

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS REALEZA  
CURSO DE FÍSICA - LICENCIATURA

Giovani Luis Voloski

**Modelagem Computacional de Perovskitas  
Duplas Ordenadas por Vacância Através de  
Métodos de Primeiros Princípios**

Realeza

2023

Giovani Luis Voloski

**Modelagem Computacional de Perovskitas Duplas  
Ordenadas por Vacância Através de Métodos de Primeiros  
Princípios**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Física - Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Licenciado(a) em Física.

Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Física - Licenciatura

Orientador: Clóvis Caetano

Realeza

2023

Giovani Luis Voloski

## **Modelagem Computacional de Perovskitas Duplas Ordenadas por Vacância Através de Métodos de Primeiros Princípios**

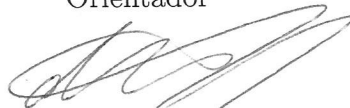
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Física - Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Licenciado(a) em Física.

Trabalho aprovado. Realeza, 12 de julho de 2023:



---

**Clóvis Caetano**  
Orientador



---

**Dennis Fernandes Alves Bessada**  
Membro titular



---

**Tobias Heimfarth**  
Membro titular

---

**Eduardo de Almeida**  
Membro suplente

Realeza  
2023

*Dedico este trabalho aos meus pais.*



# Agradecimentos

Os agradecimentos principais são direcionados ao meu professor e orientador Dr. Clóvis Caetano, pela atenção e dedicação que sempre teve comigo e por me ajudar em minha inserção nesta nova área de conhecimento. Aos demais professores, pelas contribuições que deram a minha formação. À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), pela educação gratuita e de qualidade, e pelos recursos disponibilizados para a realização desta pesquisa. À Fundação Araucária, pelo amparo à este trabalho de pesquisa. Também agradeço aos meus amigos (em especial ao Gabriel, Robison, Daniel e à Jovieli) pelo companheirismo nos momentos de alegria e por me encorajarem a seguir em frente nos momentos difíceis. Aos meus pais Gilson e Luciana, pelo carinho, amor e apoio inestimável que sempre tive em todos os momentos de minha vida. À Deus, pela vida e oportunidade de aprender. Sou grato a todos estes, pois não teria chegado aqui sem eles.

*“A maior grandeza de uma pessoa está em  
saber reconhecer sua própria pequenez.” (Blaise Pascal)*

# Resumo

Dado o atual cenário energético mundial, altamente dependente de combustíveis fósseis, novas fontes de energia renováveis estão sendo buscadas. A energia solar, em especial, destaca-se por sua abundância, previsibilidade de produção energética, baixo impacto ambiental e social, além de ser uma alternativa viável para áreas remotas. Na última década, houve um interesse crescente no uso de materiais com estrutura perovskita em células fotovoltaicas, impulsionando uma enorme quantidade de pesquisa. Células com base em perovskitas inorgânicas de haleto, em especial, têm apresentado uma melhor relação entre eficiência e durabilidade. Neste trabalho, foram usados métodos computacionais de primeiros princípios, utilizando-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), para o estudo de propriedades físicas de três haleto de estanho e césio:  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  e  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Foram determinadas as constantes de rede, as distâncias interatômicas e os módulos de elasticidade volumétricos dos materiais. Além disso, foram analisadas as densidades de estados, as estruturas de bandas e também se determinou as massas efetivas de portadores de carga. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais e com outros resultados teóricos disponíveis na literatura.

**Palavras-chave:** Energia Solar; Perovskitas; Modelagem Computacional.

# Abstract

Given the current global energy scenario, which is highly dependent on fossil fuels, new sources of renewable energy are being sought. Solar energy, in particular, stands out for its abundance, predictability of energy production, low environmental and social impact, and its viability as an alternative for remote areas. Over the past decade, there has been a growing interest in the use of perovskite-structured materials in photovoltaic cells, driving a significant amount of research. Cells based on inorganic halide perovskites, in particular, have shown a better balance between efficiency and durability. In this study, first-principles computational methods were employed using density functional theory (DFT) to investigate the physical properties of three cesium tin halides:  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ , and  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . The lattice constants, interatomic distances, and bulk moduli of the materials were determined. Additionally, density of states, band structures, and effective masses of charge carriers were analyzed. The obtained results were compared with experimental data and other theoretical results available in the literature.

**Keywords:** Solar energy; Perovskites; Computational modeling.

# Sumário

1	INTRODUÇÃO . . . . .	9
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .	12
2.1	Estrutura Cristalina e Caracterização da Rede . . . . .	12
2.2	Estrutura perovskita e outras estruturas relacionadas . . . . .	15
2.3	A Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	16
2.4	O Método DFT-1/2 . . . . .	20
3	METODOLOGIA . . . . .	21
3.1	Otimização de parâmetros iniciais . . . . .	21
3.2	Determinação das propriedades estruturais . . . . .	22
3.3	Determinação da estrutura eletrônica . . . . .	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	27
4.1	Constantes de rede e módulos de elasticidade volumétrico . . . . .	27
4.2	Estrutura de bandas e densidades de estados . . . . .	29
4.3	Correção das estruturas de bandas com o Método DFT-1/2 . . . . .	30
4.4	Efeito do acoplamento spin-órbita . . . . .	32
4.5	Massas efetivas de portadores de carga . . . . .	33
5	CONCLUSÕES . . . . .	36
	REFERÊNCIAS . . . . .	37
	APÊNDICES . . . . .	46
	APÊNDICE A – RESULTADOS OBTIDOS PARA AS PEROVSKITAS CÚBICAS IDEAIS . . . . .	47

# 1 Introdução

Segundo dados da (ENERGIA, 2020), os combustíveis fósseis continuam sendo a principal fonte mundial de energia. Entretanto, a utilização desses combustíveis tradicionais possui uma série de desvantagens, tanto por se tratarem de recursos não renováveis e sua disponibilidade ser limitada, como por produzirem gases de efeito estufa em sua combustão, o que acaba contribuindo para o aquecimento global. Aliado a isso, os dados indicam que o consumo energético tem crescido expressivamente na última década, o que aponta para demandas energéticas cada vez maiores. Assim, um dos maiores desafios da humanidade no século XXI é a substituição da matriz energética atual, altamente dependente de combustíveis fósseis, por fontes renováveis de energia.

Entre as diferentes fontes de energia renováveis existentes, a energia solar se destaca pela sua abundância, previsibilidade de produção energética, baixo impacto ambiental e social, além de ser uma alternativa viável para áreas remotas. A geração de eletricidade diretamente a partir da radiação solar é feita em dispositivos chamados de células fotovoltaicas. Os primeiros dispositivos fotovoltaicos foram estudados na década de 1950, quando a primeira célula solar de junção p-n de silício cristalino foi produzida por Chapin, Fuller e Pearson (2004). Desde lá, esses dispositivos evoluíram muito e, ainda hoje, a maior parte das células fotovoltaicas é produzida a partir de materiais cristalinos semicondutores, como o silício cristalino (COUTINHO, 2014, p.2-5). Na última década, entretanto, houve um interesse crescente no uso de materiais com estrutura perovskita em células fotovoltaicas, impulsionando uma enorme quantidade de atividade de pesquisa. Em poucos anos, a evolução das células solares de perovskita (PSCs) alcançou o progresso mais notável no campo da energia fotovoltaica (JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019, p. B).

A história das PSCs tem início em 2005, em experimentos explorando o uso de perovskitas de haleto de chumbo orgânico-inorgânico como sensibilizador para substituir o corante em células solares sensibilizadas por corante (DSC's) (JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019, p. D). A primeira PSC foi apresentada por Kojima et al. (2007), no 73º Congresso da Sociedade Eletroquímica do Japão, usando o material  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (ou  $\text{MAPbBr}_3$ , onde MA é a abreviação do metilamônio -  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) como sensibilizador e com uma eficiência de conversão energética de 2,2%. Três anos depois, Kojima et al. (2009) fabricaram células utilizando  $\text{MAPbI}_3$  que produziram uma eficiência energética de 3,8%, trabalho publicado como o primeiro artigo revisado por pares sobre PCSs. Posteriormente, Park e seu grupo obtiveram uma eficiência de 6,5% ao utilizar nanopartículas de  $\text{MAPbI}_3$  depositadas sobre a superfície de  $\text{TiO}_2$  (IM et al., 2011). No ano seguinte, utilizando spiro-MeOTAD, o grupo alcançou uma eficiência de 9,7% (KIM et al., 2012). Quase

simultaneamente a este trabalho, Henry Snaith e seu grupo também relataram melhorias ao substituir o  $\text{TiO}_2$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e utilizar a liga  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , produzindo uma célula com eficiência de 10,9% (LEE et al., 2012). Estes dois últimos trabalhos tiveram grande repercussão na comunidade científica e, a partir daí, o número de pesquisas envolvendo PCSs cresceu expressivamente (GREEN; HO-BAILLIE, 2017, p. 825). Ainda no final de 2013, foi confirmada uma eficiência de 16,2% para uma PSC utilizando a liga  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  (JEON et al., 2014). Atualmente, trabalhos mais recentes relatam ter atingido eficiências superiores a 25% (MIN et al., 2021).

Embora as perovskitas híbridas orgânico-inorgânicas permitiram progressos impressionantes na eficiência das PCSs, elas enfrentam grandes problemas referentes à estabilidade operacional. O tempo de vida destes dispositivos pode variar entre alguns meses, na melhor das hipóteses, até menos de 10 minutos (GREEN; HO-BAILLIE, 2017, p. 826). Uma boa estratégia para se contornar o problema é o uso de perovskitas inorgânicas, substituindo-se a parte orgânica (MA) por uma parte inorgânica. Um cátion inorgânico considerado bem-sucedido na formação de estruturas perovskita foi o céσιο ( $\text{Cs}^+$ ). Nesse sentido, os materiais  $\text{CsPbX}_3$  têm sido considerados compostos modelo entre as perovskitas inorgânicas (JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019, p. AD, AE).

Além dos problemas de estabilidade associados às PSCs, a presença de compostos de chumbo solúveis tem sido outro problema para aplicações comerciais. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recentemente considerou o chumbo como um dos dez materiais mais tóxicos para a saúde humana e o meio ambiente, e políticas rígidas estão sendo criadas para evitar seu uso. Como alternativa ao Pb, perovskitas baseadas em Sn foram bastante exploradas devido a algumas vantagens (JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019, p. AJ). Chen et al. (2012) utilizaram uma célula solar baseada em  $\text{CsSnI}_3$ , relatando uma eficiência inicial de 0,9%. No mesmo ano, Chung et al. (2012b) também empregaram a perovskita  $\text{CsSnI}_3$  pela primeira vez como um material semicondutor transportador de buracos (HTM) em uma DSC, apresentando uma eficiência de conversão energética de 10,2%.

Embora o  $\text{CsSnI}_3$  seja estável em uma atmosfera inerte, Peedikakkandy e Bhargava (2015) mostraram que, devido à oxidação de Sn(II) em Sn(IV), esse material apresenta instabilidade em ar e umidade, sofrendo uma transição de fase que resulta em  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . O material resultante é estável, e sua estrutura é uma variante da perovskita ideal. Às vezes essa estrutura é denominada perovskita dupla ordenada por vacância (MAUGHAN et al., 2019). Devido à maior estabilidade, Lee et al. (2014) utilizaram o material  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  como um HTM em uma DSC, obtendo uma eficiência próxima de 8% com o uso de uma mistura de corantes. Kaltzoglou et al. (2016) utilizaram  $\text{Cs}_2\text{SnX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) como HTM em DSC's e mostraram que as células com  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  tiveram a maior eficiência. Qiu et al. (2017) usaram, pela primeira vez,  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  como absorvedor de luz em uma célula

solar, obtendo uma eficiência de 1%.

Do ponto de vista da aplicação em células fotovoltaicas, é interessante que materiais apresentem certas propriedades. Destacamos algumas destas propriedades que foram estudadas neste trabalho:

- Tipo do gap: Semicondutores com gap direto tendem a possuir altos coeficientes de absorção (SHAH et al., 1999, p. 693). Assim, uma fina camada de material já é capaz de absorver fração suficiente da radiação solar (MITZI et al., 2011, p. 1421).
- Gap de energia: Quanto maior o gap de energia, menor será o comprimento de onda requerido para promover uma fotoexcitação. Portanto, materiais com gaps de energia dentro da faixa do ultravioleta ( $E_g > 3,0$  eV) não são interessantes, uma vez que inviabilizam o aproveitamento do espectro solar como fonte de radiação (BACCARO; GUTZ, 2018, p. 331). O ideal é que os material tenham um gap intermediário, na faixa de 1 a 1,8 eV (SUTHERLAND, 2020).
- Massas efetivas: Em geral é preferível que as massas efetivas sejam menores, de forma que os portadores de carga possam se mover com maior facilidade no material, contribuindo para células fotovoltaicas mais eficientes (YIN; SHI; YAN, 2014, p. 1,4).

Dessa forma, a proposta deste trabalho foi a modelagem computacional de haletos de estanho e césio com estrutura perovskita dupla ordenada por vacância ( $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  e  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ ), onde foram realizados cálculos de primeiros princípios utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com foco na compreensão das propriedades físicas (estruturais e eletrônicas) desses materiais.



## 2 Fundamentação Teórica

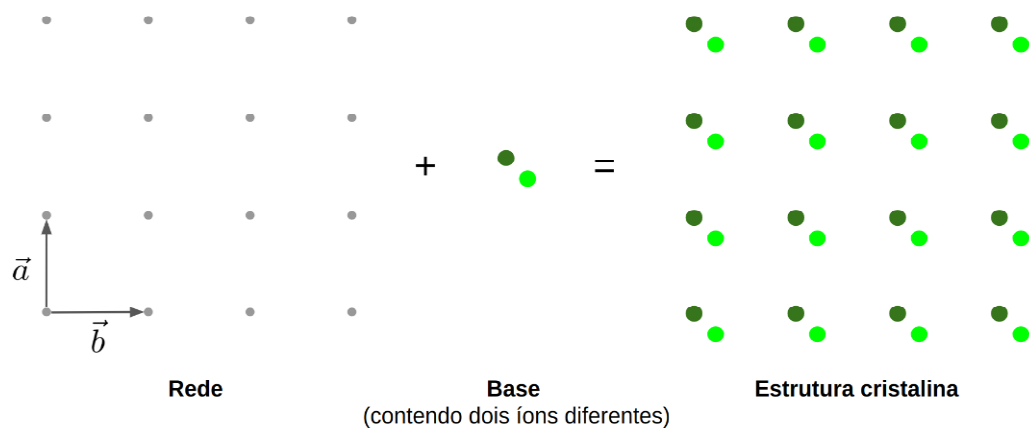
### 2.1 Estrutura Cristalina e Caracterização da Rede

Um cristal ideal é construído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar (célula unitária), o que caracteriza uma estrutura cristalina. A estrutura cristalina é formada quando temos uma base de átomos sobrepostos sobre pontos de uma rede, como mostrado na [Figura 1](#). Por rede pode-se entender um agrupamento periódico regular de pontos no espaço definido por vetores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  (eixos primitivos), de forma que:

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}. \quad (2.1)$$

O conjunto de pontos  $r$  para todos os valores inteiros  $u$ ,  $v$  e  $w$  define uma rede cristalina. Por base pode-se entender um grupo de átomos ligados a cada ponto da rede. Portanto, uma estrutura cristalina é formada pela superposição de uma base sobre cada ponto da rede ([KITTEL, 1978](#), p. 3-4).

Figura 1 – Exemplo de uma rede, uma base e uma estrutura cristalina, em 2 dimensões.

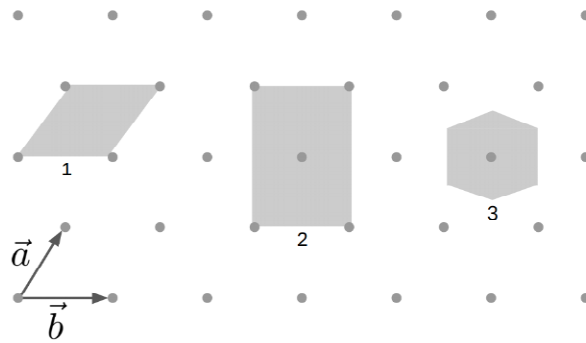


Fonte: elaborado pelo autor.

O paralelepípedo formado pelos eixos primitivos é chamado de célula primitiva. A célula primitiva é uma célula unitária de volume mínimo. Existem vários modos de escolher os eixos primitivos e a célula primitiva. A célula primitiva de Wigner-Seitz é uma delas, formada pela região do espaço em torno de um ponto da rede que é mais próxima desse ponto do que de qualquer outro ponto da rede. Por vezes também pode ser conveniente utilizar a célula convencional ao invés da célula primitiva. Uma célula convencional é formada por eixos convencionais e é escolhida de forma a simplificar a descrição da rede cristalina e destacar sua simetria ([KITTEL, 1978](#), p. 6-12). A [Figura 2](#) mostra a diferença

entre essas células. No cálculo de propriedades dos materiais é comum se utilizar células primitivas, uma vez que, por possuírem menor volume e quantidade de átomos, reduzem os custos computacionais.

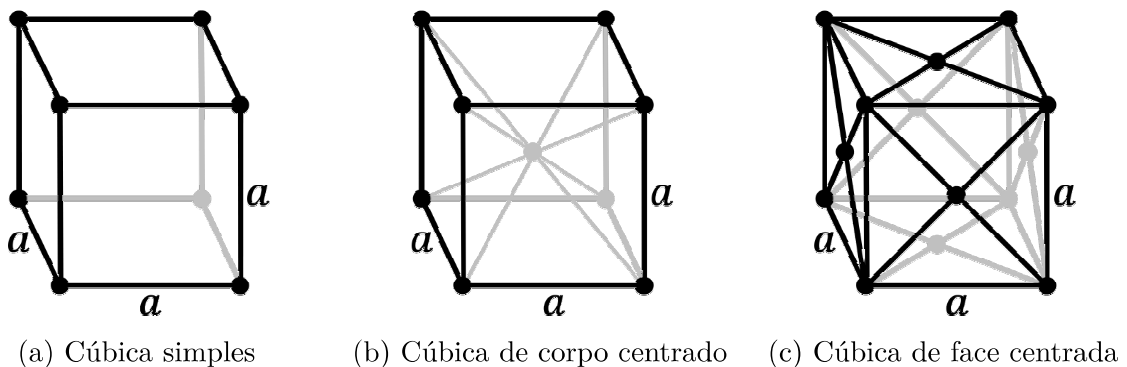
Figura 2 – Representação esquemática simplificada da resolução de um problema através do método de Kohn-Sham.



Em 1, uma célula primitiva. Em 3, a célula primitiva de Wigner-Seitz. Em 2, uma célula convencional. Fonte: elaborado pelo autor.

Variando-se os eixos da equação (2.1), pode-se formar diferentes tipos de rede. Em três dimensões existem 14 tipos diferentes de rede, uma geral e 13 especiais, conhecidas como redes de Bravais. As 14 redes de Bravais estão agrupadas em sete sistemas cristalinos de acordo com os sete tipos convencionais de células unitárias. No sistema cúbico, por exemplo, existem três redes: a rede cúbica simples (cs), a rede cúbica de corpo centrado (ccc) e a rede cúbica de faces centradas (cfc). Cada uma das redes de Bravais possui uma célula convencional associada, cujos módulos dos eixos convencionais são frequentemente chamados de parâmetros de rede. Dependendo da rede, os ângulos entre esses eixos também são parâmetros de rede (KITTEL, 1978, p. 12-14). As células convencionais associadas às redes cúbicas são mostradas na Figura 3. Por tratarem-se de células cúbicas, haverá apenas um parâmetro de rede, equivalente ao comprimento da aresta do cubo.

Figura 3 – Células cúbicas.



Fonte: a) Mayer (2007); b) Mayer e DrBob (2007); c) Mayer e DrBob (2004).

A todo cristal podem ser associadas duas redes: a rede cristalina (ou rede direta) e a rede recíproca. Uma imagem de microscópio, por exemplo, pode ser considerada como um mapa da rede cristalina. Uma figura de difração de um cristal pode ser considerada como um mapa da rede recíproca. Enquanto a rede cristalina é uma representação da estrutura cristalina no espaço real, a rede recíproca é uma representação da estrutura cristalina no espaço de Fourier, obtida através de uma transformação matemática da rede cristalina. Os vetores que definem os eixos da rede recíproca são construídos a partir dos vetores que definem os eixos da rede cristalina, de forma que:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}. \quad (2.2)$$

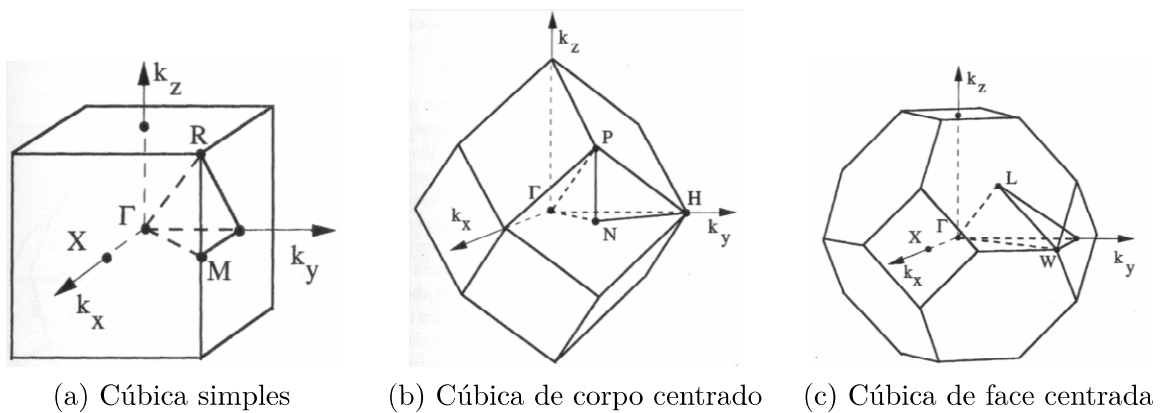
Se  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  forem vetores primitivos da rede cristalina, então  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  e  $\vec{C}$  serão vetores primitivos da rede recíproca. Qualquer conjunto arbitrário de vetores primitivos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  de uma dada rede cristalina conduz ao mesmo conjunto de pontos da rede recíproca:

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}. \quad (2.3)$$

Assim, o conjunto de pontos  $G$  para todos os valores inteiros  $h$ ,  $k$  e  $l$  define uma rede recíproca. Frequentemente utiliza-se o espaço recíproco ao invés do espaço direto nos cálculos das propriedades eletrônicas dos materiais.

De forma análoga à célula de Wigner-Seitz na rede direta, na rede recíproca tem-se a zona de Brillouin. Dessa forma, a zona de Brillouin é definida como uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca (KITTEL, 1978, p. 47-57). As primeiras zonas de Brillouin para redes cúbicas são apresentadas na Figura 4. Os pontos  $\Gamma$ , X, M, R, P, N, H, L, W são denominados de pontos de alta simetria dentro da 1ª zona de Brillouin.

Figura 4 – Primeira zona de Brillouin para redes cúbicas.



Fonte: Carmona (2019).

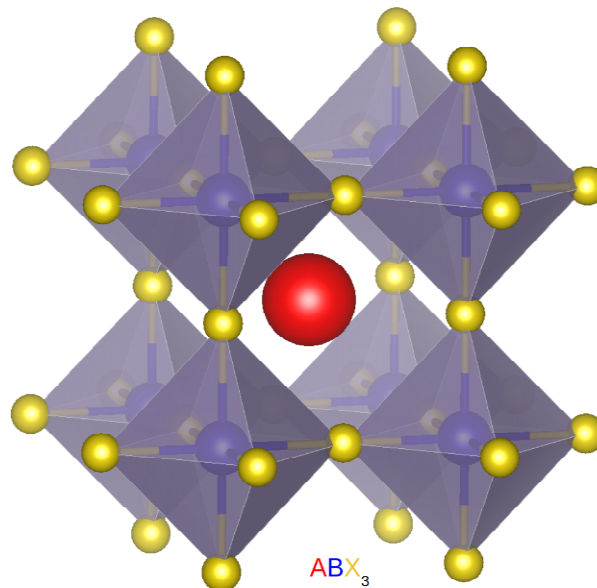
## 2.2 Estrutura perovskita e outras estruturas relacionadas

Na história dos minerais, a perovskita foi descoberta pela primeira vez em 1839, em um pedaço de skarn (tipo de rocha metamórfica) rico em clorita, pelo mineralogista prussiano Gustav Rose ([CHAKHMOURADIAN; WOODWARD, 2014](#), p. 387). O mineral era composto por  $\text{CaTiO}_3$  e recebeu o nome do mineralogista russo Conde Lev A. Perovskiy (1792 a 1856) a pedido do russo August Alexander Kämmerer, um notável colecionador de minerais. A partir daí, uma variedade de óxidos de metais inorgânicos com estrutura perovskita foram sendo encontrados, como  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ , etc. Por possuírem oxigênio em sua composição, os compostos de perovskita foram comumente conhecidos como óxidos metálicos, com fórmula química  $\text{ABO}_3$ . Com o passar do tempo, outras classes de perovskitas foram sintetizadas, com destaque para as perovskitas de haletos, em que um ânion halogênio (Cl, Br ou I) substitui o oxigênio ([JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019](#), p. b-c).

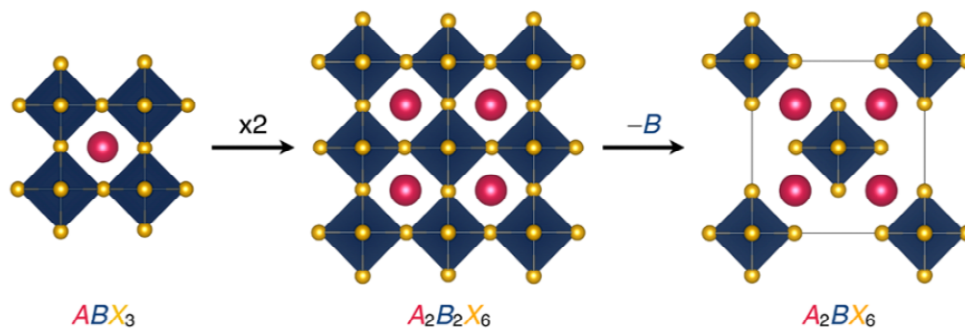
Perovskitas apresentam fórmula química  $\text{ABX}_3$ , em que A e B são cátions e X é um ânion. Em uma perovskita ideal, os cátions A têm coordenação 12 com os ânions (geometria cuboetaédrica) enquanto os cátions B têm coordenação 6 com os ânions (geometria octaédrica) ([JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019](#), p. B). Pode-se compreender essa estrutura como sendo formada por duas sub-redes cúbicas simples deslocadas uma em relação a outra: a primeira descreve a disposição dos cátions A; a segunda descreve a disposição dos cátions B. A estrutura perovskita cúbica ideal é ilustrada na [Figura 5](#). No entanto, é importante mencionar que em alguns compostos a estrutura perovskita pode apresentar distorções em relação à forma cúbica ideal, resultando em perovskitas com estrutura tetraédrica ou ortorrômbica. Alguns materiais, inclusive, podem mudar de uma estrutura para outra sob certas condições de temperatura. Também é possível haver distorções nas posições dos ânions, alterando as distâncias entre os ânions e os cátions vizinhos ([CHUNG et al., 2012a](#), p. 8579, 8583).

Duplicando-se o número de átomos da perovskita ideal de forma ordenada, obtém-se a perovskita dupla  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6$ . Em seguida, removendo-se de forma ordenada metade dos cátions B da perovskita dupla, obtém-se a estrutura  $\text{A}_2\text{BX}_6$ , conforme mostra a [Figura 6](#). Portanto, a estrutura  $\text{A}_2\text{BX}_6$  é uma variante da estrutura perovskita ideal, em que metade dos cátions B octaédricos está faltando. A remoção dos cátions B cria lacunas (ou vacâncias) na estrutura, motivo pelo qual também é denominada de perovskita dupla ordenada por vacância ([MAUGHAN et al., 2019](#)). De forma análoga às perovskitas ideais, essa estrutura também pode ser compreendida como sendo formada por duas sub-redes: uma rede cúbica simples para descrever a disposição dos cátions A; uma rede cúbica de face centrada para descrever a disposição dos cátions B.

Figura 5 – Perovskita cúbica ideal.



Em vermelho está representado o cátion A, em azul os cátions B e em amarelo os ânions X. Fonte: elaborado pelo autor com o software VESTA (MOMMA; IZUMI, 2008).

Figura 6 – Estrutura perovskita ideal ( $ABX_3$ ) e a estrutura perovskita dupla ordenada por vacância ( $A_2BX_6$ ).

Fonte: Maughan et al. (2019).

## 2.3 A Teoria do Funcional da Densidade

Embora a equação de Schrödinger descreva com precisão o comportamento dos sistemas quânticos, na prática ela é útil apenas para sistemas mais simples, devido às dificuldades inerentes ao efeito quântico de muitos corpos. Para sistemas complexos, envolvendo centenas de elétrons, sua resolução seria impraticável mesmo com o advento dos computadores modernos (MARTIN, 2004). Nesse sentido, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi desenvolvida como uma alternativa a esse problema, tornando possível a ciência computacional dos materiais (LEE, 2016, p. 131).

A mudança introduzida pela DFT baseia-se na substituição da função de onda pela densidade eletrônica no estudo de sistemas complexos. [Hohenberg e Kohn \(1964\)](#) demonstraram dois teoremas que forneceram uma justificativa teórica para a utilização da densidade eletrônica como elemento chave, e estabeleceram as bases conceituais da DFT. No primeiro teorema é demonstrado que qualquer propriedade do estado fundamental de qualquer sistema eletrônico pode ser obtida a partir de sua densidade eletrônica. No segundo teorema é demonstrado que a densidade eletrônica real do estado fundamental é a que minimiza a energia do sistema, o que permitiu a utilização do princípio variacional para obtê-la.

No ano seguinte, [Kohn e Sham \(1965\)](#) desenvolveram um método para se obter a densidade eletrônica através da introdução de orbitais ortonormais de um elétron  $\phi(\vec{r})$ . Assim, a densidade eletrônica de um sistema com N elétrons pode ser escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.4)$$

Também mostraram que tais orbitais obedecem às chamadas equações de Kohn-Sham:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.5)$$

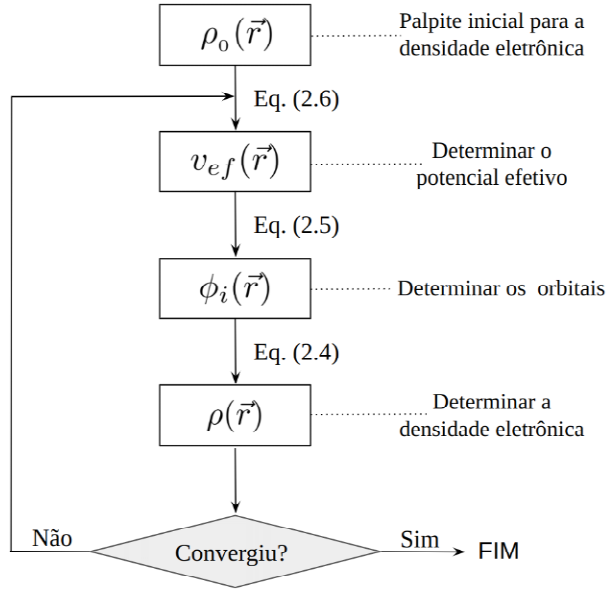
onde  $\phi_i$  são os orbitais de Kohn-Sham,  $\epsilon_i$  são autovalores de Kohn-Sham e  $v_{ef}$  é um potencial efetivo. Os orbitais de Kohn-Sham consideram a existência de elétrons independentes (não-interagentes). Todas as informações referentes as interações entre os elétrons estarão contidas no potencial efetivo. Este potencial efetivo depende da densidade eletrônica e é dado por:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.6)$$

onde o primeiro termo representa o potencial externo dos núcleos, o segundo termo representa a repulsão coulombiana entre os elétrons e o terceiro termo é o potencial de troca e correlação, contendo informações sobre os efeitos quânticos do sistema. Este último termo deve conter a contribuição não-clássica da interação entre os elétrons (interação de troca) e também a energia cinética perdida ao se considerar elétrons independentes nas equações (2.4) e (2.5) (correlação eletrônica).

Observa-se que as equações (2.4), (2.5) e (2.6) são acopladas. Portanto, dado um palpite inicial para a densidade eletrônica, pode-se determinar o potencial efetivo, resolver as equações de Kohn-Sham para determinar os orbitais, para reencontrar a densidade eletrônica, resolvendo o problema através de um método autoconsistente. A [Figura 7](#) apresenta um esquema ilustrativo desse método.

Figura 7 – Representação esquemática do método de Kohn-Sham.



Fonte: [Caetano \(2009\)](#), adaptado pelo autor.

Determinada a densidade eletrônica, a energia total do sistema será dada por:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.7)$$

onde o funcional  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é chamado de funcional de troca e correlação e está relacionado ao potencial de troca e correlação pela expressão:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.8)$$

O método de Kohn-Sham reformula o problema quântico complexo de interação entre muitos elétrons, representado pela função de onda, em um problema mais gerenciável, tratando cada elétron como se estivesse em um potencial efetivo que depende da densidade eletrônica do sistema. Assim, o problema original de muitos corpos é transformado em um conjunto de problemas de um corpo. Como comentado acima, o potencial efetivo inclui um potencial externo dos núcleos, a repulsão coulombiana entre os elétrons e também um potencial de troca e correlação. Toda a complexidade da função de onda está armazenada neste potencial efetivo, em especial, no potencial de correlação e troca e seu respectivo funcional. Por ser muito complexo, é impossível determiná-lo de maneira exata. Na prática, busca-se por aproximações para esse funcional que forneçam bons resultados ([MARTIN, 2004](#)). Os três grupos de aproximações mais utilizados para funcionais são: aproximação da Densidade Local (LDA - Local Density Approximation); Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - Generalized-Gradient Approximation); métodos híbridos. Diversas aproximações GGA também foram desenvolvidas desde a década de 1980 ([LEE, 2016](#), p.



153-160). Neste trabalho, empregaram-se funcionais de correlação e troca PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e PBEsol (PERDEW et al., 2008). Funcionais PBE são amplamente utilizados em cálculos DFT e tem sido bem-sucedidos para cálculos de estruturas eletrônicas de sólidos e moléculas, por apresentar um equilíbrio entre eficiência computacional, precisão numérica e confiabilidade. Entretanto, esses funcionais ainda apresentam certas limitações. Os funcionais PBEsol foram desenvolvidos para superar essas limitações e melhorar a descrição das propriedades de equilíbrio de sólidos.

Na prática, o método de solução das equações de Kohn-Sham (2.5) envolve a expansão dos orbitais  $\phi_i$  em um conjunto base  $\varphi_\alpha$ :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}), \quad (2.9)$$

onde  $c_{i\alpha}$  são coeficientes a serem determinados. Em sistemas com simetria do tipo cristalina, o potencial efetivo da equação (2.5) é periódico e, portanto, pode-se utilizar o Teorema de Bloch (BLOCH, 1928) para escrever os orbitais de Kohn-Sham na forma:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.10)$$

onde o vetor  $\vec{k}$  é o momento cristalino e  $u$  é uma função periódica da rede cristalina. Ainda, a partir de uma transformada de Fourier, os orbitais podem ser reescritos como superposições de ondas planas:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \tilde{u}_{\vec{K}}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, \quad (2.11)$$

em que

$$\tilde{u}_{\vec{K}}(\vec{k}) = \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.12)$$

onde  $V$  é o volume da célula primitiva da rede e  $\vec{K}$  são vetores da rede recíproca.

Com intuito de reduzir o custo computacional nos cálculos das equações de Kohn-Sham, é comumente utilizado o método de pseudopotenciais. Uma boa aproximação para grande parte dos sólidos é separar espacialmente o conjunto dos elétrons em elétrons de caroço e elétrons de valência. Os elétrons de caroço são fortemente ligados aos núcleos e pode-se considerá-los como fixos (Frozen Core Approximation) (MARTIN, 2004). Os elétrons de valência são os principais responsáveis pelas ligações, condução, formação de bandas e demais atividades eletrônicas do átomo. A essência do método é substituir o potencial real por um pseudopotencial para o qual os pseudo-orbitais sejam idênticos aos orbitais verdadeiros para os elétrons de valência, mas mais suaves para os elétrons de caroço. Isso leva a uma redução significativa no número de elétrons em um sistema, simplificando enormemente os cálculos (LEE, 2016, p. 175). Existem vários tipos de pseudopotenciais. Neste trabalho, empregou-se Pseudopotenciais Ultra-Suaves (USPP - Ultra-soft Pseudopotentials) (VANDERBILT, 1990).



## 2.4 O Método DFT-1/2

É importante destacar que a DFT é uma formulação exata para o estado fundamental de sistemas eletrônicos. Portanto, pode-se obter bons resultados para propriedades que dependam apenas do estado fundamental. Entretanto, a obtenção de propriedades que dependam de estados excitados do sistema, como o gap de energia, são difíceis de se obter. Por isso, funcionais de correlação e troca como o LDA e GGA subestimam bastante o gap de semicondutores (MARTIN, 2004). Métodos utilizando teoria de perturbações, como a aproximação GW (HEDIN, 1965), e funcionais híbridos, como HSE (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003), são tentativas de se resolver esse problema. Mesmo assim, apesar de fornecerem bons resultados para o gap de compostos simples, esses métodos são computacionalmente mais custosos de serem aplicados.

A abordagem DFT-1/2 permite contornar esses dois problemas, permitindo uma descrição mais precisa do gap de energia dos materiais sem demandar grande capacidade computacional (FERREIRA; MARQUES; TELES, 2008). O esforço computacional é equivalente ao da abordagem DFT padrão e chega a ser três ordens de grandeza menor do que o método GW. Essa abordagem consiste em um método para correções aproximadas de auto-energia dentro da DFT convencional que pode ser usado tanto para aproximações LDA como GGA (FEITOSA, 2021). A metodologia se baseia no esquema de meia-ocupação de Slater (SLATER; JOHNSON, 1972) para obter as energias de ionização dos átomos, juntamente com o teorema de Janak (JANAK, 1978) para obter propriedades dos estados excitados em sólidos. Na prática, o que se faz é realizar correções nos pseudopotenciais a partir de um parâmetro de corte CUT. Por meio de argumentos variacionais pode-se provar que o valor ótimo para esse parâmetro é aquele que maximiza o gap de energia do sistema cristalino. A princípio, as correções devem ser realizadas na última banda de valência e na primeira banda de condução (em muitos casos, entretanto, a correção apenas na banda de valência já retorna resultados satisfatórios). Existem dois tipos de correção: a correção simples e a correção fracionária. O método de correção simples é aplicado quando existe apenas um orbital predominante que representa a composição da banda, de modo que a influência dos outros orbitais é desprezível. Nesse caso, a correção é feita apenas neste orbital do átomo. Já o método de correção fracionária é aplicado quando não existe predominância de orbitais e diferentes orbitais atômicos têm influência significativa na composição da banda. Portanto, para se determinar qual dos tipos de correção deve ser empregado é preciso analisar as contribuições dos orbitais de cada átomo na composição das bandas (FERREIRA; MARQUES; TELES, 2008).

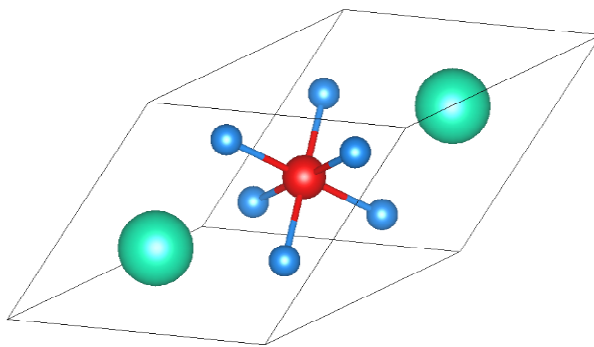
## 3 Metodologia

Neste trabalho, todos os cálculos foram realizados através do pacote Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI *et al.*, 2009), suite para cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios e modelagem de materiais. O método de pseudopotenciais USPP, bem como os funcionais de troca e correlação do tipo PBE e PBEsol estão disponíveis.

Inicialmente, testes foram realizados em haletos de estanho e césio com estrutura perovskita cúbica ideal:  $\text{CsSnBr}_3$ ,  $\text{CsSnCl}_3$  e  $\text{CsSnI}_3$ . Determinou-se propriedades estruturais e eletrônicas destes materiais com estrutura mais simples, utilizando apenas funcionais do tipo PBE. Os resultados obtidos foram comparados com os de outros autores, com o intuito de verificar se os cálculos estavam sendo executados de forma correta. Estes resultados são apresentados no [Apêndice A](#).

Em sequência, determinou-se propriedades estruturais e eletrônicas de haletos de estanho e césio com estrutura perovskita dupla ordenada por vacância:  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  e  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Estes materiais apresentam a fase cúbica com o grupo espacial Fm-3m (HUANG; JIANG; LUO, 2017, p. 2). Nos cálculos destes materiais utilizou-se uma célula primitiva contendo 9 átomos. A célula é mostrada na [Figura 8](#). Os seguintes procedimentos foram realizados: i) Otimização de parâmetros iniciais; ii) Determinação de propriedades estruturais; iii) Determinação de propriedades eletrônicas.

Figura 8 – Célula primitiva utilizada nos cálculos dos materiais.



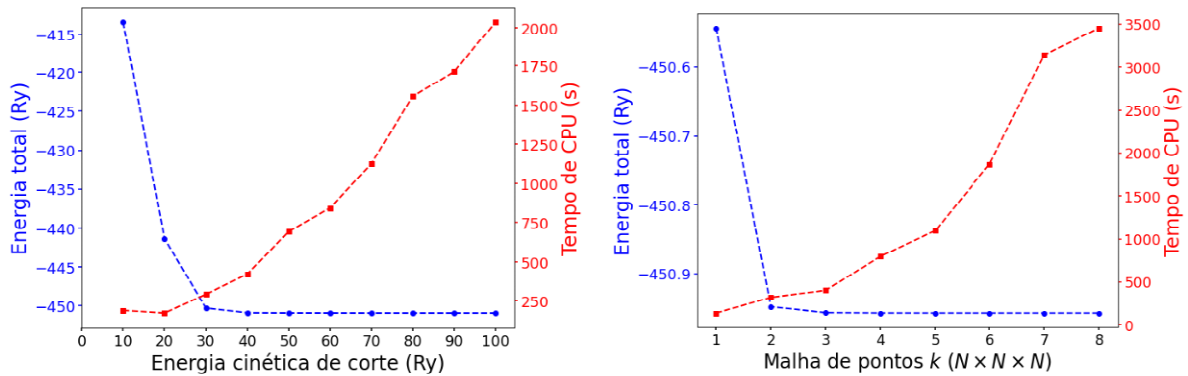
Em verde estão representados os íons de Césio, em vermelho o íon de estanho e em azul os halogênios. Fonte: elaborado pelo autor com o software VESTA (MOMMA; IZUMI, 2008).

### 3.1 Otimização de parâmetros iniciais

Testes referentes à relação entre acurácia e performance computacional foram realizados para a otimização da energia cinética de corte para a função de onda e número

de pontos  $k$ . A Figura 9 mostra um exemplo dessa otimização. Como pode-se observar, a energia calculada converge para um valor constante conforme se aumenta a energia cinética de corte e o número de pontos  $k$ . Por outro lado, o tempo de CPU cresce indefinidamente. Estes resultados permitiram a otimização dos parâmetros. Os testes eram realizados a partir de uma série de cálculos autoconsistentes, variando-se apenas o parâmetro a ser otimizado. Como critério de parada para os cálculos autoconsistentes, foi adotado um limiar de convergência de energia de  $10^{-8}$  Ry. Por utilizar-se pseudopotenciais do tipo Ultra-Suaves, definiu-se a energia de corte para a densidade eletrônica quatro vezes maior que a energia de corte para a função de onda, de acordo com a descrição do arquivo de entrada fornecida pelo Quantum ESPRESSO (2023). Assim, as energias foram fixadas em 80 eV e 320 eV. Foi usada uma malha de  $5 \times 5 \times 5$  pontos  $k$  gerada automaticamente, exceto para as densidades de estado, onde foi usada uma malha de  $12 \times 12 \times 12$  pontos  $k$ .

Figura 9 – Otimização de parâmetros iniciais para o material  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ .



Fonte: elaborado pelo autor.

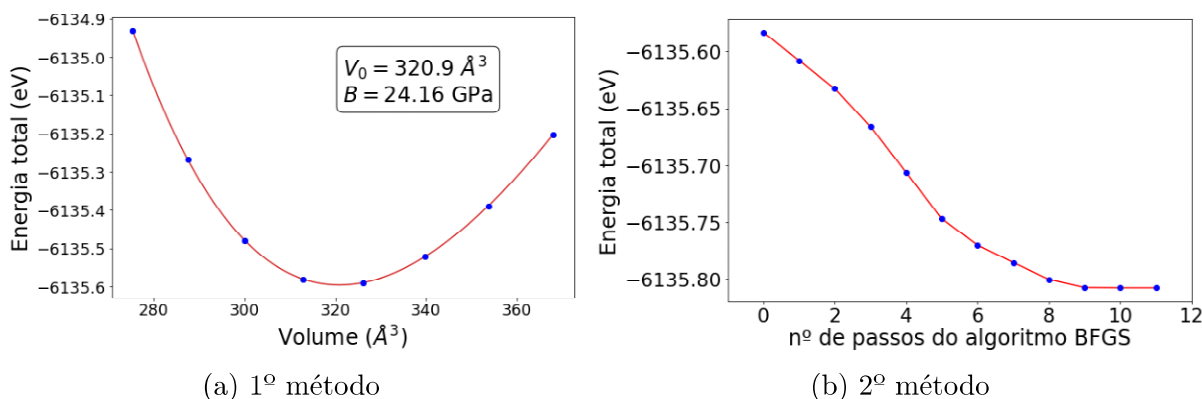
## 3.2 Determinação das propriedades estruturais

Calculou-se as constantes de rede dos materiais por dois métodos diferentes:

- 1º método: neste método, cálculos autoconsistentes eram executados para vários valores de constante de rede. Os cálculos retornam um valor de energia para cada volume da célula. Um ajuste da curva energia em função do volume era realizado através da equação de estado Birch-Murnaghan (BIRCH, 1947), empregando a biblioteca Atomic Simulation Environment (LARSEN et al., 2017). A partir desse ajuste era possível determinar o volume, a constante de rede e o módulo de elasticidade volumétrico associados a energia mínima da célula. A Figura 10 mostra um exemplo desse ajuste;
- 2º método: neste método, o volume e o formato das células eram otimizados usando o algoritmo BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) (FISCHER; ALMLOF,

1992). Essa otimização era realizada pelo próprio Quantum ESPRESSO. A Figura 10 mostra um exemplo dessa otimização. Como critério de parada para os cálculos, foram adotados um limiar de convergência da energia total de  $10^{-5}$  Ry e um limiar de convergência de forças de  $10^{-4}$  unidades atômicas. Utilizando esse método também foram calculadas as principais distâncias entre os íons da célula.

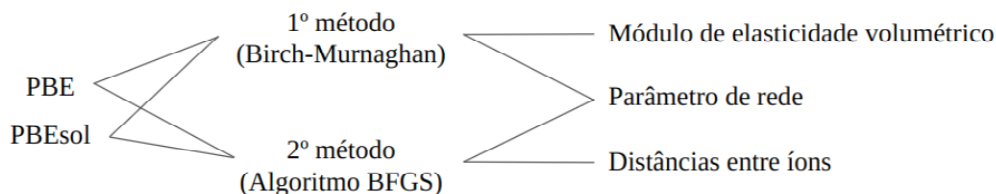
Figura 10 – Exemplo da minimização da energia para determinação das propriedades estruturais.



Fonte: elaborado pelo autor.

Uma síntese da metodologia empregada nesta secção é apresentada na Figura 11.

Figura 11 – Representação esquemática dos funcionais e métodos utilizados para a determinação das propriedades estruturais.

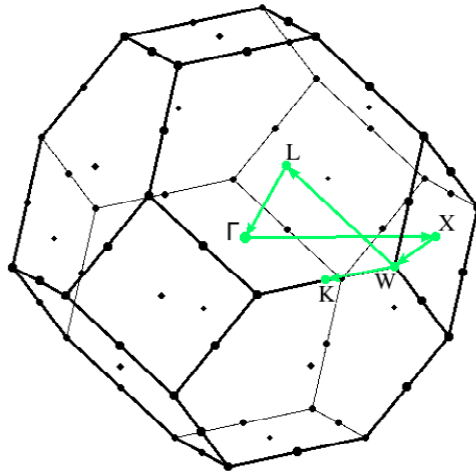


Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.3 Determinação da estrutura eletrônica

Utilizando-se as constantes de rede encontradas na etapa anterior pelo 2º método, realizaram-se os cálculos referentes a estrutura de bandas e a densidade de estados. No cálculo da densidade de estados foi usado o método dos tetraedros (BLÖCHL; JEPSEN; ANDERSEN, 1994). Quanto ao cálculo de estrutura de bandas, o caminho percorrido na primeira zona de Brillouin seguiu os pontos W, L,  $\Gamma$ , X, W e K, conforme indicado na Figura 12, com 30 pontos k em cada direção.

Figura 12 – Caminho percorrido na primeira zona de Brillouin.



As flechas em verde representam o caminho percorrido nos cálculos de estrutura de bandas. Fonte: elaborado pelo autor com o software XCrySDen (KOKALJ, 1999).

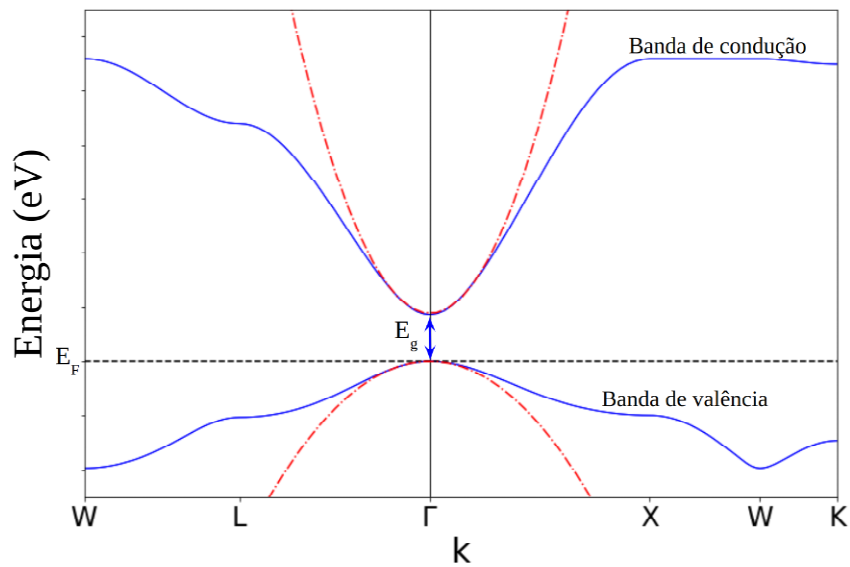
O gap de energia dos materiais e as massas efetivas de portadores de carga também foram determinados a partir das estruturas de bandas. O gap de energia ( $E_g$ ) é determinado pela diferença de energia entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência, conforme indicado na Figura 13. As massas efetivas dos portadores de carga ( $m^*$ ) são determinadas com base na curvatura das bandas de energia, conforme a equação:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2}, \quad (3.1)$$

em que  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $E$  representa a energia do portador de carga e  $k$  representa o vetor de onda associado a esse portador (KITTEL, 1978, p. 215). Na prática, a curvatura das bandas de energia imediatamente em torno do ponto de interesse era aproximada por parábolas. A Figura 13 indica um exemplo de como essa aproximação era realizada. O cálculo das massas efetivas realizou-se nas direções  $\Gamma \rightarrow X$ ,  $\Gamma \rightarrow L$  e  $\Gamma \rightarrow K$ .

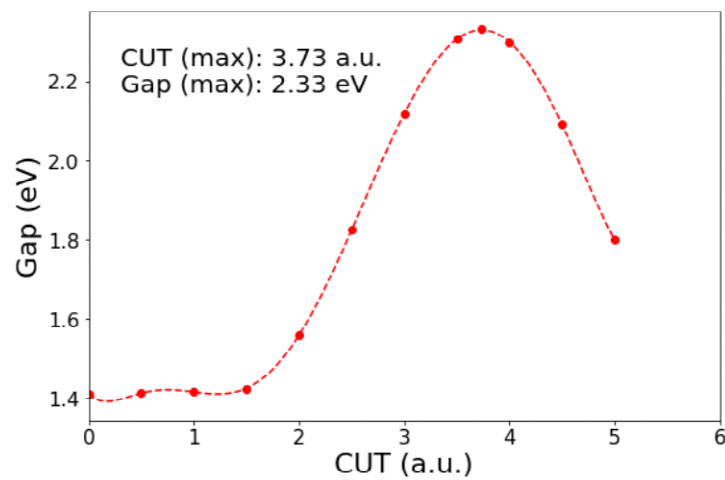
A correção do gap de energia foi realizada aplicando-se o método DFT-1/2. Para isso, os seguintes procedimentos foram executados: i) Calculou-se a densidade de estados projetada utilizando-se o método DFT, e identificou-se o orbital predominante no topo da banda de valência; ii) Fez-se a correção deste orbital, considerando diversos valores do parâmetro CUT; iii) Identificou-se o valor ótimo de CUT que maximiza o gap de energia (conforme indicado na Figura 14); iv) Construiu-se a nova estrutura de bandas corrigida. Uma síntese da metodologia empregada nesta secção é apresentada na Figura 15.

Figura 13 – Gap de energia e método empregado para determinação das massas efetivas.



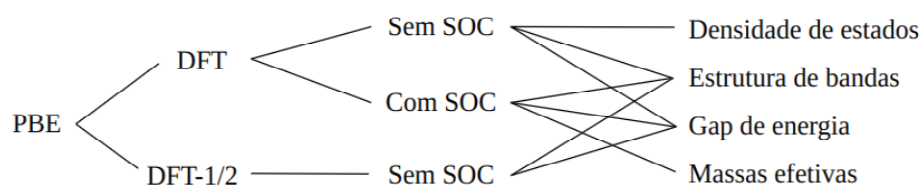
A flecha em azul indica o gap de energia ( $E_g$ ). A linha tracejada em preto indica a energia de Fermi ( $E_F$ ). As linhas tracejadas em vermelho são aproximações parabólicas para a curvatura das bandas de energia em torno do ponto  $\Gamma$  de interesse. Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 14 – Ajuste realizado para se encontrar o valor ótimo de CUT que maximiza o gap de energia.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 15 – Representação esquemática dos funcionais e métodos utilizados para a determinação das propriedades eletrônicas.



Fonte: elaborado pelo autor.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Constantes de rede e módulos de elasticidade volumétrico

Os valores das constantes de rede e dos módulos de elasticidade volumétrico calculados para os materiais são apresentados e comparados com outros resultados experimentais e teóricos na [Tabela 1](#).

Tabela 1 – Constantes de rede e módulos de elasticidade volumétrico. Valores experimentais e outros valores teóricos são incluídos. Todos os resultados teóricos foram obtidos utilizando o funcional PBE.

	Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>		Cs <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>		Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	
	<i>a</i> (Å)	<i>B</i> (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>B</i> (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>B</i> (GPa)
Experimentais	10,38 <sup>a</sup>	-	10,84 <sup>a</sup>	-	11,64 <sup>a</sup>	-
	10,38 <sup>b</sup>	-	10,81 <sup>c</sup>	-	11,63 <sup>d</sup>	-
Este Trabalho	10,23 <sup>e</sup>	31,12 <sup>e</sup>	10,87 <sup>e</sup>	24,18 <sup>e</sup>	11,81 <sup>e</sup>	10,17 <sup>e</sup>
	10,01 <sup>f</sup>	37,22 <sup>f</sup>	10,62 <sup>f</sup>	29,43 <sup>f</sup>	11,52 <sup>f</sup>	21,54 <sup>f</sup>
	10,75 <sup>g</sup>	-	11,24 <sup>g</sup>	-	12,03 <sup>g</sup>	-
	10,36 <sup>h</sup>	-	10,80 <sup>h</sup>	-	11,56 <sup>h</sup>	-
Teóricos	10,38 <sup>i</sup>	23,70 <sup>i</sup>	11,02 <sup>i</sup>	15,00 <sup>i</sup>	11,94 <sup>i</sup>	9,46 <sup>i</sup>
	10,85 <sup>a</sup>	4,09 <sup>a</sup>	11,22 <sup>a</sup>	4,00 <sup>a</sup>	12,02 <sup>a</sup>	4,68 <sup>a</sup>
	10,72 <sup>j</sup>	-	11,24 <sup>j</sup>	-	12,03 <sup>j</sup>	-

<sup>a</sup>Kaltzoglou et al. (2016). <sup>b</sup>Brill, Gearhart e Welsh (1974). <sup>c</sup>Torres, Freire e Katiyar (1997). <sup>d</sup>Stoumpos, Malliakas e Kanatzidis (2013). <sup>e</sup>1º método - PBE. <sup>f</sup>1º método - PBEsol. <sup>g</sup>2º método - PBE. <sup>h</sup>2º método - PBEsol. <sup>i</sup>Huang, Jiang e Luo (2017). <sup>j</sup>Wang, Wang e Shi (2015).

Quanto às constantes de rede, observa-se que o 1º método obteve resultados menores que o 2º método. Ainda, os cálculos utilizando funcionais PBEsol também apresentaram resultados menores que os cálculos utilizando funcionais PBE. Quanto aos resultados experimentais, observa-se que o 2º método utilizando funcionais PBEsol foi o que apresentou os resultados mais próximos: em relação aos resultados obtidos por [Kaltzoglou et al. \(2016\)](#), os erros percentuais são de 0,19%, 0,37% e 0,69% para os materiais Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> e Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>, respectivamente. Já o 2º método utilizando funcionais PBE teve erros percentuais que variaram entre 3,35% e 3,69% em relação aos resultados obtidos por [Kaltzoglou et al. \(2016\)](#). O 1º método utilizando funcionais PBEsol teve erros percentuais entre 1,03% e 3,56% e utilizando funcionais PBE teve erros percentuais entre 0,28% e 1,46%. Quanto aos resultados teóricos, observa-se que os resultados encontrados pelo 2º método utilizando funcionais PBE estão bastante próximos dos resultados obtidos por [Wang, Wang e Shi \(2015\)](#), com erros percentuais entre 0% e 0,28%. Já os resultados encontrados pelo 2º método utilizando funcionais PBEsol se aproximam dos resultados obtidos por [Huang,](#)



Jiang e Luo (2017), com erros percentuais entre 0,19% e 3,18%. Por fim, os resultados encontrados pelo 1º método tiveram: utilizando funcionais PBEsol, erros percentuais entre 3,51% e 3,63%; utilizando funcionais PBE, erros percentuais entre 1,09% e 1,45%, ambos em relação aos resultados obtidos por Huang, Jiang e Luo (2017). Embora os valores encontrados pelo 2º método utilizando funcionais PBE não apresentaram os melhores resultados quando comparados com os resultados experimentais, optou-se por continuar a pesquisa com esses funcionais por serem mais coerentes nos cálculos de estrutura de bandas. Portanto, tais valores foram utilizados posteriormente para o cálculo da densidade de estados e estrutura de bandas dos materiais. Por fim, observa-se que não houve acordo quanto aos valores de módulo de elasticidade volumétrico.

A partir dos valores obtidos para as constantes de rede pelo 2º método, calculou-se as distâncias entre os íons da célula e seus primeiros vizinhos. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Distâncias obtidas entre os íons da célula e seus primeiros vizinhos (em Å), comparadas com outros resultados teóricos e experimentais.

	Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>		Cs <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>		Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	
	Sn - Cl	Cs - Cl	Sn - Br	Cs - Br	Sn - I	Cs - I
Experimentais	-	3,67 <sup>a</sup>	-	3,83 <sup>a</sup>	-	4,11 <sup>a</sup>
Este Trabalho	2,48 <sup>b</sup>	3,81 <sup>b</sup>	2,66 <sup>b</sup>	3,98 <sup>b</sup>	2,91 <sup>b</sup>	4,25 <sup>b</sup>
	2,46 <sup>c</sup>	3,66 <sup>c</sup>	2,63 <sup>c</sup>	3,82 <sup>c</sup>	2,87 <sup>c</sup>	4,09 <sup>c</sup>
Teóricos	2,49 <sup>d</sup>	-	2,62 <sup>d</sup>	-	2,85 <sup>d</sup>	-

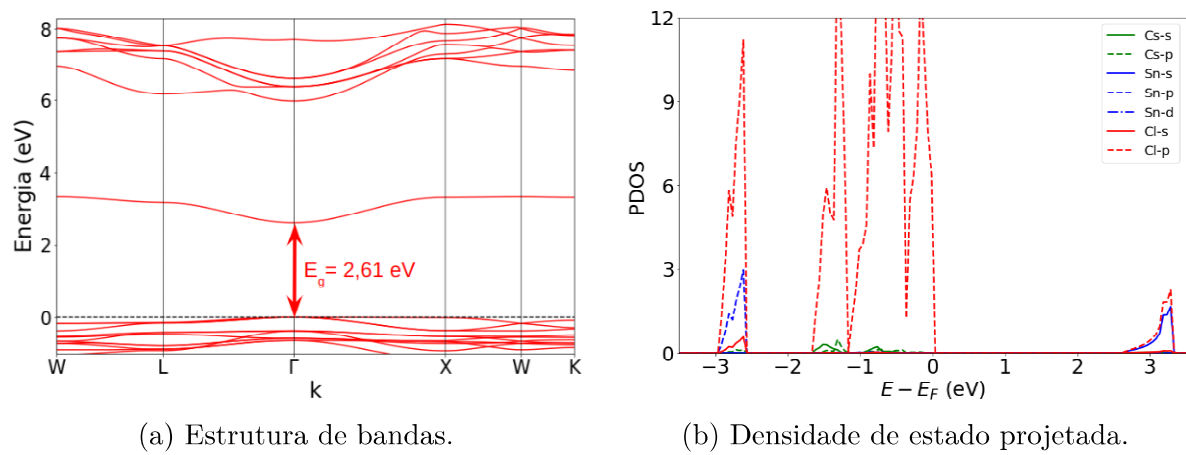
<sup>a</sup>Belessiotis et al. (2021). <sup>b</sup>PBE. <sup>c</sup>PBEsol. <sup>d</sup>Kaltzoglou et al. (2016).

Os resultados obtidos utilizando funcionais PBE novamente apresentam valores acima dos obtidos utilizando funcionais PBEsol. Mesmo assim, observa-se que ambos os resultados estão em bom acordo quanto as distâncias entre os íons de estanho e os halogênios. Já quanto as distâncias entre os íons de césio e os halogênios, os resultados estão mais afastados entre si. Comparando-se com os resultados experimentais obtidos por Belessiotis et al. (2021), observa-se que os resultados encontrados utilizando funcionais PBEsol se aproximam bastante, com erros percentuais entre 0,27% e 0,49%, o que corrobora o bom desempenho desses funcionais na predição de propriedades estruturais. Já os funcionais PBE tiveram erros percentuais entre 3,41% e 3,92%. Comparando-se com resultados teóricos, observa-se que ambos os resultados, obtidos com funcionais PBE e PBEsol, se aproximam dos resultados teóricos obtidos por Kaltzoglou et al. (2016): resultados utilizando funcionais PBEsol tiveram erros percentuais entre 0,38% e 1,20%, e utilizando funcionais PBE tiveram erros percentuais de 0,40% e 2,11%.

## 4.2 Estrutura de bandas e densidades de estados

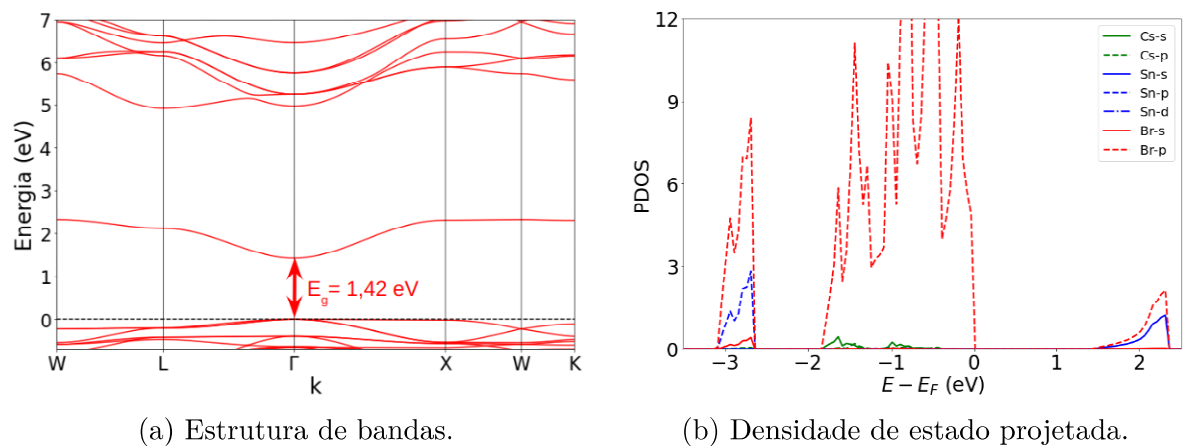
As estruturas de bandas juntamente com as densidades de estado projetadas sobre os orbitais de cada átomo, calculadas utilizando-se funcionais PBE, são apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18. Os resultados são semelhantes para os três materiais. Quanto às estruturas de bandas, os resultados preveem um gap direto no ponto  $\Gamma$  e um gap de energia decrescente na direção dos halogênios pesados. Quanto às densidades de estado, observa-se que a banda de valência destes materiais é constituída pelo orbital p dos halogênios (cloro, bromo ou iodo), enquanto que a banda de condução é composta pelo orbital p do halogênio hibridizado com o orbital s do estanho.

Figura 16 – Estrutura de bandas e densidade de estado projetada (unidades arbitrárias) para o material  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ .



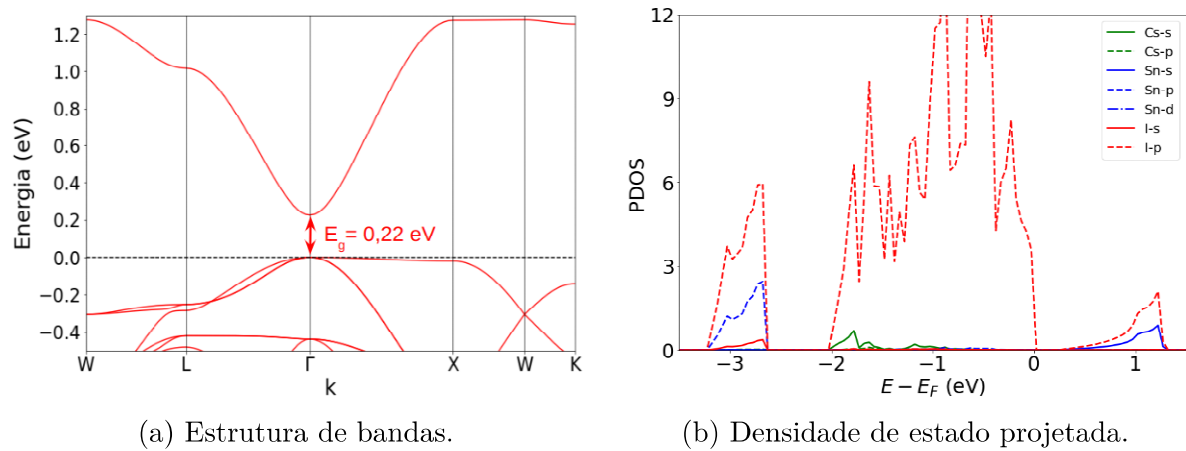
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 17 – Estrutura de bandas e densidade de estado projetada (unidades arbitrárias) para o material  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ .



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 18 – Estrutura de bandas e densidade de estado projetada (unidades arbitrárias) para o material  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .

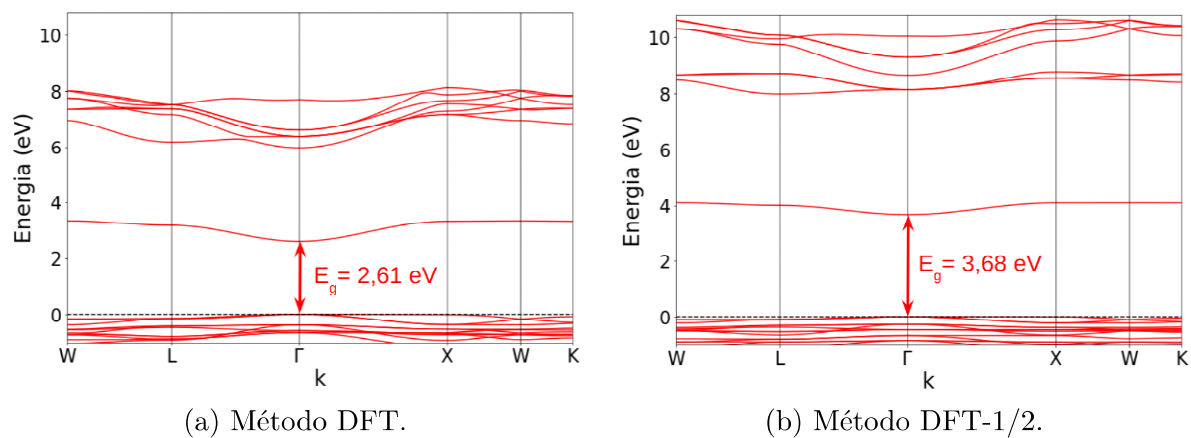


Fonte: elaborado pelo autor.

### 4.3 Correção das estruturas de bandas com o Método DFT-1/2

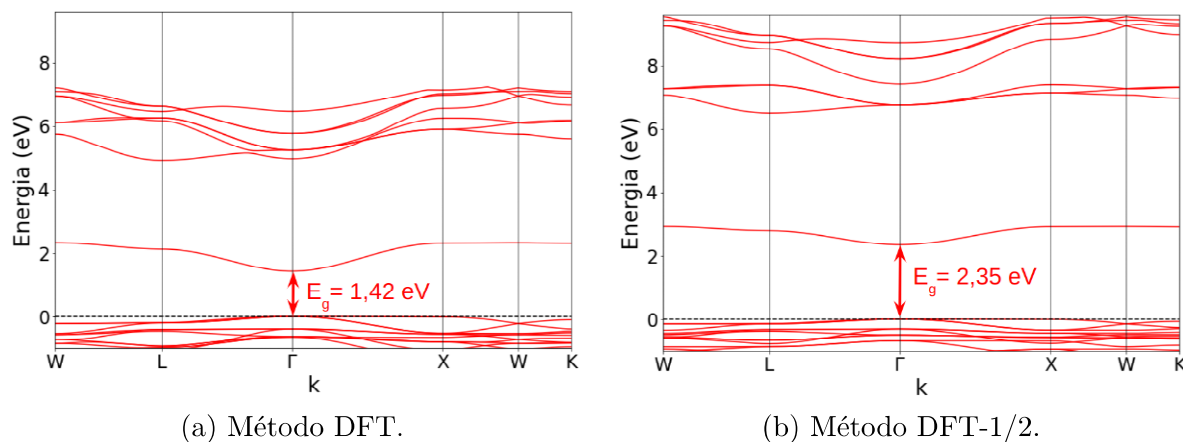
Dada a contribuição predominante dos orbitais p dos átomos de halogênio nas bandas de valência e de condução desses materiais, a correção das estruturas de bandas foi realizada corrigindo-se os orbitais p dos halogênios. As estruturas de bandas obtidas utilizando o Método DFT juntamente com as estruturas eletrônicas corrigidas com o Método DFT-1/2 são apresentadas nas Figuras 19, 20 e 21. Observa-se que o Método DFT-1/2 não provoca alterações significativas na forma das bandas. Entretanto, provoca o deslocamento das mesmas, resultando em um aumento do gap de energia dos materiais.

Figura 19 – Estrutura de bandas obtidas com e sem a correção DFT e DFT-1/2 para o material  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ .



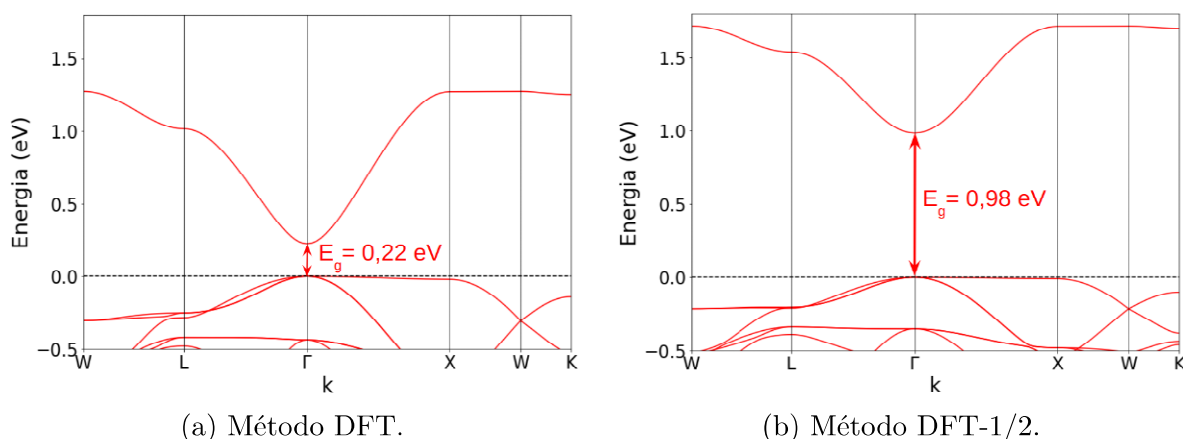
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 20 – Estrutura de bandas obtidas com Métodos DFT e DFT-1/2 para o material  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ .



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 21 – Estrutura de bandas obtidas com Métodos DFT e DFT-1/2 para o material  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ .



Fonte: elaborado pelo autor.

A partir das estruturas de bandas, determinou-se o gap de energia entre a banda de valência e a banda de condução destes materiais. Os gaps de energia calculados com a correção são apresentados e comparados com outros resultados teóricos e experimentais na [Tabela 3](#). Mesmo com a correção do gap, observa-se que os resultados obtidos ainda estão abaixo dos valores experimentais encontrados por [Kaltzoglou et al. \(2016\)](#), com erros percentuais que variam entre 5,6% e 22,2%. Já em comparação com os resultados teóricos, observa-se que os resultados obtidos se aproximam dos valores encontrados por [Huang, Jiang e Luo \(2017\)](#) utilizando o funcional HSE06, com erros percentuais entre 0,4% e 6,5%. Também se aproxima do resultado obtido por [Maughan et al. \(2016\)](#), utilizando o funcional HSE06, com um erro percentual de 1,0%.

Tabela 3 – Gaps de energia encontrados (em eV). Valores experimentais e outros valores teóricos são incluídos.

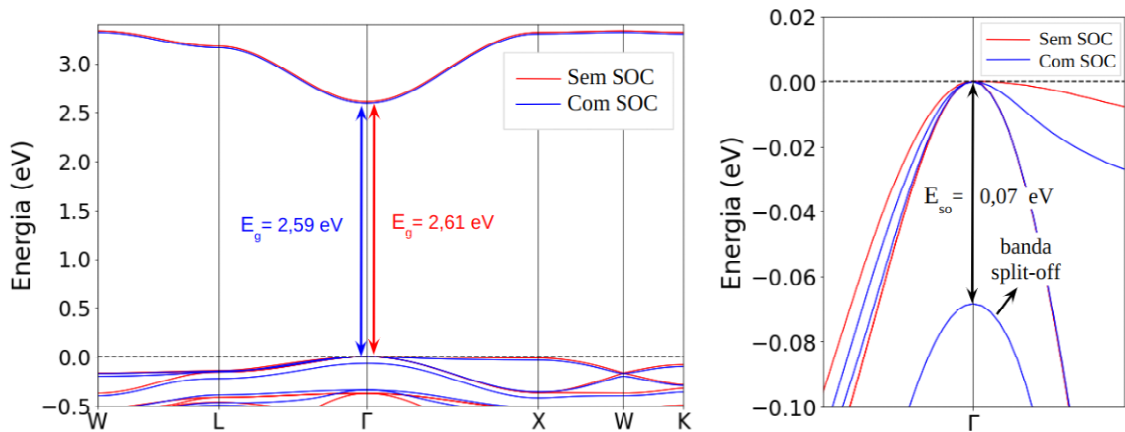
	Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>	Cs <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>	Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>
Experimentais	3,90 <sup>a</sup>	2,70 <sup>a</sup>	1,26 <sup>a</sup>
	3,90 <sup>b</sup>	2,70 <sup>b</sup>	1,25 <sup>c</sup>
Este Trabalho	3,68 <sup>d</sup>	2,35 <sup>d</sup>	0,98 <sup>d</sup>
Teóricos	3,23 <sup>e</sup>	2,24 <sup>e</sup>	0,88 <sup>e</sup>
	3,98 <sup>f</sup>	2,49 <sup>f</sup>	0,97 <sup>g</sup>
	3,83 <sup>h</sup>	2,36 <sup>h</sup>	0,92 <sup>h</sup>

<sup>a,e</sup>Kaltzoglou et al. (2016): <sup>e</sup>GW0. <sup>b,f</sup>Chen et al. (2022): <sup>f</sup>HSE06. <sup>c,g</sup>Maughan et al. (2019): <sup>g</sup>HSE06. <sup>d</sup>DFT-1/2. <sup>h</sup>Huang, Jiang e Luo (2017): HSE06.

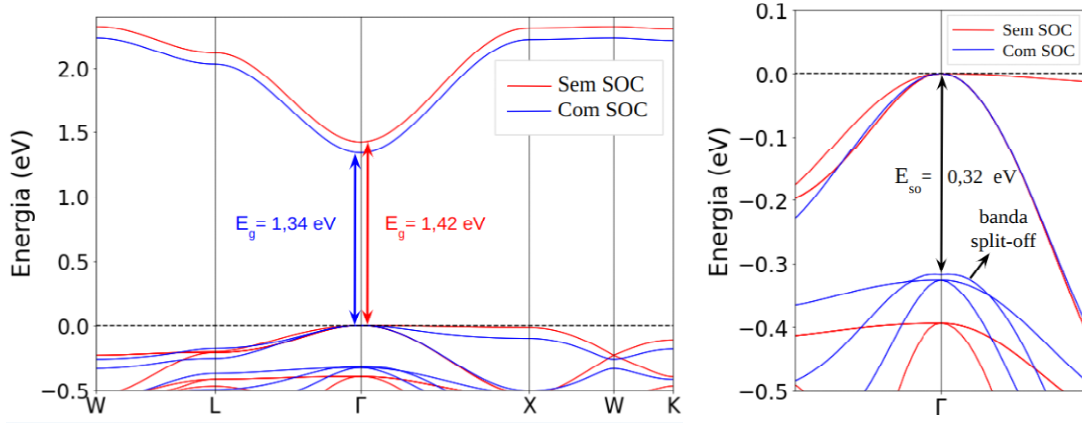
## 4.4 Efeito do acoplamento spin-órbita

As estruturas de bandas, com e sem acoplamento spin-órbita (SOC - spin orbit coupling), calculadas utilizando-se funcionais PBE, são apresentados nas Figuras 22, 23 e 24. Observa-se que o acoplamento spin-órbita provoca o deslocamento das bandas. Nos três materiais a banda de condução foi deslocada para baixo, aproximando a banda de condução da banda de valência e resultando em um gap de energia menor para os materiais. De fato, o acoplamento spin-órbita tende a diminuir o gap de energia (CROWLEY; TAHIR-KHELI; GODDARD, 2016, p. 1201). Ainda, ampliando-se a borda superior da banda de valência em torno do ponto  $\Gamma$ , observa-se que o acoplamento spin-órbita também provoca a quebra na degenerescência no topo da banda de valência, resultando no surgimento de uma banda split-off. Na estrutura de bandas gerada sem o acoplamento spin-órbita, havia três bandas degeneradas no ponto  $\Gamma$ . Com o acoplamento spin-órbita, uma das bandas é deslocada para baixo, dando origem a banda split-off.

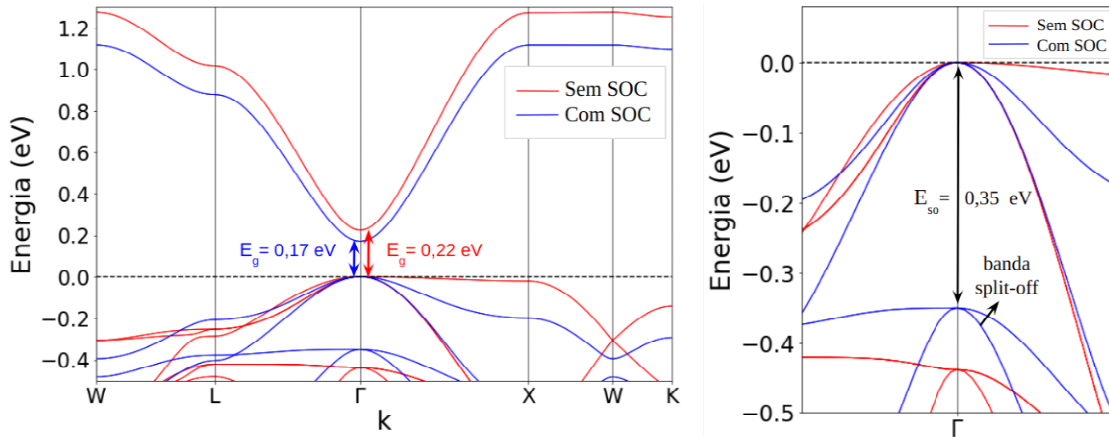
Figura 22 – Estrutura de bandas com e sem SOC para o material Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>.



À esquerda, a estrutura de bandas com e sem acoplamento spin-órbita. À direita, o topo da banda de valência foi ampliada: a energia associada à quebra de degenerescência e a banda split-off são indicadas. Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 23 – Estrutura de bandas com e sem SOC para o material  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ .

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 24 – Estrutura de bandas com e sem SOC para o material  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ .

Fonte: elaborado pelo autor.

## 4.5 Massas efetivas de portadores de carga

Os valores das massas efetivas de elétrons são apresentados na [Tabela 4](#). O material  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  apresenta as menores massas efetivas de elétrons, seguido pelos materiais  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  e  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ . O resultado indica que o mínimo da banda de condução é isotrópico para os três materiais. De fato, observa-se das Figuras [22](#), [23](#) e [24](#) (bandas em azul) que, para os três materiais, o vale da banda de condução é simétrico em relação ao ponto  $\Gamma$ , indicativo de que a curvatura nessa região é igual direções  $\Gamma \rightarrow X$  e  $\Gamma \rightarrow L$ . Os resultados obtidos por [Saparov et al. \(2016\)](#) também indicam que o mínimo da banda de condução é isotrópico para o material  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . Entretanto, não houve acordo entre os valores das massas efetivas de elétrons. Não se encontrou resultados experimentais nem resultados teóricos dos materiais  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  e  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  para se comparar.

Tabela 4 – Massas efetivas de elétrons ( $m_e^*$ ) em unidades da massa de repouso do elétron. Valores calculados com o uso dos funcionais PBE e acoplamento spin-órbita.

	Material	$m_e^*(\Gamma \rightarrow X)$	$m_e^*(\Gamma \rightarrow L)$	$m_e^*(\Gamma \rightarrow K)$
Este trabalho	Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>	0,68	0,68	0,68
	Cs <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>	0,46	0,46	0,46
	Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	0,30	0,30	0,30
Teóricos	Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	0,56 <sup>a</sup>	0,56 <sup>a</sup>	0,56 <sup>a</sup>
		0,63 <sup>b</sup>	0,63 <sup>b</sup>	0,63 <sup>b</sup>
		0,48 <sup>e</sup>	0,15 <sup>c</sup>	
			0,31 <sup>d</sup>	
			0,92 <sup>e</sup>	

<sup>a,b</sup>Saparov et al. (2016), com funcionais HSE06: <sup>a</sup>incorpora 37% da troca exata de Hartree-Fock; <sup>b</sup>incorpora 34% da troca exata de Hartree-Fock. <sup>c,d</sup>Rasukkannu, Velauthapillai e Vajeeston (2018): <sup>c</sup>com funcionais PBE; <sup>d</sup>com funcionais HSE06. <sup>e</sup>Maughan et al. (2016), com funcionais HSE06.

Os valores das massas efetivas de buracos leves e pesados são mostrados na [Tabela 5](#). Observa-se que o material Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> também apresenta as menores massas efetivas de buracos, seguido pelos materiais Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> e Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>. O máximo da banda de valência apresenta valores muito próximos das massas efetivas nas três direções calculadas. Apenas as massas efetivas de buracos pesados do material Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> apresentam uma diferença mais acentuada entre a direção  $\Gamma \rightarrow X$  e as outras direções. De fato, observa-se na [Figura 22](#) que o topo da banda de valência do Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> parece não apresentar a mesma simetria em relação ao ponto  $\Gamma$ , tendo uma curvatura menos acentuada na direção  $\Gamma \rightarrow X$ . Por outro lado, nas [Figuras 23](#) e [24](#) se observa que o topo da banda de valência é simétrico ao ponto  $\Gamma$  para os materiais Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> e o Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>. Nas [Figuras 22](#), [23](#) e [24](#) se observa que, para os três materiais, a curvatura do vale da banda de condução é maior que a do topo da banda de valência, o que também está de acordo com as [Tabelas 4](#) e [5](#), que indicam massas efetivas de elétrons menores do que as de buracos. Em comparação com os resultados teóricos, observa-se que os valores estão bastante dispersos. Em relação aos resultados obtidos por [Rasukkannu, Velauthapillai e Vajeeston \(2018\)](#) utilizando funcionais PBE, o erro percentual é de aproximadamente 34%. Como não era de se esperar, os resultados desta mesma referência utilizando funcionais HSE06 estão mais próximos, com um erro percentual de 10,9%. Não se encontrou resultados experimentais nem resultados teóricos dos materiais Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> e Cs<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> para se comparar.



Tabela 5 – Massas efetivas de buracos leves ( $m_{lh}^*$ ) e pesados ( $m_{hh}^*$ ) em unidades da massa de repouso do elétron. Valores calculados com o uso dos funcionais PBE e acoplamento spin-órbita.

	Material	$m_{lh}^*$			$m_{hh}^*$		
		$\Gamma \rightarrow X$	$\Gamma \rightarrow L$	$\Gamma \rightarrow K$	$\Gamma \rightarrow X$	$\Gamma \rightarrow L$	$\Gamma \rightarrow K$
Este trabalho	Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>	1,55	1,60	1,60	3,64	3,89	3,89
	Cs <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>	1,06	1,06	1,06	2,18	2,17	2,17
	Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	0,75	0,71	0,71	1,14	1,17	1,17
Teóricos	Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	1,18 <sup>a</sup>	3,34 <sup>a</sup>	2,58 <sup>a</sup>	32,90 <sup>a</sup>	1,41 <sup>c</sup>	-
		1,27 <sup>b</sup>	2,77 <sup>b</sup>	2,31 <sup>b</sup>	10,09 <sup>b</sup>	1,49 <sup>d</sup>	-
		-	0,53 <sup>c</sup>	-	1,32 <sup>e</sup>	2,75 <sup>e</sup>	-
		-	0,64 <sup>d</sup>	-	-	-	-

<sup>a,b</sup>Saparov et al. (2016), com funcionais HSE06: <sup>a</sup>incorpora 37% da troca exata de Hartree-Fock; <sup>b</sup>incorpora 34% da troca exata de Hartree-Fock. <sup>c,d</sup>Rasukkannu, Velauthapillai e Vajeeston (2018): <sup>c</sup>com funcionais PBE; <sup>d</sup>com funcionais HSE06. <sup>e</sup>Maughan et al. (2016), com funcionais HSE06.



## 5 Conclusões

Neste trabalho realizou-se um estudo computacional detalhado de haletos de estanho e césio com estrutura perovskita dupla ordenada por vacância:  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  e  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . A modelagem computacional realizou-se através de cálculos de primeiros princípios, utilizando-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a partir do software Quantum ESPRESSO.

Entre outros, conseguiu-se: determinar as constantes de rede e os módulos de elasticidade volumétricos (propriedades estruturais); determinar as estruturas de bandas e as densidades de estados projetadas (propriedades eletrônicas); comparar diferentes tipos de funcionais (PBE e PBEsol) na determinação de propriedades estruturais; investigar os efeitos do acoplamento spin-órbita; determinar as massas efetivas de portadores de carga. Sempre que possível, os resultados foram comparados com os da literatura. Com exceção dos módulos de elasticidade volumétrica, os resultados obtidos nesse trabalho se aproximam de resultados teóricos encontrados por outros autores. Como já esperado, os valores obtidos para os gaps de energia com o Método DFT ficaram bastante abaixo dos valores experimentais, devido à limitações da própria DFT. Nesse sentido, a correção do gap realizado com o Método DFT-1/2 apresentou melhorias significativas.

Os resultados evidenciaram que os três materiais pesquisados apresentam gap direto, o que geralmente é desejado do ponto de vista da aplicação em células fotovoltaicas, conforme mencionado no [Capítulo 1](#). Os materiais  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  e  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  apresentaram altos gaps de energia (3,90 e 2,70 eV, respectivamente), o que está acima da faixa ideal de gaps esperados, indicando que estes materiais podem não ser os mais apropriados para aplicação em células fotovoltaicas. Nesse sentido, o material  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , com um gap de energia de 1,26 eV (dentro da faixa esperada de 1 a 1,8 eV) pode ser mais promissor. Os materiais  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  e  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  apresentam as maiores massas efetivas de portadores de carga, indicando novamente que podem não ser os melhores materiais para serem utilizados em células fotovoltaicas. O material  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ , por outro lado, apresentou as menores massas efetivas de elétrons e buracos para todas as direções calculadas, indicativo de que pode ser um material promissor. Por fim, em comparação com as perovskitas ideais ([Apêndice A](#)), os resultados são semelhantes: também apresentam gap direto, com gaps de energia um pouco menores do que as perovskitas duplas ordenadas por vacância, o que pode ser considerado uma vantagem. No entanto, como mencionado no [Capítulo 1](#), essas perovskitas ideais apresentam alta instabilidade em presença de ar e umidade, o que confere a vantagem às perovskitas duplas ordenadas por vacância.vacância.

## Referências

ALI, L. et al. Theoretical studies of CsSnX<sub>3</sub> (X= Cl, Br and I) for energy storage and hybrid solar cell applications. **Materials Today Communications**, v. 25, p. 101517, ago. 2020. Citado na página 48.

ALI, M. S. et al. Lead-free CsSnCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals: rapid synthesis, experimental characterization and DFT simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 23, n. 38, p. 22184–22198, out. 2021. ISSN 1463-9084. Publisher: The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/cp/d1cp02666f>>. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 50.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. FOTOELETROCATÁLISE EM SEMI-CONDUTORES: DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS ATÉ SUA CONFORMAÇÃO À NANOESCALA. **Química Nova**, v. 41, p. 326–339, mar. 2018. ISSN 0100-4042, 1678-7064. Publisher: Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/QkYzQTQFCdTXcjHxXnPCWYS/>>. Citado na página 11.

BARRETT, J. et al. The Mössbauer effect in tin(II) compounds. Part XI. The spectra of cubic trihalogenostannates(II). **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, n. 0, p. 3105–3108, jan. 1971. ISSN 0022-4944. Publisher: The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1971/j1/j19710003105>>. Citado na página 48.

BELESSIOTIS, G. V. et al. Temperature effects on the vibrational properties of the Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> ‘defect’ perovskites (X = I, Br, Cl). **Materials Chemistry and Physics**, v. 267, p. 124679, jul. 2021. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058421004624>>. Citado na página 28.

BIRCH, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. **Physical Review**, v. 71, n. 11, p. 809–824, jun. 1947. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.809>>. Citado na página 22.

BLOCH, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. **Z. Physik** **52**, 555–600 (1928), v. 52, p. 555, 1928. Disponível em: <[https://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/reference/referencespapers.aspx?referenceid=1476525](https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/referencespapers.aspx?referenceid=1476525)>. Citado na página 19.

BLöCHL, P. E.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 49, n. 23, p. 16223–16233, jun. 1994. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.16223>>. Citado na página 23.

BORRIELLO, I.; CANTELE, G.; NINNO, D. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. **Physical Review B**, v. 77,

n. 23, p. 235214, jun. 2008. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.235214>>. Citado na página 48.

BRIK, M. G. Comparative first-principles calculations of electronic, optical and elastic anisotropy properties of CsXBr<sub>3</sub> (X=Ca,Ge,Sn ) crystals. **Solid State Communications**, v. 151, n. 23, p. 1733–1738, dez. 2011. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109811004716>>. Citado na página 48.

BRILL, T. B.; GEARHART, R. C.; WELSH, W. A. Crystal structures of M<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> salts. An analysis of the “crystal field effect” in their nuclear quadrupole resonance and vibrational spectra. **Journal of Magnetic Resonance (1969)**, v. 13, n. 1, p. 27–37, jan. 1974. ISSN 0022-2364. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022236474901012>>. Citado na página 27.

CAETANO, C. **Propriedades físicas de ligas semicondutoras de nitretos do grupo III e de semicondutores magnéticos (III,MT)V**. Tese (Text) — Brasil. Ministério da Defesa. Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA). Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), 2009. Disponível em: <<https://bv.fapesp.br/pt/publicacao/8250/propriedades-fisicas-de-ligas-semicondutoras-de-nitretos-do/>>. Citado na página 18.

CARMONA, V. S. **CF086 - Introdução a Física do Estado Sólido 1 - ppt carregar**. 2019. Disponível em: <<https://slideplayer.com.br/slide/13482633/>>. Citado na página 14.

CHAKHMOURADIAN, A.; WOODWARD, P. Celebrating 175 years of perovskite research: A tribute to Roger H. Mitchell. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 41, p. 387–391, jun. 2014. Citado na página 15.

CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 5, p. 676–677, maio 2004. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1721711>>. Citado na página 9.

CHEN, F. et al. First principles prediction of the carrier mobilities and optical properties of strained lead free perovskite Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub>(X=Cl, Br). **Solid State Communications**, v. 353, p. 114868, set. 2022. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109822001971>>. Citado na página 32.

CHEN, Z. et al. Schottky solar cells based on CsSnI<sub>3</sub> thin-films. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 9, p. 093901, ago. 2012. ISSN 0003-6951. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4748888>>. Citado na página 10.

CHUNG, I. et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. **Nature**, v. 485, n. 7399, p. 486–489, maio 2012. ISSN 1476-4687. Number: 7399 Publisher: Nature Publishing Group. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nature11067>>. Citado na página 15.

CHUNG, I. et al. CsSnI<sub>3</sub>: Semiconductor or Metal? High Electrical Conductivity and Strong Near-Infrared Photoluminescence from a Single Material. High Hole Mobility and

Phase-Transitions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 20, p. 8579–8587, maio 2012. ISSN 0002-7863. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja301539s>>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 48.

COUTINHO, N. d. F. **Células solares sensibilizadas por corante**. [S.l.], 2014. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/Acervo/Detalhe/938482>>. Citado na página 9.

CROWLEY, J. M.; TAHIR-KHELI, J.; GODDARD, W. A. I. Resolution of the Band Gap Prediction Problem for Materials Design. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 7, p. 1198–1203, abr. 2016. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02870>>. Citado na página 32.

ENERGIA, A. I. de. **Energy Statistics Data Browser – Data Tools**. 2020. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser>>. Citado na página 9.

FEITOSA, H. F. **Welcome to minushalf’s documentation! — minushalf 1.0 documentation**. 2021. Disponível em: <<https://minushalf.readthedocs.io/en/latest/index.html#>>. Citado na página 20.

FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors. **Physical Review B**, v. 78, n. 12, p. 125116, set. 2008. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.125116>>. Citado na página 20.

FISCHER, T. H.; ALMLOF, J. **General methods for geometry and wave function optimization**. 1992. Archive Location: world Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100203a036>>. Citado na página 23.

GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, set. 2009. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>>. Citado na página 21.

GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A. review-article, **Perovskite Solar Cells: The Birth of a New Era in Photovoltaics**. 2017. Archive Location: world Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsenergylett.7b00137>>. Citado na página 10.

GROTE, C.; BERGER, R. F. Strain Tuning of Tin–Halide and Lead–Halide Perovskites: A First-Principles Atomic and Electronic Structure Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 40, p. 22832–22837, out. 2015. ISSN 1932-7447. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07446>>. Citado na página 50.

Hayatullah et al. Physical Properties of CsSnM<sub>3</sub> (M = Cl, Br, I): A First Principle Study. **Acta Physica Polonica A**, v. 124, n. 1, p. 102–107, jul. 2013. ISSN 0587-4246, 1898-794X. Disponível em: <<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/124/a124z1p20.pdf>>. Citado na página 48.

- HEDIN, L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. **Physical Review**, v. 139, n. 3A, p. A796–A823, ago. 1965. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.139.A796>>. Citado na página 20.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, abr. 2003. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1564060>>. Citado na página 20.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado na página 17.
- HUANG, H.-M.; JIANG, Z.-Y.; LUO, S.-J. First-principles investigations on the mechanical, thermal, electronic, and optical properties of the defect perovskites Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> (X = Cl, Br, I)\*. **Chinese Physics B**, v. 26, n. 9, p. 096301, ago. 2017. ISSN 1674-1056. Publisher: Chinese Physical Society and IOP Publishing Ltd. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/26/9/096301>>. Citado 5 vezes nas páginas 21, 27, 28, 31 e 32.
- IM, J.-H. et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. **Nanoscale**, v. 3, n. 10, p. 4088–4093, out. 2011. ISSN 2040-3372. Publisher: The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/nr/c1nr10867k>>. Citado na página 9.
- ISLAM, J.; HOSSAIN, A. K. M. A. Narrowing band gap and enhanced visible-light absorption of metal-doped non-toxic CsSnCl<sub>3</sub> metal halides for potential optoelectronic applications. **RSC Advances**, v. 10, n. 13, p. 7817–7827, fev. 2020. ISSN 2046-2069. Publisher: The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ra/c9ra10407k>>. Citado 3 vezes nas páginas 48, 49 e 50.
- ISLAM, M. N.; PODDER, J.; ALI, M. L. The effect of metal substitution in CsSnI<sub>3</sub> perovskites with enhanced optoelectronic and photovoltaic properties. **RSC Advances**, v. 11, n. 62, p. 39553–39563, dez. 2021. ISSN 2046-2069. Publisher: The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ra/d1ra07609d>>. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 50.
- JANAK, J. F. Proof that  $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i$  in density-functional theory. **Physical Review B**, v. 18, n. 12, p. 7165–7168, dez. 1978. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.18.7165>>. Citado na página 20.
- JENA, A. K.; KULKARNI, A.; MIYASAKA, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 5, p. 3036–3103, mar. 2019. ISSN 0009-2665. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 10 e 15.



- JEON, N. J. et al. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. **Nature Materials**, v. 13, n. 9, p. 897–903, set. 2014. ISSN 1476-4660. Number: 9 Publisher: Nature Publishing Group. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nmat4014>>. Citado na página 10.
- KALTZOGLU, A. et al. Optical-Vibrational Properties of the Cs<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> (X = Cl, Br, I) Defect Perovskites and Hole-Transport Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 22, p. 11777–11785, jun. 2016. ISSN 1932-7447. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02175>>. Citado 5 vezes nas páginas 10, 27, 28, 31 e 32.
- KHOLIL, M. I. et al. Influence of molybdenum and technetium doping on visible light absorption, optical and electronic properties of lead-free perovskite CsSnBr<sub>3</sub> for optoelectronic applications. **RSC Advances**, v. 11, n. 4, p. 2405–2414, jan. 2021. ISSN 2046-2069. Publisher: The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ra/d0ra09853a>>. Citado 3 vezes nas páginas 48, 49 e 50.
- KIM, H.-S. et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. **Scientific Reports**, v. 2, n. 1, p. 591, ago. 2012. ISSN 2045-2322. Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/srep00591>>. Citado na página 9.
- KITTEL, C. **Introdução física do estado sólido**. 5. ed. [S.l.]: Guanabara, 1978. Citado 4 vezes nas páginas 12, 13, 14 e 24.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado na página 17.
- KOJIMA, A. et al. Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-halide Compounds (5). In: **ECS Meeting Abstracts**. [s.n.], 2007. MA2007-02, p. 352–352. ISSN: 2151-2043 Issue: 8 Journal Abbreviation: Meet. Abstr. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/MA2007-02/8/352>>. Citado na página 9.
- KOJIMA, A. et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, maio 2009. ISSN 0002-7863. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja809598r>>. Citado na página 9.
- KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3, p. 176–179, jun. 1999. ISSN 1093-3263. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1093326399000285>>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 47.
- KÖRBEL, S.; MARQUES, M.; BOTTI, S. Stability and electronic properties of new inorganic perovskites from high-throughput: Ab initio calculations. **J. Mater. Chem. C**, v. 4, mar. 2016. Citado na página 50.

LARSEN, A. H. et al. The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms. **Journal of Physics. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal**, v. 29, n. 27, p. 273002, jul. 2017. ISSN 1361-648X. Citado na página 22.

LEE, B. et al. research-article, **Air-Stable Molecular Semiconducting Iodosalts for Solar Cell Applications: Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> as a Hole Conductor**. 2014. Archive Location: world Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja508464w>>. Citado na página 10.

LEE, J. G. **Computational Materials Science: An Introduction, Second Edition**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. ISBN 978-1-315-36842-9. Citado 3 vezes nas páginas 16, 18 e 19.

LEE, M. M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. **Science (New York, N.Y.)**, v. 338, n. 6107, p. 643–647, nov. 2012. ISSN 1095-9203. Citado na página 10.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. ISBN 978-0-521-78285-2. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/books/electronic-structure/DDFE838DED61D7A402FDF20D735BC63A>>. Citado 4 vezes nas páginas 16, 18, 19 e 20.

MAUGHAN, A. E. et al. Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> and Cs<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 27, p. 8453–8464, jul. 2016. ISSN 0002-7863. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.6b03207>>. Citado 3 vezes nas páginas 31, 34 e 35.

MAUGHAN, A. E. et al. Perspectives and Design Principles of Vacancy-Ordered Double Perovskite Halide Semiconductors. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 4, p. 1184–1195, fev. 2019. ISSN 0897-4756. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05036>>. Citado 4 vezes nas páginas 10, 15, 16 e 32.

MAYER, D. **Simple cubic crystal structure**. 2007. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic.svg>>. Citado na página 13.

MAYER, D.; DRBOB. **English: Cubic, face-centered en:crystal structure**. 2004. Disponível em: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic,\\_face-centered.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic,_face-centered.png)>. Citado na página 13.

MAYER, D.; DRBOB. **English: Body-centered cubic crystal structure**. 2007. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic-body-centered.svg>>. Citado na página 13.

MIN, H. et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO<sub>2</sub> electrodes. **Nature**, v. 598, n. 7881, p. 444–450, out. 2021. ISSN 1476-4687. Number: 7881 Publisher: Nature Publishing Group. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41586-021-03964-8>>. Citado na página 10.

MITZI, D. B. et al. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 6, p. 1421–1436, jun.

2011. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024810006719>>. Citado na página 11.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis. **Journal of Applied Crystallography - J APPL CRYST**, v. 41, p. 653–658, jun. 2008. Citado 3 vezes nas páginas 16, 21 e 47.

PEEDIKAKKANDY, L.; BHARGAVA, P. Recrystallization and phase stability study of cesium tin iodide for application as a hole transporter in dye sensitized solar cells. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 33, p. 103–109, maio 2015. ISSN 1369-8001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800115000335>>. Citado na página 10.

PEEDIKAKKANDY, L.; BHARGAVA, P. Composition dependent optical, structural and photoluminescence characteristics of cesium tin halide perovskites. **RSC Advances**, v. 6, n. 24, p. 19857–19860, fev. 2016. ISSN 2046-2069. Publisher: The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c5ra22317b>>. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 50.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado na página 19.

PERDEW, J. P. et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 13, p. 136406, abr. 2008. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406>>. Citado na página 19.

QIU, X. et al. From unstable CsSnI<sub>3</sub> to air-stable Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>: A lead-free perovskite solar cell light absorber with bandgap of 1.48eV and high absorption coefficient. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 159, p. 227–234, jan. 2017. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024816303622>>. Citado na página 10.

Quantum ESPRESSO. **Input File Description: Program: pw.x / PWscf / Quantum ESPRESSO**. 2023. Disponível em: <[https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT\\_PW.html#idm310](https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PW.html#idm310)>. Citado na página 22.

RASUKKANNU, M.; VELAUTHAPILLAI, D.; VAJEESTON, P. A first-principle study of the electronic, mechanical and optical properties of inorganic perovskite Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> for intermediate-band solar cells. **Materials Letters**, v. 218, p. 233–236, maio 2018. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X18302362>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.

ROKNUZZAMAN, M. et al. Towards lead-free perovskite photovoltaics and optoelectronics by ab-initio simulations. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 14025, out. 2017. ISSN 2045-2322. Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41598-017-13172-y>>. Citado na página 50.

SAPAROV, B. et al. Thin-Film Deposition and Characterization of a Sn-Deficient Perovskite Derivative Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 7, p. 2315–2322,



- abr. 2016. ISSN 0897-4756. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00433>>. Citado 3 vezes nas páginas 33, 34 e 35.
- SHAH, A. et al. Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells. **Science**, v. 285, n. 5428, p. 692–698, jul. 1999. Publisher: American Association for the Advancement of Science. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/full/10.1126/science.285.5428.692>>. Citado na página 11.
- SHUM, K. et al. Synthesis and characterization of CsSnI<sub>3</sub> thin films. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 22, p. 221903, jun. 2010. ISSN 0003-6951. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3442511>>. Citado na página 50.
- SILVA, E. L. da et al. Phase stability and transformations in the halide perovskite  $\text{CsSnI}_3$ . **Physical Review B**, v. 91, n. 14, p. 144107, abr. 2015. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.144107>>. Citado na página 48.
- SLATER, J. C.; JOHNSON, K. H. Self-Consistent-Field  $\alpha$  Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids. **Physical Review B**, v. 5, n. 3, p. 844–853, fev. 1972. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.844>>. Citado na página 20.
- STOUMPOS, C. C.; MALLIAKAS, C. D.; KANATZIDIS, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 15, p. 9019–9038, ago. 2013. ISSN 0020-1669. Publisher: American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ic401215x>>. Citado na página 27.
- SUTHERLAND, B. R. Solar Materials Find Their Band Gap. **Joule**, v. 4, n. 5, p. 984–985, maio 2020. ISSN 2542-4351. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435120301847>>. Citado na página 11.
- TORRES, D. I.; FREIRE, J. D.; KATIYAR, R. S. Lattice dynamics of crystals having  $R_2\text{MX}_6$  structure. **Physical Review B**, v. 56, n. 13, p. 7763–7766, out. 1997. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.7763>>. Citado na página 27.
- VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, abr. 1990. Publisher: American Physical Society. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>>. Citado na página 19.
- WANG, G.; WANG, D.; SHI, X. Electronic structure and optical properties of Cs<sub>2</sub>AX<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (A=Ge,Sn,Pb; X,X=Cl,Br,I). **AIP Advances**, v. 5, n. 12, p. 127224, dez. 2015. ISSN 2158-3226. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4939016>>. Citado na página 27.
- YAMADA, K. et al. Structural Phase Transitions of the Polymorphs of CsSnI<sub>3</sub> by Means of Rietveld Analysis of the X-Ray Diffraction. **Chemistry Letters**, v. 20, n. 5, p. 801–804, maio 1991. ISSN 0366-7022. Publisher: The Chemical Society of Japan. Disponível em: <<https://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/cl.1991.801>>. Citado na página 48.

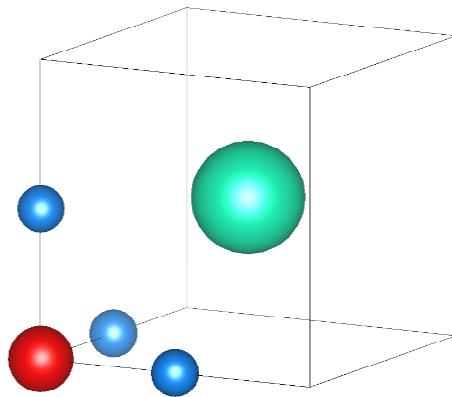
YIN, W.-J.; SHI, T.; YAN, Y. Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance. **Advanced Materials**, v. 26, n. 27, p. 4653–4658, jul. 2014. ISSN 1521-4095. Publisher: John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201306281>>. Citado na página 11.

YUAN, Y. et al. Nature of the band gap of halide perovskites ABX<sub>3</sub> (A = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, Cs; B = Sn, Pb; X = Cl, Br, I): First-principles calculations\*. **Chinese Physics B**, v. 24, n. 11, p. 116302, out. 2015. ISSN 1674-1056. Publisher: IOP Publishing. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/24/11/116302>>. Citado na página 50.

# Apêndices

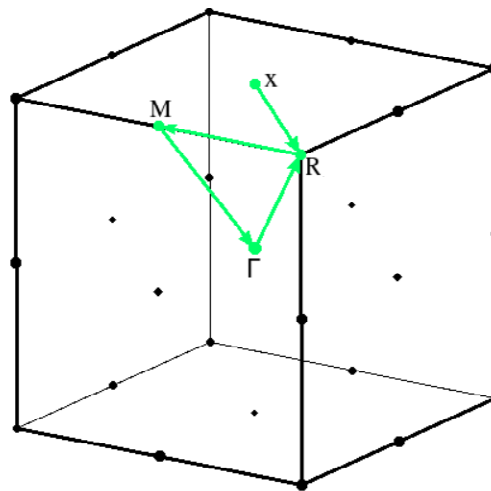
# APÊNDICE A – Resultados obtidos para as perovskitas cúbicas ideais

Figura 25 – Célula primitiva utilizada nos cálculos dos materiais.



Em verde estão representados os íons de Césio, em vermelho os íons de estanho e em azul os halogênios. Fonte: elaborado pelo autor com o software VESTA ([MOMMA; IZUMI, 2008](#)).

Figura 26 – Caminho percorrido na primeira zona de Brillouin.



As flechas em verde representam o caminho percorrido nos cálculos de estrutura de bandas, com 30 pontos  $k$  em cada direção. Fonte: elaborado pelo autor com o software XCrySDen ([KOKALJ, 1999](#)).

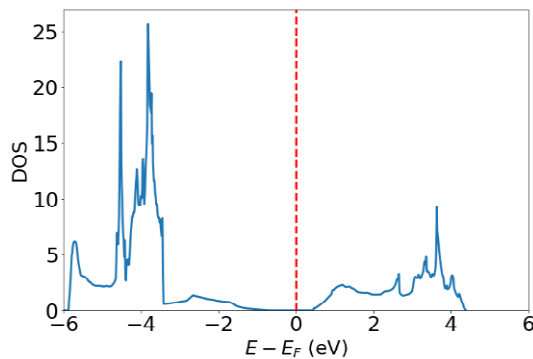
Tabela 6 – Constantes de rede e módulos de elasticidade volumétrico. Valores experimentais e outros valores teóricos são incluídos.

	Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>		Cs <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>		Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	
	<i>a</i> (Å)	<i>B</i> (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>B</i> (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>B</i> (GPa)
Experimentais	5,58 <sup>a</sup>	-	5,80 <sup>b</sup>	-	6,21 <sup>c</sup>	-
	5,56 <sup>b</sup>	-	5,80 <sup>d</sup>	-	6,22 <sup>e</sup>	-
Este Trabalho	5,63 <sup>f</sup>	22,33 <sup>f</sup>	5,89 <sup>f</sup>	19,14 <sup>f</sup>	6,28 <sup>f</sup>	61,26 <sup>f</sup>
	5,62 <sup>g</sup>	-	5,89 <sup>g</sup>	-	6,27 <sup>g</sup>	-
Teóricos	5,49 <sup>h</sup>	27,68 <sup>h</sup>	5,71 <sup>h</sup>	25,19 <sup>h</sup>	6,14 <sup>h</sup>	17,59 <sup>h</sup>
	5,62 <sup>i</sup>	29,00 <sup>i</sup>	5,81 <sup>i</sup>	23,54 <sup>i</sup>	6,27 <sup>i</sup>	20,00 <sup>i</sup>
	5,60 <sup>j</sup>	-	5,85 <sup>k</sup>	-	6,23 <sup>j</sup>	18,33 <sup>l</sup>
	5,62 <sup>m</sup>	-	5,75 <sup>n</sup>	-	6,13 <sup>l</sup>	-
	5,61 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-

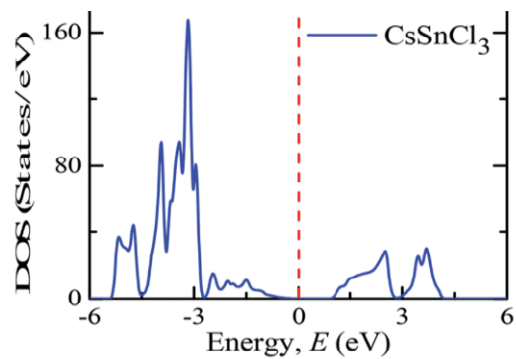
<sup>a</sup>Ali et al. (2021). <sup>b</sup>Barrett et al. (1971). <sup>c</sup>Chung et al. (2012b). <sup>d</sup>Peedikakkandy e Bhargava (2016). <sup>e</sup>Yamada et al. (1991). <sup>f</sup>1<sup>o</sup> método. <sup>g</sup>2<sup>o</sup> Método. <sup>h</sup>Hayatullah et al. (2013). <sup>i</sup>Ali et al. (2020). <sup>j</sup>Borriello, Cantele e Ninno (2008). <sup>k</sup>Kholil et al. (2021). <sup>l</sup>Silva et al. (2015). <sup>m</sup>Islam e Hossain (2020). <sup>n</sup>Brik (2011).

Tabela 7 – Distâncias obtidas entre os íons da célula e seus primeiros vizinhos (em Å), comparadas com outros resultados teóricos e experimentais.

	CsSnCl <sub>3</sub>		CsSnBr <sub>3</sub>		CsSnI <sub>3</sub>	
	Sn - Cl	Cs - Cl	Sn - Br	Cs - Br	Sn - I	Cs - I
Este Trabalho	2,81	3,98	2,94	4,16	3,14	4,44

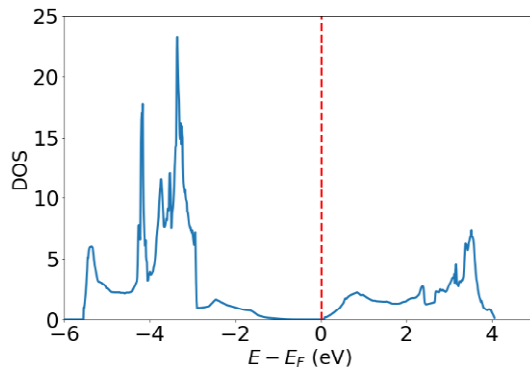
 Figura 27 – Densidade de estado total (unidades arbitrárias) para o material CsSnCl<sub>3</sub>.


Fonte: elaborado pelo autor.

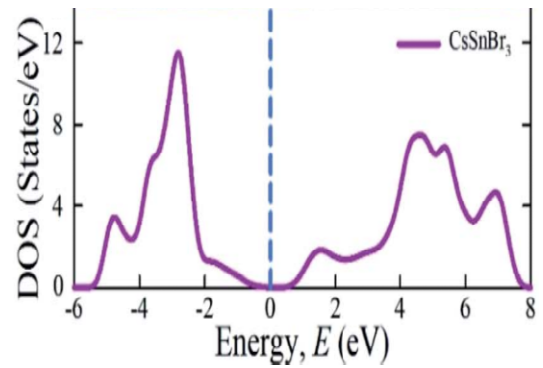


Fonte: Islam e Hossain (2020).

Figura 28 – Densidade de estado total (unidades arbitrárias) para o material CsSnBr<sub>3</sub>.

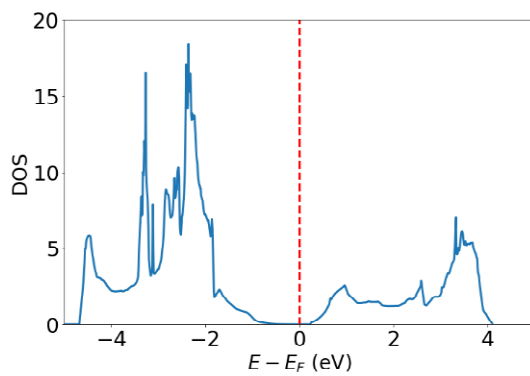


Fonte: elaborado pelo autor.

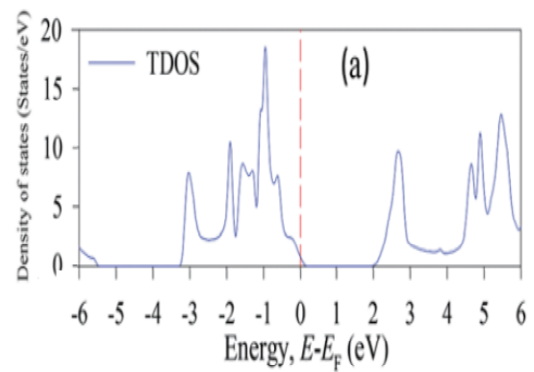


Fonte: Kholil et al. (2021).

Figura 29 – Densidade de estado total (unidades arbitrárias) para o material CsSnI<sub>3</sub>.

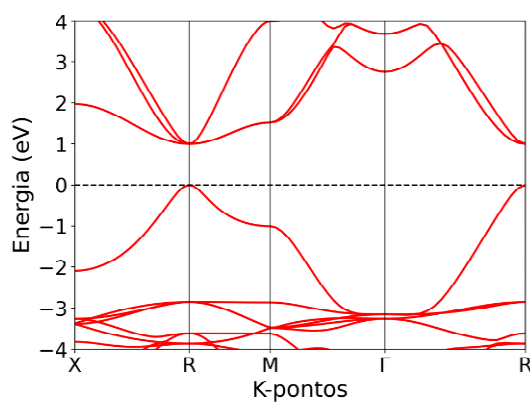


Fonte: elaborado pelo autor.

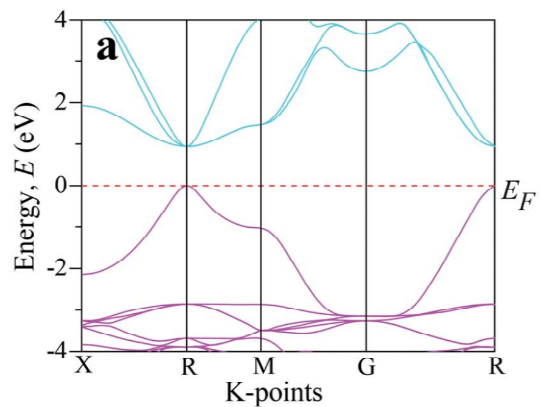


Fonte: Islam, Podder e Ali (2021).

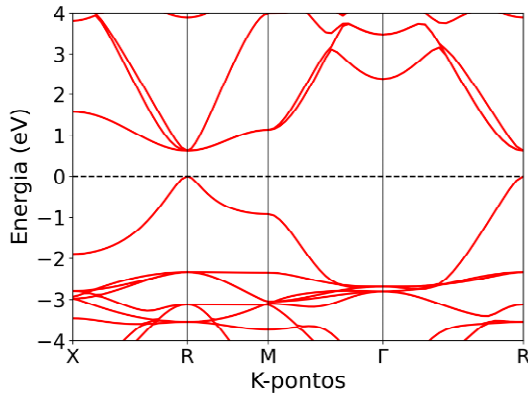
Figura 30 – Estrutura de bandas para o material CsSnCl<sub>3</sub>.



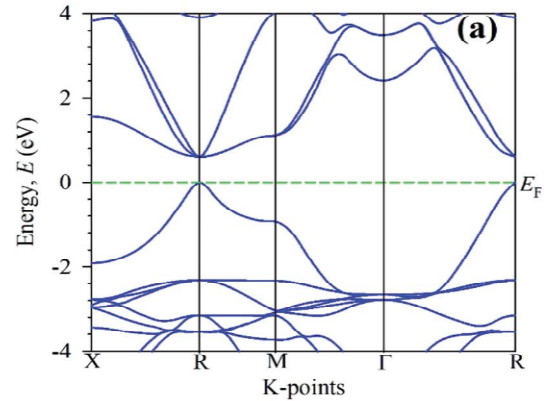
Fonte: elaborado pelo autor.



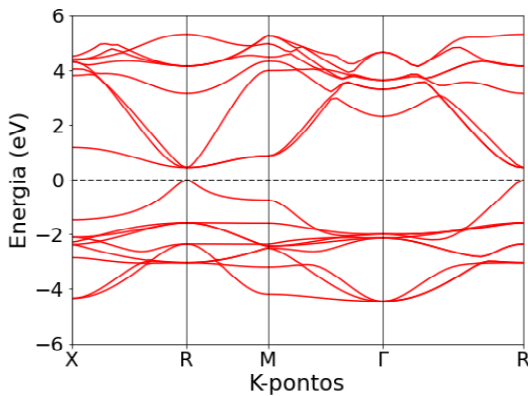
Fonte: Islam e Hossain (2020).

Figura 31 – Estrutura de bandas para o material CsSnBr<sub>3</sub>.


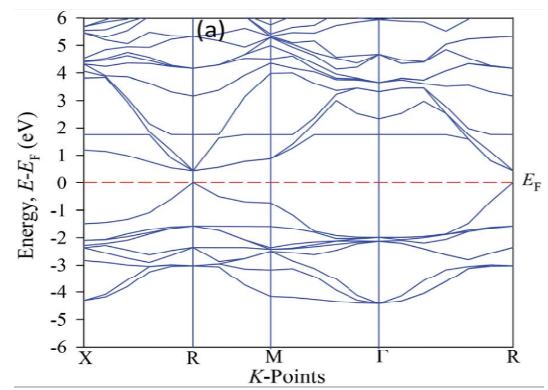
Fonte: elaborado pelo autor.



Fonte: Kholil et al. (2021).

 Figura 32 – Estrutura de bandas para o material CsSnI<sub>3</sub>.


Fonte: elaborado pelo autor.



Fonte: Islam, Podder e Ali (2021).

Tabela 8 – Gaps de energia encontrados (em eV). Valores experimentais e outros valores teóricos são incluídos.

	CsSnCl <sub>3</sub>	CsSnBr <sub>3</sub>	CsSnI <sub>3</sub>
Experimentais	2,98 <sup>a</sup>	1,75 <sup>b</sup>	1,30 <sup>c</sup>
Este Trabalho	0,99	0,62	0,44
Teóricos	0,96 <sup>d</sup>	0,61 <sup>d</sup>	0,46 <sup>d</sup>
	0,94 <sup>e</sup>	0,62 <sup>e</sup>	0,41 <sup>e</sup>
	1,00 <sup>f</sup>	0,64 <sup>f</sup>	0,59 <sup>f</sup>
	0,97 <sup>g</sup>	0,61 <sup>h</sup>	0,44 <sup>i</sup>
	0,95 <sup>a</sup>	-	0,48 <sup>j</sup>

<sup>a</sup>Ali et al. (2021). <sup>b</sup>Peedikakkandy e Bhargava (2016). <sup>c</sup>Shum et al. (2010). <sup>d</sup>Yuan et al. (2015). <sup>e</sup>Roknuzzaman et al. (2017). <sup>f</sup>Körbel, Marques e Botti (2016). <sup>g</sup>Islam e Hossain (2020). <sup>h</sup>Kholil et al. (2021). <sup>i</sup>Islam, Podder e Ali (2021). <sup>j</sup>Grote e Berger (2015).