Como prova de conceito, apresentamos um adendo na figura 3.6 mostrando a energia total relativa para a dopagem da segunda camada em função da distância entre as camadas de Cs que a cercam. Encontramos um comportamento linear, indicando uma boa correlação entre esses descritores. Para efeitos de comparação, destacamos que a distância inter-camadas de césio na superfície não revestida é de $6,61 \text{ \AA}$, o que é muito próximo da distância Cs–Cs para os sistemas dopados com In – que possui a menor distorção geométrica entre todos os dopantes.

3.4 Estados de Defeitos e Estrutura de Bandas

Foram executados cálculos da densidade de estados locais (LDOS, da sigla em inglês *Local Density Of States*) em todos os sistemas estudados a fim de investigar as contribuições dos estados de defeito para a estrutura eletrônica, conforme mostrado na figura 3.7. A figura 3.7a, apresenta a LDOS para o volume tridimensional (3D), onde se pode observar uma banda de valência localizada principalmente nos sítios de iodo e uma banda de condução d-localizada sobre os sítios de iodo e chumbo. Os

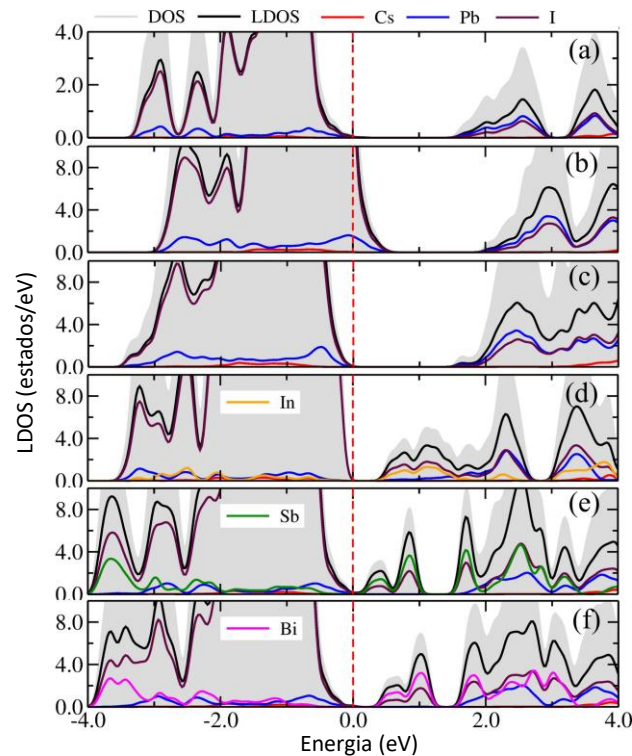


Figura 3.7 – Densidade de estados local e total, assim como suas projeções de estados-s, estados-p, e estado-d para vários sistemas: (a) bulk α -CsPbI₃ (100), (b) α -CsPbI₃ (100) não passivada (alta concentração de defeitos), (c) passivação eletrônica (limite diluído), e superfícies passivadas com (d) In, (e) Sb e (f) Bi. Fonte: acervo próprio

estados de Cs aparecem longe do máximo da banda de valência (VBM, *Valence Band Maximum* no inglês), o que é consistente com estudos anteriores (AFSARI; BOOCHANI; HANTEZADEH, 2016).

A figura 3.7b mostra a LDOS para a superfície neutra, sem passivação, com célula unitária de superfície 1x1 e que se assemelha à LDOS do sistema tri-dimensional (3D). No entanto, a energia de Fermi está localizada dentro da banda de valência devido ao desequilíbrio de carga mencionado anteriormente, ou seja, sem passivação da superfície. Outra característica é a dispersão ampliada das bandas de valência devido às reconstruções geométricas. Uma imagem semelhante ocorre para a superfície não dopada carregada com dois elétrons, mostrada na figura 3.7c. No entanto, aqui, a adição de dois elétrons corrige o desequilíbrio de carga, resultando em um comportamento semicondutor (VBM como a energia de Fermi).

A figura 3.7d-f mostra a LDOS para os sistemas passivados com In, Sb e Bi, com

células primitivas unitárias de superfície 1x1. A banda de valência é principalmente composta por orbitais atômicos de iodo, assim como nos sistemas não dopados. No entanto, a diminuição da largura da banda é acompanhada por uma banda de condução com estados hibridizados entre os dopantes e os orbitais de iodo. Como os dopantes estão localizados nos octaedros mais externos, estados de superfície devem ser inferidos a partir dessas LDOS. Essas LDOS indicam uma grande contribuição dos estados de dopagem em todo o intervalo de energia dos níveis virtuais (banda de condução). No entanto, os estados preenchidos têm contribuições significativas dos estados de dopagem apenas para energias abaixo de $-2,0$ eV. As superfícies dopadas com Sb e Bi introduzem novas bandas preenchidas abaixo de $-3,0$ eV. É possível identificar essas bandas profundamente preenchidas na figura 3.7.

O funcional de energia de troca-e-correlação PBE(PERDEW; ZUNGER, 1981) (Perdew, Burke e Ernzerhof) apresenta erros de auto-interação(RUIZ et al., 2005), e, portanto, leva a uma descrição errada do *bandgap* eletrônico. Aqui, exploramos correções na largura da banda usando a abordagem do operador de tesoura, incluindo correções devido a (i) efeitos de acoplamento spin-órbita incluídos nos cálculos DFT-PBE via método variacional de segunda ordem (STEINER et al., 2016a) e (ii) correção de auto-interação via a funcional de troca-correlação híbrida HSE06(HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2006). Tendo esta técnica sido empregada com sucesso em trabalhos anteriores(DIAS et al., 2020; DIAS et al., 2022).

A tabela 3.1 mostra as *bandgaps* calculadas com diversos funcionais. O funcional PBE (puro) subestima o *gap* no *bulk* do sistema por apenas 0,25 eV. No entanto, o acoplamento spin-órbita leva a uma diminuição do *bandgap* de quase 1,0 eV, e o HSE06 resulta em um aumento da *bandgap* de apenas 0,5 eV. Como resultado, o *bandgap* com PBE está mais próximo do valor experimental do que o *bandgap* corrigido (HSE06+SOC). O SOC também promove uma diminuição substancial da *bandgap* na superfície sem revestimento. No entanto, o funcional de troca-correlação HSE06 a diminui ainda mais. Atribuímos essa discrepância maior às bandas superiores desocupadas da banda de valência, uma vez que os erros de auto-interação dependem da ocupação dos orbitais(PEMMARAJU et al., 2007). O *gap* calculado com PBE para a superfície sem

Tabela 3.1 – *Bandgaps* eletrônicos: PBE (E_g^{PBE}), PBE+SOC ($E_g^{\text{PBE+SOC}}$), HSE06 (E_g^{HSE06}), and HSE06+SOC level ($E_g^{\text{HSE06+SOC}}$). Cálculos efetuados com superfície de uma célula unitária 1×1 .

Sistema	E_g^{PBE} (eV)	$E_g^{\text{PBE+SOC}}$ (eV)	E_g^{HSE06} (eV)	$E_g^{\text{HSE06+SOC}}$ (eV)
Exp.				1.73 (CAO et al., 2018)
Bulk	1,48	0,47	2,00	0,99
Superfície sem dopante	1,56	0,72	1,40	0,56
Superfície com +2e	1.71	0,95	2,06	1,31
Passivada com In	0,66	0,52	1,21	1,06
Passivada com Sb	0,19	0,05	0,11	-0,029
Passivada com Bi	0,53	0,077	0,53	0,085

revestimento +2e está em boa concordância com o valor experimental. Aqui, o aumento do *bandgap* devido ao efeito de confinamento quântico introduzido pelo modelo de *slab* foi cancelado com as estimativas do *bandgap* PBE.

A tabela 3.1 também mostra os *bandgaps* para as superfícies dopadas. O acoplamento spin-órbita diminui o *bandgap* via PBE em 0,14 eV para as superfícies dopadas com In e Sb, e em 0,46 eV para a superfície dopada com Bi. Efeitos de SOC mais fracos são esperados para os átomos com maior inércia, como In e Sb - pois estão na mesma linha da tabela periódica, enquanto o Bi está na linha abaixo. No entanto, em comparação com o nível PBE, os *gaps* calculados com HSE06 aumentam para a superfície dopada com In, diminuem para a superfície dopada com Sb e permanecem constantes para a superfície dopada com Bi. Resumindo, a inclusão do acoplamento spin-órbita e do funcional híbrido HSE06 não melhora a descrição das *bandgaps* de α -CsPbI₃. Na verdade, a abordagem do PBE fornece uma boa concordância com o valor experimental de referência, especialmente com o efeito de confinamento quântico introduzido pelo modelo de *slab*. Estes resultados também estão em concordância com trabalhos recentes que seguem uma abordagem similar([ZHENG et al., 2022](#)).

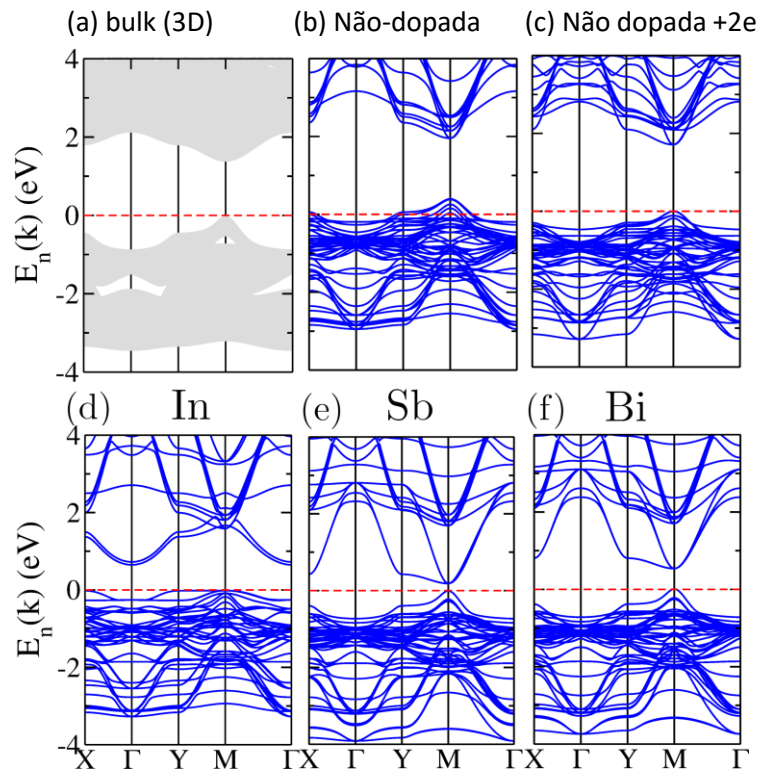


Figura 3.8 – Estrutura de Bandas eletrônicas: (a) bulk para superfície (100); (b) superfície não dopada (alta densidade de defeitos); (c) superfície não dopada com dois elétrons por célula unitária (limite diluído); (d) passivada com In; (e) passivada com Sb e (f) passivada com Bi. Fonte: acervo próprio.

A estrutura de bandas projetada no plano (100) para a α -CsPbI₃ *bulk* é mostrada no painel superior esquerdo da figura 3.8, onde é possível notar um *bandgap* direto de 1,48 eV. A figura 3.8 também representa a estrutura eletrônica para *slabs* com cinco camadas de octaedros ($n = 5$). A estrutura de bandas para o *slab* de Cs₄₊Pb₂₊I₋₁₆ não dopada e não carregada é mostrada no painel superior central. Este sistema tem o nível de Fermi dentro da banda de valência a 0,43 eV abaixo do VBM. Devido à sua fórmula unitária não estequiométrica, a carga total dos cátions (14e) não é suficiente para equilibrar a carga total dos ânions (-16e). Além disso, tanto o VBM quanto o mínimo da banda de condução (CBM) estão no ponto de alta simetria *M* do espaço recíproco, e a diferença de energia entre eles é de 1,55 eV. Esse *bandgap* é ligeiramente maior do que o valor para a *bulk* devido aos efeitos de confinamento quântico.

Posteriormente, fez-se a adição de mais dois elétrons por unidade de célula ao sistema para atingir o limite diluído de equilíbrio das cargas, e a respectiva estrutura de bandas é mostrada no painel superior direito da figura 3.8. O nível de Fermi coincide

exatamente com o topo da banda de valência e indica a saturação adequada da superfície. O *bandgap* aumenta para 1,70 eV. No entanto, devido à grande quantidade de carga líquida d-localizada adicionada ao sistema (dois elétrons por unidade de célula), este não é um sistema realista devido à forte repulsão de Coulomb, e o considera-se aqui apenas para efeito de comparação com as superfícies passivadas.

Os painéis inferiores da figura 3.8 mostram as estruturas de bandas para as superfícies passivadas com M^{3+} dopados, com os dopantes nas camadas de octaedros mais externas - com menor energia. O próprio *bandgap* é uma demonstração do comportamento catiônico trivalente dos dopantes, uma vez que eles passivaram a superfície garantindo um equilíbrio adequado de carga entre cátions e ânions. Para a superfície passivada com In, obtemos um *gap* fundamental indireto de 0,67 eV, com o VBM no ponto M e o CBM no ponto Γ . Uma banda proibida direta de 0,91 eV está localizada no ponto Γ , e a banda mais alta ocupada na direção $\Gamma \rightarrow Y$ é plana, indicando a presença de estados localizados introduzidos por este dopante.

A figura 3.8 ainda mostra as estruturas de bandas para as superfícies dopadas com Sb e Bi. A forma dessas duas estruturas de bandas tem várias semelhanças, de fato, um *bandgap* direto no ponto M , a presença de estados virtuais de baixa dispersão na direção $Y \rightarrow M$, e a introdução de estados na faixa de energia entre $-3,0$ eV e -4 eV abaixo do VBM - quando comparados às superfícies não dopadas. No entanto, os valores das *bandgaps* são diferentes. A superfície dopada com Sb tem um *gap* de apenas 0,19 eV, e a superfície dopada com Bi tem um *bandgap* de 0,53 eV, que são valores estreitos em comparação com o *bulk* 3D. Assim, os dopantes podem passivar as superfícies garantindo um equilíbrio de cargas adequado entre cátions e ânions, o que é revelado por *bandgaps* finitos. No entanto, ocorre uma diminuição relevante no *bandgap*.

3.5 Estados de Superfície e Espectro de Absorção

As estruturas de bandas mostradas na figura 3.8 têm assinaturas de estados de defeito, como (i) uma banda proibida muito menor do que aquelas encontradas no *bulk* e nas superfícies não dopadas, (ii) as estruturas de bandas para os *slabs* passivados com

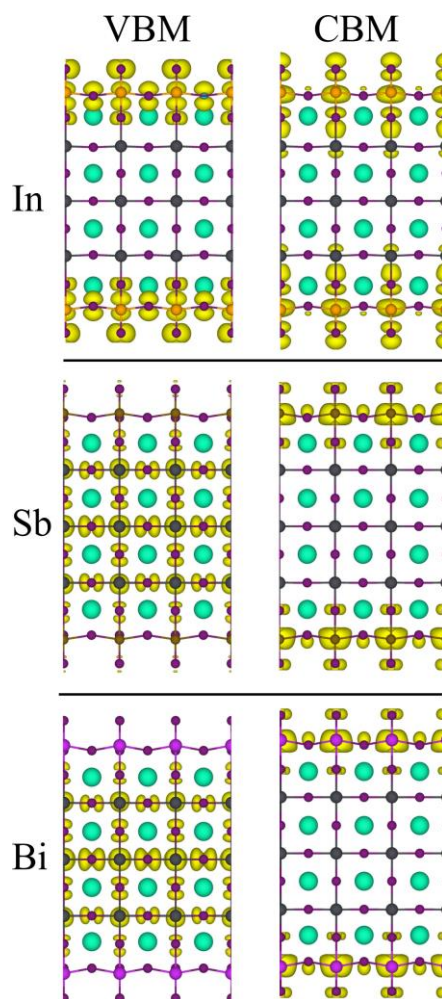


Figura 3.9 – Iso-superfícies para densidade de carga dos orbitais do VBM e CBM no valor 0,001e para superfícies passivadas com In, Sb e Bi. A superfície passivada com In tem VBM no ponto M e CBM no ponto Γ , enquanto que ambas as superfícies passivadas com Sb e Bi possuem *bandgap* direto no ponto M . Fonte: acervo próprio

M^{3+} se parecem com as das superfícies não dopadas, no entanto, com a adição de novos estados acima e abaixo do nível de Fermi (bandas de defeito). Uma análise ainda mais minuciosa dos estados localizados ao redor da região do VBM e do CBM, pode ser obtida através da figura 3.9. Em primeiro lugar, nota-se uma contribuição desprezível dos orbitais do cério em todos os cenários, o que é um resultado esperado, uma vez que os sítios A das perovskitas ABX_3 afetam a estrutura eletrônica que governa o volume, mas seus estados estão longe da região da banda proibida (LANG et al., 2014). Além disso, a superfície dopada com In apresenta estados do VBM e CBM localizados nos octaedros da superfície, no entanto, com diferentes contribuições de orbitais atômicos locais.

Ademais, as superfícies dopadas com Sb e Bi têm os estados do VBM localizados na região do *bulk* e o CBM localizado na região da superfície, resultando em uma transição proibida, pois a sobreposição entre eles não ocorre. Há também, uma pequena sobreposição que ocorre em alguns átomos de iodo localizados logo acima dos dopantes - e tem contribuições distintas de orbitais atômicos (estado p_z para o VBM e estado p_x para o CBM). Portanto, as densidades de carga do VBM e CBM exemplificam o motivo pelo qual os *gaps* ópticos são maiores do que os *gaps* eletrônicos fundamentais. Assim, apesar do baixo valor das bandas fundamentais, os dopantes adicionam estados de superfície com uma disposição espacial peculiar, negando algumas transições.

O *bandgap* é um parâmetro-chave que determina a eficiência da célula solar devido ao espectro de fótons da radiação solar (XIAO et al., 2018). Se o *bandgap* for muito grande, os fótons não são absorvidos pelo sistema, uma vez que não têm energia suficiente para isso, enquanto, se o *bandgap* for muito pequeno, a energia do fóton é mais do que suficiente para realizar a excitação elétron-buraco, resultando em uma absorção ineficiente da radiação solar. Existe um valor ideal de aproximadamente 1,3 eV que se espera fornecer a eficiência máxima para dispositivos fotovoltaicos (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961).

Tais *gaps* ópticos, obtidos a partir dos coeficientes de absorção, regulam a absorção da luz solar. No painel superior da figura 3.10, é mostrado o coeficiente de absorção para a célula unitária 3D em *bulk*. Há um *gap* óptico de 1,48 eV, que é consistente com seu *gap* fundamental, demonstrando uma transição permitida entre o VBM e o CBM. No mesmo painel, também é mostrado o coeficiente de absorção para a superfície não passivada com $n = 5$ no limite diluído, onde a carga é equilibrada adicionando dois elétrons por célula unitária (o *slab* não carregado tem um comportamento metálico e não é apropriado para aplicações ópticas). Aqui, observamos um *gap* óptico mais largo ($\approx 1,88$ eV) em comparação com o *bulk* 3D - que é uma consequência esperada gerada pelo confinamento quântico. Esse *gap* óptico é ainda maior que seu *gap* eletrônico fundamental (1,70 eV). Além disso, há um patamar entre o início do espectro de absorção até 2,20 eV, seguido de uma inclinação crescente. Esse comportamento se deve à transição vertical entre vales no ponto *M*.

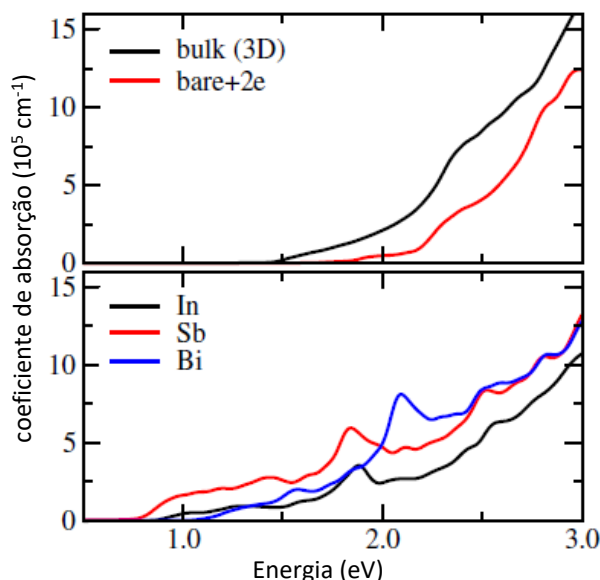


Figura 3.10 – Coeficiente de absorção óptica para estruturas baseadas em α -CsPbI₃. O painel superior mostra a superfície não dopada *bulk* 3D e o limite diluído (superfície não dopada com dois elétrons), enquanto que o painel inferior mostra as superfícies passivadas com In, Sb e Bi. Fonte: acervo próprio.

Já os espectros de absorção para as superfícies passivadas com M^{3+} são explicitados no painel inferior da figura 3.10, levando-se em consideração o comportamento do *bulk* e da superfície não dopada. Os *gaps* ópticos para as superfícies dopadas com In, Sb e Bi são de 0,91 eV, 0,80 eV e 1,10 eV, respectivamente. A superfície passivada com In tem o mesmo valor (0,91 eV) tanto para as bandas ópticas quanto para as bandas diretas, apesar de sua banda proibida fundamental indireta estreita. Assim, a transição vertical de energia mais baixa está conectada. No entanto, as superfícies passivadas com Sb e Bi resultam em *gaps* ópticos mais largos do que suas respectivas *gaps* diretos em 0,61 eV e 0,57 eV, demonstrando a presença de transições proibidas com energias mais baixas. Ademais, os coeficientes de absorção têm picos em 1,88 eV, 1,83 eV e 2,08 eV induzidos pelos dopantes In, Sb e Bi, respectivamente. Tais picos aparentam ser resultados de transições verticais peculiares entre vales no ponto *M*, figura 3.8, e eles influenciarão a absorção da luz solar, uma vez que estão localizados em valores de energia de alta potência solar, de acordo com o espectro de emissão de luz solar terrestre, ou seja, AM1.5G.

Portanto, apesar dos pequenos *gaps* eletrônicos, o espectro de absorção demonstra *gaps* ópticos mais adequados para aplicações fotovoltaicas. O caso particular das

superfícies dopadas com Bi apresenta um *gap* óptico de 1,10 eV e um espectro de absorção ainda maior do que o *bulk* 3D α -CsPbI₃ para energias de fótons de até 2,1 eV. Essas características podem aumentar a absorção de luz solar, demonstrando o potencial da engenharia de passivação de superfície para otimizar a absorção de luz solar.

3.6 Concentração de Dopagem e Discussão dos Resultados

Os resultados obtidos pelos modelos de células unitárias de superfície 1x1 demonstram a eficácia dos metais M^{3+} substituindo os átomos de Pb para a passivação de superfície da perovskita α -CsPbI₃. No entanto, a realização de uma substituição completa de todos os átomos de Pb na superfície por metais M^{3+} deve ser experimentalmente difícil de alcançar. A combinação de diferentes mecanismos de passivação de superfície representa uma possível solução mais realista.

Projetamos o design dos *slabs* de α -CsPbI₃ com cinco camadas de octaedros no *slab* e células primitivas unitárias de superfície 2x2, que foram usadas para comparar diferentes configurações de dopagem. Para esses cálculos, considera-se apenas a passivação com Bi devido ao seu melhor desempenho na absorção de luz solar demonstrado nas seções anteriores. Investigamos quatro configurações: (i) a superfície original 2x2 (sem átomos de Bi); passivações parciais com dois átomos de Bi ocupando (ii) octaedros mais próximos (2x2, 50% perto) e (iii) octaedros de segunda vizinhança (2x2, 50% distantes); e (iv) camadas totalmente passivadas (2x2, 100%).

No entanto, apenas a configuração 2x2 100% atinge a restrição de equilíbrio de carga. As configurações restantes apontam a necessidade de mecanismos adicionais de passivação. Portanto, incluímos elétrons adicionais para atingir o limite de concentração diluída (ou seja, 4 elétrons por superfície para a configuração original 2x2 e 2 elétrons por superfície para as configurações 2x2 50% distante e próxima). A energia total em função das posições dos dopantes fornece informações sobre a camada preferencial de dopagem. Assim como ocorre para as células unitárias de superfície 1x1, os modelos 2x2 também têm uma preferência energética por dopantes na camada mais externa. No entanto, é interessante observar que o aumento de energia para dopagem em camadas

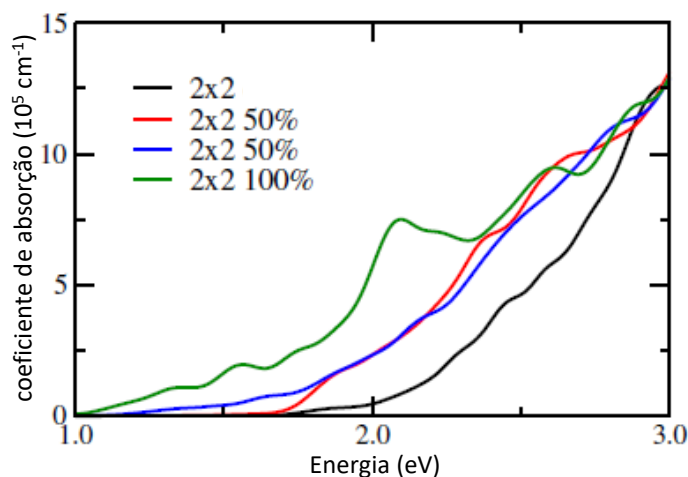


Figura 3.11 – Coeficiente de absorção óptica para *slab* α -CsPbI₃ utilizando superfície 2x2 células unitárias calculadas para as três direções de polarização espacial *xx*, *yy* e *zz*. Fonte: acervo próprio.

internas é maior para as dopagens parciais (50% distante e próxima) do que para as camadas totalmente passivadas. É possível justificar esse resultado considerando os diferentes volumes entre os octaedros PbI₆ e BiI₆. Assim, a região da superfície tem um grau maior de liberdade do que as regiões internas, diminuindo o custo de energia elástica devido a distorções locais. Esse efeito ocorre além da repulsão de Coulomb entre as camadas de Cs, discutida em seções anteriores.

Comparando os dois sistemas parcialmente dopados com átomos de Bi nas camadas mais externas, ou seja, as configurações 2x2 50% distante e próxima, é possível notar diferenças entre suas propriedades optoeletrônicas, apesar de sua mesma concentração de dopagem. Os valores de *bandgap* são 1,78 eV para a 2x2 original; 1,27 eV para 2x2 50% distante; 0,64 eV para 2x2 50% próxima; e 0,46 eV para 2x2 100%. Assim, o *bandgap* varia dependendo da concentração de dopagem. Isso ocorre devido a variações na parte inferior da banda de condução, que é uma região importante para estados de defeito. As pequenas variações no *bandgap* entre os *slab* 2x2 original e 2x2 100% em comparação com os *slabs* equivalentes com células unitárias de superfície 1x1 são atribuídas ao desdobramento da banda, já que o *bandgap* está no ponto Γ para *slabs* com células unitárias de superfície 2x2 e no ponto M para as de células 1x1. Além disso, a diferença no *bandgap* entre as configurações 2x2 50% distante e próxima demonstra sua dependência das posições dos dopantes. E ainda, o coeficiente de absorção óptica

também difere entre as configurações 2x2 perto e longe, principalmente próximo à transição para menor energia (ver figura 7). Portanto, a passivação com Bi, mesmo que parcial e combinada com outros mecanismos de passivação, melhorará as propriedades optoeletrônicas da α -CsPbI₃ para aplicações fotovoltaicas.

4 Conclusão

Neste trabalho, contrastamos resultados para perovskitas 3D com suas análogas 2D a partir de trocas nas espécies atômicas dos cátions metálicos, B , e ânions de haleto, X . Investigações recentes demonstram que, ao modelar perovskitas 3D a partir de uma célula unitária cúbica $1 \times 1 \times 1$, resultados não mostram uma descrição realista quando comparados com resultados experimentais, uma vez que se remove a possibilidade de distorções geométricas.(ZHAO et al., 2020). De fato, dados de raios-X são uma média macroscópica de estruturas distorcidas, e uma abordagem com uma super-célula com quebra de simetria representa as propriedades eletrônicas dos sistemas de maneira mais realista.(DIAS; LIMA; SILVA, 2021).

Assim sendo, tais investigações sobre a saturação de superfícies (100) de perovskitas α -CsPbI₃ com dopagem de substituição no sítio superficial B com cátions trivalentes - como In, Sb ou Bi - apontam que todos os dopantes apresentam uma posição de energia mais baixa para os octaedros superficiais em mais de 0,35 eV/dopante, em comparação com posições de dopagem mais internas. Esse valor é mais de 10 vezes a temperatura ambiente, indicando a superfície como a posição mais energeticamente provável para as impurezas. A energia mais alta para a dopagem nas camadas internas é consequência da repulsão de Coulomb entre cátions de Cs, já que os octaedros dopados estão saturados e não conseguem impedir a repulsão Coulombiana entre os átomos de Cs.

As estruturas de bandas revelam *bandgaps* fundamentalmente pequenos. No entanto, as impurezas adicionam estados de superfície ao sistema, e as transições ópticas de energia mais baixa são proibidas. Como consequência, os *gaps* ópticos são superiores aos fundamentais, aproximando-se de valores adequados para aplicações fotovoltaicas. A superfície dopada com Bi tem as propriedades mais promissoras para aplicações em sistemas fotovoltaicos, uma vez que, além do *gap* óptico próximo ao valor ideal previsto por *Shockley-Queisser*, o coeficiente de absorção é maior do que o da perovskita α -CsPbI₃ para energias de fótons até 2,1 eV. Além disso, encontramos melhorias nas propriedades

optoeletrônicas para aplicações fotovoltaicas, mesmo com passivação parcial de Bi. Tal saturação de superfícies com cátions trivalentes tem boas perspectivas para melhorar a eficiência de células solares e deve ser investigada em uma variedade de sistemas. Sendo assim, a presente investigação acaba por revelar uma promissora nova rota de saturação de superfícies de perovskitas, prospectando avanços nesse campo de pesquisa.

Nesta tese de doutorado, propomos um novo mecanismo da passivação de superfície inexplorado até o momento, que aumenta o acervo de processos disponíveis que visam aumentar a eficiência e a estabilidade das perovskitas de haleto em aplicações fotovoltaicas. Esta proposta consiste na dopagem substitucional do sítio central dos octaedros de superfície B^{2+} com cátions trivalente M^{3+} em qualquer perovskita com fórmula química $A^+B^{2+}X_3^-$. Este processo garante o balanço de carga entre cátions e ânions na região de superfície sem adição de cátions orgânicos na superfície, que em geral são voláteis e podem interagir com moléculas presentes na atmosfera.

Como prova de conceito, aplicamos esta proposta na passivação de superfície das perovskitas de haleto $CsPbI_3$ na fase cúbica, que é particularmente promissora para aplicações fotovoltaicas, por meio de caracterização teórica. Utilizamos simulações *ab initio* com cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), empregando o pacote VASP. Vale ressaltar que a escolha do iodeto de cério-chumbo (α - $CsPbI_3$) na sua fase cúbica, também conhecida como fase negra, foi relevante, uma vez que, havia diversas abordagens de passivação de superfície em tais materiais, mas nenhuma delas envolvia dopagem substitucional com metais trivalentes (M^{3+}), possibilitando a comparação com nossos resultados. Do ponto de vista teórico, nossa compreensão dos efeitos de superfície nesses materiais contribuiu com *insights* valiosos para a literatura. Além disso, sob uma perspectiva prática, a introdução desse novo mecanismo de passivação abre caminho para uma série de novas questões correlatas, que podem ser respondidas em trabalhos futuros experimentais e teóricos.

Este trabalho foi publicado na revista *The Journal of Physical Chemistry C* (TORRES; SILVA; LIMA, 2023).

Referências

- ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, abr. 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.478522>>. Citado na página 38.
- AFSARI, M.; BOOCHANI, A.; HANTEZADEH, M. Electronic, optical and elastic properties of cubic perovskite CsPbI₃: Using first principles study. *Optik*, Elsevier BV, v. 127, n. 23, p. 11433–11443, dez. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.09.013>>. Citado na página 44.
- AGRESTI, A. et al. Titanium-carbide MXenes for work function and interface engineering in perovskite solar cells. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 18, n. 11, p. 1228–1234, set. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41563-019-0478-1>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 26.
- AHMAD, W. et al. Inorganic cspb₃ perovskite-based solar cells: A choice for a tandem device. *Solar RRL*, v. 1, n. 7, p. 1700048, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/solr.201700048>>. Citado na página 39.
- BALL, J. M.; PETROZZA, A. Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells. *Nature Energy*, Springer Science and Business Media LLC, v. 1, n. 11, out. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.149>>. Citado na página 27.
- BARTEL, C. J. et al. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances - Materials Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 5, n. 2, fev. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/sciadv.aav0693>>. Citado na página 24.
- BATI, A. S. R.; BATMUNKH, M.; SHAPTER, J. G. Emerging 2d layered materials for perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, Wiley, v. 10, n. 13, ago. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aenm.201902253>>. Citado 3 vezes nas páginas 11, 26 e 27.
- BATI, A. S. R. et al. 1d-2d synergistic mxene-nanotubes hybrids for efficient perovskite solar cells. *Small*, v. 17, n. 32, p. 2101925, 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.202101925>>. Citado na página 27.
- BLOCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 50, p. 17953–17979, Dec 1994. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>>. Citado na página 39.
- BRENNER, T. M. et al. Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties. *Nature Reviews Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 1, n. 1, jan. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.7>>. Citado na página 21.

- CAO, D. H. et al. 2d homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 137, n. 24, p. 7843–7850, jun. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.5b03796>>. Citado na página 28.
- CAO, Y. et al. Pressure-tailored band gap engineering and structure evolution of cubic cesium lead iodide perovskite nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 122, n. 17, p. 9332–9338, abr. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01673>>. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 46.
- CHEN, Z. et al. Direct synthesis of cubic phase CsPbI₃ nanowires. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 21, n. 9, p. 1389–1396, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c8ce02111b>>. Citado na página 27.
- CHEN, Z. et al. Single-crystal mapbi₃ perovskite solar cells exceeding 21% power conversion efficiency. *ACS Energy Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 6, p. 1258–1259, maio 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b00847>>. Citado na página 22.
- DEUMEL, S. et al. High-sensitivity high-resolution x-ray imaging with soft-sintered metal halide perovskites. *Nature Electronics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 9, p. 681–688, set. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41928-021-00644-3>>. Citado na página 25.
- DIAS, A. C. et al. First-principles investigation of the role of cr in the electronic properties of the two-dimensional mocrse and wcrcse alloys. *Physical Review Materials*, American Physical Society, v. 6, p. 054001, May 2022. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.6.054001>>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 45.
- DIAS, A. C. et al. Large room-temperature valley polarization by valley-selective switching of exciton ground state. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 101, p. 085406, Feb 2020. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.085406>>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 45.
- DIAS, A. C.; LIMA, M. P.; SILVA, J. L. D. Role of structural phases and octahedra distortions in the optoelectronic and excitonic properties of csgex₃ (x= cl, br, i) perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 125, n. 35, p. 19142–19155, 2021. Citado na página 55.
- DING, X. et al. Enhancing the phase stability of inorganic alpha-CsPbI₃ by the bication-conjugated organic molecule for efficient perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 41, p. 37720–37725, out. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.9b12579>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 40.
- DONG, Q. et al. Electron-hole diffusion lengths >175 micro-meters in solution-grown ch₃nh₃pbi₃ single crystals. *Science*, American Association for the Advancement of Science AAAS, v. 347, n. 6225, p. 967–970, fev. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.aaa5760>>. Citado na página 21.

DOU, L. et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 5, n. 1, nov. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms6404>>. Citado na página 25.

ERA, M. et al. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄. *Applied Physics Letters*, v. 65, n. 6, p. 676–678, 08 1994. ISSN 0003-6951. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.112265>>. Citado na página 25.

FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, *Zeitschrift für Physik*, v. 48, p. 73–79, january 1928. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01351576>>. Citado na página 34.

FISCHER, C. F. *The Hartree-Fock Method for Atoms*. 1st first edition. ed. [S.l.]: Jhon Wiley & Sons, Inc., 1977. ISBN 0-471-25990-X. Citado na página 33.

GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, Springer Science and Business Media LLC, v. 14, n. 21, p. 477–485, maio 1926. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf01507527>>. Citado na página 24.

HAN, Y. et al. Degradation observations of encapsulated planar ch₃nh₃pbi₃ perovskite solar cells at high temperatures and humidity. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 3, n. 15, p. 8139–8147, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c5ta00358j>>. Citado na página 22.

HE, Y.; HADAR, I.; KANATZIDIS, M. G. Detecting ionizing radiation using halide perovskite semiconductors processed through solution and alternative methods. *Nature Photonics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 16, n. 1, p. 14–26, dez. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41566-021-00909-5>>. Citado na página 25.

HERZ, L. M. Charge-carrier mobilities in metal halide perovskites: Fundamental mechanisms and limits. *American Chemical Society*, American Chemical Society ACS, v. 2, n. 7, p. 1539–1548, jun. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00276>>. Citado na página 21.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: Hybrid functionals based on a screened coulomb potential [j. chem. phys. 118, 8207 (2003)]. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 124, n. 21, jun. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2204597>>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 45.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Reveview*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 39.

HOU, X. et al. Research progress of perovskite materials as catalysts. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, v. 295, n. 3, p. 032020, jul. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1755-1315/295/3/032020>>. Citado na página 40.

- HU, Y. et al. Bismuth incorporation stabilized alpha-cspbi₃ for fully inorganic perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 2, n. 10, p. 2219–2227, set. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsendergylett.7b00508>>. Citado na página 22.
- HUANG, C. et al. Ultrafast control of vortex microlasers. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 367, n. 6481, p. 1018–1021, fev. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.aba4597>>. Citado na página 25.
- HUANG, H. et al. Growth mechanism of strongly emitting ch₃nh₃pbbr₃ perovskite nanocrystals with a tunable bandgap. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 8, n. 1, out. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-017-00929-2>>. Citado na página 21.
- IAGHER, L.; ETGAR, L. Effect of cs on the stability and photovoltaic performance of 2d/3d perovskite-based solar cells. *ACS Energy Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 3, n. 2, p. 366–372, jan. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsendergylett.7b01196>>. Citado na página 29.
- JEONG, J. et al. Pseudo-halide anion engineering for α -fapbi₃ perovskite solar cells. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 592, n. 7854, p. 381–385, abr. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 25.
- JONG, U.-G. et al. First-principles study on the material properties of the inorganic perovskite rbcspbi₃ for solar cell applications. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 98, n. 12, set. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.98.125116>>. Citado na página 41.
- KIM, J. S. et al. Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 611, n. 7937, p. 688–694, nov. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41586-022-05304-w>>. Citado na página 25.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado 3 vezes nas páginas 35, 37 e 39.
- KOJIMA, A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 131, n. 17, p. 6050–6051, abr. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja809598r>>. Citado na página 25.
- KRESSE, G.; FURTHMULLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 54, p. 11169–11186, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 39.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 48, p. 13115–13118, Nov 1993. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.13115>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 39.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 59, p. 1758–1775, Jan 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>>. Citado na página 39.

LANG, L. et al. First-principles study on the electronic and optical properties of cubic ABX₃ halide perovskites. *Physics Letters A*, Elsevier BV, v. 378, n. 3, p. 290–293, jan. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.11.018>>. Citado na página 49.

LI, C. et al. Formability of abx₃ x = f, cl, br, i) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 64, n. 6, p. 702–707, nov. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s0108768108032734>>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 24.

LI, J. et al. Efficient and stable perovskite solar cells via surface passivation of an ultrathin hydrophobic organic molecular layer. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier BV, v. 405, p. 126712, fev. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126712>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 40.

LI, Z. et al. Surface passivation of perovskite solar cells toward improved efficiency and stability. *Nano-Micro Letters*, Springer Science and Business Media LLC, v. 11, n. 1, jun. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40820-019-0282-0>>. Citado na página 40.

LIN, Y. et al. Enhanced thermal stability in perovskite solar cells by assembling 2d/3d stacking structures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 3, p. 654–658, jan. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02679>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 28.

LIN, Y. et al. Conjugated lewis base: Efficient trap-passivation and charge-extraction for hybrid perovskite solar cells. *Advanced Materials*, Wiley, v. 29, n. 7, p. 1604545, dez. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201604545>>. Citado na página 28.

LING, X. et al. 14.1% cspbi₃ perovskite quantum dot solar cells via cesium cation passivation. *Advanced Energy Materials*, Wiley, v. 9, n. 28, jun. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aenm.201900721>>. Citado na página 23.

LIU, B. et al. Optical properties and modeling of 2d perovskite solar cells. *Solar RRL*, Wiley, v. 1, n. 8, p. 1700062, jul. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/solr.201700062>>. Citado na página 27.

MA, C. et al. 2d perovskites with short interlayer distance for high-performance solar cell application. *Advanced Materials*, Wiley, v. 30, n. 22, p. 1800710, abr. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201800710>>. Citado na página 27.

MA, L. et al. Carrier diffusion lengths of over 500 nm in lead-free perovskite ch₃nh₃sn_i3 films. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society ACS, v. 138, n. 44, p. 14750–14755, out. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.6b09257>>. Citado na página 21.

- MATTSSON, A. E. In pursuit of the "divine" functional. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 298, n. 5594, p. 759–760, out. 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.1077710>>. Citado na página 37.
- MOSCONI, E. et al. First-principles modeling of bismuth doping in the mapbi3 perovskite. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 122, n. 25, p. 14107–14112, mar. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01307>>. Citado na página 22.
- NG, C. H. et al. Reducing trap density and carrier concentration by a ge additive for an efficient quasi 2d/3d perovskite solar cell. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 8, n. 6, p. 2962–2968, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c9ta11989b>>. Citado na página 28.
- NREL. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. 2019. Disponível online: <<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev211214.pdf>>. Acessado em 09 de agosto de 2023. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 25.
- PARK, Y. et al. Designing zero-dimensional dimer-type all-inorganic perovskites for ultra-fast switching memory. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 12, n. 1, jun. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-021-23871-w>>. Citado na página 25.
- PEMMARAJU, C. D. et al. Atomic-orbital-based approximate self-interaction correction scheme for molecules and solids. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 75, n. 4, jan. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.75.045101>>. Citado na página 45.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado 3 vezes nas páginas 38, 39 e 68.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>>. Citado na página 45.
- RUIZ, E. et al. About the calculation of exchange coupling constants using density-functional theory: The role of the self-interaction error. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 123, n. 16, out. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2085171>>. Citado na página 45.
- SHANKAR, R. *Principles of Quantum Mechanics*. Second edition. [S.l.]: Plenum Press, New York, 1994. ISBN 0-306-44790-8. Citado na página 31.
- SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 32, n. 3, p. 510–519, mar. 1961. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1736034>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 50.

STEINER, S. et al. Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered $fe_{1-x}co_x$ alloys. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 93, n. 22, jun. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.93.224425>>. Citado na página 45.

STEINER, S. et al. Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered feco. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 93, p. 224425, Jun 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.224425>>. Citado na página 39.

SUTTON, R. J. et al. Cubic or orthorhombic? revealing the crystal structure of metastable black-phase cspbi3 by theory and experiment. *ACS Energy Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 3, n. 8, p. 1787–1794, jun. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00672>>. Citado na página 22.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Cambridge Philosophical Society, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 5, p. 524–548, 1927. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>>. Citado na página 34.

TORRES, I. S.; SILVA, J. L. D.; LIMA, M. P. The role of m 3+ substitutional doping (m= in, sb, bi) in the passivation of the α -cspbi3 (100) surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 127, n. 4, p. 1713–1721, 2023. Citado na página 56.

TROTS, D.; MYAGKOTA, S. High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier BV, v. 69, n. 10, p. 2520–2526, out. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.05.007>>. Citado na página 41.

VIANNA ADALBERTO FAZZIO, S. C. J. D. M. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Primeira edição. [S.l.]: Livraria da Física, São Paulo, 2004. ISBN 85-88325-16-0. Citado 3 vezes nas páginas 33, 36 e 38.

WANG, Y. et al. Chemically stable black phase cspbi3 inorganic perovskites for high-efficiency photovoltaics. *Advanced Materials*, Wiley, v. 32, n. 45, set. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.202001025>>. Citado na página 22.

WANG, Y. et al. High intrinsic carrier mobility and photon absorption in the perovskite $ch_3nh_3pb_i_3$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 17, n. 17, p. 11516–11520, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c5cp00448a>>. Citado na página 21.

WELLS, H. L. "Über die cäsium - und kalium-bleihalogenide. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, Wiley, v. 3, n. 1, p. 195–210, 1893. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/zaac.18930030124>>. Citado na página 25.

WU, G. et al. Surface passivation using 2d perovskites toward efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Materials*, Wiley, v. 34, n. 8, jan. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.202105635>>. Citado 4 vezes nas páginas 11, 22, 27 e 28.

- WU, J. et al. A comparison of charge carrier dynamics in organic and perovskite solar cells. *Advanced Materials*, Wiley, v. 34, n. 2, nov. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.202101833>>. Citado na página 25.
- XIA, J. et al. Surface passivation toward efficient and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Materials*, Wiley, v. 6, n. 1, abr. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/eem2.12296>>. Citado na página 28.
- XIAO, Z. et al. Bandgap optimization of perovskite semiconductors for photovoltaic applications. *Chemistry-A European Journal*, Wiley, v. 24, n. 10, p. 2305–2316, jan. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/chem.201705031>>. Citado na página 50.
- YANG, R. X.; TAN, L. Z. Understanding size dependence of phase stability and band gap in CsPbI₃ perovskite nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 152, n. 3, jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5128016>>. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 40.
- YAO, K. et al. A general fabrication procedure for efficient and stable planar perovskite solar cells: Morphological and interfacial control by in-situ-generated layered perovskite. *Nano Energy*, Elsevier BV, v. 18, p. 165–175, nov. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.010>>. Citado na página 28.
- YOO, H.-S.; PARK, N.-G. Post-treatment of perovskite film with phenylalkylammonium iodide for hysteresis-less perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier BV, v. 179, p. 57–65, jun. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.02.015>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 28.
- ZHANG, J. et al. Effect of b-site doping on the phase and thermal stability of CsPbI₃ perovskite. *Chemical Physics Letters*, Elsevier BV, v. 752, p. 137572, ago. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137572>>. Citado na página 22.
- ZHAO, X.-G. et al. Polymorphous nature of cubic halide perovskites. *Physical Review B*, APS, v. 101, n. 15, p. 155137, 2020. Citado na página 55.
- ZHENG, H. et al. First principles study on organic cation a-site doping in CsPbI₃ perovskite. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 203, p. 111090, fev. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.111090>>. Citado na página 46.

Apêndices

.1 Detalhes Computacionais

Neste apêndice, apresentamos alguns detalhes computacionais visando fornecer informações suficientes para a reprodução dos resultados desta tese. Iremos incluir informações sobre os projetores PAW selecionados para cada espécie química, alguns testes de convergência para definir a amostragem da rede recíproca, e um exemplo de arquivo de entrada do VASP, com algumas explicações.

.1.1 Projetores PAW Selecionados

Tabela .2 – Detalhes técnicos dos projetores PAW-PBE selecionados para este estudo obtidos da biblioteca `pot-paw-pbe` versão 5.4. A tabela apresenta a espécie química (Espécie), o identificador de cada projetor (identificador); a energia de corte máxima recomendada para definir tamanho de funções base de ondas planas (ENMAX) de cada espécie em unidade de eV; número de elétrons de valência (Z_{val}); e a configuração eletrônica dos elétrons de valência (conf. eletrônica).

Espécie	identificador	ENMAX	Z_{val}	conf. eletrônica
Cs	Cs_sv_GW 23Mar2010	198,101	9	$5s^25p^65d^1$
Pb	Pb_sv_GW 04Apr2014	317,193	22	$5s^26s^65p^66p^25d^{10}$
I	I_GW 12Mar2012	175,647	7	$5s^25p^5$
In	In_d_GW 15Mar2013	278,624	13	$4d^{10}5s^25p^1$
Sb	Sb_GW 21Mar2012	172,069	5	$5s^25p^3$
Bi	Bi_GW 07Mar2011	146,530	5	$6s^26p^3$

.1.2 Testes de Convergência

Conduzimos testes de convergência variando a amostragem do espaço recíproco. Nesses cálculos, a perovskita CsPbI_3 cúbica ideal é otimizada sob cálculos de tensor de estresse, utilizando uma energia de corte de 634,386 eV para definir o tamanho do conjunto de base de ondas planas. Esse valor é o dobro da energia de corte máxima recomendada pelo manual do VASP, o que é necessário devido à convergência lenta do tensor de estresse com a energia de corte. Esses cálculos adotam o funcional de energia

de troca-correlação GGA-PBE(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Além disso, a amostragem do espaço recíproco é definida por um vetor $R_{\mathbf{k}}$ pela expressão:

$$N_i = \text{int}(\max(1, R_{\mathbf{k}}|\mathbf{b}_i| + 0.5)), \quad (1)$$

onde, N_i é o número de divisões do mesh na direção i , e \mathbf{b}_i é o vetor da rede recíproca.

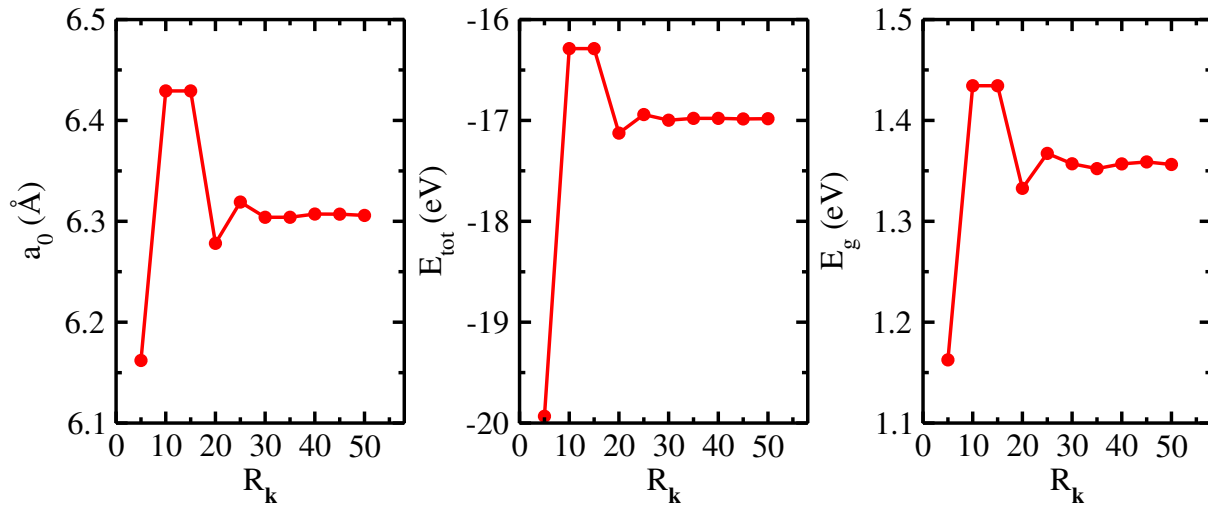


Figura .12 – Teste de convergência da malha de pontos \mathbf{k} para a fase cúbica ideal α -CsPbI₃. Parâmetro de rede, a_0 ; Energia total, E_{tot} ; e *band gap* fundamental, E_g .

Como pode-se ver na figura .12, esses testes permitem escolher de forma segura $R_{\mathbf{k}} = 25 \text{ \AA}$, que corresponde a um grid $4 \times 4 \times 4$ para a célula cúbica ideal da perovskita CsPbI₃, pois para $R_{\mathbf{k}}$ maiores, as variações na energia total são menores do que 1 meV, e as variações no parâmetro de rede são menores do que 1 %, o que permite analisar de forma segura as propriedades óticas e eletrônicas.

.1.3 Exemplo de Arquivo de input INCAR.

```
SYSTEM = cubic CsPbI1 ! rótulo para o cálculo
#parâmetros de ajuste para a converência eletrônica:
ENCUT = 634.386 ! Energia de corte da base de ondas planas em eV
ALGO = Normal ! Especificação do algoritmo de otimização eletrônica
NELMIN = 6 ! Número mínimo de ciclos eletrônicos
NELM = 200 ! Número máximo de ciclos eletrônicos
```

```
NELMDL = -8 ! Número de ciclos não auto-consistentes
EDIFF = 1.0E-6 ! Critério de converência
AMIX = 0.20000 ! Fator de mistura da densidade eletrônica
BMIX = 0.00010 ! Fator de mistura da densidade eletrônica

#Modo de cálculo:
PREC = Normal ! Nível de precisão da transformada de Fourier
ISPIN = 1 ! Graus de liberdade de spin dos elétrons
ADDGRID = .TRUE. ! determina uso de gride de suporte

#parâmetros para movimentos nucleares:
NSW = 100 ! Número máximo de movimentos nucleares
EDIFFG = -0.01000 ! Força limite para converência estrutural em eV/Ang
IBRION = 2 ! Determina propriedades estruturais calculadas
ISIF = 3 ! Determina o grau de liberdade das variáveis estruturais
POTIM = 0.50 ! Fator de escala para as forças

#Parâmetros do espaço recíproco:
ISMEAR = 0 ! tipo de função de alargamento
SIGMA = 0.05 ! parâmetro de alargamento

#Parâmetros de paralelização
NCORE = 4
LPLANE = .TRUE.
```