

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica e Molecular.

Débora Nazaré de Freitas

**ESTUDO DO POLIMORFISMO EM PEROVSKITAS
INORGÂNICAS PARA USO EM CÉLULAS SOLARES:
EFEITOS DE QUASI-PARTÍCULAS E RELATIVÍSTICOS**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

Prof. Dr. Marcelo Marques
Orientador

Prof. Dr. Jeanlex de Sousa
Coorientador

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2025

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

de Freitas, Débora Nazaré

Estudo do polimorfismo em perovskitas inorgânicas para uso em células solares: efeitos de quasi-partículas e relativísticos / Débora Nazaré de Freitas.

São José dos Campos, 2025.

141f.

Tese de Doutorado – Curso de Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2025. Orientador: Prof. Dr. Marcelo Marques. Coorientador: Prof. Dr. Jeanlex de Sousa.

I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DE FREITAS, Débora Nazaré. **Estudo do polimorfismo em perovskitas inorgânicas para uso em células solares: efeitos de quasi-partículas e relativísticos**. 2025. 141f. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DA AUTORA: Débora Nazaré de Freitas

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo do polimorfismo em perovskitas inorgânicas para uso em células solares: efeitos de quasi-partículas e relativísticos.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2025

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a autorização da autora.

Débora Nazaré de Freitas
Rua Paraibuna, 443
12.245-020 – São José dos Campos–SP

ESTUDO DO POLIMORFISMO EM PEROVSKITAS INORGÂNICAS PARA USO EM CÉLULAS SOLARES: EFEITOS DE QUASI-PARTÍCULAS E RELATIVÍSTICOS

Débora Nazaré de Freitas

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Filipe Matusalém de Souza	Presidente	-	ITA
Prof. Dr.	Marcelo Marques	Orientador	-	ITA
Prof. Dr.	Jeanlex de Sousa	Coorientador	-	UFC
Prof. Dr.	Ivan Guilhon Mitozo Rocha	Membro Interno	-	ITA
Dr.	Alan Barros de Oliveira	Membro Externo	-	UFOP
Dr.	Lucy Vitoria Credidio Assali	Membro Externo	-	USP

Para Claudio, a melhor companhia em
todos os momentos.

Agradecimentos

Expresso minha profunda gratidão a todos que, de perto ou de longe, se fizeram presentes em minha trajetória e torceram por este trabalho.

Aos meus familiares, amigos e colegas, meu sincero agradecimento pelo apoio. Em especial, agradeço às enfermeiras da Quimioterapia do Hospital Pio XII, que viram essa tese nascer, obrigada pela torcida e pelo trabalho maravilhoso que vocês fazem, vocês tornam os dias de tratamento menos pesados.

Agradeço ao professor Marcelo Marques, cuja orientação e conversas foram fundamentais, e aos integrantes do grupo GMSN, por suas valiosas discussões.

Também expresso minha gratidão aos colegas da pós-graduação do ITA, que com suas conversas e momentos de descontração tornaram esse percurso muito mais agradável, e aos professores Rene Spada e Francisco Bolívar, cujo imprescindível auxílio burocrático foi decisivo em um período complicado.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida, cuja colaboração viabilizou a realização deste trabalho.

“Se você quer saber como um homem é, veja como ele trata os inferiores, e não os seus iguais.” - Sirius Black em Harry Potter e O Cálice de Fogo

Memento Mori

Resumo

Perovskitas inorgânicas são compostos atualmente associados à tecnologias fotovoltaica e optoeletrônica que ainda apresentam grandes desafios experimentais e teóricos. O potencial inexplorado desta classe de materiais reside na sua vasta diversidade química e estrutural, além de um conjunto de estruturas cristalinas energeticamente competitivas. No presente trabalho, foi realizado um estudo sistemático do polimorfismo de 84 perovskitas inorgânicas (12 compostos em 7 estruturas cristalinas) por meio de cálculos de primeiros princípios utilizando um modelo teórico que inclui correções de quasipartículas via DFT-1/2, com inclusão de efeitos relativísticos. Esta abordagem forneceu uma visão mais ampla e confiável das propriedades desses materiais uma vez que os valores individuais de band gap, de maneira geral, apresentam excelente concordância com o conjunto de dados teóricos e experimentais disponíveis e explorados, com exceção dos valores experimentais para as estruturas cúbicas, cujas pequenas discrepâncias são quantificadas e discutidas. Por meio dos resultados estabeleceu-se como tendências químicas e estruturais norteiam a estabilidade e modulam propriedades optoeletrônicas, com base nas correlações obtidas entre essas quantidades. A principal tendência observada para o aumento do band gap está relacionada com a estrutura cristalina seguindo a seguinte sequência: cúbica \rightarrow tetragonal \rightarrow γ -Pnma \rightarrow romboédrica \rightarrow δ -Pnma. Adicionalmente, avaliou-se o impacto dessas tendências sobre as massas efetivas dos portadores de carga e as propriedades ópticas, observando-se incremento progressivo das massas efetivas em relação aos halogênios na seguinte ordem: I \rightarrow Br \rightarrow Cl \rightarrow F, comportamento que também se refletiu na absorção. Além disso, os resultados fornecem previsões para sistemas potencialmente interessantes, porém ainda pouco explorados, como é o caso do CsGeI₃ na estrutura tetragonal I4/mcm que apresenta diversos parâmetros ótimos do ponto de vista de sistemas fotovoltaicos, como band gap ideal, baixa massa efetiva e alta absorção. Esses resultados reforçam a viabilidade da engenharia estrutural de band gap nesses compostos e delineiam caminhos viáveis para sua implementação no ajuste de propriedades optoeletrônicas por meio do controle combinado de elementos e estrutura.

Abstract

Inorganic perovskites are compounds currently associated with photovoltaic and optoelectronic technologies, yet they still present significant experimental and theoretical challenges. The untapped potential of this class of materials lies in its vast chemical and structural diversity, as well as in a set of energetically competitive crystal structures. In the present work, a systematic study of polymorphism was conducted on 84 inorganic perovskites (12 compounds in 7 crystal structures) through first-principles calculations using a theoretical model that incorporates quasiparticle corrections via DFT-1/2, along with relativistic effects. This approach provided a broader and more reliable understanding of the properties of these materials, as the individual band gap values generally show excellent agreement with the available theoretical and experimental data, with the exception of experimental values for cubic structures, for which the minor discrepancies are quantified and discussed. Based on the results, it was established how chemical and structural trends govern stability and modulate optoelectronic properties, through the correlations identified among these quantities. The main trend observed for increasing band gap is associated with the crystal structure, following the sequence: cubic \rightarrow tetragonal \rightarrow γ -Pnma \rightarrow rhombohedral \rightarrow δ -Pnma. Additionally, the influence of these trends on charge-carrier effective masses and optical properties was examined, revealing progressive increase in effective masses along the halogen series I \rightarrow Br \rightarrow Cl \rightarrow F, a behavior that was also reflected in the absorption characteristics. Furthermore, the results provide predictions for potentially interesting yet underexplored systems, such as CsGeI₃ in the tetragonal I4/mcm structure, which exhibits several optimal parameters from the perspective of photovoltaic applications, including an ideal band gap, low effective mass, and high absorption. These findings reinforce the feasibility of structural band gap engineering in these compounds and outline viable pathways for its implementation in tuning optoelectronic properties through the combined control of composition and structure.

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Uso de fontes de energia renováveis (AGENCY, 2023).	22
FIGURA 1.2 – Eficiência para células fotovoltaicas de perovskita comparadas a outras tecnologias fotovoltaicas (em 06 de junho de 2025)(National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2025).	24
FIGURA 1.3 – Representação básica de uma célula solar de perovskita. Adaptada de: (GU <i>et al.</i> , 2021)	24
FIGURA 2.1 – Cubo-octaedro com cátion A no centro e sítio MX_6 no canto.	29
FIGURA 2.2 – Estrutura cúbica com sítios MX_6 nos cantos do octaedro.	30
FIGURA 2.3 – Elementos para uma possível combinação na estrutura de perovskita. Adaptado de: (JEONG <i>et al.</i> , 2021).	30
FIGURA 2.4 – Esquema das rotações “ <i>em fase</i> ” e “ <i>fora de fase</i> ” nas estruturas. Adaptado de: (GLAZER, 1972).	32
FIGURA 2.5 – Algumas possíveis rotações dos eixos das estruturas e seus respectivos grupos espaciais. Linhas tracejadas indicam transições de fase de primeira ordem e linhas cheias indicam transições de segunda ordem. Adaptado de: (YANG <i>et al.</i> , 2017).	32
FIGURA 2.6 – Representação esquemática do ciclo de autoconsistência em cálculos de DFT	34

- FIGURA 2.7 – Estruturas usadas nesse trabalho. (a) Estrutura de maior simetria - cúbica (imagens em perspectiva e frontal); (b) Estruturas semelhantes a $Pm\bar{3}m$ mas com simetria inferior: tetragonais $P4/mbm$ e $I4/mcm$, ortorrômbica γ - $Pnma$ (imagens dos planos ab e bc , respectivamente) e romboédrica $R\bar{3}m$ (imagens dos planos ab e em perspectiva, respectivamente); (c) Estruturas que não são perovskitas: ortorrômbica δ - $Pnma$ (imagens dos planos ab e bc , respectivamente) e romboédrica $R\bar{3}c$ (imagens dos planos ab e em perspectiva, respectivamente). 41
- FIGURA 2.8 – Esquema do número de estruturas consideradas perovskitas e não-perovskitas analisadas neste trabalho. 43
- FIGURA 3.1 – Comprimentos médios de ligação em função das diferentes estruturas para os compostos perovskitas do tipo $CsMX_3$, onde $M = Pb, Sn$ e Ge ; $X = F, Cl, Br$ e I , cada composto indicado por uma cor distinta. À esquerda, o comprimento da ligação entre o cátion e o halogênio ($Cs-X$) e, à direita, o comprimento da ligação entre o metal e o halogênio ($M-X$). As linhas que unem os pontos de cada composto são meramente auxiliares, servindo apenas para orientar visualmente a sequência de dados. 51
- FIGURA 3.2 – Diferença na energia de coesão (em eV/f.u.) entre cada estrutura e a estrutura de menor energia do respectivo composto (estado fundamental). A ausência de uma barra no gráfico indica a estrutura com menor energia para o respectivo composto. A linha vertical vermelha indica o limite aproximado para a viabilidade energética da estrutura (ZENG *et al.*, 2024; AYKOL *et al.*, 2018). 56
- FIGURA 3.3 – Quatro modelos usados para analisar as propriedades eletrônicas dos compostos de perovskitas. 57
- FIGURA 3.4 – Comparação do comportamento do gap nos compostos $CsPbI_3$ e $CsSnI_3$ na estrutura γ - $Pnma$ utilizando diferentes modelos. 58
- FIGURA 3.5 – Valor da correção SOC. $\Delta SOC = E_{gap}^{SOC} - E_{gap}^{DFT}$ em eV em função das diferentes estruturas dos compostos de perovskita $CsMX_3$ ($M = Pb, Sn$ e Ge ; $X = F, Cl, Br$ e I), com cada composto indicado por uma cor diferente. As linhas que unem os pontos de cada composto são meramente auxiliares, servindo apenas para orientar visualmente a sequência de dados. 60

- FIGURA 3.6 – Valor da correção QP. $\Delta_{QP} = E_{gap}^{DFT-1/2} - E_{gap}^{DFT}$ em eV em função das diferentes estruturas dos compostos de perovskita $CsMX_3$, onde $M = Pb, Sn$ e Ge ; $X = F, Cl, Br$ e I . Cada composto é indicado por uma cor diferente. As linhas que unem os pontos de cada composto são meramente auxiliares, servindo apenas para orientar visualmente a sequência de dados. 61
- FIGURA 3.7 – Efeito dos 4 modelos na estrutura de bandas. (a) DFT; (b) DFT+SOC; (c) DFT-1/2; (d) DFT-1/2+SOC. As setas roxas destacam os gaps em cada figura. 62
- FIGURA 3.8 – Demonstração dos quatro modelos utilizados nas estruturas de bandas de $CsPbI_3$ na fase ortorrômbica γ -Pnma. 63
- FIGURA 3.9 – Demonstração dos quatro modelos utilizados nas estruturas de bandas de $CsSnI_3$ na fase ortorrômbica γ -Pnma. 64
- FIGURA 3.10 – Gaps para todos os compostos em todas as estruturas. (a) Todos os gaps, indiretos e diretos, são considerados. Gaps diretos maiores que os indiretos aparecem como símbolos vazados. (b) O metal monovalente (Cs) e os metais divalentes (M) estão listados à esquerda, e os ânions (X) estão listados abaixo. 67
- FIGURA 3.11 – O valor do gap de energia em eV obtido com o modelo DFT-1/2+SOC em função das diferentes estruturas dos compostos perovskitas $CsMX_3$, onde $M = Pb, Sn$ e Ge ; $X = F, Cl, Br$ e I , cada composto indicado por uma cor diferente. Uma linha conecta os pontos de cada composto apenas para guiar o olhar. 68
- FIGURA 3.12 – A variação do gap para a estrutura j em relação ao gap da fase cúbica $Pm\bar{3}m$ $\beta_j = E_{gap}^j - E_{gap}^{Pm\bar{3}m}$ em função do módulo da variação do comprimento M-X em relação ao valor em $Pm\bar{3}m$ $\alpha_j = |d_{Pm\bar{3}m}^{(M-X)} - d_j^{(M-X)}|$. À esquerda estão os dados para todos os sistemas e, à direita, apenas aqueles compostos por Pb e Sn nas estruturas cúbica, tetragonal e γ -Pnma. 69
- FIGURA 3.13 – Gap (eV) em função da diferença na energia de coesão em relação ao estado fundamental (eV/f.u.). As diferentes cores indicam os compostos e o formato dos marcadores indica a estrutura, conforme mostrado nas legendas à direita. A linha vertical vermelha indica o limite aproximado para a viabilidade energética da estrutura (ZENG *et al.*, 2024; AYKOL *et al.*, 2018). 71

FIGURA 3.14 – Estruturas de bandas da fase cristalina mais estável de cada composto estudado.	72
FIGURA 3.15 – Relação entre o gap de energia e as massas efetivas de elétrons (positivas) e de buracos (negativas) de todos os compostos em todas as estruturas, dividida em duas figuras (uma superior e outra inferior) para compostos com o mesmo metal divalente: Pb (primeira coluna), Sn (coluna central) e Ge (última coluna). Os halogênios variam em $X = \text{I, Br, Cl e F}$ (roxo, amarelo, vermelho e verde, respectivamente) e as estruturas nos gráficos superiores são $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, $\text{P4}/\text{mbm}$, $\text{I4}/\text{mcm}$, $\gamma\text{-Pnma}$ (círculo, quadrado, losango e triângulo), enquanto nas figuras inferiores aparecem $\text{R}\bar{3}\text{m}$, $\text{R}\bar{3}\text{c}$ e $\delta\text{-Pnma}$ (círculo, quadrado e losango, respectivamente).	79
FIGURA 3.16 – Irradiância espectral na superfície da Terra, aproximada à de um corpo negro, com pico de intensidade no espectro visível. Adaptado de: (YU <i>et al.</i> , 2023).	83
FIGURA 3.17 – Curvas de absorção obtidas pelo modelo DFT-1/2+SOC dentro da aproximação RPA para as perovskitas inorgânicas CsMX_3 , com $\text{M} = \text{Pb, Sn e Ge}$; e $\text{X} = \text{I, Br, Cl e F}$	84
FIGURA 3.18 – Função perda de energia (ELF) para todos os compostos em todas as estruturas.	86
FIGURA 3.19 – Parte imaginária da função dielétrica dependente da frequência.	88
FIGURA 3.20 – Parte real da função dielétrica dependente da frequência.	89
FIGURA 3.21 – Parte real do índice de refração em todas as estruturas de todos os compostos.	91
FIGURA 3.22 – Parte imaginária do índice de refração em todas as estruturas de todos os compostos.	92
FIGURA 3.23 – Relações entre as principais propriedades dos compostos com destaque para os mais promissores. À esquerda: massa efetiva em função do gap de energia dos compostos (figura superior) e absorvância em função do gap de energia dos compostos (figura inferior). À direita: relação entre band gap de energia, massa efetiva e absorvância de todos os compostos em todas as estruturas, com evidência para os melhores compostos.	93
FIGURA 3.24 – Comportamento dos gaps, massas efetivas e absorvância em relação às estruturas.	95

FIGURA 3.25 –Comportamento dos gaps, massas efetivas e absorbância em relação aos compostos.	95
------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 – Nome do projetor PAW-PBE, distribuição de valência eletrônica, número de elétrons de valência e energia máxima de corte recomendada, ENMAX, para todos os elementos utilizados.	39
TABELA 2.2 – Informações sobre as estruturas utilizadas e seus respectivos grupos espaciais.	43
TABELA 2.3 – Compostos de perovskitas usadas nesse trabalho.	43
TABELA 2.4 – Informação sobre as malhas de pontos \vec{k} e número de átomos para cada estrutura nos arquivos KPOINTS e POSCAR do VASP.	44
TABELA 2.5 – Valores dos raios iônicos utilizados para calcular os fatores de octaedro e de tolerância.	44
TABELA 3.1 – Parâmetros de rede a , b , e c (em Å), ângulos α , β , e γ (em °) e volume (em Å ³ /f.u.) para todos os compostos com Pb nas estruturas cristalinas calculadas nesse trabalho.	46
TABELA 3.2 – Parâmetros de rede a , b , e c (em Å), ângulos α , β , e γ (em °) e volume (em Å ³ /f.u.) para todos os compostos com Sn nas estruturas cristalinas calculadas nesse trabalho.	47
TABELA 3.3 – Parâmetros de rede a , b , e c (em Å), ângulos α , β , e γ (em °) e volume (em Å ³ /f.u.) para todos os compostos com Ge nas estruturas cristalinas calculadas nesse trabalho.	48
TABELA 3.4 – Energia de coesão em eV por fórmula unitária para todos os compostos e estruturas cristalinas calculadas neste trabalho. (*) marca os valores de energia mais baixos para cada composto.	53
TABELA 3.5 – Gaps dos compostos CsPbI ₃ e CsSnI ₃ e as diferenças (Δ) entre os valores sem e com SOC em cada modelo. A sigla sSOC indica que a interação spin-órbita não foi aplicada, enquanto SOC sinaliza que ela foi incluída.	58

TABELA 3.6 – Comparação dos gaps deste trabalho com alguns valores de gap encontrados na literatura. A sigla sSOC indica que a interação spin-órbita não foi aplicada, enquanto SOC sinaliza que ela foi incluída.	65
TABELA 3.7 – Gaps para os compostos CsPbI ₃ e CsPbBr ₃ em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com valores experimentais e diferentes modelos teóricos encontrados na literatura.	72
TABELA 3.8 – Gaps para os compostos CsPbCl ₃ e CsPbF ₃ em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com valores experimentais e diferentes modelos teóricos encontrados na literatura.	73
TABELA 3.9 – Gaps para os compostos CsSnI ₃ e CsSnBr ₃ em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com os valores experimentais e teóricos.	74
TABELA 3.10 – Gaps para os compostos CsSnCl ₃ e CsSnF ₃ em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com os valores experimentais e teóricos.	75
TABELA 3.11 – Gaps para os compostos CsGeI ₃ , CsGeBr ₃ e CsGeCl ₃ em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com os valores experimentais e teóricos.	76
TABELA 3.12 – Gaps para o composto CsGeF ₃ em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com os valores experimentais e diversos modelos teóricos encontrados na literatura.	77
TABELA 3.13 – Massas efetivas de elétrons em três eixos principais dos compostos com Pb e CsSnI ₃ e CsSnBr ₃ nas sete estruturas.	79
TABELA 3.14 – Massas efetivas de elétrons em três eixos principais dos compostos CsSnI ₃ e CsSnBr ₃ e compostos com Ge nas sete estruturas.	80
TABELA 3.15 – Absorbâncias obtidos integrando as curvas de absorção entre 0 a 5 eV.	84
TABELA 3.16 – Perovskitas promissoras para células solares.	94
TABELA 3.17 – Compostos que se destacaram como os melhores para aplicação em células solares, com as estruturas mais promissoras e mais estáveis.	94
TABELA 3.18 – Compostos já sintetizados reportados na literatura.	96

TABELA A.1 –Parâmetros de rede do composto CsPbI_3 nas estruturas cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ e tetragonal $\text{P4}/\text{mbm}$, e os parâmetros encontrados na literatura.	99
TABELA A.2 –Parâmetros de rede do composto CsPbI_3 nas estruturas Tetragonal $\text{I4}/\text{mcm}$, Ortorrômicas γ - e δ - Pnma e Romboédricas $\text{R}\bar{3}\text{m}$ e $\text{R}\bar{3}\text{c}$, e os parâmetros encontrados na literatura.	99
TABELA A.3 –Parâmetros de rede do composto CsPbI_3 na estrutura Ortorrômica δ - Pnma , e do composto CsPbBr_3 nas estruturas Cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, Tetragonal $\text{P4}/\text{mbm}$ e $\text{I4}/\text{mcm}$, e Ortorrômica γ - Pnma , e os parâmetros encontrados na literatura.	100
TABELA A.4 –Parâmetros de rede do composto CsPbBr_3 na estrutura Ortorrômica δ - Pnma e Romboédricas $\text{R}\bar{3}\text{m}$ e $\text{R}\bar{3}\text{c}$, e do composto CsPbCl_3 na estrutura Cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, e os parâmetros encontrados na literatura.	101
TABELA A.5 –Parâmetros de rede do composto CsPbCl_3 nas estruturas Romboédricas $\text{R}\bar{3}\text{m}$ e $\text{R}\bar{3}\text{c}$, e para o composto CsPbF_3 nas estruturas Cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, Tetragonal $\text{P4}/\text{mbm}$ e $\text{I4}/\text{mcm}$ e Ortorrômica γ - e δ - Pnma e Romboédricas $\text{R}\bar{3}\text{m}$ e $\text{R}\bar{3}\text{c}$, e os parâmetros encontrados na literatura.	102
TABELA A.6 –Parâmetros de rede do composto CsSnI_3 nas estruturas Cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, Tetragonal $\text{P4}/\text{mbm}$ e $\text{I4}/\text{mcm}$ e Ortorrômica δ - Pnma , e os parâmetros encontrados na literatura.	103
TABELA A.7 –Parâmetros de rede do composto CsSnI_3 nas estruturas Ortorrômica γ - Pnma e Romboédricas $\text{R}\bar{3}\text{m}$ e $\text{R}\bar{3}\text{c}$, e para o composto CsSnBr_3 nas estruturas Cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ e Tetragonal $\text{P4}/\text{mbm}$, e os parâmetros encontrados na literatura.	105
TABELA A.8 –Parâmetros de rede do composto CsSnBr_3 nas estruturas Tetragonal $\text{P4}/\text{mbm}$ e $\text{I4}/\text{mcm}$, Ortorrômicas γ - e δ - Pnma , e os parâmetros encontrados na literatura.	105
TABELA A.9 –Parâmetros de rede do composto CsSnCl_3 nas estruturas Romboédricas $\text{R}\bar{3}\text{m}$ e $\text{R}\bar{3}\text{c}$, e para o composto CsSnF_3 nas estruturas Cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, Tetragonal $\text{P4}/\text{mbm}$ e $\text{I4}/\text{mcm}$ e Ortorrômicas γ - e δ - Pnma , e Romboédricas $\text{R}\bar{3}\text{m}$ e $\text{R}\bar{3}\text{c}$, e para o composto CsGeI_3 nas estruturas Cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ e Tetragonal $\text{P4}/\text{mbm}$, e os parâmetros encontrados na literatura.	106

TABELA A.10	Parâmetros de rede do composto CsGeI_3 nas estruturas Tetragonal $I4/mcm$, Ortorrômbicas γ - e δ - Pnma e Romboédricas $R\bar{3}m$ e $R\bar{3}c$, e para o composto CsGeBr_3 na estrutura Cúbica $\text{Pm}\bar{3}m$, e os parâmetros encontrados na literatura.	107
TABELA A.11	Parâmetros de rede do composto CsGeBr_3 nas estruturas Tetragonal $I4/mcm$, Ortorrômbicas γ - e δ - Pnma e Romboédricas $R\bar{3}m$ e $R\bar{3}c$, e para o composto CsGeCl_3 na estrutura Cúbica $\text{Pm}\bar{3}m$, e os parâmetros encontrados na literatura.	108
TABELA A.12	Parâmetros de rede do composto CsGeCl_3 nas estruturas Tetragonal $P4/mbm$ e $I4/mcm$, Ortorrômbicas γ - e δ - Pnma e Romboédricas $R\bar{3}m$ e $R\bar{3}c$, e para o composto CsGeF_3 nas estruturas Cúbica $\text{Pm}\bar{3}m$, Tetragonal $P4/mbm$ e $I4/mcm$, Ortorrômbicas γ - e δ - Pnma e Romboédricas $R\bar{3}m$ e $R\bar{3}c$, e os parâmetros encontrados na literatura.	109
TABELA B.1	–Fatores τ e μ de todos os compostos apresentados.	111
TABELA B.2	–Valores dos CUTs que maximizam o band gap de cada composto em cada estrutura.	112
TABELA B.3	–Valores de band gap para todos os compostos em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC.	113
TABELA B.4	–Compostos distribuídos entre compostos já sintetizados e àqueles conhecidos apenas teoricamente.	114

Lista de Abreviaturas e Siglas

IRENA	Agência Internacional de Energia Renovável (International Renewable Energy Agency).
NREL	Laboratório Nacional de Energia Renovável (National Renewable Energy Laboratory).
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory).
SOC	Acoplamento Spin Órbita (Spin Orbit Coupling).
ETL	Camada de transporte de elétrons (Electron Transport Layer).
HTL	Camada de transporte de buracos (Hole Transport Layer).
Spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amine]-9,9'-spirobifluorene.
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate).
PAW	Onda Aumentada por Projetor (Projector Augmented Wave).
LDA	Aproximação de Densidade Local (Local Density Approximation).
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation).
KS	Kohn-Sham.
VASP	Pacote de Simulação <i>Ab initio</i> de Viena (Vienna <i>Ab-initio</i> Simulation Package).
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof.
ENMAX	Energia Máxima.
EFFMASS	Pacote Python para cálculo de diferentes definições de massa efetiva (Python package for calculating various definitions of effective mass).
VESTA	Ferramenta de visualização para análise eletrônica e estrutural (Visualization for Electronic and Structural Analysis).
Sumo	Conjunto de ferramentas Python para plotagem e análise de dados de cálculos <i>ab initio</i> (Python toolkit for plotting and analysis of <i>ab initio</i> calculation data).

Lista de Símbolos

Si	Silício;
PV	Perovskita;
I	Iodo;
Br	Bromo;
Cl	Cloro;
F	Flúor;
O	Oxigênio;
C	Carbono;
H	Hidrogênio;
N	Nitrogênio;
MA	Metilamônio;
FA	Formamidínio;
Pb	Chumbo;
Sn	Estanho;
Ge	Germânio;
Cs	Césio.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Objetivo	28
1.2	Organização	28
2	MODELOS TEÓRICOS	29
2.1	Polimorfismo em Perovskitas	29
2.2	Teoria do Funcional de Densidade	33
2.2.1	Equações de Kohn-Sham	33
2.2.2	Método PAW	35
2.2.3	Aproximações da Teoria do Funcional da Densidade	35
2.3	Acoplamento Spin-Órbita (SOC)	36
2.4	DFT-1/2	37
2.5	Detalhes Computacionais e Metodologia	38
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1	Análise Estrutural	46
3.2	Diferença de energia entre as estruturas	52
3.3	Influência dos Modelos nas Propriedades Eletrônicas	56
3.3.1	Gap de energia, E_g	57
3.3.2	Estrutura de bandas	61
3.3.3	Resultados da Literatura	64
3.4	Resultados com DFT-1/2+SOC	65
3.4.1	Propriedades Eletrônicas	65
3.4.2	Propriedades ópticas	82

3.5	Compostos Promissores	92
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	97
4.1	Conclusões	97
4.2	Perspectivas	98
APÊNDICE A	– PARÂMETROS DE REDE	99
APÊNDICE B	– DETALHES DOS RESULTADOS	111
ANEXO A	– LISTA DE TRABALHOS	120
ANEXO B	– PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS	121
REFERÊNCIAS	123

1 Introdução

Devido ao impacto das mudanças climáticas, a busca pela produção de energia a partir de fontes renováveis tem sido um dos principais focos das ciências dos materiais, no que diz respeito à criação de dispositivos que possam converter a energia oriunda dessas fontes de forma mais eficiente em energia utilizável para a população. Segundo a Agência Internacional de Energia Renovável (IRENA), em 2021 foram gerados 7858 TWh de eletricidade por fontes renováveis, incluindo hídrica, eólica, solar, bioenergia, geotérmica e marinha (AGENCY, 2023). Além disso, de acordo com o NREL (Laboratório Nacional de Energia Renovável), a energia solar teve o maior crescimento nos últimos anos, com 22.7% entre 2020 e 2021 (National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2025).

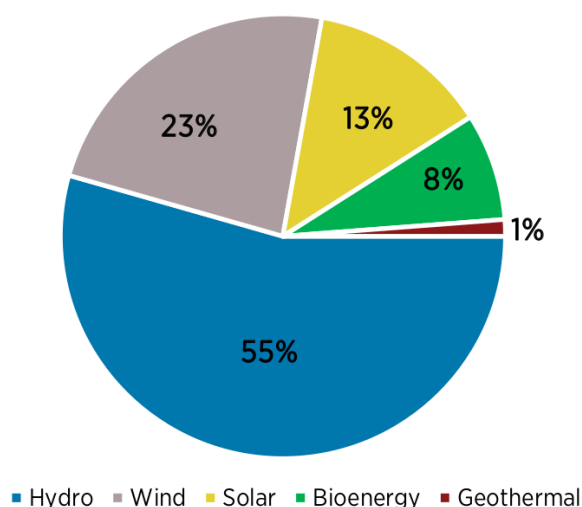


FIGURA 1.1 – Uso de fontes de energia renováveis (AGENCY, 2023).

Nesse sentido, o dispositivo mais comum utilizado para converter energia solar em energia elétrica são as células fotovoltaicas, as quais têm sido o alvo constante de pesquisas, principalmente para obter uma conversão de energia mais barata e eficiente. Atualmente, as células fotovoltaicas mais empregadas ainda são fabricadas com base no silício (Si), um elemento químico abundante na natureza, encontrado em rochas e no solo (LINSTROM; MALLARD, 1997).

O estudo das propriedades que tornam o silício um bom candidato para células solares

tem movimentado a comunidade acadêmica há mais de 30 anos. Em 1984, Martin Green e colaboradores já analisavam a eficiência das células solares feitas de silício. Segundo eles, na época, essas eram as células mais eficientes já fabricadas, com uma eficiência de 18.7% (BLAKERS *et al.*, 2013). Posteriormente, em 1986, Green se juntou a outros pesquisadores e conduziu um estudo no qual a eficiência da célula solar de silício alcançou 19.8% (GREEN *et al.*, 1986).

Ao longo dos anos, muitos estudos com o objetivo de aumentar a eficiência das células solares de silício foram publicados. Trabalhos indicam uma eficiência variando de 15.5% a 30% na conversão de energia dessas células (BLAKERS *et al.*, 2013; WENHAM; GREEN, 1996; GREEN *et al.*, 1999; GLUNZ, 2007; GREEN, 2009; SALMAN *et al.*, 2012; WOLF *et al.*, 2012; LEE *et al.*, 2015; BATTAGLIA *et al.*, 2016; ANDREANI *et al.*, 2019; HERMLE *et al.*, 2020; MESSMER *et al.*, 2021). Apesar dos progressos obtidos na eficiência energética dessas células solares, os processos envolvidos na fabricação desses materiais são caros, o que dificulta sua competição com as fontes de combustíveis fósseis. Uma alternativa a isso é o desenvolvimento de células solares estáveis (tanto em operação quanto em durabilidade), com alta eficiência e utilizando materiais disponíveis e abundantes para uma produção de baixo custo e em larga escala (CHU; MAJUMDAR, 2012; SMALLEY, 2005; REDDY *et al.*, 2014; LEWIS, 2007).

Nessa perspectiva de tornar as células solares mais comercialmente acessíveis, começaram a ser testados compostos de perovskita em substituição ao silício, tendo sido observada uma alta eficiência energética comparável à das células de silício, aliada a um custo de produção consideravelmente menor, embora ainda não estejam amplamente disponíveis para o mercado em massa, existem empresas e pesquisas em andamento para a produção de células solares de perovskita em escala industrial. A tecnologia ainda está em desenvolvimento, mas já há avanços significativos e empresas que começaram a produção piloto e estudos para comercialização. A alta eficiência alcançada em um curto período torna as perovskitas um material revolucionário na indústria fotovoltaica (Fig. 1.2). A construção de uma célula de perovskita (Fig. 1.3) geralmente inclui TiO_2 ou fulereno (camada ETL - transportadores de elétrons) e SPIRO-OMeTAD ou PEDOT:PSS (camada HTL - transportadores de buracos) nas camadas externas, envolvendo a camada de perovskita, a qual constitui a camada ativa responsável pela absorção da radiação (GREEN *et al.*, 2014; PARK, 2015; RONG *et al.*, 2015; ASSADI *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2020).

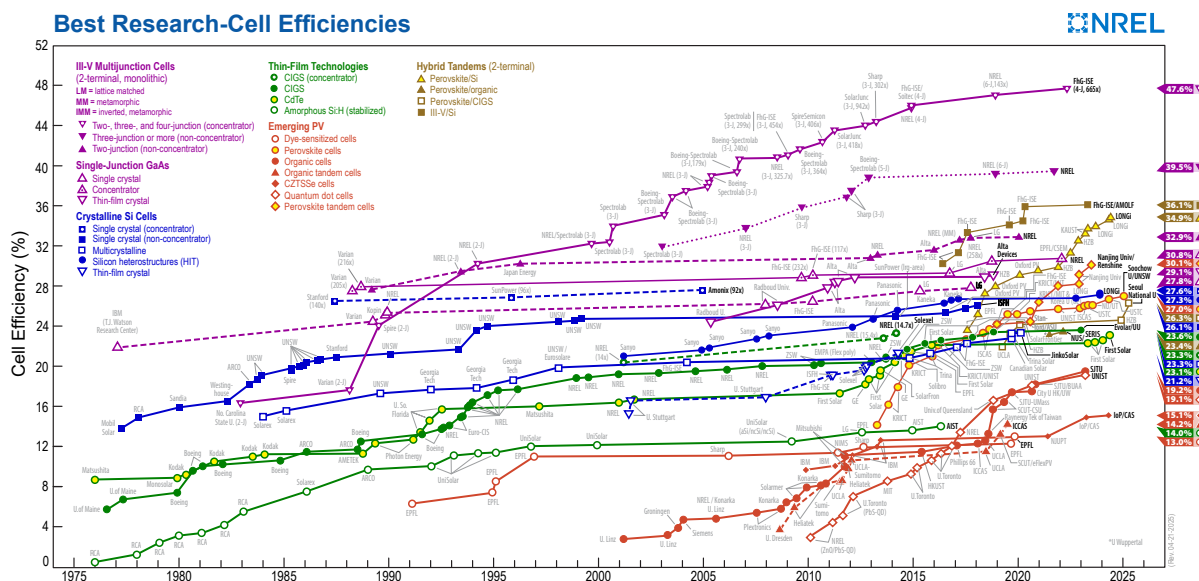


FIGURA 1.2 – Eficiência para células fotovoltaicas de perovskita comparadas a outras tecnologias fotovoltaicas (em 06 de junho de 2025)(National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2025).

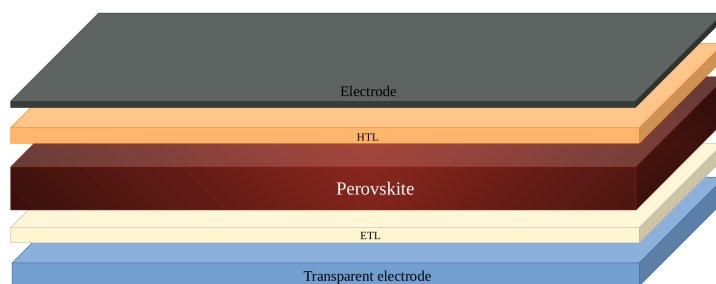


FIGURA 1.3 – Representação básica de uma célula solar de perovskita. Adaptada de: (GU *et al.*, 2021)

As perovskitas, uma classe de materiais descoberta por Gustav Rose e nomeada em homenagem a Lev Perovski, têm inúmeras e versáteis aplicações em uma ampla gama de dispositivos tecnológicos. Elas possuem a fórmula geral AMX_3 , onde A e M são cátions de tamanhos diferentes e X é um ânion, geralmente um halogeneto (I^- , Br^- , Cl^- , F^-) ou um íon óxido (O^{2-}). A composição e o tamanho dos nanocristais de perovskita influenciam suas propriedades ópticas e eletrônicas. A alteração dos átomos na estrutura cristalina das perovskitas afeta principalmente o band gap deste material - uma propriedade eletrônica fundamental na definição de materiais condutores, semicondutores e isolantes (KAR; KÖRZDÖRFER, 2020; JIANG *et al.*, 2018; RAHAMAN; HOSSAIN, 2018; YAMADA *et al.*, 1991; BARRETT *et al.*, 1971; YAN *et al.*, 2023; SMITH *et al.*, 2015; GEHRMANN; EGGER, 2019; WU *et al.*, 2019; AMUDHAVALLI *et al.*, 2020; VU *et al.*, 2021; TRAORÉ *et al.*, 2019; CHABOT *et al.*, 2004; CODURI *et al.*, 2019; JONG *et al.*, 2018; GHATHAN *et al.*, 2021; BRGOCH *et al.*, 2014; VALADARES *et al.*, 2020b; HU *et al.*, 2021;

WHITCHER *et al.*, 2019; AMUDHAVALLI *et al.*, 2021; MURTAZA *et al.*, 2011; SHANNON, 1976; HUANG; LAMBRECHT, 2016; RADHA; LAMBRECHT, 2019; HUANG; LAMBRECHT, 2013; KÖRBEL *et al.*, 2016). As perovskitas são, em sua maioria, materiais semicondutores, mas às vezes podem apresentar uma condutividade semelhante à dos metais (OLIVEIRA, 2005; CHUNG *et al.*, 2012; KACZKOWSKI, 2021; YU *et al.*, 2011).

A substituição dos cátions A desses materiais foi uma tentativa frutífera dos pesquisadores para aumentar a eficiência energética das células solares. O cátion A mais utilizado é orgânico, tratando-se de um ácido conjugado, como o íon metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3^+ = \text{MA}$) ou formamidínio ($\text{CH}_5\text{N}_2^+ = \text{FA}$). Em 2009, Kojima *et al.* relataram os resultados de estudos pioneiros utilizando o íon metilamônio, chumbo (como metal divalente) e os halogênios iodo (I^-) e bromo (Br^-) em células solares. A partir desse marco, mais pesquisadores se dedicaram aos estudos sobre as perovskitas, aumentando sua eficiência e buscando novas combinações.

A busca por novos compostos concluiu que, além dos conjugados orgânicos, o sítio A também pode ser ocupado por cátions geralmente maiores e mais eletropositivos do que os cátions em M (íons metálicos divalentes, como Pb^{2+} e Sn^{2+}), sendo o cátion Cs^+ amplamente utilizado, originando as perovskitas inorgânicas. Devido a essa alternância de átomos, além de serem susceptíveis à temperatura e pressão, as perovskitas são suscetíveis ao polimorfismo e podem ser encontradas em várias estruturas que se alternam e se modificam com a adição ou troca de átomos em sua fórmula original. Essas características fazem das perovskitas materiais atraentes, com propriedades surpreendentes e potencial para uso em muitos dispositivos, além do fato de que atualmente alcançaram uma eficiência energética muito próxima à das células de silício (GOESTEN; HOFFMANN, 2018; LEE *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2022; HOWARD *et al.*, 2003; ANDERSON *et al.*, 1993; CLARK *et al.*, 1981; QUÂNTICA, 1979; ZHAO *et al.*, 2019; ARAUJO *et al.*, 2022; MAO *et al.*, 2018; SU *et al.*, 2021; EPERON *et al.*, 2015; STOUMPOS *et al.*, 2013; YUNAKOVA *et al.*, 2012a; TOMANOVÁ *et al.*, 2019; YUNAKOVA *et al.*, 2012b; XU *et al.*, 2014; GUPTA *et al.*, 2016; SONG *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2019b; UNDERWOOD *et al.*, 2022; ISLAM *et al.*, 2021b; GHATHAN *et al.*, 2020a; SUTTON *et al.*, 2018; KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2015; AFSARI *et al.*, 2017; SWARNKAR *et al.*, 2016; SALIBA *et al.*, 2016a; MAHATO *et al.*, 2020; LAAKSO *et al.*, 2022; VALADARES *et al.*, 2020a; BECKER *et al.*, 2019; THIELE *et al.*, 1987; TROTS; MYAGKOTA, 2008; ASHARI-ASTANI *et al.*, 2017; SHANAZ *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2018; KAR; KÖRZDÖRFER, 2020; JIANG *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019a; YE *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2022; GU *et al.*, 2021; YE *et al.*, 2020; YAN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020; CHOI *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2019b; TAN *et al.*, 2021; FU *et al.*, 2021; CHANG *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2019a; DU *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2021; YOON *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2022; CHE *et al.*, 2022; TAN *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2023).

Atualmente, já foram sintetizadas cerca de 2000 perovskitas (FILIP; GIUSTINO, 2018), além de muitas outras conhecidas na literatura que ainda não foram produzidas (FILIP; GIUSTINO, 2018; MASSUYEAU *et al.*, 2022). Não é somente a eficiência e o uso nos dispositivos mais versáteis que tornam as perovskitas atraentes; combinam-se a isso o baixo custo e a maior praticidade de suas técnicas de produção, que, de maneira prática, incentivam o empreendedorismo e ampliam o comércio em larga escala (GREEN *et al.*, 2014; PARK, 2015; RONG *et al.*, 2015; ASSADI *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2020; KOJIMA *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2014; CHRISTIANS *et al.*, 2015; BELLA *et al.*, 2016; SALIBA *et al.*, 2016b; JIANG *et al.*, 2017; JEONG *et al.*, 2020; JEONG *et al.*, 2021).

Dentro dessa vasta gama de compostos, pesquisadores da área de materiais têm investigado exaustivamente em busca da melhor perovskita, com propriedades mais eficazes para células solares, pois, embora sejam materiais promissores, possuem duas características negativas para seu uso: a rápida degradação do material e a combinação com metais pesados. A fim de eliminar esses metais pesados e tóxicos, como o Pb, dos compostos de perovskita, pesquisadores vêm testando outros átomos divalentes, como Ge e Sn, que, quando combinados com Cs e halogênios, têm apresentado excelentes resultados em comparação com perovskitas que contêm metais pesados em sua composição (CHUNG *et al.*, 2012; ARAUJO *et al.*, 2022; MAO *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2018; CHABOT *et al.*, 2004). No entanto, a composição das perovskitas afeta diretamente a estabilidade do material. Perovskitas orgânicas tendem a ser menos estáveis do que as perovskitas inorgânicas, embora se destaquem em eficiência energética (GREEN *et al.*, 2014; PARK, 2015; RONG *et al.*, 2015; ASSADI *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2020; KOJIMA *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2014; CHRISTIANS *et al.*, 2015; BELLA *et al.*, 2016; SALIBA *et al.*, 2016b; JIANG *et al.*, 2017; JEONG *et al.*, 2020; JEONG *et al.*, 2021), assim, a troca de metais na formulação também busca resolver o problema de alta degradação. Essa instabilidade deve-se, ainda, ao método de produção - por exemplo, deposição, sol-gel, co-precipitação (GUERRERO *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2022) - e o aprimoramento desses métodos visa produzir materiais homogêneos que minimizem essa adversidade.

Um fator a se destacar é o de que embora a produção experimental de perovskitas seja relativamente mais simples do que a dos outros materiais semicondutores aplicados em célula solar, do ponto de vista teórico ela se caracteriza como um sistema muito complexo (CHUNG *et al.*, 2012; LINABURG *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2019; TOMANOVÁ *et al.*, 2019; GUPTA *et al.*, 2016; KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2015; SALIBA *et al.*, 2016a; MAHATO *et al.*, 2020; YAN *et al.*, 2023; MARQUES *et al.*, 2021). É mandatória em geral, além da correção usual de quasipartículas da DFT, que se considere também o efeito do acoplamento spin-órbita e o polimorfismo das perovskitas, fatores que tornam os cálculos extensos e computacionalmente caros, inviabilizando métodos teóricos do estado da arte como o GW para reproduzir certos materiais sob determinadas condições.

Como mencionado, as perovskitas são materiais altamente polimórficos, decorrentes da troca de átomos em sua fórmula e de variações ambientais, como temperatura e pressão. Em condições ambiente, elas podem apresentar uma estrutura ortorrômbica; com o aumento gradual da temperatura, os compostos reorganizam sua estrutura cristalina, apresentando inicialmente uma fase tetragonal e, posteriormente, cúbica. Essas são as estruturas mais comuns observadas, embora, dependendo do metal inserido, possam surgir estruturas romboédricas ou mesmo coexistirem diferentes estruturas na mesma faixa de temperatura (MARRONNIER *et al.*, 2018; ALAEI *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2011; GOESTEN; HOFFMANN, 2018; LEE *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2015). Portanto, para uma simulação fidedigna de perovskitas, é necessário considerar duas correções fundamentais: a correção de quase-partículas e o acoplamento spin-órbita, além de levar em conta o polimorfismo. Esses três fatores, combinados, recriam com precisão o comportamento das perovskitas, embora tornem os cálculos muito mais complexos e computacionalmente custosos.

Entre todas as características que devem ser observadas e os arranjos exigidos, tanto teórica quanto experimentalmente, para o entendimento das perovskitas, é essencial considerar as propriedades fundamentais das células solares para o uso eficiente desses materiais. Em aplicações fotovoltaicas, a energia do band gap, relacionada às propriedades eletrônicas e ópticas, das células compostas por perovskitas precisa ter um valor ótimo. Se o *band gap* for muito elevado, ocorrerá uma ausência do efeito fotovoltaico, pois poucos elétrons serão excitados da banda de valência para a banda de condução; se for muito baixo, a maioria dos fótons superará a barreira, e a energia será desperdiçada por meio de vibrações na rede cristalina (fônons). Assim, para uma aplicação promissora e eficaz das perovskitas em células solares, o *band gap* ideal deve ser de ≈ 1.34 eV, mas num intervalo entre 1.1 e 1.5 eV a eficiência é muito boa (ZHANG *et al.*, 2013; RÜHLE, 2016). Ainda considerando a estrutura eletrônica das perovskitas, uma pequena massa efetiva (massa que um elétron ou buraco aparenta ter em um material semiconductor) é uma característica desejável para que uma perovskita seja eficaz quando utilizada em células solares (BI *et al.*, 2013; ETGAR *et al.*, 2012; YIN *et al.*, 2015; GIORGI *et al.*, 2013; SU *et al.*, 2022; GHAITHAN *et al.*, 2020b; SWART, 2008). Além disso, o alto grau de polimorfismo das perovskitas gera uma quebra de simetria que, somada ao acoplamento spin-órbita, dá origem ao efeito Rashba. Em compostos com íons pesados, como o Pb, esse efeito é importante, especialmente quando o SOC (acoplamento spin-órbita) se torna mais evidente (ARAUJO *et al.*, 2021; FROHNA *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2015; RYU *et al.*, 2020; BHUMLA *et al.*, 2021; ETIENNE *et al.*, 2016; MOSCONI *et al.*, 2017; LAFALCE *et al.*, 2022; BIHLMAYER *et al.*, 2015).

1.1 Objetivo

Considerando todas as especificidades desses compostos, o objetivo deste trabalho é elucidar o comportamento dos polimorfos de diferentes perovskitas para seu possível uso em células solares e em outros dispositivos optoeletrônicos. Sua estrutura, composição, bem como os *band gaps* e as massas efetivas serão analisados por meio do método *ab initio*. As propriedades calculadas para cada material serão discutidas com base na literatura, e os resultados apresentados visam oferecer uma visão clara do comportamento desses materiais.

Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), estruturas cristalinas simuladas de perovskitas foram estudadas para investigar suas propriedades estruturais, energéticas e optoeletrônicas. O método DFT-1/2 (FERREIRA *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 2011) foi empregado como uma forma de corrigir os erros conhecidos nas estruturas de bandas de materiais semicondutores, como as perovskitas, uma vez que a DFT subestima os valores do band gap desses materiais.

1.2 Organização

Este trabalho está dividido da seguinte maneira: neste Capítulo 1 foi apresentada uma breve introdução, onde se discute o contexto científico e se realiza uma pequena revisão da literatura na qual este trabalho se insere. No Capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica da metodologia utilizada, abordando o método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), uma aproximação para os funcionais de troca e correlação, e o método de quase-partículas (DFT-1/2) para o cálculo dos *band gaps* dos materiais. Também são apresentados os detalhes computacionais, informações sobre os projetores PAW, os tipos e quais perovskitas foram utilizadas, e os CUTs aplicados no cálculo do método DFT-1/2. No Capítulo 3 são apresentados os resultados para todos os compostos em todas as estruturas, incluindo análise estrutural, energética, propriedades eletrônicas e ópticas, bem como evidências de perovskitas promissoras para utilização em células solares. E, no Capítulo 4 são destacados os principais resultados de todas as estratégias adotadas.

2 Modelos teóricos

2.1 Polimorfismo em Perovskitas

As propriedades interessantes e únicas das perovskitas frequentemente se originam da natureza da estrutura desses materiais (SONG *et al.*, 2015). A estrutura ideal das perovskitas é a estrutura cúbica (JR; RETHWISCH, 2020). Nela, o cátion A está no centro do octaedro compartilhado com 12 ânions, e o cátion M ocupa os cantos do octaedro, sendo rodeado por 6 ânions, formando o sítio MX_6 , conforme mostrado na Fig. 2.1.

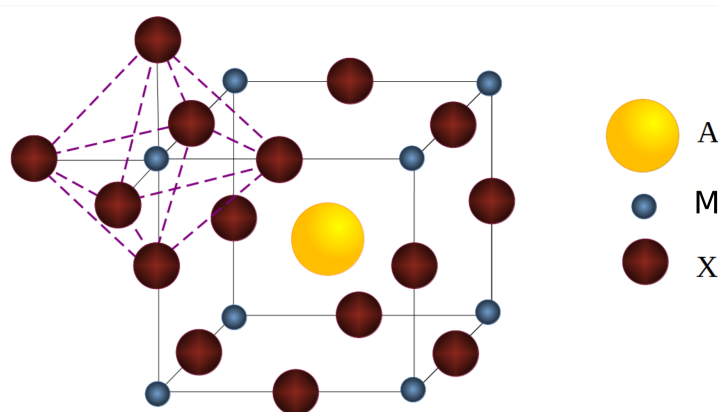


FIGURA 2.1 – Cubo-octaedro com cátion A no centro e sítio MX_6 no canto.

Devido às mudanças na ocupação das posições em A e M por diferentes elementos da tabela periódica, um grande número de variações estruturais ocorre entre as perovskitas. Portanto, a estrutura cúbica básica e muito simples é substituída por estruturas mais complexas e frequentemente mais estáveis, como é o caso das estruturas ortorrômbicas (JR; RETHWISCH, 2020; SHACKELFORD, 2016). Fig. 2.2 mostra a estrutura cúbica das perovskitas com os sítios MX_6 nos cantos, e a Fig. 2.3 mostra todos os elementos para a possível combinação na estrutura das perovskitas (FILIP; GIUSTINO, 2018).

O tamanho dos íons A e M influencia fortemente a estrutura da rede cristalina (JR; RETHWISCH, 2020; SHACKELFORD, 2016; LIU *et al.*, 2019b; ASHCROFT; MERMIN, 1976; OLIVEIRA, 2005; KITTEL; MCEUEN, 2018). A estabilidade e a formação estrutural da perovskita obedecem a fatores que consideram os raios iônicos de cada elemento que

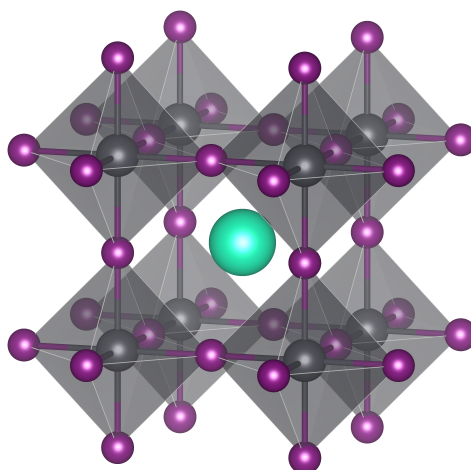


FIGURA 2.2 – Estrutura cúbica com sítios MX_6 nos cantos do octaedro.

1 H hidrogênio 1,008	2 He hélio 4,0026											13 B boro 10,81	14 C carbono 12,011	15 N nitrogênio 14,007	16 O oxigênio 15,999	17 F flúor 18,998	18 Ne neônio 20,180												
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,95												
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,867	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromo 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)												
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(3)	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio	44 Ru rútenio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29												
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71 Lanthanides	72 Hf hafnício 178,486(6)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósio 190,23(3)	77 Ir íridio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talho 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio	85 At astato	86 Rn radônio												
87 Fr frâncio	88 Ra rádio	89 a 103 Actinides	104 Rf rutherfordio	105 Db dúbnio	106 Sg seabórgio	107 Bh bóhrio	108 Hs hássio	109 Mt meitnério	110 Ds darmstádio	111 Rg roentgenio	112 Cn copernício	113 Nh nihônio	114 Fl fleróvio	115 Mc moscóvio	116 Lv livermório	117 Ts tennesso	118 Og oganessônio												
57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb terbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm tulio 168,93	70 Yb ítrio 173,05	71 Lu lutécio 174,97	89 Ac actínio	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np neptunio	94 Pu plutônio	95 Am américio	96 Cm cúrio	97 Bk berquélio	98 Cf califórnio	99 Es einsténio	100 Fm fêrmio	101 Md mendelévio	102 No nobélio	103 Lr laurêncio

FIGURA 2.3 – Elementos para uma possível combinação na estrutura de perovskita. Adaptado de: (JEONG *et al.*, 2021).

ocupa as posições em A, M e X (LIU *et al.*, 2019b; KITTEL; MCEUEN, 2018; GLAZER, 1972; WIKTOR *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2021; CHUNG *et al.*, 2012).

O primeiro fator considerado é o fator octaédrico (μ) que considera a razão entre o raio do cátion menor (M) e o raio do ânion (X), conforme na Eq. 2.1 (GLAZER, 1972; WIKTOR *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2021; CHUNG *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2020; LINABURG *et al.*, 2017; REIS *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2016; KIESLICH *et al.*, 2015; YANG *et al.*,

2017; SHOJAEI; YIN, 2018; LUFASO; WOODWARD, 2004):

$$\mu = \frac{r_M}{r_X} \quad (2.1)$$

O segundo fator é o fator de tolerância de Goldschmidt τ (GOLDSCHMIDT, 1926; GLAZER, 1972), que considera a razão entre a distância A–X e a distância M–X, como na Eq. 2.2 (GLAZER, 1972; WIKTOR *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2021; CHUNG *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2020; LINABURG *et al.*, 2017; REIS *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2016; KIESLICH *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017; SHOJAEI; YIN, 2018; LUFASO; WOODWARD, 2004):

$$\tau = \frac{r_A + r_M}{\sqrt{2}(r_M + r_X)} \quad (2.2)$$

Uma célula cúbica ideal possui um fator de tolerância igual a 1 ($\tau = 1$), mas isso não é muito comum, portanto devemos considerar um fator de tolerância diferente de 1 ($\tau \neq 1$). O primeiro caso, ($\tau > 1$) indica que o cátion A é muito grande para se encaixar nas cavidades entre as unidades octaédricas MX_6 . O segundo caso, ($\tau < 1$), ocorre porque o cátion A é muito pequeno, resultando em uma diminuição na simetria do sistema, denominada distorção octaédrica (GLAZER, 1972; LINABURG *et al.*, 2017).

Na distorção octaédrica, os octaedros (MX_6) rotacionam sempre que um deles muda de posição em torno do eixo normal da camada, a fim de manter a conexão entre eles. As rotações observadas nos octaedros podem ser divididas em rotações “*em fase*” (quando as rotações ocorrem na mesma direção) e rotações “*fora de fase*” (quando a direção das rotações alterna entre diferentes camadas) (GLAZER, 1972; LINABURG *et al.*, 2017).

Glazer, em 1972, desenvolveu uma notação para descrever os diferentes modos possíveis de rotação dos octaedros. Essa notação utiliza 3 letras para se referir à magnitude das rotações sobre as 3 direções cristalográficas da estrutura básica da perovskita. Se as letras forem as mesmas, isso significa que a magnitude das rotações nos eixos é a mesma (GLAZER, 1972). Cada letra recebe um sobrescrito que pode ser 0, + ou -. Um sobrescrito “0” significa que não há rotação em torno do eixo, um sobrescrito “+” significa que a rotação em torno desse eixo é “*em fase*” e um sobrescrito “-” significa que a rotação em torno desse eixo é “*fora de fase*” (GLAZER, 1972). A Fig. 2.4 mostra alguns grupos de estruturas que são organizadas como “*em fase*” e “*fora de fase*”.

Os modos de rotação octaédrica geram vários grupos espaciais; Lufaso os definiu utilizando análise teórica de grupos (LUFASO; WOODWARD, 2004; LUFASO; WOODWARD, 2001; LUFASO *et al.*, 2006). Novas simetrias surgem a partir da estrutura cúbica ($Pm\bar{3}m$), mostrada na Fig. 2.5, devido às rotações do sistema “*em fase*” ou “*fora de fase*” (KIESLICH *et al.*, 2015).

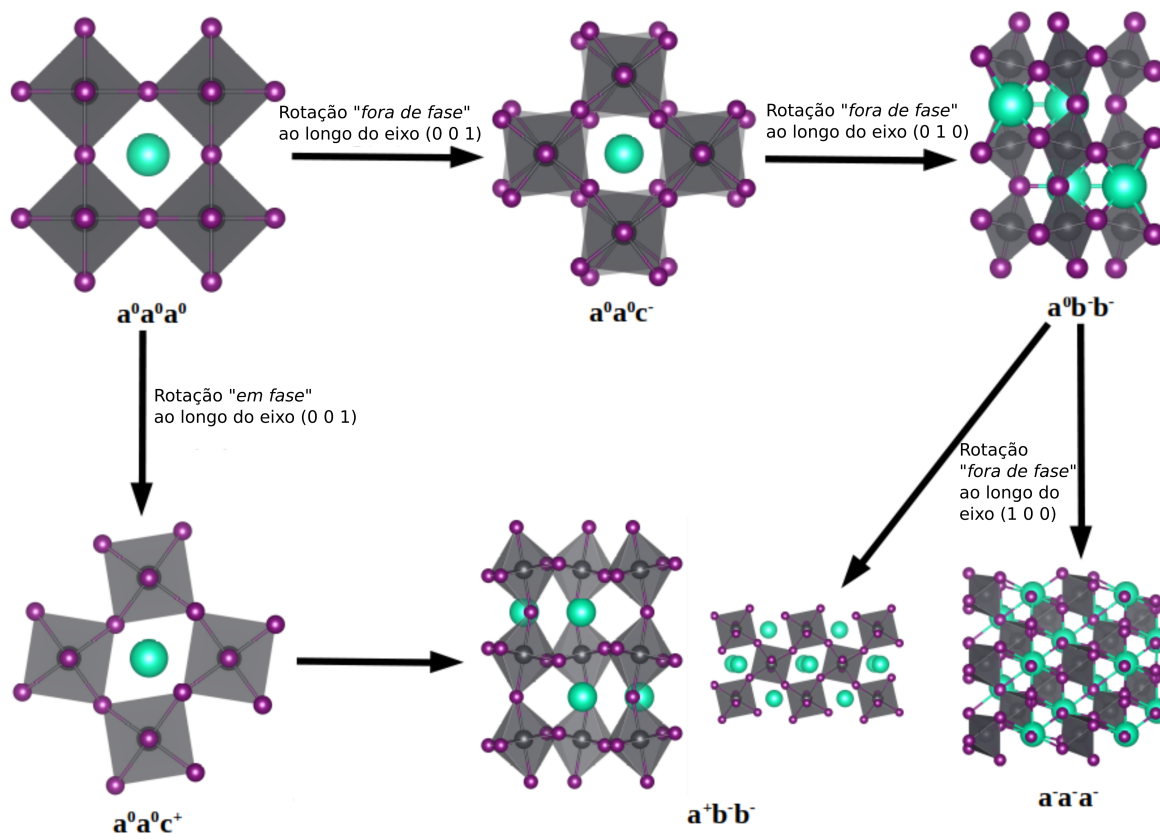


FIGURA 2.4 – Esquema das rotações “em fase” e “fora de fase” nas estruturas. Adaptado de: (GLAZER, 1972).

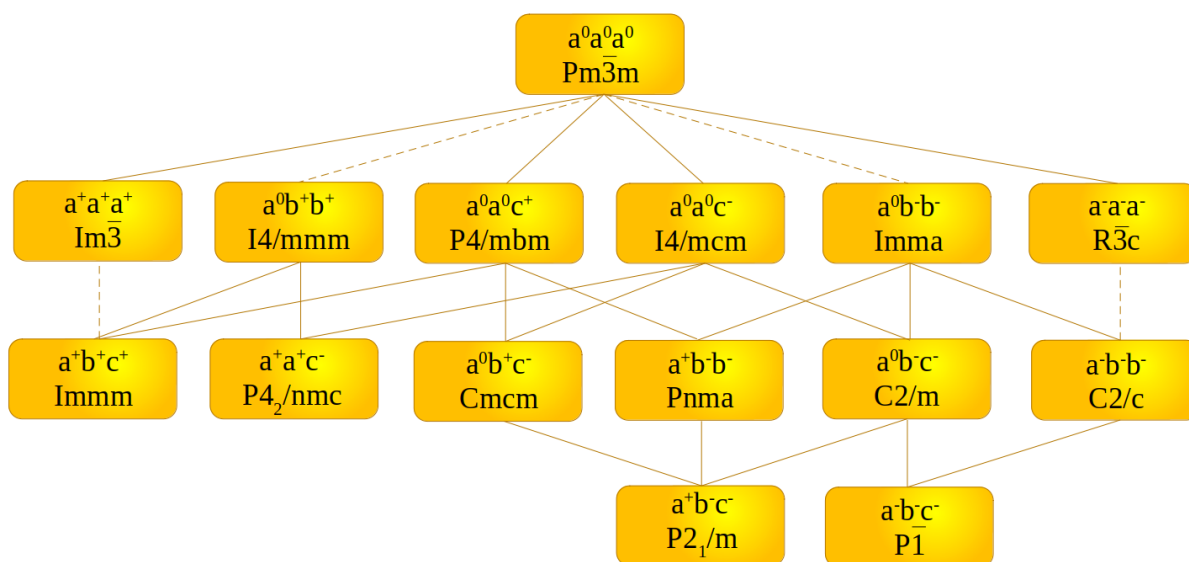


FIGURA 2.5 – Algumas possíveis rotações dos eixos das estruturas e seus respectivos grupos espaciais. Linhas tracejadas indicam transições de fase de primeira ordem e linhas cheias indicam transições de segunda ordem. Adaptado de: (YANG *et al.*, 2017).

A estrutura cúbica das perovskitas geralmente ocorre para $0.813 < \tau < 1.107$ e $0.44 < \mu < 0.9$ (GREEN *et al.*, 2014; SHOJAEI; YIN, 2018; LUFASO; WOODWARD, 2004).

Valores menores de τ resultam em estruturas tetragonais ou ortorrômicas, ou seja, menos simétricas (GREEN *et al.*, 2014; JR; RETHWISCH, 2020). Compostos cujo fator de tolerância é significativamente inferior a 1 (provavelmente instáveis na estrutura monomórfica) apresentam os maiores efeitos polimórficos, o que é consistente com a visão de que o polimorfismo está associado a estruturas cúbicas instáveis (LUFASO; WOODWARD, 2001).

Fatores externos também podem influenciar as transições de fase das perovskitas, como mudanças na temperatura. Em temperaturas mais baixas, pode ocorrer a fase ortorrômica; posteriormente, com o aumento da temperatura, a estrutura migra para a fase tetragonal e, por fim, para a fase cúbica (LUFASO *et al.*, 2006; MITCHELL, 2002; HOWARD; STOKES, 1998; TRAVIS *et al.*, 2016; ZHAO; ZHU, 2016; ALAEI *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2020; BERASTEGUI *et al.*, 2001).

Ademais, o grande número de elementos que podem ser organizados na estrutura das perovskitas também interfere nas fases que surgirão. Como as substituições químicas em perovskitas podem ser realizadas em qualquer um dos três sítios em AMX_3 , há muitas composições possíveis. Ao substituir os cátions A e M, a estrutura pode ser organizada de forma ordenada ou aleatória. A diferença no tamanho e na carga entre os cátions é o que normalmente impulsiona a ordenação (LEE *et al.*, 2016; BERASTEGUI *et al.*, 2001; MARRONNIER *et al.*, 2018). Uma maior diferença nos tamanhos dos cátions favorecerá uma ordenação, e, com cátions de tamanhos semelhantes, a tendência será para uma distribuição aleatória (LEE *et al.*, 2016; BERASTEGUI *et al.*, 2001; MARRONNIER *et al.*, 2018). Essa ordenação afeta a simetria do material e, conseqüentemente, uma mudança nas estruturas das perovskitas também causa uma variação nas propriedades de cada composto.

2.2 Teoria do Funcional de Densidade

2.2.1 Equações de Kohn-Sham

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma teoria de primeiros princípios que se originou de dois teoremas publicados pelos físicos Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965; The Royal Swedish Academy of Sciences, 1998; VIANA *et al.*, 2004). A idéia da Teoria é que toda a informação sobre os átomos, moléculas ou sólidos está relacionada à densidade eletrônica do sistema, e, além disso, a densidade que leva o sistema a ter a energia mais baixa é aquela do estado fundamental do sistema. Assim, o DFT é vantajoso porque substitui o problema de encontrar uma função de $3N$ variáveis (onde N indica o número de elétrons, sem contar o spin) por um

problema de apenas três variáveis: a densidade eletrônica.

O DFT baseia-se no uso da densidade eletrônica como variável fundamental. É demonstrado que as propriedades do sistema podem ser escritas em termos dela (Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK)). Em seguida, pode-se escrever que a energia do sistema é um funcional da densidade, $E = E[n]$. Então, estabelece-se um princípio variacional associado a essa nova variável $\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$, o que conduz às equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (2.3)$$

As autofunções $\Psi_i(\vec{r})$ são usadas para construir a densidade eletrônica $n(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = \sum_i n_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.4)$$

onde n_i representa a ocupação do i -ésimo estado. O funcional $E[n]$ que originou a equação acima é desconhecido. O grande problema da teoria DFT, proposto pelos teoremas de HK, é como utilizar esses teoremas na prática. Na construção do funcional $E[n]$, utiliza-se um sistema fictício de partículas não interagentes, cuja energia cinética corresponde ao primeiro operador na eq. 2.3. É importante ter em mente que os elétrons “reais” são substituídos por elétrons “efetivos” com a mesma densidade total, movendo-se como partículas independentes em um potencial efetivo. Esse potencial é dividido em três partes: a primeira representa o potencial externo ($v_{ext}(\vec{r})$) (que pode ser o potencial cristalino que atua sobre os elétrons em um sólido); a segunda é o potencial de Hartree ou potencial coulombiano médio ($v_H(\vec{r})$), e a terceira é um termo de troca e correlação eletrônica que inclui a contribuição da energia cinética que não está presente no primeiro operador, ($v_{xc}(\vec{r})$). Como o potencial efetivo depende de n , que por sua vez depende do potencial efetivo, a solução deve ser obtida por meio de cálculos autoconsistentes, conforme ilustrado na Fig. 2.6.

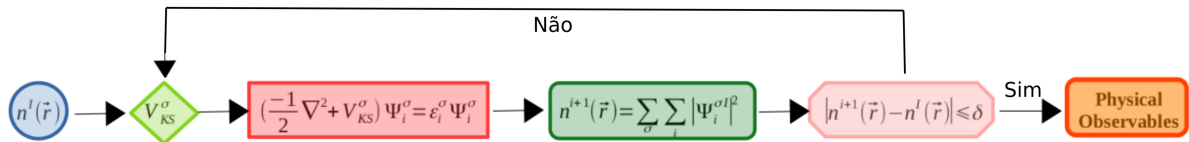


FIGURA 2.6 – Representação esquemática do ciclo de autoconsistência em cálculos de DFT .

Esse método tem sido eficiente na determinação de propriedades estruturais e eletrônicas, além de propor mecanismos para modular essas propriedades para aplicação em nanotecnologia. O uso do DFT envolve cálculos numéricos extremamente complexos; entretanto, neste campo de estudo, trata-se de uma das teorias mais poderosas, com

custos computacionais relativamente menores se comparados a outras teorias mencionadas e outros formalismos de primeiros princípios. Em seguida, é apresentada uma aproximação muito importante relacionada ao funcional de troca e correlação.

2.2.2 Método PAW

A equação de KS em um sólido pode ser resolvida utilizando o código VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package) (KRESSE; HAFNER, 1993; KRESSE; HAFNER, 1994; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996a; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996b), - um pacote de simulação que emprega métodos como DFT e Hartree-Fock, além de funcionais híbridos; também utiliza condições de contorno periódicas considerando uma célula periódica - além disso, considera uma base atômica que emprega o método PAW (BLÖCHL, 1994; KRESSE; JOUBERT, 1999). Esse método, proposto por Blochl e baseado em métodos de pseudopotenciais, utiliza explicitamente todos os elétrons do sistema nas funções de onda em vez de descrever apenas os elétrons do núcleo.

2.2.3 Aproximações da Teoria do Funcional da Densidade

A energia de troca e correlação é um problema que o DFT deixa sem resposta, tornando essencial a adoção de algumas aproximações. Uma aproximação simples que apresenta resultados satisfatórios é a Aproximação de Densidade Local, LDA. Essa aproximação admite que E_{xc} resulta apenas do valor local de n . Portanto, pode-se aceitar que sistemas de muitos corpos inhomogêneos são semelhantes a sistemas gasosos homogêneos de elétrons interagentes. Assim, podemos escrever:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA} d^3r \quad (2.5)$$

onde ε_{xc}^{LDA} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $n = n(\mathbf{r})$.

Na aproximação LDA, ocorre um cancelamento sistemático de erros, pois a LDA superestima a energia de troca e subestima a energia de correlação, fazendo com que a energia final de troca-correlação proporcione resultados vantajosos (CEPERLEY; ALDER, 1980; CAPELLE, 2006; PERDEW *et al.*, 1996a). Se a densidade eletrônica for não uniforme, utilizar a densidade do gás de elétrons uniforme $n = n(\vec{r})$ não é uma aproximação conveniente para o cálculo da energia de troca e correlação. Em sistemas reais, a densidade é inhomogênea, isto é, $n = n(\vec{r})$ varia espacialmente.

Uma correção à LDA para sistemas inhomogêneos expõe o funcional $E_{xc}[n]$ em termos do gradiente da densidade total de carga. Essa correção é feita pela aproximação

GGA (Generalized Gradient Approximation), correção empregada neste trabalho, e é apresentada como:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3r \quad (2.6)$$

Existem muitas propostas para o funcional E_{xc}^{LDA} , a diferença entre elas deve-se à disposição da contribuição de $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$. Atualmente, os funcionais mais usados são baseados nos trabalhos de Perdew e Wang, Perdew, Becke, Lee-Yang-Parr-Becke e Perdew-Burke-Erzenhof (CAPELLE, 2006; PERDEW *et al.*, 1996a).

2.3 Acoplamento Spin-Órbita (SOC)

Para materiais com átomos mais pesados, efeitos relativísticos se tornam importantes de serem considerados no cálculo da estrutura eletrônica. O efeito spin-órbita é uma interação relativística que desloca os níveis de energia devido às interações entre o dipolo magnético dos elétrons, o movimento de seus orbitais e o campo eletrostático positivamente carregado gerado pelo núcleo dos átomos (STEINER *et al.*, 2016; AGBAOYE *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021).

Um termo proporcional ao produto $\vec{\sigma} \cdot \vec{L}$ é adicionado ao Hamiltoniano do sistema, ao considerar o acoplamento spin-órbita, onde \vec{L} é o operador de momento angular e $\vec{\sigma}$ o operador de spin. Assume-se que as contribuições fora das regiões de acoplamento são insignificantes (STEINER *et al.*, 2016). Então:

$$\hat{H}_{SOC} = \frac{\hbar^2}{2mc^2} \frac{K(r)}{r} \frac{dV(\vec{r})}{dr} \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \quad (2.7)$$

E:

$$K(\vec{r}) = \left(1 - \frac{V(\vec{r})}{2m_e c^2}\right)^{-2} \quad (2.8)$$

onde: $V(\vec{r})$ é a parte esférica do potencial efetivo dentro das regiões de região aumentada PAW, \hbar é a constante reduzida de Planck (constante de Planck h dividida por 2π), m_e é a massa do elétron e c é a velocidade da luz. E r é a distância do elétron ao núcleo.

2.4 DFT-1/2

Diversos métodos computacionais foram propostos para corrigir a subestimação do gap. Métodos GW e funcionais híbridos (HEDIN, 1999; BECKE, 1993; PERDEW *et al.*, 1996b; STEPHENS *et al.*, 1994; BECKE, 1988; LEE *et al.*, 1988; COHEN *et al.*, 2008; CROWLEY *et al.*, 2016) se mostraram eficazes, mas exigem um alto custo computacional. Esse custo torna os cálculos de células maiores, sistemas com significativo SOC, e estudos sistemáticos com um grande número de cálculos muito difíceis de serem desenvolvidos na prática. Neste contexto, o método DFT-1/2 em particular combina bons resultados para *band gaps* e baixo custo computacional. Desenvolvido por Ferreira, Marques e Teles (FERREIRA *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 2011) trata-se de um método baseado em Slater-Janak (SLATER; JOHNSON, 1972; JANAK, 1978).

O método DFT-1/2 é baseado no modelo de meia-ocupação de Slater empregado em átomos (SLATER; JOHNSON, 1972), em que sua energia de ionização e sua afinidade eletrônica podem ser escritas em termos de autovalores “meio-ocupados”. Isto pode ser demonstrado facilmente a partir do teorema de Janak (JANAK, 1978).

$$\epsilon_{\alpha}(f_{\alpha}) = \frac{\delta E(N)}{\delta f_{\alpha}} \quad (2.9)$$

Integrando esta equação entre a total ocupação e a desocupação do nível, supondo que o autovalor varie linearmente com a ocupação (o que ocorre aproximadamente em funcionais não exatos usados na prática como o LDA e o GGA (CEPERLEY; ALDER, 1980; CAPELLE, 2006; PERDEW *et al.*, 1996a), já que possuem efeitos de auto-interação) se obtém uma relação direta entre o potencial de ionização (ou afinidade eletrônica) e o autovalor meio ocupado:

$$I = E(N - 1) - E(N) = -\epsilon_k(1/2) \quad (2.10)$$

$$A = E(N) - E(N + 1) = -\epsilon_l(1/2) \quad (2.11)$$

Em que os autovalores se referem ao último nível ocupado e ao primeiro nível desocupado do átomo. O método DFT-1/2 é basicamente a adaptação desta ideia para o caso de um sólido infinito com o objetivo de se calcular uma estrutura de bandas corrigida, mas especialmente um gap de energia comparável ao experimento. O principal empecilho ao mudar do átomo ao sólido é o de que neste último não é possível se implementar a meia-ocupação explícita do nível. Desta forma, o método DFT-1/2 gera a meia-ocupação artificialmente pela correção do potencial do cristal por um potencial

relativo a “meio-elétron” gerado no átomo:

$$V_s(\vec{r}) = -V(-1/2, r) + V(0, r) \quad (2.12)$$

Além disso, na formulação DFT-1/2, este potencial tem que ser “cortado” por uma função de corte:

$$\Theta(r) = A[1 - (r/CUT)^8]^3, \text{ se } r \leq CUT \quad (2.13)$$

$$\Theta(r) = 0, \text{ se } r > CUT \quad (2.14)$$

Numa formulação mais completa, tanto a banda valência quanto a banda de condução são corrigidas (MATUSALEM *et al.*, 2015). No entanto, para perovskitas como as estudadas nesta tese, a simples correção da banda de valência se mostrou eficiente (VALADARES *et al.*, 2020b), e é esta que será adotada. Desta forma, a equação de KS para o sólido é corrigida da seguinte forma:

$$[-1/2\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) - \tilde{V}_s(\vec{r})(\vec{r})]\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Em que o parâmetro A é em geral tomado como 1, e o parâmetro de corte “CUT” é obtido pela maximização do gap, que é a metodologia DFT-1/2 padrão (FERREIRA *et al.*, 2008), e onde $\tilde{V}_s(\vec{r})$ é o potencial ajustado (cortado) da autoenergia da valência.

Uma reprodução fiel das propriedades das perovskitas requer que o seu polimorfismo e o efeito do acoplamento spin-órbita (SOC) sejam devidamente considerados. O uso do método DFT-1/2 combinado com SOC reproduz o comportamento desses compostos com grande precisão, exibindo valores de gap próximos aos valores experimentais, além de permitir a visualização da degenerescência das bandas.

2.5 Detalhes Computacionais e Metodologia

Utilizando a formulação do DFT, foram realizadas simulações de primeiros princípios com o software VASP. O funcional de troca e correlação utilizado foi o proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW *et al.*, 1996a) com a aproximação GGA. Como é de conhecimento, o funcional PBE subestima o band gap fundamental dos sistemas devido a erros de auto-interação (COHEN *et al.*, 2008; CROWLEY *et al.*, 2016), para melhorar a descrição das propriedades eletrônicas, emprega-se o método DFT-1/2, descrito na Seção 2.4.

Nas perovskitas deste trabalho, há a presença de átomos pesados, como o Pb, o que torna necessário considerar os efeitos do acoplamento spin-órbita (SOC) para os estados de valência e condução a fim de obter propriedades optoeletrônicas aprimoradas (STEINER *et al.*, 2016; AGBAOYE *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021).

A minimização do tensor de tensão e das forças atômicas foi realizada utilizando uma energia de corte para ondas planas de 500 eV, com o objetivo de encontrar as estruturas cristalinas de menor energia. Estruturas em equilíbrio foram obtidas quando as forças atômicas em cada átomo ficaram abaixo de 0.01 eV/Å utilizando um critério de convergência de energia total de 1.10^{-5} eV para interromper o ciclo autoconsistente de KS. Informações relevantes sobre os projetores PAW são apresentadas na Tabela 2.1.

Foram utilizadas células unitárias cúbicas, tetragonais, ortorrômbricas e romboédricas, com 12 compostos perovskitas 3D, conforme mostrado nas Tabelas 2.2 e 2.3. A estrutura ortorrômbrica foi dividida na fase preta (γ - mais estável) e na fase amarela (δ - instável). As letras maiúsculas no grupo espacial descrevem o tipo de rede, sendo P – primitiva, I – corpo centrado e R – romboédrica. Os átomos utilizados em cada sítio são: A = Cs, M = Pb, Sn e Ge, e X = I, Br, Cl e F.

TABELA 2.1 – Nome do projetor PAW-PBE, distribuição de valência eletrônica, número de elétrons de valência e energia máxima de corte recomendada, ENMAX, para todos os elementos utilizados.

Elemento	Título	Valência	Z_{val}	ENMAX (eV)
Cs	PAW_PBE Cs 08Apr2002	$5s^25p^56s^2$	9	220.318
Pb	PAW_PBE Pb_d_GW 14Apr2014	$6s^26p^2$	16	237.809
Sn	PAW_PBE Sn_d_GW 15Mar2013	$5s^25p^2$	14	260.066
Ge	PAW_PBE Ge_d_GW 17Dec2007	$3d^{10}4s^24p^2$	14	310.294
I	PAW_PBE I 12Mar2012	$5s^25p^5$	7	175.647
Br	PAW_PBE Br 20Mar2012	$4s^24p^5$	7	216.285
Cl	PAW CLGW 19Mar2012	$3s^23p^5$	7	262.472
F	PAW F_GW 19Mar2012	$2s^22p^5$	7	487.698

O número de minerais perovskita naturais é limitado, e as perovskitas sintéticas englobam grande parte da tabela periódica em termos de composição elementar,

podendo existir em muitas fórmulas complexas. Doze compostos serão analisados aqui em sete estruturas diferentes. As estruturas foram selecionadas levando em conta uma estrutura altamente simétrica e, a seguir, as de baixa simetria, conhecidas na literatura teórica e, em alguns casos, também experimentalmente. As fases mais exibidas pelos compostos também são consideradas; por exemplo, CsSnI_3 e CsPbI_3 geralmente apresentam quatro fases: a fase cúbica preta $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, a fase tetragonal $\text{P4}/\text{mbm}$, a fase ortorrômbica $\gamma\text{-Pnma}$ e uma fase amarela $\delta\text{-Pnma}$, enquanto CsPbBr_3 , além de exibir essas fases, ainda apresenta a fase preta tetragonal $\text{I4}/\text{mcm}$ (WIKTOR *et al.*, 2017; REIS *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2016; SU *et al.*, 2021; GHATHAN *et al.*, 2020a; JIANG *et al.*, 2018). Fases romboédricas são mais conhecidas em compostos que contêm o halogênio flúor e o metal divalente germânio (WANG *et al.*, 2022; BHUMLA *et al.*, 2021; DIAS *et al.*, 2021; CELESTINE *et al.*, 2024; TANG *et al.*, 2009). Os compostos denominados perovskitas possuem uma rede cristalina composta por octaedros MX_6 com vértices compartilhados que cristalizam com uma fórmula geral AMX_3 . Das estruturas analisadas aqui, duas não se enquadram nesse padrão, e suas diferenças são mostradas na Fig. 2.7.

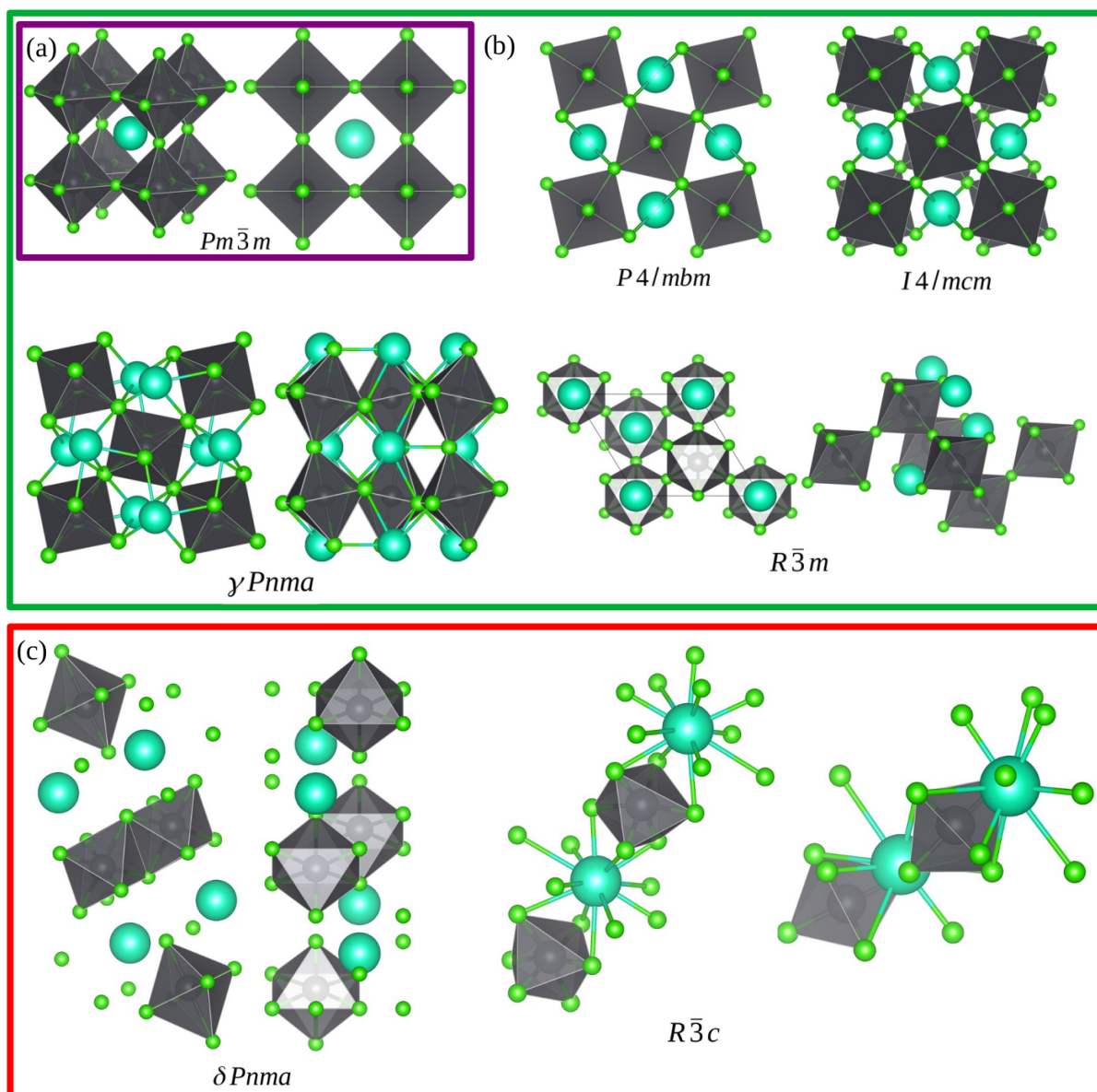


FIGURA 2.7 – Estruturas usadas nesse trabalho. (a) Estrutura de maior simetria - cúbica (imagens em perspectiva e frontal); (b) Estruturas semelhantes a $Pm\bar{3}m$ mas com simetria inferior: tetragonais $P4/mbm$ e $I4/mcm$, ortorrômbrica γ - $Pnma$ (imagens dos planos ab e bc , respectivamente) e romboédrica $R\bar{3}m$ (imagens dos planos ab e em perspectiva, respectivamente); (c) Estruturas que não são perovskitas: ortorrômbrica δ - $Pnma$ (imagens dos planos ab e bc , respectivamente) e romboédrica $R\bar{3}c$ (imagens dos planos ab e em perspectiva, respectivamente).

A Fig. 2.7 ilustra diferentes estruturas cristalinas de materiais perovskitas. Cada estrutura é composta por octaedros (em cinza escuro), que representam a coordenação dos cátions divalentes centrais, além de esferas azul e verdes, correspondentes a cátions monovalentes e halogênios, respectivamente. Essas estruturas diferem tanto no arranjo quanto na orientação dos octaedros, bem como na presença de íons intersticiais. Os parâmetros essenciais para caracterizar essas distintas estruturas estão relacionados aos octaedros, formados por seis halogênios posicionados nos vértices de cada octaedro e por

um metal divalente localizado em seu centro. A orientação desses octaedros é um aspecto fundamental. Em estruturas tetragonais, os octaedros sofrem uma torção ao longo de um eixo, gerando o chamado ângulo de inclinação mostrado na Fig. 2.7. Todos os octaedros podem torcer na mesma direção em todas as camadas ($P4/mbm$) ou em direções alternadas entre camadas ($I4/mcm$). Na estrutura ortorrômbica γ - $Pnma$, observam-se torções ao longo de um eixo e de um plano.

Na literatura, geralmente constata-se que a estrutura ortorrômbica aparece em duas formas distintas: a chamada fase preta γ - $Pnma$, e a fase amarela, δ - $Pnma$ (SUTTON *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2022; MASSUYEAU *et al.*, 2022; ALAEI *et al.*, 2021). Embora ambas as fases compartilhem o mesmo grupo espacial, elas são classificadas de maneira diferente, com a γ - $Pnma$ sendo uma perovskita e a δ - $Pnma$ uma não-perovskita. Essa classificação baseia-se na forma como os octaedros estão conectados. Em perovskitas, dois octaedros adjacentes compartilham um halogênio comum, formando uma rede contínua, enquanto em não-perovskitas os octaedros não se conectam por meio de um halogênio compartilhado (ALAEI *et al.*, 2021; MASSUYEAU *et al.*, 2022; QIAN *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2008). Essas fases ortorrômbicas exibem diferenças notáveis nos comprimentos de ligação, refletindo distorções estruturais.

No conjunto de estruturas consideradas, $Pm\bar{3}m$, $P4/mbm$, $I4/mcm$, γ - $Pnma$ e $R\bar{3}m$ são perovskitas. Em contrapartida, octaedros conectados apenas por arestas (como em δ - $Pnma$) ou isolados (como em $R\bar{3}c$), são classificados por alguns autores na literatura como perovskitas (WANG *et al.*, 2022; MAO *et al.*, 2018; SU *et al.*, 2021), no entanto outros autores classificam como não-perovskitas (KACZKOWSKI, 2021; SUTTON *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2018), essa classificação será considerada aqui. O diagrama na Fig. 2.8 mostra o número de casos com perovskitas e não-perovskitas abordados neste trabalho.

Esses sistemas apresentam dois tipos de ligações: M-X, entre metais divalentes e halogênios, mais fortes e curtas, que formam os octaedros; e Cs-X, entre cério e halogênios, mais longas, predominantemente iônicas, que ocupam a região intersticial entre octaedros. Essa diferença reflete a natureza das interações químicas e os tamanhos relativos dos átomos, influenciando diretamente as propriedades estruturais e eletrônicas das perovskitas. Como modelo inicial para as transições estruturais cúbica \rightarrow tetragonal \rightarrow ortorrômbica, concebe-se que a transformação da rede ocorra principalmente pela rotação mútua dos octaedros: as ligações M-X mantêm-se quase constantes, as ligações Cs-X diminuem e os ângulos de inclinação aumentam conforme a simetria se reduz.

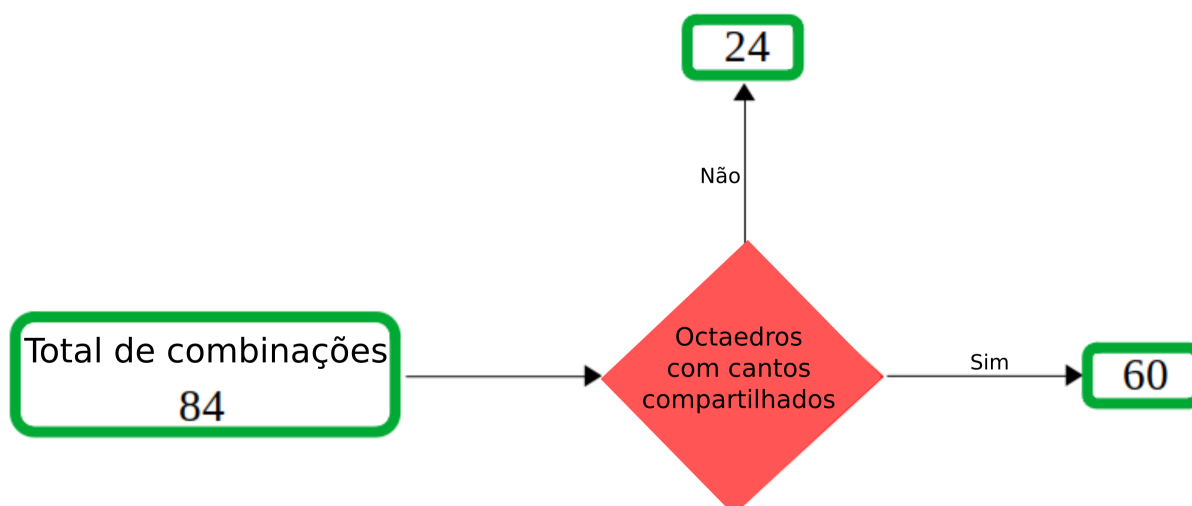


FIGURA 2.8 – Esquema do número de estruturas consideradas perovskitas e não-perovskitas analisadas neste trabalho.

TABELA 2.2 – Informações sobre as estruturas utilizadas e seus respectivos grupos espaciais.

Estruturas	<i>Grupo espacial</i>
Cúbica	$Pm\bar{3}m$
Tetragonal	$P4/mbm$
Tetragonal	$I4/mcm$
Ortorrômbica	$\gamma Pnma$
Ortorrômbica	$\delta Pnma$
Romboédrica	$R\bar{3}m$
Romboédrica	$R\bar{3}c$

TABELA 2.3 – Compostos de perovskitas usadas nesse trabalho.

Perovskitas
$CsPbI_3$
$CsPbBr_3$
$CsPbCl_3$
$CsPbF_3$
$CsSnI_3$
$CsSnBr_3$
$CsSnCl_3$
$CsSnF_3$
$CsGeI_3$
$CsGeBr_3$
$CsGeCl_3$
$CsGeF_3$

Foram encontrados malhas de pontos \vec{k} para cada estrutura utilizada e o número de átomos empregados em cada uma delas é mostrado na Tabela 2.4.

TABELA 2.4 – Informação sobre as malhas de pontos \vec{k} e número de átomos para cada estrutura nos arquivos KPOINTS e POSCAR do VASP.

Estruturas	<i>Space Group</i>	KPOINTS	Número de átomos
Cúbica	$Pm\bar{3}m$	8 x 8 x 8	5
Tetragonal	P4/mbm	6 x 6 x 8	10
Tetragonal	I4/mcm	8 x 8 x 6	20
Ortorrômbica	δ -Pnma	7 x 7 x 5	20
Ortorrômbica	γ -Pnma	8 x 8 x 6	20
Romboédrica	R $\bar{3}m$	8 x 8 x 8	15
Romboédrica	R $\bar{3}c$	8 x 8 x 8	10

Os fatores de tolerância e o fator de octaedro foram calculados utilizando os raios iônicos apresentados na Tabela 2.5 extraídos dos trabalhos de Shanon e Chongea Li (LI *et al.*, 2008; SHANNON, 1976; WINTER, 2023; Shannon Ionic Radii Database, 2023).

TABELA 2.5 – Valores dos raios iônicos utilizados para calcular os fatores de octaedro e de tolerância.

Átomos	Raio iônico (Å)
Cs	1.88
Pb	1.19
Sn	1.10
Ge	0.73
I	2.20
Br	1.96
Cl	1.81
F	1.33

As estruturas de bandas foram geradas pelo software Sumo (GANOSE *et al.*, 2018) que também foi utilizado para calcular as massas efetivas dos compostos juntamente com o programa EFFMASS (WHALLEY, 2018). E as estruturas cristalinas foram visualizadas utilizando o software *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA) (MOMMA; IZUMI, 2008).

3 Resultados e Discussão

3.1 Análise Estrutural

As Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 apresentam as constantes de rede, os ângulos e os volumes de todas as estruturas calculadas. Os parâmetros de rede obtidos mostram bom acordo com valores experimentais da literatura, com variações mínimas em torno de 2% (MARRONNIER *et al.*, 2018; WIKTOR *et al.*, 2017; CHUNG *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2019; CHABOT *et al.*, 2004). Mesmo compostos ainda não sintetizados, em certas estruturas, exibem coerência com estudos teóricos anteriores (ZHAO *et al.*, 2019; EPERON *et al.*, 2015; YUNAKOVA *et al.*, 2012a; KACZKOWSKI, 2021; WIKTOR *et al.*, 2017; TROTS; MYAGKOTA, 2008; MAHATO *et al.*, 2020; MARRONNIER *et al.*, 2018; YUNAKOVA *et al.*, 2012b; LINABURG *et al.*, 2017; BERASTEGUI *et al.*, 2001; CHUNG *et al.*, 2012; CODURI *et al.*, 2019; ALI *et al.*, 2021; KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2015; THIELE *et al.*, 1987). Uma comparação desses parâmetros com os parâmetros encontrados na literatura é mostrada no Apêndice A.

TABELA 3.1 – Parâmetros de rede a , b , e c (em Å), ângulos α , β , e γ (em °) e volume (em Å³/f.u.) para todos os compostos com Pb nas estruturas cristalinas calculadas nesse trabalho.

CsPbI ₃	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	<i>Vol/f.u.</i>
Pm $\bar{3}m$	6.39	6.39	6.39	90.00	90.00	90.00	260.66
P4/mbm	8.85	8.85	6.48	90.00	90.00	90.00	254.07
I4/mcm	9.04	9.04	12.79	90.00	90.00	90.00	261.14
γ -Pnma	9.10	8.73	12.66	90.00	90.00	90.00	251.56
R $\bar{3}m$	9.00	9.03	11.08	90.00	90.00	120.00	301.10
R $\bar{3}c$	9.09	9.09	9.09	59.09	59.09	59.09	375.41
δ -Pnma	4.89	10.81	18.23	90.00	90.00	90.00	241.00
CsPbBr ₃							
Pm $\bar{3}m$	6.00	6.00	6.00	90.00	90.00	90.00	215.88
P4/mbm	8.39	8.39	6.05	90.00	90.00	90.00	212.78
I4/mcm	8.42	8.42	12.05	90.00	90.00	90.00	213.34
γ -Pnma	8.41	8.31	12.02	90.06	89.89	90.05	209.91
R $\bar{3}m$	8.48	8.48	10.41	90.00	90.00	120.00	249.43
R $\bar{3}c$	8.57	8.57	8.57	58.51	58.51	58.51	315.20
δ -Pnma	4.66	10.10	17.18	90.00	90.00	90.00	201.89
CsPbCl ₃							
Pm $\bar{3}m$	5.73	5.73	5.73	90.00	90.00	90.00	188.49
P4/mbm	7.98	7.98	5.80	90.00	90.00	90.00	184.68
I4/mcm	7.97	7.97	11.59	90.00	90.00	90.00	184.08
γ -Pnma	8.03	7.94	11.51	90.00	89.99	89.95	183.36
R $\bar{3}m$	8.10	8.10	9.94	90.00	90.00	120.00	217.52
R $\bar{3}c$	8.12	8.12	8.12	59.45	59.45	59.45	268.17
δ -Pnma	4.50	9.61	16.48	90.00	90.00	90.00	178.12
CsPbF ₃							
Pm $\bar{3}m$	4.90	4.90	4.90	90.00	90.00	90.00	117.49
P4/mbm	6.86	6.86	4.92	90.00	90.00	90.00	115.89
I4/mcm	6.86	6.86	9.84	90.00	90.00	90.00	115.87
γ -Pnma	6.89	6.88	9.76	90.00	90.00	90.00	115.62
R $\bar{3}m$	6.92	6.92	8.48	90.00	90.00	120.00	135.36
R $\bar{3}c$	6.67	6.67	6.67	61.88	61.88	61.88	148.24
δ -Pnma	3.97	8.08	14.37	90.00	90.00	90.00	115.41

TABELA 3.2 – Parâmetros de rede *a*, *b*, e *c* (em Å), ângulos α , β , e γ (em °) e volume (em Å³/f.u.) para todos os compostos com Sn nas estruturas cristalinas calculadas nesse trabalho.

CsSnI ₃	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	Vol/f.u.
Pm $\bar{3}$ m	6.28	6.28	6.28	90.00	90.00	90.00	247.51
P4/mbm	8.80	8.80	6.33	90.00	90.00	90.00	245.05
I4/mcm	8.80	8.80	12.65	90.00	90.00	90.00	244.95
γ -Pnma	8.90	8.71	12.54	90.00	89.99	89.98	201.89
R $\bar{3}$ m	8.87	8.87	10.91	90.00	90.00	120.00	286.31
R $\bar{3}$ c	9.29	9.29	9.29	57.04	57.04	57.04	401.18
δ -Pnma	4.66	10.10	17.18	90.00	90.00	90.00	242.97
CsSnBr ₃							
Pm $\bar{3}$ m	5.89	5.89	5.89	90.00	90.00	90.00	204.26
P4/mbm	8.27	8.27	5.93	90.00	90.00	90.00	202.82
I4/mcm	8.30	8.30	11.83	90.00	90.00	90.00	203.54
γ -Pnma	8.33	8.20	11.77	90.00	90.00	90.00	201.22
R $\bar{3}$ m	8.33	8.33	10.21	90.00	90.00	120.00	236.36
R $\bar{3}$ c	8.27	8.27	8.27	60.09	60.09	60.09	282.76
δ -Pnma	4.59	10.09	17.01	90.00	90.00	90.00	196.86
CsSnCl ₃							
Pm $\bar{3}$ m	5.63	5.63	5.63	90.00	90.00	90.00	177.98
P4/mbm	7.90	7.90	5.67	90.00	90.00	90.00	176.91
I4/mcm	7.91	7.91	11.31	90.00	90.00	90.00	177.05
γ -Pnma	7.97	7.85	11.25	90.00	90.00	90.00	175.97
R $\bar{3}$ m	7.99	7.99	9.77	90.00	90.00	120.00	208.10
R $\bar{3}$ c	8.07	8.07	8.07	61.34	61.34	61.34	262.53
δ -Pnma	4.41	9.60	16.37	90.00	90.00	90.00	173.30
CsSnF ₃							
Pm $\bar{3}$ m	4.79	4.79	4.79	90.00	90.00	90.00	110.14
P4/mbm	6.76	6.76	4.82	90.00	90.00	90.00	109.99
I4/mcm	6.76	6.76	9.62	90.00	90.00	90.00	109.78
γ -Pnma	6.70	6.72	9.51	90.00	90.00	90.00	107.14
R $\bar{3}$ m	7.01	7.01	7.84	90.00	90.00	120.00	128.43
R $\bar{3}$ c	6.59	6.59	6.59	63.44	63.44	63.44	143.14
δ -Pnma	3.91	8.15	14.18	90.00	90.00	90.00	113.04

TABELA 3.3 – Parâmetros de rede *a*, *b*, e *c* (em Å), ângulos α , β , e γ (em °) e volume (em Å³/f.u.) para todos os compostos com Ge nas estruturas cristalinas calculadas nesse trabalho.

CsGeI ₃	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	<i>Vol/f.u.</i>
Pm $\bar{3}m$	6.00	6.00	6.00	90.00	90.00	90.00	215.74
P4/mbm	8.46	8.46	6.02	90.00	90.00	90.00	215.39
I4/mcm	8.46	8.46	12.03	90.00	90.00	90.00	215.08
γ -Pnma	8.64	8.58	12.37	88.84	88.84	89.92	229.44
R $\bar{3}m$	8.52	8.52	10.89	90.00	90.00	120.00	263.11
R $\bar{3}c$	8.99	8.99	8.99	57.47	57.47	57.47	363.48
δ -Pnma	4.57	10.74	17.79	90.00	90.00	90.00	218.37
CsGeBr ₃							
Pm $\bar{3}m$	5.61	5.61	5.61	90.00	90.00	90.00	176.48
P4/mbm	7.90	7.90	5.64	90.00	90.00	90.00	176.14
I4/mcm	7.93	7.93	11.23	90.00	90.00	90.00	176.40
γ -Pnma	8.18	8.12	11.68	89.13	88.75	89.91	194.06
R $\bar{3}m$	8.03	8.03	10.27	90.00	90.00	120.00	220.75
R $\bar{3}c$	8.14	8.14	8.14	58.31	58.31	58.31	269.26
δ -Pnma	4.34	10.04	16.70	90.00	90.00	90.00	181.78
CsGeCl ₃							
Pm $\bar{3}m$	5.34	5.34	5.34	90.00	90.00	90.00	152.28
P4/mbm	7.56	7.56	5.34	90.00	90.00	90.00	152.70
I4/mcm	7.56	7.56	10.69	90.00	90.00	90.00	152.63
γ -Pnma	7.88	7.83	11.22	89.55	89.26	89.95	173.03
R $\bar{3}m$	7.78	7.78	9.91	90.00	90.00	120.00	199.98
R $\bar{3}c$	8.09	8.09	8.09	60.02	60.02	60.02	265.12
δ -Pnma	4.17	9.52	16.08	90.00	90.00	90.00	159.50
CsGeF ₃							
Pm $\bar{3}m$	4.56	4.56	4.56	90.00	90.00	90.00	94.63
P4/mbm	6.44	6.44	4.56	90.00	90.00	90.00	94.56
I4/mcm	6.44	6.44	9.09	90.00	90.00	90.00	94.32
γ -Pnma	6.81	6.85	9.81	92.10	91.26	88.73	114.28
R $\bar{3}m$	7.00	7.00	7.88	90.00	90.00	120.00	128.64
R $\bar{3}c$	6.54	6.54	6.54	63.20	63.20	63.20	139.83
δ -Pnma	3.60	7.74	14.40	90.00	90.00	90.00	100.37

Para entender a variação de volume entre compostos, utiliza-se um modelo simplificado que pressupõe aumento de volume com o número atômico dos átomos constituintes, tendência consistente ao trocar halogênios. Porém, ao mudar o cátion metálico, embora a tendência geral se mantenha, surgem anomalias em estruturas menos

simétricas, como as fases romboédricas e ortorrômbricas. São observados aumentos de volume, por exemplo, de CsSnI_3 para CsGeI_3 (γ -Pnma), de CsSnF_3 para CsGeF_3 (γ -Pnma e $R\bar{3}m$), e de CsPbI_3 para CsSnI_3 ($R\bar{3}c$ e δ -Pnma). Ao comparar volumes por fórmula unitária, a rotação dos octaedros que leva das fases cúbica ($Pm\bar{3}m$) para tetragonal e depois ortorrômbrica tende a reduzir o volume celular, seguindo a sequência cúbica \rightarrow tetragonal \rightarrow ortorrômbrica. Em particular, δ -Pnma, com maior grau de inclinação, exibe volume menor que γ -Pnma. Já estruturas romboédricas geralmente apresentam volumes maiores que suas equivalentes cúbicas, devido ao maior grau de expansão da rede e a padrões de rotação mais simétricos.

Para descrever as propriedades estruturais, o comportamento dos comprimentos de ligação foi analisado. A variação das médias das ligações Cs-X e M-X, que dependem do tipo de estrutura cristalina, é mostrada na Fig 3.1. É evidente a grande variação de Cs-X em comparação com a menor variação de M-X - o octaedro apenas rotaciona, sem distorcer, entre diferentes estruturas de um mesmo material - sendo M-X sempre menor que Cs-X. Particularmente, ao passar da fase cúbica para a tetragonal, todos os materiais apresentam comprimento de ligação M-X aproximadamente constante, indicando rotação sem distorção dos octaedros. Há, contudo, uma contração de Cs-X em CsPbI_3 , CsSnI_3 , CsSnBr_3 , CsPbF_3 , CsPbBr_3 e CsSnCl_3 ; já em CsPbCl_3 , CsGeCl_3 , CsSnF_3 , CsGeF_3 e CsGeBr_3 a ligação Cs-X permanece praticamente inalterada.

Em uma perspectiva mais ampla, considerando todas as estruturas estudadas, observa-se pequena variação no comprimento de M-X para CsPbF_3 , CsPbCl_3 , CsSnI_3 e CsSnBr_3 , mas grandes distorções dos octaedros nos compostos de Ge com Cl, Br e F, bem como em CsSnF_3 nas estruturas ortorrômbricas e romboédricas menos simétricas, em que distorções acentuadas chegam a deformar completamente os octaedros e a estrutura esperada de perovskita. Em geral, as ligações M-X seguem a soma dos raios iônicos considerando M^{2+} ; entretanto, nos compostos à base de Ge, especialmente em γ -Pnma e nas fases romboédricas, observa-se contração significativa de Ge-X, aproximando-se de valores que consideram raio iônico de Ge^{4+} - sinal de mudança no número de coordenação devido às grandes distorções.

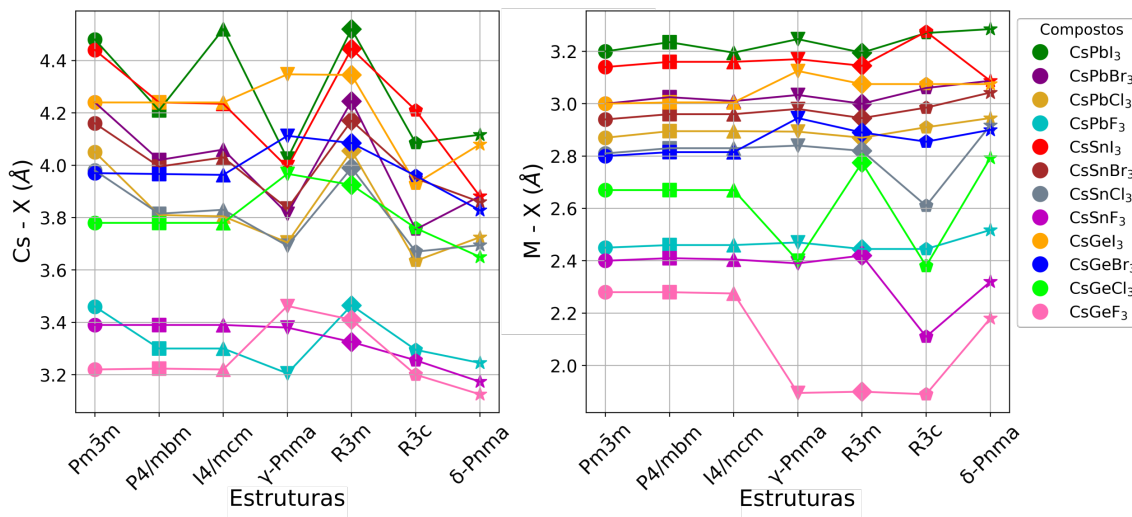


FIGURA 3.1 – Comprimentos médios de ligação em função das diferentes estruturas para os compostos perovskitas do tipo CsMX_3 , onde $M = \text{Pb}, \text{Sn}$ e Ge ; $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I , cada composto indicado por uma cor distinta. À esquerda, o comprimento da ligação entre o cátion e o halogênio (Cs-X) e, à direita, o comprimento da ligação entre o metal e o halogênio (M-X). As linhas que unem os pontos de cada composto são meramente auxiliares, servindo apenas para orientar visualmente a sequência de dados.

Outra característica relevante é o maior comprimento Cs-X na estrutura $R\bar{3}m$ e o menor na $\delta\text{-Pnma}$, que apresenta a maior contração. Além disso, o halogênio flúor exibe a menor ligação Cs-X , bem inferior às demais. A variação de Cs-X entre estruturas é mais acentuada para iodo do que para flúor, especialmente em compostos de Pb e Sn ; no caso de Ge , as variações são semelhantes. Observando a variação absoluta de Cs-X e M-X , ambos tendem a diminuir à medida que o halogênio fica menor (iodo \rightarrow flúor). No geral, as escalas de redução são similares para todos os metais M , exceto no caso de Pb-X , que apresenta diminuição menos acentuada do iodo ao flúor em comparação com Sn-X e Ge-X .

Por fim, os maiores valores de Cs-X estão associados às fases cúbica (ângulo de inclinação zero) e $R\bar{3}m$, diante dos menores valores na fase $\delta\text{-Pnma}$ (ângulos de inclinação maiores) e em $R\bar{3}c$. A explicação para as estruturas romboédricas é que, em $R\bar{3}m$, há um inclinação “*em fase*” (todos os octaedros MX_6 rotacionam na mesma direção ao longo dos três eixos), criando deslocamento uniforme dos ânions X ao redor do Cs e expandindo Cs-X . A diferença nos comprimentos de ligação reflete tanto a natureza das interações químicas quanto os tamanhos relativos dos átomos envolvidos, influenciando diretamente as propriedades estruturais e eletrônicas das perovskitas (HOUSECROFT; SHARPE, 2005).

Outro ponto é que, também na análise dos comprimentos de ligação, nota-se que todas as anomalias na tendência de variação de volume entre compostos estão associadas a uma ordem atípica nos comprimentos das ligações Cs-X . Por exemplo, na estrutura γ -

Pnma, o volume de CsSnI₃ é menor do que o de CsGeI₃. Esse fato se correlaciona com o comprimento médio da ligação Cs-Sn ser inferior ao de Cs-Ge nessa mesma estrutura. Da mesma forma, é possível explicar as anomalias de aumento de volume ao mudarmos para estruturas menos simétricas. No caso de CsPbI₃, o maior volume da estrutura I4/mcm em relação à cúbica está associado ao claro aumento no comprimento da ligação Cs-X nessa fase.

Em todos os compostos de Ge, observa-se um pico no comprimento Cs-X na estrutura ortorrômbica γ -Pnma, o que faz com que seus volumes superem os das fases cúbica e tetragonal. Apesar de o germânio pertencer à mesma coluna da tabela periódica que o chumbo e o estanho, ele é classificado como semimetal e não como metal de transição. Em sistemas contendo Ge, os cátions desse elemento tendem a ser menores e a formar ligações mais covalentes com haleto (por exemplo, F⁻ e Cl⁻) do que os íons Pb²⁺ e Sn²⁺. Essa característica altera o equilíbrio entre interações iônicas e covalentes na rede cristalina, induzindo distorções que aliviam tensões internas. Como resultado, a simetria cúbica ideal torna-se menos estável e a estrutura ajusta-se por deformações, favorecendo a formação de fases ortorrômbicas. Embora o raio iônico de Ge seja menor, sua integração estrutural e as fortes interações covalentes podem causar distorções significativas nos octaedros, levando a um aumento efetivo do volume da célula unitária.

Nas estruturas cúbica e tetragonal, ligações e ângulos são dispostos de forma compacta e ordenada, seguindo uma geometria atômica ideal. Em contraste, a estrutura ortorrômbica, frequentemente associada ao grupo de simetria Pnma em perovskitas, permite maior liberdade de rearranjo octaédrico, com rotações e inclinações não uniformes, conforme notação de inclinação de Glazer. Essa flexibilidade estrutural promove alongamento em certas direções da rede, facilitando o alojamento de íons e resultando em maior volume por fórmula unitária. Já na estrutura cúbica Pm $\bar{3}$ m, o alinhamento perfeito dos octaedros, com ligações diretas e simétricas, leva a um empacotamento espacial mais compacto (DOWNS; ADAMS, 1975; SU *et al.*, 2024; KAMA *et al.*, 2022). Em termos gerais, os comprimentos M-X variam muito menos do que os Cs-X, e como estas últimas formam as ligações mais fortes nos octaedros, que em muitos casos se distorcem pouco, o volume da célula é governado pela contração e alongação da ligação Cs-X.

3.2 Diferença de energia entre as estruturas

Até aqui, foi realizado um estudo detalhado das propriedades estruturais de cada polimorfo desses compostos. A seguir, inicia-se a discussão sobre a estabilidade de cada um deles a partir das energias de coesão calculadas. Contudo, antes dessa análise, é

importante enfatizar que, experimentalmente, várias fases podem coexistir. Esse comportamento evidencia a complexidade energética envolvida nas transições estruturais, com variações específicas para cada composto. Outro ponto relevante é que técnicas de crescimento fora do equilíbrio e condições específicas necessárias para estabilizar um polimorfo desejado podem gerar desafios, incluindo transições de fase inesperadas ou coexistência de múltiplas fases, devido ao delicado equilíbrio entre parâmetros de rede e fatores termodinâmicos (WALUKIEWICZ; ZIDE, 2020).

TABELA 3.4 – Energia de coesão em eV por fórmula unitária para todos os compostos e estruturas cristalinas calculadas neste trabalho. (*) marca os valores de energia mais baixos para cada composto.

	$Pm\bar{3}m$	$P4/mbm$	$I4/mcm$	γ - $Pnma$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}c$	δ - $Pnma$
CsPbI ₃	-15.278	-15.352	-15.281	-15.385	-15.239	-15.033	-15.396*
CsPbBr ₃	-16.667	-16.724	-16.705	-16.739*	-16.677	-16.467	-16.721
CsPbCl ₃	-18.188	-18.249*	-18.186	-18.241	-18.203	-18.024	-18.189
CsPbF ₃	-23.272	-23.296*	-23.093	-23.097	-23.067	-22.897	-23.058
CsSnI ₃	-14.760	-14.779	-14.779	-14.796*	-14.765	-14.488	-14.456
CsSnBr ₃	-16.160	-16.176	-16.176	-16.185*	-16.169	-15.959	-16.054
CsSnCl ₃	-17.686	-17.708	-17.696	-17.713*	-17.700	-17.578	-17.573
CsSnF ₃	-22.906	-22.905	-22.690	-22.741	-22.926*	-22.824	-22.889
CsGeI ₃	-14.772	-14.760	-14.761	-14.795	-14.829*	-14.557	-14.748
CsGeBr ₃	-16.161	-16.138	-16.147	-16.235	-16.241*	-15.899	-16.061
CsGeCl ₃	-17.698	-17.553	-17.685	-17.820	-17.825*	-17.717	-17.555
CsGeF ₃	-22.850	-22.709	-22.651	-23.356	-23.437*	-23.242	-22.742

Os resultados são apresentados na Tabela 3.4, com as energias normalizadas por fórmula unitária para facilitar a comparação entre os diferentes compostos. O (*) indica os valores de energia mais baixos para cada composto. A análise inicia-se com um modelo simples baseado no tamanho dos átomos, para fins de orientação sobre a estrutura cristalina fundamental esperada. Para descrever o sistema perovskita, esse modelo utiliza o fator de tolerância de Goldschmidt (FTG) (GOLDSCHMIDT, 1926; GLAZER, 1972), que quantifica até que ponto os átomos no composto AMX_3 tendem a formar uma perovskita cúbica ideal ($FTG = 1$) ou estruturas cada vez menos simétricas ($FTG \neq 1$). Por definição, o FTG depende pouco do halogênio. Nos compostos estudados, $FTG \approx 0.82$ para Pb, 0.87 para Sn e 0.90 para Ge. A previsão inicial é que os compostos de Ge apresentem estruturas mais simétricas, com rotações menores dos octaedros, seguidos pelos de Sn e, por fim, os de Pb. Em geral, essa previsão se confirma, mas há anomalias que o FTG não explica sozinho. A Tabela 3.4 mostra que

todos os compostos de Ge têm estado fundamental $R\bar{3}m$, mais simétrico que os de Sn, que em sua maioria são γ -Pnma (exceto $CsSnF_3$, que também é $R\bar{3}m$). Entre os compostos de Pb, $CsPbI_3$ e $CsPbBr_3$ adotam δ -Pnma (fase amarela ortorrômbica) e γ -Pnma, respectivamente, em linha com a tendência geral. Já $CsPbCl_3$ e $CsPbF_3$ são anômalos: sua estrutura fundamental é tetragonal $P4/mbm$, mais simétrica. Uma possível explicação para essa divergência do FTG é observada na Figura 3.1, nesses dois compostos, a variação do comprimento da ligação M-X ao longo de todas as estruturas testadas é pequena, indicando pouca distorção dos octaedros e forte tendência a formas cristalinas mais simétricas.

Além do estado fundamental, nesses sistemas existem várias estruturas cristalinas bastante competitivas, o que fica evidente pelas transições estruturais dependentes de temperatura bem estabelecidas na literatura (ALAEI *et al.*, 2021; KACZKOWSKI, 2021; YU *et al.*, 2011; GOESTEN; HOFFMANN, 2018; LEE *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2015; HUANG; LAMBRECHT, 2016; MASSUYEAU *et al.*, 2022; REIS *et al.*, 2018; MARRONNIER *et al.*, 2018; SU *et al.*, 2021). Embora o efeito da temperatura de crescimento nessas transições não seja escopo deste trabalho, a energia de coesão calculada a $T = 0$ K para cada estrutura oferece uma boa contribuição para a análise. Para facilitar a visualização, a Figura 3.2 compara as diferenças de energia por fórmula unitária para cada composto em cada estrutura. As estruturas de menor energia aparecem sem barras visíveis nos gráficos. Observa-se que as maiores diferenças ocorrem no $CsGeF_3$, enquanto as menores surgem no $CsSnBr_3$ e $CsSnCl_3$. No caso do $CsGeF_3$, as fortes distorções dos octaedros, acompanhadas de grandes variações em Cs-X, geram enormes diferenças de energia entre o estado $R\bar{3}m$ e as demais fases. Em contraste, para compostos de Sn com Cl ou F, há quase nenhuma distorção dos octaedros (M-X praticamente constante) e uma contração clara de Cs-X na sequência cúbica \rightarrow tetragonal \rightarrow γ -Pnma e $R\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow \delta$ -Pnma. Esses dois efeitos tornam todas as estruturas muito competitivas entre si.

No detalhamento por composto, $CsPbI_3$ apresenta δ -Pnma como estado fundamental, com energia muito próxima à de γ -Pnma. Em seguida vêm $P4/mbm$ e, pouco acima em energia, $I4/mcm$ e o cúbico $Pm\bar{3}m$. Experimentalmente, observa-se coexistência de δ -Pnma e γ -Pnma em baixas temperaturas, seguida de transições para fases tetragonal e, por fim, coexistência de δ -Pnma com cúbica, em concordância com os resultados apresentados neste trabalho (ALAEI *et al.*, 2021). No $CsPbBr_3$, a ordem energética aproximada é γ -Pnma \rightarrow δ -Pnma \rightarrow $P4/mbm \rightarrow I4/mcm \rightarrow$ cúbica, e o experimento mostra transição γ -Pnma \rightarrow tetragonal \rightarrow cúbica ao aumentar a temperatura (ALAEI *et al.*, 2021). No $CsPbCl_3$, obteve-se $P4/mbm \rightarrow \gamma$ -Pnma quase empatadas, depois $R\bar{3}m \rightarrow I4/mcm \rightarrow Pm\bar{3}m$ com diferença $> 0,05$ eV/f.u., mas o experimento aponta γ -Pnma \rightarrow $Cmcm \rightarrow$ tetragonal \rightarrow cúbica. Para $CsPbF_3$, a única fase sintetizada é a cúbica, no momento da escrita deste trabalho, e os cálculos aqui demonstrados indicam que ela é a segunda mais estável (YAN

et al., 2023), cerca de 0,01 eV/f.u. acima de P4/mbm. Nos compostos de Sn (exceto CsSnF₃), quatro estruturas competem com diferenças < 0.05 eV/f.u., na sequência γ -Pnma \rightarrow P4/mbm \rightarrow R $\bar{3}m$ ou I4/mcm. No CsSnI₃, o experimento mostra coexistência de (δ -Pnma e γ -Pnma) \rightarrow (δ -Pnma e tetragonal) \rightarrow (cúbica e tetragonal) \rightarrow cúbica ao elevar a temperatura, embora δ -Pnma aqui tenha sobressaído como fase menos estável. Na Fig. 3.1, o maior grau de contração em Cs-X e M-X na fase δ -Pnma do CsSnI₃ explica essa instabilidade. No CsSnBr₃, a transição γ -Pnma \rightarrow tetragonal \rightarrow cúbica concorda com as previsões (ALAEI *et al.*, 2021). Por fim, CsSnCl₃ exhibe experimentalmente um estado fundamental inusitado P2₁/n, que depois passa a Pm $\bar{3}m$.

Nos compostos de Ge, R $\bar{3}m$ é sempre o estado fundamental, com energia próxima à de γ -Pnma. No CsGeI₃, as estruturas tetragonal e cúbica ainda são competitivas, mas nos demais compostos todas as demais fases ficam > 0.1 eV/f.u. acima. Experimentalmente, apenas a fase cúbica foi sintetizada. Analisando por estrutura, nota-se que R $\bar{3}m$, mesmo quando não é a de menor energia, geralmente possui valores próximos às fases mais estáveis em outros compostos (exceto CsPbI₃ e CsPbF₃). Por exemplo, comparada à cúbica, R $\bar{3}m$ é mais estável por 0,004 a 0,587 eV/f.u. De forma semelhante, a ortorrômbica apresenta baixos valores de energia, salvo no CsPbF₃ e CsSnF₃. Em contraste, a romboédrica não-perovskita R $\bar{3}c$ frequentemente é a de maior energia na maioria dos compostos, e a tetragonal I4/mcm atinge os valores mais elevados no CsSnF₃ e CsGeF₃.

Por fim, vale enfatizar que diferenças de energia muito grandes em relação ao estado fundamental tornam a existência dessa fase energeticamente inviável na prática, a menos que ela seja estabilizada sob condições extremas, como aplicação de pressão ou crescimento epitaxial. É possível estabelecer um limite aproximado para essa energia, com base na literatura, em cerca de 50 meV/átomo (ZENG *et al.*, 2024; AYKOL *et al.*, 2018), mostrado como linha vertical vermelha na Figura 3.2. Com base nesse critério, apenas 13 sistemas energeticamente mais improváveis surgem dentre os resultados aqui apresentados, o que evidencia a relevância do polimorfismo no conjunto de sistemas estudados. No caso dos compostos de Pb, somente a estrutura R $\bar{3}c$, associada aos halogênios I, Br e F fica além do limite. Os compostos de estanho mostram-se, em geral, muito estáveis: os únicos casos fora do limite são as estruturas R $\bar{3}c$ e δ -Pnma para CsSnI₃. Já a maioria das estruturas de alta energia ocorreu nos sistemas de germânio, nos quais a estrutura R $\bar{3}c$ para os halogênios I e Br, δ -Pnma e também a P4/mbm para o composto CsGeCl₃. Por fim, o pior caso é o CsGeF₃, em que as estruturas cúbica, tetragonal e δ -Pnma apresentam energias acima do limite citado.

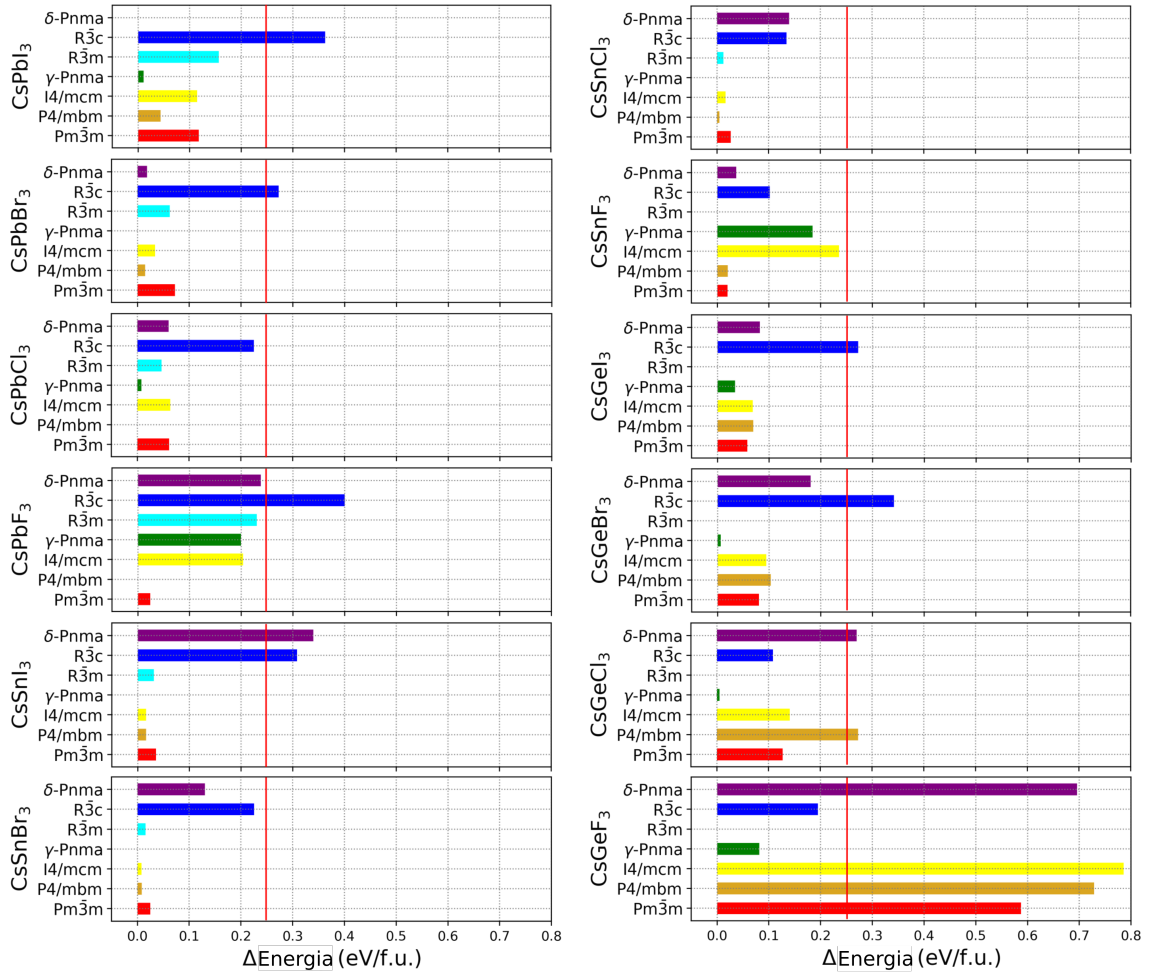


FIGURA 3.2 – Diferença na energia de coesão (em eV/f.u.) entre cada estrutura e a estrutura de menor energia do respectivo composto (estado fundamental). A ausência de uma barra no gráfico indica a estrutura com menor energia para o respectivo composto. A linha vertical vermelha indica o limite aproximado para a viabilidade energética da estrutura (ZENG *et al.*, 2024; AYKOL *et al.*, 2018).

Todos os compostos estudados aqui apresentam resultados na literatura em, ao menos, uma estrutura. As estruturas cúbica e ortorrômbica (γ -Pnma) são as que mais frequentemente aparecem como as estruturas produzidas por diversas técnicas experimentais (CHUNG *et al.*, 2012; LINABURG *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2019; EPERON *et al.*, 2015; YUNAKOVA *et al.*, 2012a; TOMANOVÁ *et al.*, 2019; GUPTA *et al.*, 2016; SUTTON *et al.*, 2018; KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2015; MAHATO *et al.*, 2020; YAN *et al.*, 2023; ALI *et al.*, 2021; BOUHMAIDI *et al.*, 2022).

3.3 Influência dos Modelos nas Propriedades Eletrônicas

Com as geometrias otimizadas para cada estrutura cristalina estudada aqui, nesta seção será determinada a estrutura de bandas, especialmente nos valores de gap. Em

perovskitas, além da complexidade química e estrutural já exposta, outra dificuldade adicional para o cálculo é a presença significativa da interação spin-órbita. Isso ocorre devido à presença de elementos com maior massa atômica, nos quais a força Coulombiana entre elétrons e núcleo é mais intensa, resultando em movimentos eletrônicos mais rápidos. Quando essas velocidades se aproximam da velocidade da luz, a interação spin-órbita torna-se mais evidente. Portanto, correções de spin-órbita (SOC) devem ser incluídas nos cálculos, como é o caso dos materiais estudados neste trabalho. Para completar esse quadro complexo, nos cálculos padrão de teoria do funcional da densidade (DFT) há subestimação dos gaps, sendo necessário incluir correções de quasipartículas, utilizando DFT-1/2 neste estudo, para lidar com esse problema habitual. Assim, o cenário para o cálculo da estrutura eletrônica de perovskitas é que valores precisos de parâmetros comparáveis com experimentos só podem ser obtidos com um modelo de cálculo que inclua esses dois efeitos. Antes disso, para fins de comparação, primeiro será apresentada a influência dos modelos utilizados até a escolha do modelo final (DFT-1/2+SOC) sobre as propriedades eletrônicas dos materiais. Os modelos são:



FIGURA 3.3 – Quatro modelos usados para analisar as propriedades eletrônicas dos compostos de perovskitas.

3.3.1 Gap de energia, E_g

A primeira propriedade importante para o uso de perovskitas em células solares é o *band gap* dos materiais. A seguir, são apresentados os resultados para os compostos CsPbI₃ e CsSnI₃ na estrutura ortorrômbica γ -Pnma a fim de elucidar a comparação entre os modelos.

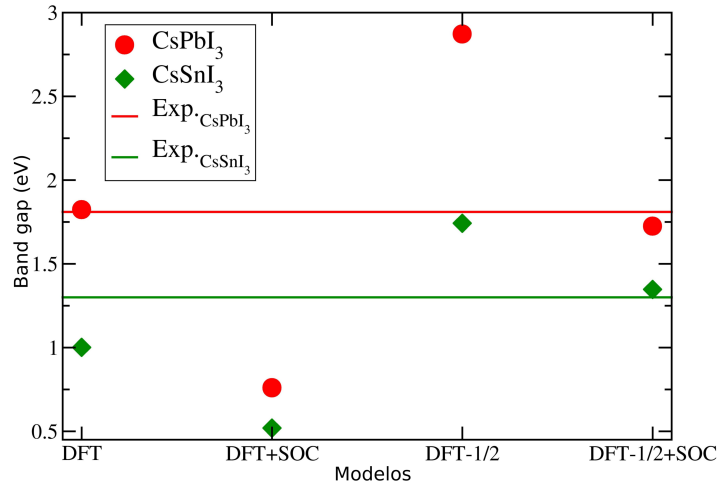


FIGURA 3.4 – Comparação do comportamento do gap nos compostos CsPbI₃ e CsSnI₃ na estrutura γ -Pnma utilizando diferentes modelos.

A Fig. 3.4 mostra a influência dos modelos sobre os gaps de dois compostos, CsPbI₃ e CsSnI₃ na estrutura ortorrômbica γ -Pnma. Observa-se que, ao considerar os modelos, a inserção do acoplamento spin-órbita (SOC) no modelo DFT faz com que o valor do gap diminua em comparação ao valor obtido pela DFT sem SOC. Quando se implementa a correção dos gaps com o modelo DFT-1/2, o valor do gap dos compostos aumenta consideravelmente na ausência do SOC e diminui novamente com a adição do SOC.

Os efeitos do SOC e das quasipartículas quase se anulam mutuamente, resultando em um gap DFT muito próximo (para o CsPbI₃) ao gap totalmente corrigido (DFT-1/2 + SOC). No entanto, é importante destacar que, mesmo com o valor de gap coincidentemente correto, o formato e a degenerescência das bandas estão incorretos. Finalmente, no caso do Sn, essa coincidência não ocorre e o gap final é maior do que no cálculo DFT. A redução sofrida pelo gap ao adicionar o SOC no modelo de correção (DFT-1/2) demonstra valores muito próximos dos valores experimentais encontrados na literatura (SUTTON *et al.*, 2018; DAS *et al.*, 2022). Também, na Fig. 3.4, é evidente a diferença entre os gaps do modelo DFT sem e com SOC ($\Delta DFT_{SOC} = \text{Gap}_{DFT} - \text{Gap}_{DFT+SOC}$) e do modelo DFT-1/2 sem e com SOC ($\Delta DFT-1/2_{SOC} = \text{Gap}_{DFT-1/2} - \text{Gap}_{DFT-1/2+SOC}$). Essas diferenças diminuem ao inserir um metal divalente com menor peso atômico, Pb \rightarrow Sn, conforme também demonstrado na Tabela 3.5, abaixo.

TABELA 3.5 – Gaps dos compostos CsPbI₃ e CsSnI₃ e as diferenças (Δ) entre os valores sem e com SOC em cada modelo. A sigla sSOC indica que a interação spin-órbita não foi aplicada, enquanto SOC sinaliza que ela foi incluída.

	DFT		DFT-1/2		ΔDFT_{SOC}	$\Delta DFT-1/2_{SOC}$
	sSOC	SOC	sSOC	SOC		
CsPbI ₃	1.823	0.76	2.872	1.725	1.063	1.147
CsSnI ₃	1.001	0.519	1.742	1.347	0.482	0.395

Para oferecer um estudo geral das correções de gap para esses compostos perovskitas, nas diversas estruturas apresentadas será mostrado como as correções de spin-órbita (SOC) e de quasipartículas afetam o gap. Na Fig. 3.5 está representado o valor da correção de SOC ($\Delta SOC = E_{gap}^{SOC} - E_{gap}^{DFT}$) para diferentes materiais e estruturas. Da esquerda para a direita aparecem as cinco estruturas perovskitas (cúbica, as duas tetragonais, a ortorrômbica γ -Pnma e a romboédrica $R\bar{3}m$) e, por fim, as duas não-perovskitas $R\bar{3}c$ e δ -Pnma. Observa-se que o efeito spin-órbita, a princípio, é fortemente determinado pelo átomo metálico. O Pb produz a maior correção, mas tanto o Sn quanto o Ge também apresentam contribuições significativas, sendo a do Sn ligeiramente superior à do Ge. Porém, a influência do material e da estrutura cristalina é claramente relevante e muitas vezes imprevisível. Apesar das flutuações, os compostos de Sn e Ge tendem a mostrar correções relativamente constantes, enquanto em Pb as correções de SOC diminuem conforme a mudança de simetria e também ao passar de perovskitas para estruturas não-perovskitas. Há ainda um comportamento anômalo no composto CsGeF₃, com um valor de SOC inesperadamente semelhante ao dos compostos de Pb, especialmente nas fases γ -Pnma, $R\bar{3}c$ e $R\bar{3}m$. Coincidentemente, essas são as três estruturas mais estáveis, nas quais o gap aumenta drasticamente em relação às demais, possivelmente relacionado ao caráter incomum de orbitais d dos átomos de Cs no mínimo da banda de condução (valor máximo de 24% para γ -Pnma). Esse comportamento é observado para todos os outros compostos descritos aqui. Assim, é possível afirmar que, mesmo com a diminuição do peso atômico do metal divalente, a mudança de modelos mantém influência no comportamento dos gaps dos materiais; ou seja, independentemente do metal inserido, haverá uma diminuição no gap com a inserção do SOC e um aumento com a aplicação do modelo DFT-1/2.

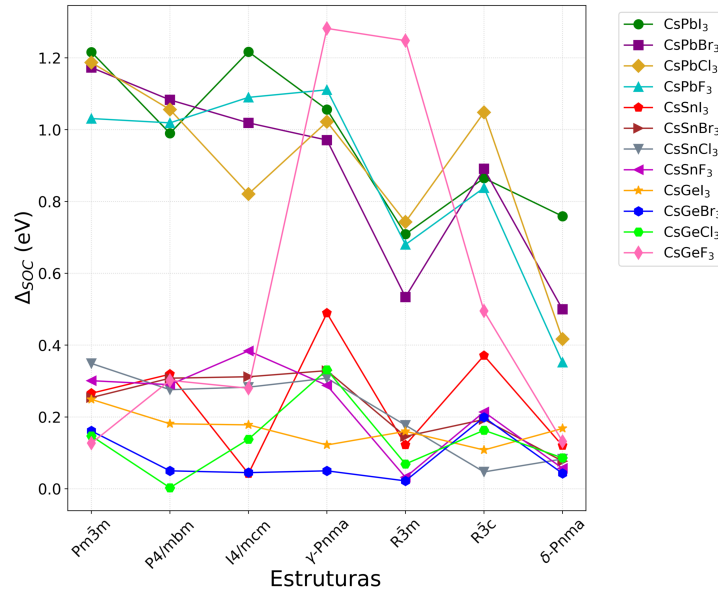


FIGURA 3.5 – Valor da correção SOC. $\Delta SOC = E_{gap}^{SOC} - E_{gap}^{DFT}$ em eV em função das diferentes estruturas dos compostos de perovskita $CsMX_3$ ($M = Pb, Sn$ e Ge ; $X = F, Cl, Br$ e I), com cada composto indicado por uma cor diferente. As linhas que unem os pontos de cada composto são meramente auxiliares, servindo apenas para orientar visualmente a sequência de dados.

Após a análise das correções de gap para as diferentes estruturas cristalinas estudadas na Fig. 3.6, apresentamos a correção de quasipartículas $\Delta QP = E_{gap}^{DFT-1/2} - E_{gap}^{DFT}$. A correção de quasipartículas realizada via DFT-1/2 é bastante complexa, variando de forma consistente de um composto para outro, e geralmente apresenta valores semelhantes em diferentes estruturas, embora com algumas flutuações relevantes. Em geral, os valores oscilam entre 0.6 e 1.9 eV, sendo maiores para compostos com F, menores para I e intermediários para compostos com Br e Cl. Em relação aos metais, as correções costumam ser maiores para Pb. Por fim, como podemos observar, o panorama das correções QP e SOC é bastante complexo.

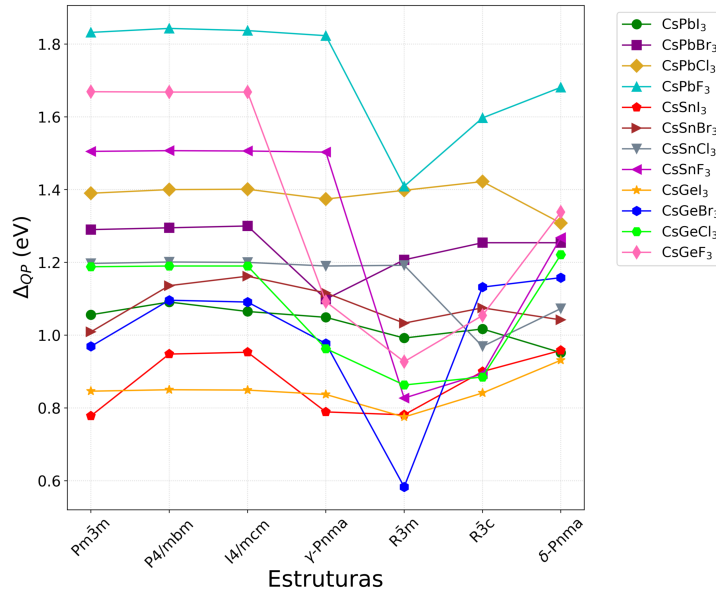


FIGURA 3.6 – Valor da correção QP. $\Delta QP = E_{gap}^{DFT-1/2} - E_{gap}^{DFT}$ em eV em função das diferentes estruturas dos compostos de perovskita $CsMX_3$, onde $M = Pb, Sn$ e Ge ; $X = F, Cl, Br$ e I . Cada composto é indicado por uma cor diferente. As linhas que unem os pontos de cada composto são meramente auxiliares, servindo apenas para orientar visualmente a sequência de dados.

3.3.2 Estrutura de bandas

Os efeitos dos modelos sobre as propriedades dos materiais também aparecem na estrutura de bandas dos compostos. Esses efeitos são mostrados na Fig. 3.7, destacando a área do gap. O modelo utilizado na Fig. 3.7(a) é o modelo DFT, que exibe o comportamento das bandas de valência e condução com o gap destacado (seta roxa). O modelo na Fig. 3.7(b) é o modelo DFT+SOC, que mostra uma diminuição na distância entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência, ou seja, uma diminuição no gap. Na Fig. 3.7(c), emprega-se o modelo DFT-1/2, que mostra um aumento no gap, cujo valor é maior do que o gap obtido com o uso do modelo DFT (Fig. 3.7(a)). Já na Fig. 3.7(d), com o uso do modelo DFT-1/2+SOC, a aproximação entre as bandas de condução e de valência aumenta novamente e, conseqüentemente, o gap diminui.

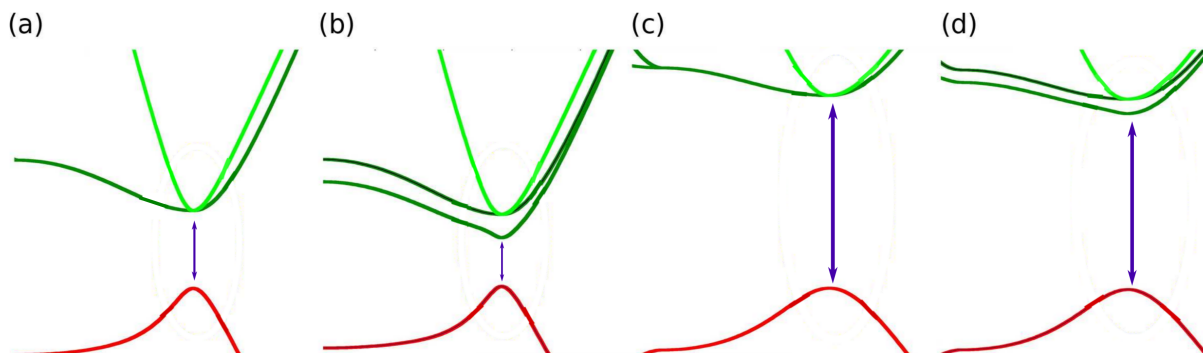


FIGURA 3.7 – Efeito dos 4 modelos na estrutura de bandas. (a) DFT; (b) DFT+SOC; (c) DFT-1/2; (d) DFT-1/2+SOC. As setas roxas destacam os gaps em cada figura.

A seguir, encontram-se as estruturas de bandas dos compostos CsPbI_3 (Fig. 3.8) e CsSnI_3 (Fig. 3.9) para a estrutura ortorrômbica γ - Pnma em cada modelo, bem como a marcação dos gaps e seus respectivos valores.

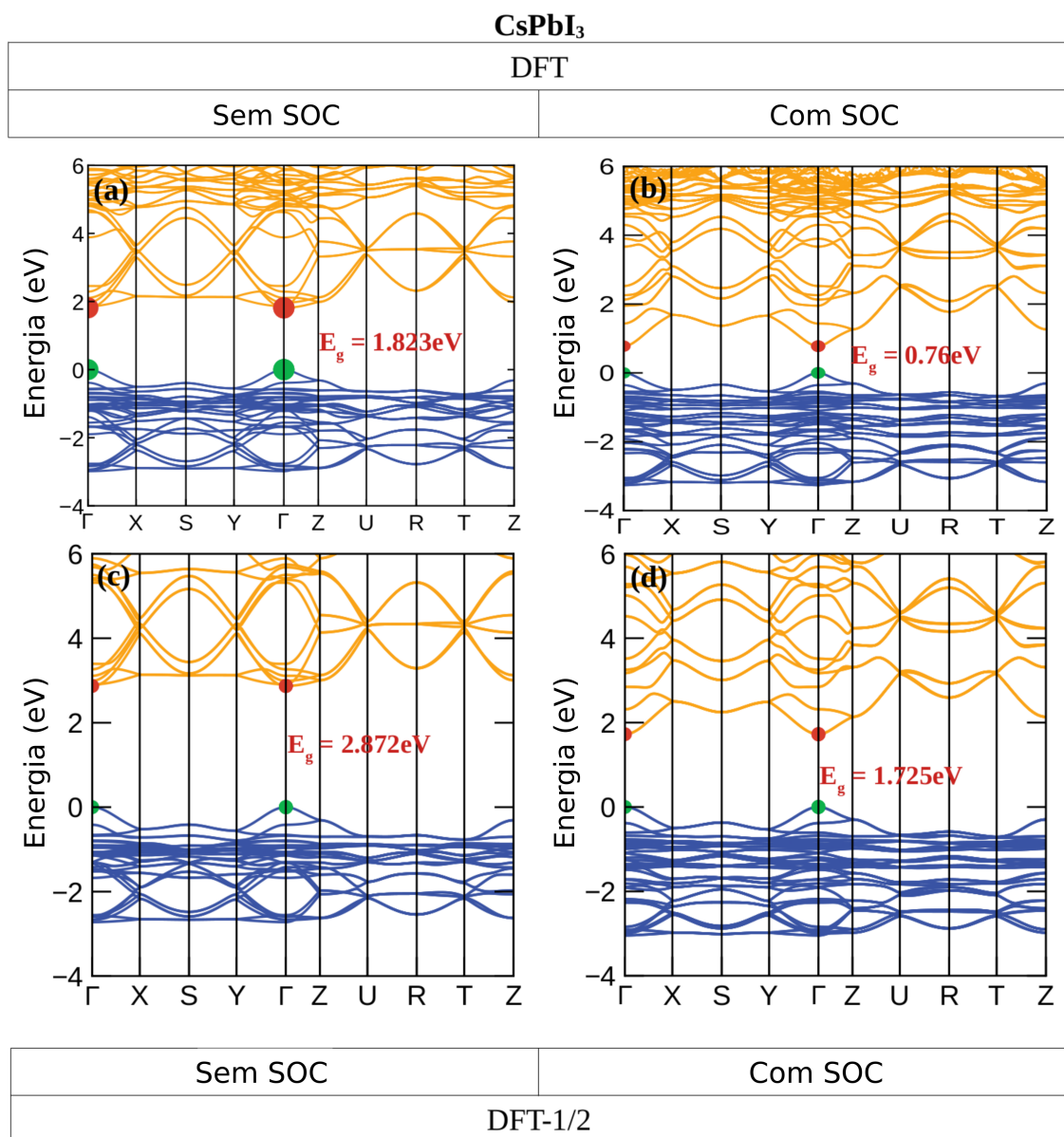


FIGURA 3.8 – Demonstração dos quatro modelos utilizados nas estruturas de bandas de CsPbI₃ na fase ortorrômbica γ -Pnma.

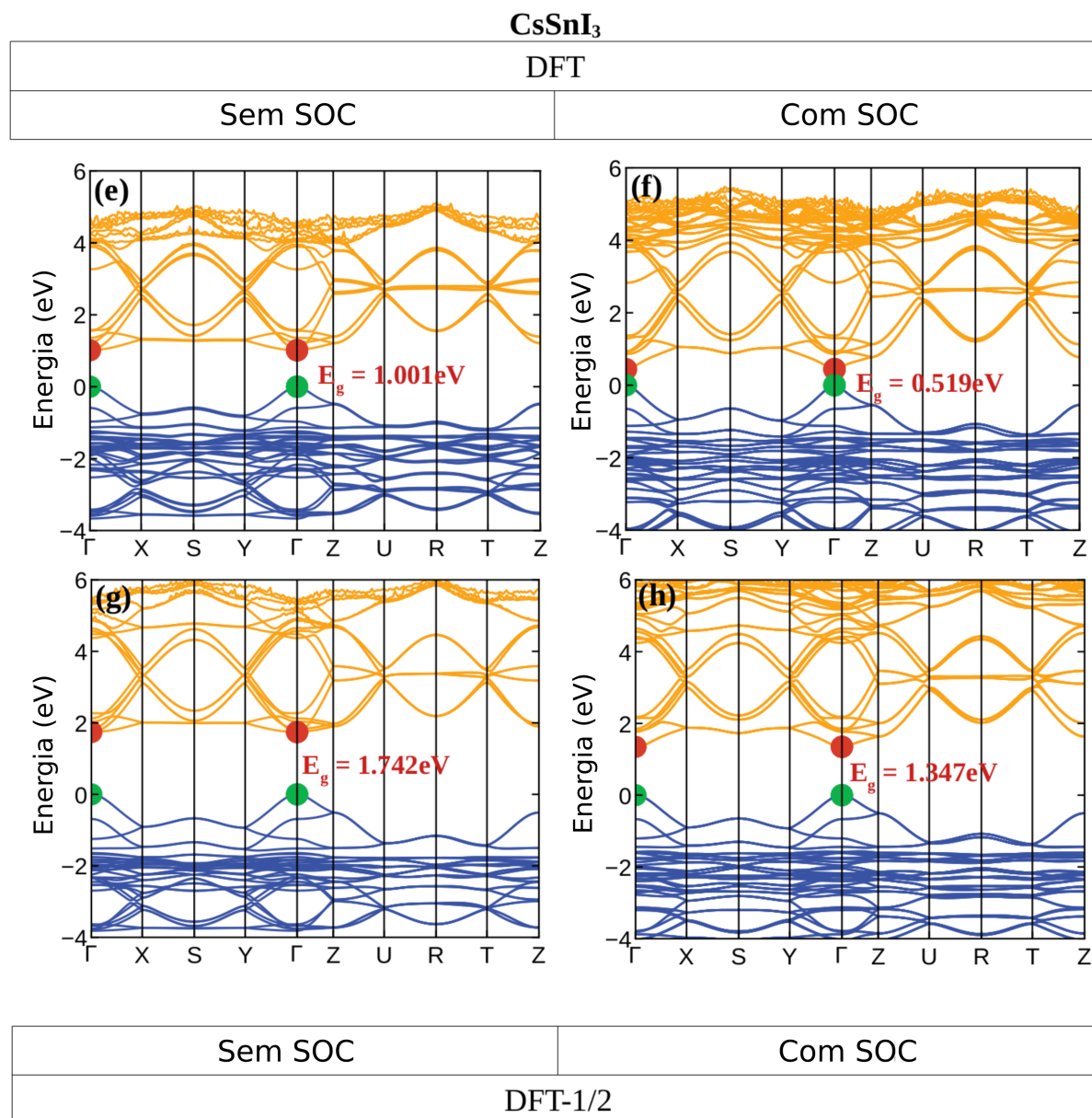


FIGURA 3.9 – Demonstração dos quatro modelos utilizados nas estruturas de bandas de CsSnI₃ na fase ortorrômbica γ -Pnma.

3.3.3 Resultados da Literatura

A literatura está repleta de trabalhos que utilizam diferentes modelos para investigar as propriedades eletrônicas dos perovskitas; alguns estudos não consideram o SOC e nem sempre realizam a correção do gap. Alguns modelos teóricos mais sofisticados são apresentados na Tabela 3.6 para os compostos CsPbI₃ e CsSnI₃ na estrutura ortorrômbica γ -Pnma. Esses modelos encontrados na literatura (GGA-PBE e GGA-PBE+SOC) e listados na Tabela 3.6 possuem valores muito próximos aos gaps apresentados aqui para DFT e DFT+SOC, já que consideram exatamente os mesmos funcionais. A proximidade desses valores e sua aparição em diferentes referências

consolidam os resultados aqui publicados.

TABELA 3.6 – Comparação dos gaps deste trabalho com alguns valores de gap encontrados na literatura. A sigla sSOC indica que a interação spin-órbita não foi aplicada, enquanto SOC sinaliza que ela foi incluída.

Compostos	Comparação dos gaps											
	DFT		DFT-1/2		Referências							
	sSOC	SOC	sSOC	SOC	GGA-PBE		GGA-PBE+SOC	HSE06	HSE06+SOC	LDA	GW	EXP.
CsPbI ₃	1.823	0.76	2.872	1.725	1.81 ^a , 1.73 ^b , 1.828 ^c		0.747 ^c , 1.56 ^d	2.369 ^c	2.19 ^d , 2.64 ^e	0.49 ^f	1.57 ^f	1.81 ^f
CsSnI ₃	1.001	0.519	1.742	1.347	0.82 ^a , 0.85 ^b , 0.501 ^c , 0.885 ^g		0.833 ^c , 0.62 ^d	1.238 ^c	1.12 ^d	0.75 ^a , 0.03 ^h	0.94 ⁱ	1.3 ^j

^a(ZHAO *et al.*, 2020)

^b(MAO *et al.*, 2018)

^c(SU *et al.*, 2021)

^d(WANG *et al.*, 2022)

^e(BRGOCH *et al.*, 2014)

^f(SUTTON *et al.*, 2018)

^g(CHABOT *et al.*, 2004)

^h(TRAORÉ *et al.*, 2019)

ⁱ(KAR; KÖRZDÖRFER, 2020)

^j(CHUNG *et al.*, 2012)

A partir dos resultados apresentados, torna-se evidente a necessidade de inserir SOC e a correção quasi-partícula para a descrição rigorosa do comportamento dos compostos. Portanto, daqui em diante, serão considerados apenas os resultados do modelo **DFT-1/2+SOC**.

3.4 Resultados com DFT-1/2+SOC

3.4.1 Propriedades Eletrônicas

3.4.1.1 Gaps de energia

O *band gap* é uma grandeza fundamental a ser conhecida e compreendida em pesquisas com semicondutores (ZHAO *et al.*, 2019; MARRONNIER *et al.*, 2018; REIS *et al.*, 2018; EPERON *et al.*, 2015; CHUNG *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2018), e, especialmente no que diz respeito a fotovoltaicos, é um parâmetro central para definir as características de absorção do material e está intrinsecamente conectado à eficiência do dispositivo. Todos os valores de gap e demais resultados foram organizados considerando as estruturas mais comuns entre os compostos de perovskitas (Pm $\bar{3}$ m, P4/mbm, I4/mcm, γ -Pnma e R $\bar{3}$ m para compostos com Ge), e não-perovskitas, R $\bar{3}$ c e δ -Pnma, recorrentes nos compostos aqui estudados.

Em princípio, fornecendo um panorama geral, obtém-se uma variação total de band gap de 4.13 eV (4.05 eV apenas para gaps diretos), entre o valor mínimo de 0.96 eV para CsSnI₃ na estrutura Pm $\bar{3}$ m e o máximo de 5.09 eV para CsPbF₃ na estrutura δ -Pnma (5.01 eV em CsPbF₃ com γ -Pnma). Todos os compostos calculados com estruturas mais simétricas, cúbica e tetragonais, apresentam *gap* direto. Em uma das estruturas de menor

simetria, γ -Pnma, o *gap* direto também ocorre, com exceção apenas do CsGeI₃, enquanto em R $\bar{3}$ m há uma oscilação entre gaps diretos e indiretos. Nas outras estruturas, não-perovskitas, a romboédrica R $\bar{3}$ c e a ortorrômbica δ -Pnma, os gaps são majoritariamente indiretos.

Estabelece-se claramente tendências químicas de variação do *gap*, mas inicialmente a discussão será em torno das expectativas a partir das energias atômicas. O *gap* nas perovskitas inorgânicas estudadas resulta da combinação de orbitais do metal e do halogênio. O topo da banda de valência é formado principalmente por orbitais *p* anti-ligantes do halogênio e orbitais *s* do metal, enquanto a base da banda de condução é composta essencialmente pelo orbital *p* anti-ligante do metal. Do ponto de vista atômico, a profundidade dos níveis *p* do halogênio aumenta na sequência I \rightarrow Br \rightarrow Cl \rightarrow F, correspondendo ao aumento esperado do *gap*. Nos metais, a profundidade dos níveis *p* segue a ordem Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb, implicando um aumento do *gap* sem uma sequência definida. Mais estritamente, o valor do *gap* também deve ser influenciado pela separação entre estados ligantes e anti-ligantes, determinada pelos efeitos de interação no cristal.

Retornando aos dados aqui calculados, verificou-se como isso se dá com a troca do halogênio. Essa tendência fica muito clara: com o aumento do número atômico (F \rightarrow Br \rightarrow Cl \rightarrow I), os gaps diminuem, como é possível observar na Figura 3.10a. Essa regra falha apenas num caso, ao passar de CsGeI₃ para CsGeBr₃ na estrutura R $\bar{3}$ c. Já a variação dos gaps com o metal não segue um padrão tão bem definido. Em geral, não há aumento simples com o número atômico, como prevê uma análise atômica elementar, mas observa-se, em primeira ordem, que o *gap* cresce na sequência Sn \rightarrow Ge \rightarrow Pb. Há, porém, desvios notáveis, como CsGeI₃ apresentando *gap* maior que CsPbI₃ em I4/mcm, e CsSnBr₃ com *gap* maior que CsGeBr₃ em δ -Pnma. Um panorama geral do comportamento dos gaps para cada composto em cada estrutura é mostrado na Figura 3.10b.

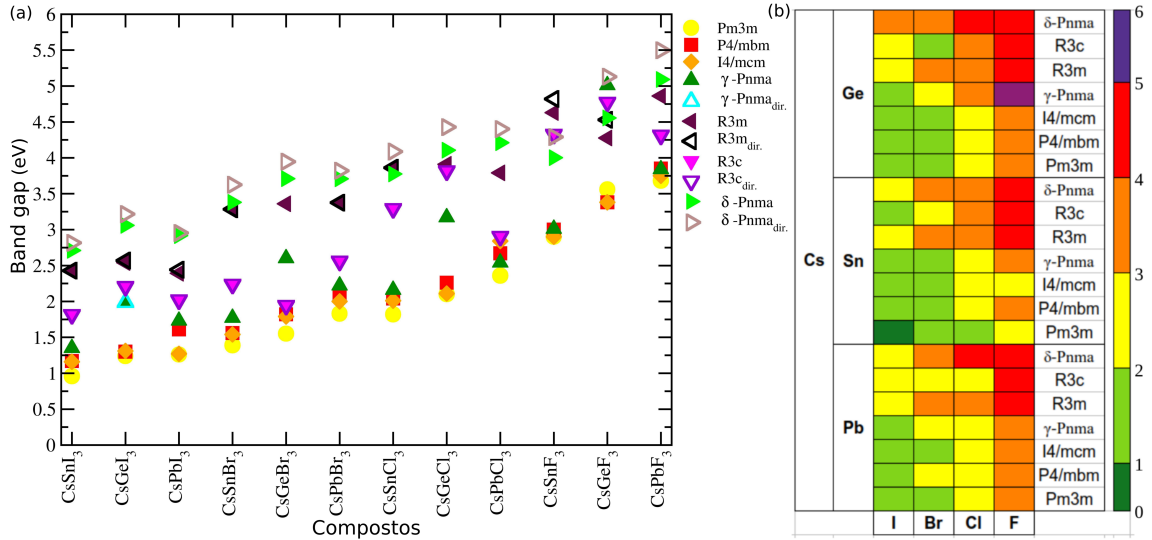


FIGURA 3.10 – *Gaps* para todos os compostos em todas as estruturas. (a) Todos os *gaps*, indiretos e diretos, são considerados. *Gaps* diretos maiores que os indiretos aparecem como símbolos vazados. (b) O metal monovalente (Cs) e os metais divalentes (M) estão listados à esquerda, e os ânions (X) estão listados abaixo.

Agora a análise ocorre na influência da estrutura cristalina sobre os *gaps*, efeito claro e robusto que persiste apesar das variações de metal e halogênio. Para evidenciar isso, na Fig. 3.11 é mostrado o valor do *gap* em função das estruturas para todos os materiais estudados. A tendência geral é de aumento do *gap* à medida que a simetria muda - com exceção da ortorrômbica γ -Pnma - na ordem: cúbica \rightarrow tetragonal \rightarrow γ -Pnma \rightarrow romboédrica \rightarrow δ -Pnma. No tetragonal, P4/mbm e I4/mcm têm *gaps* similares, mas P4/mbm é normalmente maior. Nas romboédricas, R $\bar{3}$ m exibe sempre *gap* bem superior ao de R $\bar{3}$ c, salvo em CsGeF₃. Entre as poucas exceções: em CsPbCl₃ os *gaps* tetragonais superam o de γ -Pnma; em CsPbF₃ P4/mbm e γ -Pnma têm valores quase idênticos; em CsGeBr₃ o *gap* de R $\bar{3}$ c fica abaixo do de γ -Pnma; e em CsGeF₃ há duas inversões - o *gap* cúbico fica acima dos tetragonais e o de γ -Pnma ultrapassa os romboédricos.

Como regra geral, mudando apenas entre as perovskitas mais comuns (cúbica, tetragonal, γ -ortorrômbica), a variação encontrada é de até 0.5 eV para compostos com Pb e Sn. Com Ge, essa faixa sobe para 1.45 eV. Incluindo as fases romboédrica e δ -ortorrômbica, o intervalo pode alcançar 2.8 eV, como visto em CsGeBr₃. Essa robusta correlação entre *gap* e estrutura cristalina abre caminho para um engenharia eficaz de *gap*, explorando diferentes geometrias de um mesmo composto. Esses resultados concordam com estudos teóricos anteriores que apontam tendências similares, embora baseados em amostragens parciais. Em detalhe, destaca-se somente modelos que combinam efeitos QP+SOC na discussão comparativa. Para o composto CsPbBr₃, o modelo HSE+SOC indica um aumento no *band gap* na transição estrutural cúbica \rightarrow tetragonal \rightarrow γ -Pnma e também na transição $\gamma \rightarrow \delta$ -Pnma (REIS *et al.*, 2018). Para

CsSnI₃, um modelo GW+SOC mostra um aumento no *gap* para a transição cúbica → tetragonal → γ -Pnma → δ -Pnma (HUANG; LAMBRECHT, 2013). No mesmo trabalho, é evidenciado um aumento de *gap* na transição cúbica → tetragonal para o composto CsSnI₃. Esses resultados teóricos, embora restritos a casos parciais, estão em plena concordância com os valores aqui encontrados mais gerais sobre a tendência de variação do *gap* devido ao polimorfismo nessas perovskitas inorgânicas. Completando a análise das tendências de *gap* ao variar a estrutura cristalina, do ponto de vista experimental essa tendência é de difícil verificação. A maior parte das medições refere-se às estruturas cúbica e γ -Pnma (CsPbI₃, CsPbBr₃, CsPbCl₃ e CsSnI₃). Considerando a faixa de valores medida em cada caso, não é possível afirmar que o *gap* aumenta de uma estrutura para outra. Além disso, os intervalos de medições para Pm $\bar{3}$ m e γ -Pnma são muito semelhantes. Também, um valor experimental para o *gap* da fase δ -Pnma sugere que ele é maior do que todos os demais valores medidos para outras estruturas cristalinas. Concluindo essa análise, observa-se que, apesar da variação do *gap* em função da estrutura estar bem estabelecida neste trabalho e em outros cálculos na literatura, em particular o aumento do *gap* ao passar da fase cúbica para a ortorrômbica γ -Pnma não se confirma claramente nos dados experimentais, pois os intervalos de valores medidos são geralmente muito próximos.

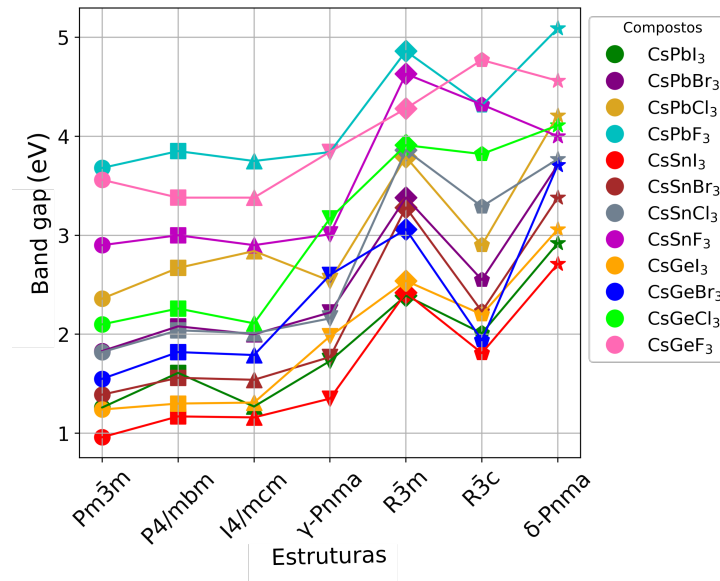


FIGURA 3.11 – O valor do *gap* de energia em eV obtido com o modelo DFT-1/2+SOC em função das diferentes estruturas dos compostos perovskitas CsMX₃, onde M = Pb, Sn e Ge; X = F, Cl, Br e I, cada composto indicado por uma cor diferente. Uma linha conecta os pontos de cada composto apenas para guiar o olhar.

A tendência geral de aumento do *gap* ao se mudar para estruturas menos simétricas em um mesmo composto pode ser atribuída, em grande parte, à redução na separação entre estados ligantes e anti-ligantes, relacionada ao orbital *p* do halogênio. Conforme já

discutido, o topo da banda de valência é formado predominantemente pelo orbital p anti-ligante do halogênio. Esse efeito decorre das distorções - ainda que por vezes pequenas - dos octaedros quando estes são rotacionados para gerar as estruturas tetragonal, ortorrômbica e romboédrica.

Na Fig. 3.12 apresenta-se um gráfico que relaciona a variação do gap em relação ao valor na estrutura cúbica $Pm\bar{3}m$ para cada estrutura j ($\beta_j = E_{gap}^j - E_{gap}^{Pm\bar{3}m}$) ao módulo da variação do comprimento M-X em relação ao valor em $Pm\bar{3}m$ ($\alpha_j = |d_{Pm\bar{3}m}^{(M-X)} - d_j^{(M-X)}|$). Este último parâmetro reflete diretamente a distorção do octaedro. A Fig. 3.12a exibe o conjunto completo dos 84 sistemas e a Fig. 3.12b apresenta os sistemas com Pb e Sn nas estruturas tetragonais $P4/mbm$ e $I4/mcm$ e γ - $Pnma$.

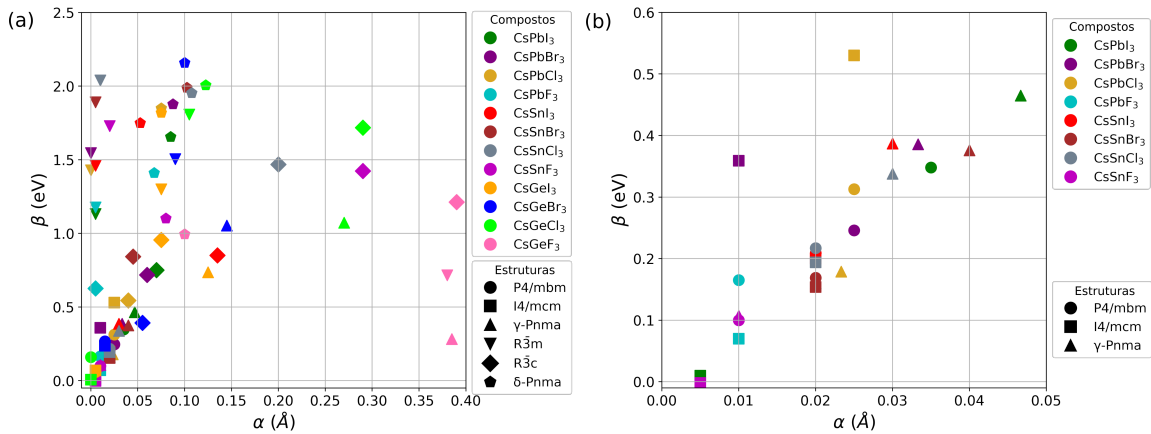


FIGURA 3.12 – A variação do gap para a estrutura j em relação ao gap da fase cúbica $Pm\bar{3}m$ $\beta_j = E_{gap}^j - E_{gap}^{Pm\bar{3}m}$ em função do módulo da variação do comprimento M-X em relação ao valor em $Pm\bar{3}m$ $\alpha_j = |d_{Pm\bar{3}m}^{(M-X)} - d_j^{(M-X)}|$. À esquerda estão os dados para todos os sistemas e, à direita, apenas aqueles compostos por Pb e Sn nas estruturas cúbica, tetragonal e γ - $Pnma$.

Observa-se que há compostos com distorções de octaedro muito acentuadas, embora a variação de gap seja modesta, como nos casos de $CsGeF_3$, $CsGeCl_3$, $CsSnF_3$ e $CsSnCl_3$ - a ponto de nem ser adequado falar em octaedros nesses sistemas. Também há muitos compostos na fase $R\bar{3}m$ que apresentam distorções extremamente pequenas associadas a grandes $gaps$, comportamento que não se explica totalmente por essa simples distorção. Nas estruturas δ - $Pnma$, por sua vez, verificam-se variações de gap elevadas (entre 1.0 e 2.2 eV) com pequenos deslocamentos do octaedro (0.05-0.12 Å). Entretanto, ao considerar apenas os compostos de Pb e Sn em fases perovskitas padrão (cúbica, tetragonal e γ - $Pnma$), todos com pequenas distorções, fica evidente uma relação quase linear entre o aumento do gap e a magnitude da distorção do octaedro, como mostra a Fig. 3.12b. A seguir, compara-se diretamente os valores de gap calculados com os dados experimentais. Do total de 84 sistemas possíveis, a literatura fornece medições para apenas uma fração, geralmente com várias medidas distintas e, conseqüentemente, uma faixa de incerteza

nos valores. Foi encontrado nos resultados apresentados neste trabalho uma excelente concordância (dentro dessas faixas) em quatro casos: CsPbI_3 e CsSnI_3 na estrutura γ -Pnma, e CsPbF_3 e CsSnBr_3 na fase cúbica. Diferenças inferiores a 0.3 eV foram obtidas ainda para CsPbI_3 em δ -Pnma, para CsSnI_3 cúbico e para CsPbI_3 em P4/mbm.

Ao analisar a maioria dos compostos sintetizados na fase cúbica com Pb e Ge, os cálculos subestimam o gap em relação ao experimento - por exemplo, CsPbI_3 , CsPbBr_3 , CsPbCl_3 , CsGeI_3 e CsGeBr_3 . Cabe ressaltar que muitos métodos que empregam correção SOC+QP também tendem a subestimar o gap na fase cúbica. Para CsPbI_3 , a maioria dos resultados HSE+SOC fica abaixo do valor medido. O método GW+SOC geralmente eleva um pouco o gap em comparação aos modelos HSE e DFT-1/2, mas ainda assim permanece abaixo do experimental. Para CsPbBr_3 e CsPbCl_3 , o HSE+SOC também subestima o gap, com valores calculados inferiores aos obtidos aqui. Nos compostos de Ge, cálculos HSE+SOC corroboram os gaps menores apresentados aqui. No caso de Sn, além dos bons resultados para CsSnBr_3 e CsSnI_3 , o discrepante CsPbCl_3 apresenta desvio incomum, embora o valor esteja acima do SOC+HSE. Um cálculo GW+SOC na literatura até eleva o gap, mas ainda fica cerca de 0,3 eV abaixo do medido. Por fim, cabe destacar que, nos casos em que a metodologia tratada neste trabalho concorda bem com o experimento, as estruturas apresentam energia de coesão em relação ao estado fundamental inferior a 0,03 eV/f.u. Já nos cálculos que subestimam o gap em fases cúbicas, essa diferença de coesão varia entre 0.07 e 0.12 eV/f.u. Assim, um ótimo acordo com dados experimentais ocorre em estruturas mais estáveis e, de modo geral, os resultados estão alinhados com outros estudos SOC+QP na literatura.

Também foi realizada uma comparação diretamente com cálculos que usam um modelo SOC+QP, mesmo na ausência de dados experimentais. O resultado geral é um excelente acordo com o modelo HSE+SOC (erros inferiores a 0.2 eV) nos casos de CsPbI_3 nas estruturas δ -Pnma e I4/mcm; CsPbF_3 em $R\bar{3}c$; CsSnI_3 em δ -Pnma e P4/mbm; e CsGeCl_3 em $R\bar{3}c$. O modelo mais sofisticado GW+SOC também mostra excelente concordância para CsSnI_3 em δ -Pnma e P4/mbm, e para CsSnBr_3 em P4/mbm. Uma conclusão geral, após essa comparação detalhada, é que em muitos casos há ótimo acordo com o experimento e com outros cálculos. Quando os gaps são subestimados em relação ao experimento - sobretudo na fase cúbica - percebe-se que esse erro sistemático também ocorre em outros estudos. Além disso, esse caso está associado a sistemas energeticamente distantes da estrutura de estado fundamental, cujos gaps medidos são muito próximos aos de metais menos simétricos, como γ -Pnma. Por fim, se considerarmos o espaço amostral de materiais estudados, cerca de 80% não têm dados experimentais, e muitos carecem de cálculos rigorosos SOC+QP.

Para relacionar os resultados de gap à estabilidade dos sistemas, a Fig. 3.13 mostra a correlação entre os valores de gap e a diferença de energia de coesão. Observa-se variação

de gap aproximadamente entre 1 e 5 eV ao considerar as mudanças químicas e estruturais, gerando compostos potencialmente estáveis. Estruturas mais estáveis distribuem-se por uma ampla faixa de gaps, enquanto as menos estáveis apresentam gaps maiores. A figura evidencia a importância do polimorfismo na maioria dos compostos, com várias estruturas concorrentes para cada material (mesma cor) em um intervalo inferior a 0.01 eV/f.u., e demonstra como a engenharia estrutural pode sintonizar as propriedades eletrônicas, especialmente o band gap. Todos os resultados são apresentados numericamente nas Tabelas 3.7 e 3.8 a seguir. Por fim, na Figura 3.14, são apresentadas as estruturas de bandas da fase cristalina mais estável de cada composto aqui estudados. Apesar das grandes variações químicas e estruturais investigadas, os caracteres do topo da banda de valência (TBV) e do fundo da banda de condução (FBC) permanecem praticamente inalterados: a FBC degenerada é formada principalmente por orbitais p do metal, e a TBV não degenerada por orbitais p do halogênio, embora a contribuição do orbital p do metal seja significativa. Como já mencionado, em estruturas de menor simetria, como δ -Pnma e as romboédricas, o gap pode tornar-se indireto.

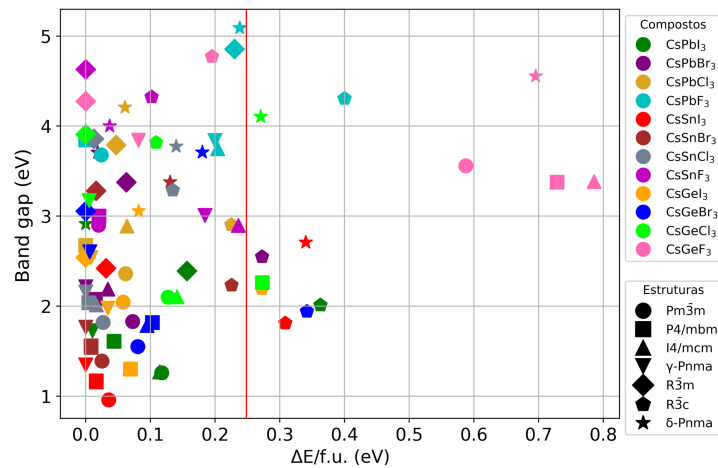


FIGURA 3.13 – Gap (eV) em função da diferença na energia de coesão em relação ao estado fundamental (eV/f.u.). As diferentes cores indicam os compostos e o formato dos marcadores indica a estrutura, conforme mostrado nas legendas à direita. A linha vertical vermelha indica o limite aproximado para a viabilidade energética da estrutura (ZENG *et al.*, 2024; AYKOL *et al.*, 2018).

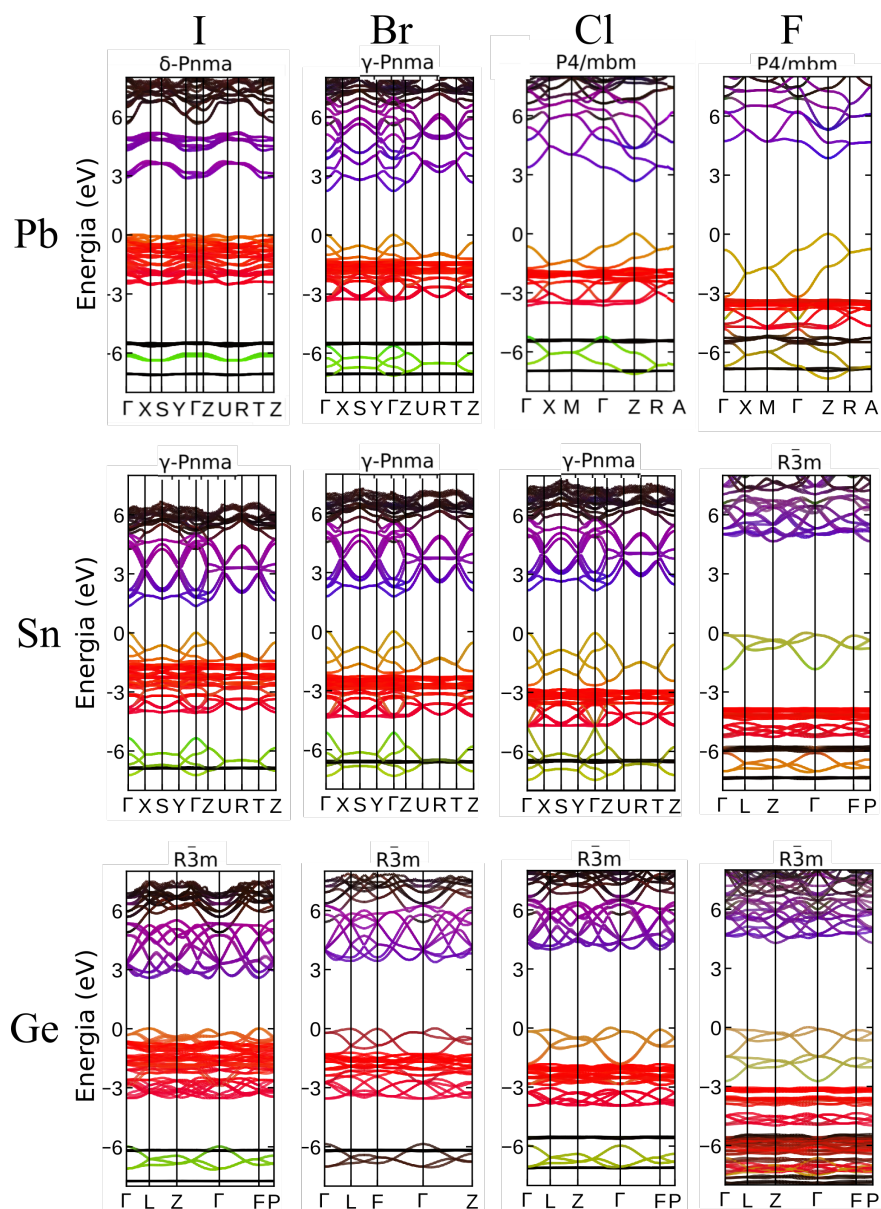


FIGURA 3.14 – Estruturas de bandas da fase cristalina mais estável de cada composto estudado.

A seguir, nas Tabelas 3.7 à 3.12, são apresentadas as comparações dos valores de gap de energia obtidos neste trabalho com dados experimentais e teóricos reportados na literatura.

TABELA 3.7 – Gaps para os compostos CsPbI_3 e CsPbBr_3 em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com valores experimentais e diferentes modelos teóricos encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	Esse trabalho	Referências									
			EXP.	DFT-1/2 +SOC	GGA-PBE +SOC	HSE	HSE06	HSE06 +SOC	GW	GW+SOC PBE	GW+SOC PBEsol	GW+SOC PBE-vdW
CsPbI ₃	Pm $\bar{3}$ m	1.26	1.84 ^a 1.73 ^{b,c,d} 1.78 ^e , 1.68 ^f	1.34 ^g 0.29 ^h 1.32 ^{i,j}	1.459 ^k	1.45 ^l	1.918 ^k	0.601 ^m	1.14 ^e	1.5 ⁿ	1.35 ⁿ	1.48 ⁿ
	P4/mbm	1.61	1.94 ^o		1.565 ^k		2.058 ^k					
	I4/mcm	1.27			1.828 ^k			2.64 ^m 2.19 ^p	1.57 ^e			
	γ -Pnma	1.73	1.81 ^e , 2.03 ^o		1.56 ^p		2.369 ^k					
	R $\bar{3}$ m	2.392 ^{ind.} 2.442 ^{dir.}										
	R $\bar{3}$ c	2.011 ^{ind.} 2.022 ^{dir.}										
	δ -Pnma	2.916 ^{ind.} 2.954 ^{dir.}	3.17 ^q		2.516 ^k 2.44 ^p		2.687 ^k	3.31 ^p				
				DFT-1/2 +SOC	GGA-PBE +SOC	HSE	HSE06 +SOC	LDA +SOC	G ₀ W ₀	QSGW	mBJ-GGA +SOC	DSH+SOC
CsPbBr ₃	Pm $\bar{3}$ m	1.83	2.454 ^r 2.27 ^s	1.83 ^g 1.88 ^j	0.61 ^t	1.95 ^l		0.64 ^e	2.56 ^f	3.15 ^f	1.53 ^e	
	P4/mbm	2.08										
	I4/mcm	2			0.84 ^e 1.69 ^w		2.43 ⁱ	0.71 ^e			1.482 ^x 1.62 ^e	3.36 ⁱ
	γ -Pnma	2.22	2.25 ^{u,v}									
	R $\bar{3}$ m	3.376										
	R $\bar{3}$ c	2.548 ^{ind.} 2.562 ^{dir.}										
	δ -Pnma	3.707 ^{ind.} 3.821 ^{dir.}			2.79 ⁱ		3.84 ⁱ					5 ⁱ

- ^a(ZHAO *et al.*, 2019)
^b(EPERON *et al.*, 2015)
^c(SWARNKAR *et al.*, 2016)
^d(SALIBA *et al.*, 2016a)
^e(SUTTON *et al.*, 2018)
^f(XU *et al.*, 2021)
^g(ARAUJO *et al.*, 2022)
^h(AFSARI *et al.*, 2017)
ⁱ(VALADARES *et al.*, 2020a)
^j(VALADARES *et al.*, 2020b)
^k(SU *et al.*, 2021)
^l(WIKTOR *et al.*, 2017)
^m(BRGOCH *et al.*, 2014)
ⁿ(JONG *et al.*, 2018)
^o(MAHATO *et al.*, 2020)
^p(WANG *et al.*, 2022)
^q(YUNAKOVA *et al.*, 2012a)
^r(ZHAO *et al.*, 2019)
^s(LINBURG *et al.*, 2017)
^t(GHAITHAN *et al.*, 2020a)
^u(STOUMPOS *et al.*, 2013)
^v(TOMANOVA *et al.*, 2019)
^w(WANG *et al.*, 2022)
^x(GHAITHAN *et al.*, 2021)

TABELA 3.8 – Gaps para os compostos CsPbCl₃ e CsPbF₃ em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com valores experimentais e diferentes modelos teóricos encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	Esse trabalho	Referências									
			EXP.	DFT-1/2+SOC	GGA-PBE+SOC	HSE	HSE06+SOC	LDA	G ₀ W ₀	QSGW	mBJ-GGA+SOC	DSH+SOC
CsPbCl ₃	Pm $\bar{3}$ m	2.36	2.91 ^a	2.63 ^{b,c}	1.7 ^d	2.38 ^e		0.47 ^f	2.93 ^e	3.66 ^e		
	P4/mbm	2.67										
	I4/mcm	2.84										
	γ -Pnma	2.54			2.05 ^g			2.74 ^g			2.182 ^h	3.57 ^g
	R $\bar{3}$ m	3.79										
	R $\bar{3}$ c	2.904 ^{ind.} 2.907 ^{dir.}										
	δ -Pnma	4.21 ^{ind.} 4.401 ^{dir.}										
				GGA-PBE	GGA-PBE+SOC	HSE06	HSE06+SOC	PBE0+SOC	Wu-Cohen GGA	DSH+SOC		
CsPbF ₃	Pm $\bar{3}$ m	3.68	3.68 ⁱ	3.9 ^j 2.642 ^k 2.98 ^l 4.58 ^j		3.707 ^k			3.8 ^m			
	P4/mbm	2.67										
	I4/mcm	2.84										
	γ -Pnma	2.54		0.97 ^j								
	R $\bar{3}$ m	3.79										
	R $\bar{3}$ c	2.904 ^{ind.} 2.907 ^{dir.}			3.31 ^g		4.33 ^g	5.04 ^g		5.77 ^g		
	δ -Pnma	4.21 ^{ind.} 4.401 ^{dir.}			6.48 ^j							

^a(LINABURG *et al.*, 2017)

^b(ARAUJO *et al.*, 2022)

^c(VALADARES *et al.*, 2020b)

^d(IDRISSI *et al.*, 2021b)

^e(WIKTOR *et al.*, 2017)

^f(TRAORÉ *et al.*, 2019)

^g(WANG *et al.*, 2022)

^h(GHAITHAN *et al.*, 2021)

ⁱ(YAN *et al.*, 2023)

^j(MAO *et al.*, 2018)

^k(AMUDHAVALLI *et al.*, 2021)

^l(SELMANI *et al.*, 2022a)

^m(MURTAZA *et al.*, 2011)

TABELA 3.9 – Gaps para os compostos CsSnI₃ e CsSnBr₃ em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com os valores experimentais e teóricos.

Compostos	Estruturas	Esse trabalho	EXP.	Referências										
				DFT-1/2+SOC	GGA-PBE+SOC	HSE	HSE+SOC	HSE06	HSE06+SOC	GW	G ₀ W ₀	QSGW	LDA	DSH+SOC
CsSnI ₃	Pm $\bar{3}$ m	0.96	1.23 ^a	0.92 ^b 0.96 ^c 1.02 ^{d,e}	0.443 ^f	0.59 ^g		0.738 ^f		1.37 ^h	0.82 ^g	1.21 ^g		
	P4/mbm	1.17			0.578 ^f 0.45 ⁱ 0.25 ^j			0.91 ^f 0.6 ^k	1.03 ⁱ				1.48 ⁱ	
	I4/mcm	1.16												
	γ -Pnma	1.35	1.3 ^l 1.2 ^m	1.36 ^c	0.833 ^f 0.62 ^r		1.1 ⁿ 0.94 ^o	1.238 ^f	1.12 ⁱ				0.03 ^p 0.75 ⁿ	1.55 ⁱ
	R $\bar{3}$ m	2.42 ^{ind.} 2.429 ^{dir.}												
	R $\bar{3}$ c	1.811 ^{ind.} 1.817 ^{dir.}				0.08 ^j								
	δ -Pnma	2.71 ^{ind.} 2.816 ^{dir.}				2.063 ^f 1.97 ^r			2.687 ^f	2.76 ⁱ				3.44 ⁱ
				DFT-1/2+SOC	GGA-PBE+SOC	HSE	HSE06+SOC	G ₀ W ₀	QSGW	PBE0+SOC	DSH+SOC			
CsSnBr ₃	Pm $\bar{3}$ m	1.39	1.75 ^q	1.68 ^b 1.27 ^r 1.43 ^s		0.74 ^g		1.02 ^g	1.66 ^g					
	P4/mbm	1.56												
	I4/mcm	1.54												
	γ -Pnma	1.77		1.72 ^r	0.75 ⁱ		1.37 ^t		2.03 ⁱ	2.03 ⁱ				
	R $\bar{3}$ m	3.281 ^{ind.} 3.284 ^{dir.}												
	R $\bar{3}$ c	2.233 ^{ind.} 2.239 ^{dir.}												
	δ -Pnma	3.38 ^{ind.} 3.625 ^{dir.}												

^a(DAS *et al.*, 2022)^b(ARAUJO *et al.*, 2022)^c(JIANG *et al.*, 2018)^d(WHITCHER *et al.*, 2019)^e(VALADARES *et al.*, 2020a)^f(SU *et al.*, 2021)^g(WIKTOR *et al.*, 2017)^h(XU *et al.*, 2014)ⁱ(WANG *et al.*, 2022)^j(LUO *et al.*, 2021)^k(SONG *et al.*, 2017)^l(CHUNG *et al.*, 2012)^m(YU *et al.*, 2011)ⁿ(ZHAO *et al.*, 2020)^o(KAR; KÖRZDÖRFER, 2020)^p(TRAORÉ *et al.*, 2019)^q(GUPTA *et al.*, 2016)^r(JIANG *et al.*, 2018)^s(VALADARES *et al.*, 2020b)TABELA 3.10 – Gaps para os compostos CsSnCl₃ e CsSnF₃ em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com os valores experimentais e teóricos.

Compostos	Estruturas	Esse trabalho	EXP.	Referências										
				DFT-1/2+SOC	GGA-PBE+SOC	HSE	HSE+SOC	HSE06	HSE06+SOC	GW	G ₀ W ₀	QSGW	LDA	DSH+SOC
				DFT-1/2+SOC	GGA-PBE+SOC	HSE	HSE06	G ₀ W ₀	QSGW	PBE0				
CsSnCl ₃	Pm $\bar{3}$ m	1.82	2.98 ^a	2.11 ^b 1.84 ^c	0.7 ^d	1.17 ^e	1.534 ^a	1.4 ^e	2.22 ^e	1.81 ^e				
	P4/mbm	2.04												
	I4/mcm	2.01												
	γ -Pnma	2.16												
	R $\bar{3}$ m	3.859 _{ind.} 3.862 _{dir.}												
	R $\bar{3}$ c	3.288 _{ind.} 3.293 _{dir.}												
	δ -Pnma	3.774 _{ind.} 4.087 _{dir.}												
					GGA-PBE									
CsSnF ₃	Pm $\bar{3}$ m	2.9		3.22 ^f 1.82 ^g										
	P4/mbm	3		3.26 ^v										
	I4/mcm	2.9												
	γ -Pnma	3.01		3.3 ^v										
	R $\bar{3}$ m	4.629 _{ind.} 4.821 _{dir.}												
	R $\bar{3}$ c	4.324 _{ind.} 4.328 _{dir.}												
	δ -Pnma	4.002 _{ind.} 4.29 _{dir.}			4.92 ^v									

^a(ALI *et al.*, 2021)

^b(ARAUJO *et al.*, 2022)

^c(VALADARES *et al.*, 2020b)

^d(IDRISSI *et al.*, 2021b)

^e(WIKTOR *et al.*, 2017)

^f(MAO *et al.*, 2018)

^g(SELMANI *et al.*, 2022a)

TABELA 3.11 – Gaps para os compostos CsGeI₃, CsGeBr₃ e CsGeCl₃ em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com os valores experimentais e teóricos.

Compostos	Estruturas	Esse trabalho	Referências								
			EXP.	DFT-1/2 +SOC	GGA-PBE +SOC	HSE06	HSE06 +SOC	PBEsol +SOC	PBE+SCS +SOC	LDA	DSH +SOC
CsGeI ₃	Pm $\bar{3}$ m	1.24	1.63 ^a	1.72 ^b 1.29 ^c	0.39 ^d	1.64 ^e	1.52 ^e	1.06 ^e	0.72 ^d		
	P4/mbm	1.3			0.35 ^f						
	I4/mcm	1.31			1.08 ^d	1.56 ^g			1.58 ^d		
	γ -Pnma	1.976 ^{ind.} 1.986 ^{dir.}									
	R $\bar{3}$ m	2.54 ^{ind.} 2.57 ^{dir.}		1.07 ^h	0.62 ^f						
	R $\bar{3}$ c	2.196 ^{ind.} 2.209 ^{dir.}			0.83 ⁱ 0.99 ^d 0.94 ^f		1.55 ⁱ		1.49 ^d	1.53 ^j	2.17 ⁱ
	δ -Pnma	3.059 ^{ind.} 3.217 ^{dir.}									
CsGeBr ₃	Pm $\bar{3}$ m	1.55	2.32 ^k	2.39 ^l 1.71 ^m	0.6 ⁿ	2.34 ^o	1.77 ^e	1.42 ^e	1.02 ^d		
	P4/mbm	1.82									
	I4/mcm	1.79			1.51 ^d				2.17 ^d		
	γ -Pnma	2.6									
	R $\bar{3}$ m	3.36		1.98 ^h							
	R $\bar{3}$ c	1.943 ^{ind.} 1.945 ^{dir.}			1.39 ^d 1.21 ⁱ		2.1 ⁱ		2.03 ^d	2.32 ^j	3.05 ⁱ
	δ -Pnma	3.709 ^{ind.} 3.947 ^{dir.}									
CsGeCl ₃	Pm $\bar{3}$ m	2.1	3.67 ^k	3.13 ^b 2.12 ^c	0.9 ^p 0.89 ^d	3.24 ^e	2.28 ^e	2.08 ^e	1.47 ^d		
	P4/mbm	2.26									
	I4/mcm	2.11			2.16 ^d				2.96 ^d		
	γ -Pnma	3.17									
	R $\bar{3}$ m	3.91		3.02 ^h							
	R $\bar{3}$ c	3.818 ^{ind.} 3.818 ^{dir.}			2.11 ⁱ 2.01 ^d		2.95 ⁱ		2.82 ^d	3.67 ^j	4.01 ⁱ

^a(KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2015)^b(ARAUJO *et al.*, 2022)^c(VALADARES *et al.*, 2020b)^d(DIAS *et al.*, 2021)^e(JONG *et al.*, 2019)^f(LUO *et al.*, 2021)^g(LIU *et al.*, 2019a)^h(CELESTINE *et al.*, 2024)ⁱ(WANG *et al.*, 2022)^j(TANG *et al.*, 2009)^k(BOUHMAIDI *et al.*, 2022)^l(ARAUJO *et al.*, 2022)^m(VALADARES *et al.*, 2020b)ⁿ(DIAS *et al.*, 2021)^o(JONG *et al.*, 2019)^p(IDRISSI *et al.*, 2021b)TABELA 3.12 – Gaps para o composto CsGeF₃ em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC comparados com os valores experimentais e diversos modelos teóricos encontrados na literatura.

Estruturas	Compostos	Esse trabalho	Referências		
			EXP.	GGA-PBE	mBJ-GGA -PBE
CsGeF ₃	Pm $\bar{3}$ m	3.56		3.76 ^a	2.87 ^c
				2.06 ^{b,c,d}	
				2.1 ^e	
	P4/mbm	3.38		3.76 ^a	
	I4/mcm	3.38			
	γ -Pnma	5.01		3.75 ^a	
	R $\bar{3}$ m	4.276 _{ind.}			
			4.53 _{dir.}		
	R $\bar{3}$ c	4.773 _{ind.}			
			4.774 _{dir.}		
δ -Pnma	4.555 _{ind.}			5.86 ^a	
		5.13 _{dir.}			

^a(MAO *et al.*, 2018)

^b(SELMANI *et al.*, 2022a)

^c(HOUARI *et al.*, 2020)

^d(SELMANI *et al.*, 2022b)

^e(BOUHMAIDI *et al.*, 2022)

3.4.1.2 Massas efetivas

A mudança de fase cristalina altera de modo expressivo as massas efetivas de elétrons, que se mantêm fortemente correlacionadas com o valor do band gap, além disso, a inclusão da correção de quasipartículas (QP) ajusta de modo significativo os valores das massas efetivas, pois reduz sutilmente a curvatura parabólica nos extremos do VBM e do CBM. Considerando isso, nas Tabelas 3.13 e 3.14 estão reunidos os valores absolutos dessas massas efetivas de elétrons - extraídas de 1% da zona de Brillouin ao longo dos eixos principais de transporte. Com o intuito de preservar a clareza das tabelas, as massas efetivas de buracos não foram incluídas; no entanto, seus valores isotrópicos encontram-se apresentados no gráfico da Fig. 3.15. As massas efetivas calculadas para a fase δ -Pnma foram omitidas devido a magnitudes irrealisticamente altas e até inversões de sinal. Esses artefatos surgem do achatamento das bandas de valência em fases de baixa simetria e dos pronunciados efeitos de correção de quasipartículas (QP). Em todas as estruturas, as massas efetivas de elétron crescem à medida que diminui o peso atômico do halogênio, seguindo $I \rightarrow Br \rightarrow Cl \rightarrow F$. A variação entre metais divalentes (Sn, Ge, Pb) é menos intensa, apresentando em geral $Sn < Ge < Pb$, salvo inversões pontuais em certas configurações (por exemplo, I4/mcm e γ -Pnma). Ao comparar fases de um mesmo composto, os valores de massa efetiva flutuam em função da simetria, por exemplo, CsPbI₃: $Pm\bar{3}m \rightarrow I4/mcm \rightarrow R\bar{3}m \rightarrow \gamma$ -Pnma $\rightarrow P4/mbm \rightarrow R\bar{3}c$ e CsSnCl₃: $Pm\bar{3}m \rightarrow I4/mcm \rightarrow \gamma$ -Pnma $\rightarrow P4/mbm \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$. Até o momento, não foram encontradas massas efetivas experimentais publicadas, mas os resultados aqui descritos concordam com cálculos teóricos disponíveis na literatura (GHAITHAN *et al.*, 2020a; ASHARI-ASTANI *et al.*, 2017; JIANG *et al.*, 2018).

A Fig. 3.15 mostra o comportamento isotrópico (média das três direções) de massa efetiva para elétrons (positivos) e buracos (negativos) em função do band gap, para cada

fase e composição. Em todos os materiais, observa-se o aumento do valor das massas efetivas com o decréscimo do peso atômico dos halogênios.

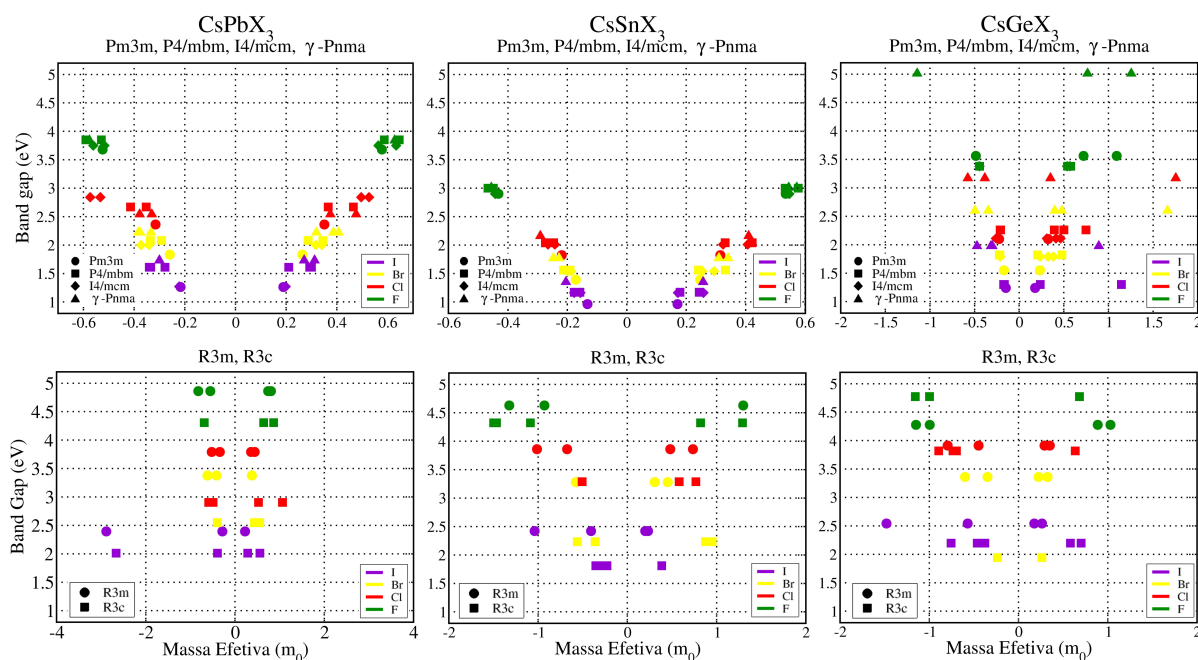


FIGURA 3.15 – Relação entre o gap de energia e as massas efetivas de elétrons (positivas) e de buracos (negativas) de todos os compostos em todas as estruturas, dividida em duas figuras (uma superior e outra inferior) para compostos com o mesmo metal divalente: Pb (primeira coluna), Sn (coluna central) e Ge (última coluna). Os halogênios variam em $X = I, Br, Cl$ e F (roxo, amarelo, vermelho e verde, respectivamente) e as estruturas nos gráficos superiores são $Pm\bar{3}m, P4/mbm, I4/mcm, \gamma$ - $Pnma$ (círculo, quadrado, losango e triângulo), enquanto nas figuras inferiores aparecem $R\bar{3}m, R\bar{3}c$ e δ - $Pnma$ (círculo, quadrado e losango, respectivamente).

TABELA 3.13 – Massas efetivas de elétrons em três eixos principais dos compostos com Pb e $CsSnI_3$ e $CsSnBr_3$ nas sete estruturas.

Compostos	Massas efetivas						
	Estruturas	Direção		Direção		Direção	
CsPbI ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	0.191	RX	0.198	ΓR	0.189
	P4/mbm	ΓZ	0.293	ZR	0.210	ZA	0.300
	I4/mcm	ΓZ	0.199	$\Sigma\Gamma$	0.195	ΓX	0.193
	γ -Pnma	ΓX	0.271	ΓY	0.294	ΓZ	0.212
	R $\bar{3}m$	F Γ	0.248	ΓZ	0.265	Z Γ	0.209
	R $\bar{3}c$	ΓF	0.379	ΓZ	0.395	ΓL	0.355
CsPbBr ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	0.267	RX	0.274	ΓR	0.264
	P4/mbm	ΓZ	0.338	ZR	0.287	ZA	0.345
	I4/mcm	ΓZ	0.280	$\Sigma\Gamma$	0.314	ΓX	0.323
	γ -Pnma	ΓX	0.319	ΓY	0.407	ΓZ	0.386
	R $\bar{3}m$	F Γ	0.380	ΓZ	0.399	Z Γ	0.365
	R $\bar{3}c$	ΓF	0.553	ΓZ	0.434	ΓL	0.455
CsPbCl ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	0.354	RX	0.361	ΓR	0.351
	P4/mbm	ΓZ	0.465	ZR	0.366	ZA	0.473
	I4/mcm	ΓZ	0.498	$\Sigma\Gamma$	0.523	ΓX	0.529
	γ -Pnma	ΓX	0.374	ΓY	0.463	ΓZ	0.476
	R $\bar{3}m$	F Γ	0.360	ΓZ	0.441	Z Γ	0.421
	R $\bar{3}c$	ΓF	1.063	ΓZ	0.525	ΓL	0.655
CsPbF ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	0.572	RX	0.576	ΓR	0.564
	P4/mbm	ΓZ	0.642	ZR	0.587	ZA	0.646
	I4/mcm	ΓZ	0.564	$\Sigma\Gamma$	0.619	ΓX	0.634
	γ -Pnma	ΓX	0.628	ΓY	0.623	ΓZ	0.642
	R $\bar{3}m$	F Γ	0.744	ΓZ	0.807	Z Γ	0.765
	R $\bar{3}c$	ΓF	0.641	ΓZ	0.865	ΓL	0.703
CsSnI ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	0.165	RX	0.164	ΓR	0.167
	P4/mbm	ΓZ	0.244	ZR	0.179	ZA	0.262
	I4/mcm	ΓZ	0.172	$\Sigma\Gamma$	0.231	ΓX	0.258
	γ -Pnma	ΓX	0.240	ΓY	0.266	ΓZ	0.257
	R $\bar{3}m$	F Γ	0.232	ΓZ	0.200	Z Γ	0.213
	R $\bar{3}c$	ΓF	0.363	ΓZ	0.364	ΓL	0.330
CsSnBr ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	0.235	RX	0.235	ΓR	0.232
	P4/mbm	ΓZ	0.314	ZR	0.241	ZA	0.332
	I4/mcm	ΓZ	0.255	$\Sigma\Gamma$	0.286	ΓX	0.294
	γ -Pnma	ΓX	0.310	ΓY	0.341	ΓZ	0.333
	R $\bar{3}m$	F Γ	0.454	ΓZ	0.308	Z Γ	0.278
	R $\bar{3}c$	ΓF	0.491	ΓZ	0.485	ΓL	0.621

TABELA 3.14 – Massas efetivas de elétrons em três eixos principais dos compostos CsSnI₃ e CsSnBr₃ e compostos com Ge nas sete estruturas.

Compostos	Massas efetivas						
	Estruturas	Direção		Direção		Direção	
CsSnCl ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	0.317	RX	0.315	ΓR	0.312
	P4/mbm	ΓZ	0.404	ZR	0.331	ZA	0.422
	I4/mcm	ΓZ	0.324	$\Sigma\Gamma$	0.387	ΓX	0.407
	γ -Pnma	ΓX	0.393	ΓY	0.418	ΓZ	0.410
	R $\bar{3}m$	F Γ	0.735	ΓZ	0.482	Z Γ	0.424
	R $\bar{3}c$	ΓF	0.580	ΓZ	0.768	ΓL	0.882
CsSnF ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	0.524	RX	0.524	ΓR	0.529
	P4/mbm	ΓZ	0.567	ZR	0.533	ZA	0.577
	I4/mcm	ΓZ	0.547	$\Sigma\Gamma$	0.578	ΓX	0.517
	γ -Pnma	ΓX	0.559	ΓY	0.545	ΓZ	0.572
	R $\bar{3}m$	F Γ	1.298	ΓZ	0.817	Z Γ	0.803
	R $\bar{3}c$	ΓF	0.820	ΓZ	1.290	ΓL	0.985
CsGeI ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	0.178	RX	0.185	ΓR	0.181
	P4/mbm	ΓZ	1.145	ZR	0.236	ZA	1.139
	I4/mcm	ΓZ	0.146	$\Sigma\Gamma$	0.234	ΓX	0.256
	γ -Pnma	ΓX	0.892	ΓY	0.854	ΓZ	0.792
	R $\bar{3}m$	F Γ	0.263	ΓZ	0.177	Z Γ	0.233
	R $\bar{3}c$	ΓF	0.581	ΓZ	0.701	ΓL	0.634
CsGeBr ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	0.233	RX	0.238	ΓR	0.235
	P4/mbm	ΓZ	0.434	ZR	0.206	ZA	0.479
	I4/mcm	ΓZ	0.360	$\Sigma\Gamma$	0.440	ΓX	0.192
	γ -Pnma	ΓX	1.662	ΓY	0.477	ΓZ	0.398
	R $\bar{3}m$	F Γ	0.331	ΓZ	0.187	Z Γ	0.328
	R $\bar{3}c$	ΓF	0.262	ΓZ	0.230	ΓL	0.453
CsGeCl ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	0.324	RX	0.319	ΓR	0.325
	P4/mbm	ΓZ	1.354	ZR	1.308	ZA	1.348
	I4/mcm	ΓZ	0.266	$\Sigma\Gamma$	0.400	ΓX	0.422
	γ -Pnma	ΓX	2.010	ΓY	0.390	ΓZ	0.365
	R $\bar{3}m$	F Γ	0.351	ΓZ	0.292	Z Γ	0.349
	R $\bar{3}c$	ΓF	0.764	ΓZ	0.724	ΓL	0.703
CsGeF ₃	Pm $\bar{3}m$	MR	1.099	RX	1.094	ΓR	0.722
	P4/mbm	ΓZ	0.542	ZR	0.577	ZA	0.565
	I4/mcm	ΓZ	0.537	$\Sigma\Gamma$	0.564	ΓX	0.569
	γ -Pnma	ΓX	0.643	ΓY	1.020	ΓZ	1.081
	R $\bar{3}m$	F Γ	0.888	ΓZ	1.031	Z Γ	0.945
	R $\bar{3}c$	ΓF	0.608	ΓZ	1.816	ΓL	0.978

3.4.2 Propriedades ópticas

No presente trabalho, as propriedades ópticas foram obtidas empregando-se a Aproximação de Fase Aleatória (RPA - Random Phase Approximation). Tal metodologia permite descrever a resposta de um sistema de muitos elétrons a uma perturbação externa, como um campo eletromagnético, e fundamenta-se na consideração das excitações de elétron-buraco, que são as transições eletrônicas fundamentais responsáveis pela absorção de luz (GAJDOS *et al.*, 2006). Além disso, a aproximação incorpora o efeito de screening, onde a interação efetiva entre o elétron excitado e o buraco é modificada pela presença dos demais elétrons do material. O termo “fase aleatória” reflete a suposição de que as fases dessas excitações são aleatórias, simplificando os cálculos ao considerar apenas o potencial médio sentido pelos portadores de carga. É importante ressaltar que a aproximação RPA, embora computacionalmente mais acessível, não inclui explicitamente efeitos excitônicos (BECHSTEDT, 2014). Dessa forma, a RPA serve como ponto de partida em estudos sistemáticos como o apresentado e é uma base necessária antes de cálculos mais complexos, como os baseados na Equação de Bethe-Salpeter (BSE), que são computacionalmente mais caros e, portanto, inviáveis neste tipo de estudo.

3.4.2.1 Curvas e coeficientes de absorção

Com a finalidade de quantificar como a incidência da radiação solar pode interagir em um dispositivo para realizar a conversão de energia em dispositivos fotovoltaicos, um parâmetro crucial no design destes dispositivos é o coeficiente de absorção óptica (α) do material que é a grandeza que fornece a fração da radiação incidente que é absorvida por unidade de espessura enquanto atravessa o material em função do comprimento de onda (λ). Sabendo-se que a maior parte da radiação que alcança a superfície terrestre apresenta comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta (UV) ao infravermelho (IR) (STATES., 2024; ICNIRP, 2024; ISO-20473, 2014), um alto α na região onde ocorre o pico de irradiância espectral da radiação incidente (Fig. 3.16), ou seja, na faixa de luz visível (380–780 nm) do espectro, é uma quantidade desejável e necessária.

Nas figuras seguintes, são apresentadas comparações entre as estruturas de cada composto, mostrando o coeficiente de absorção ao longo do espectro de luz incidente, seguida pela análise detalhada de cada caso. De forma geral, as caudas de absorção que se estendem abaixo do gap de energia nos espectros calculados pela RPA são atribuídas ao alargamento lorentziano (Lorentzian broadening) dos pares elétron-buraco excitados. Esse alargamento é uma forma de incluir, fenomenologicamente, os efeitos de tempo de vida finito dos estados excitados e outras interações não explicitamente consideradas (BECHSTEDT, 2014). Embora a RPA seja, em princípio, capaz de capturar anisotropias específicas em sistemas não simétricos, onde a resposta óptica depende da direção de polarização da luz incidente, para efeitos de simplicidade, optou-se por não considerar

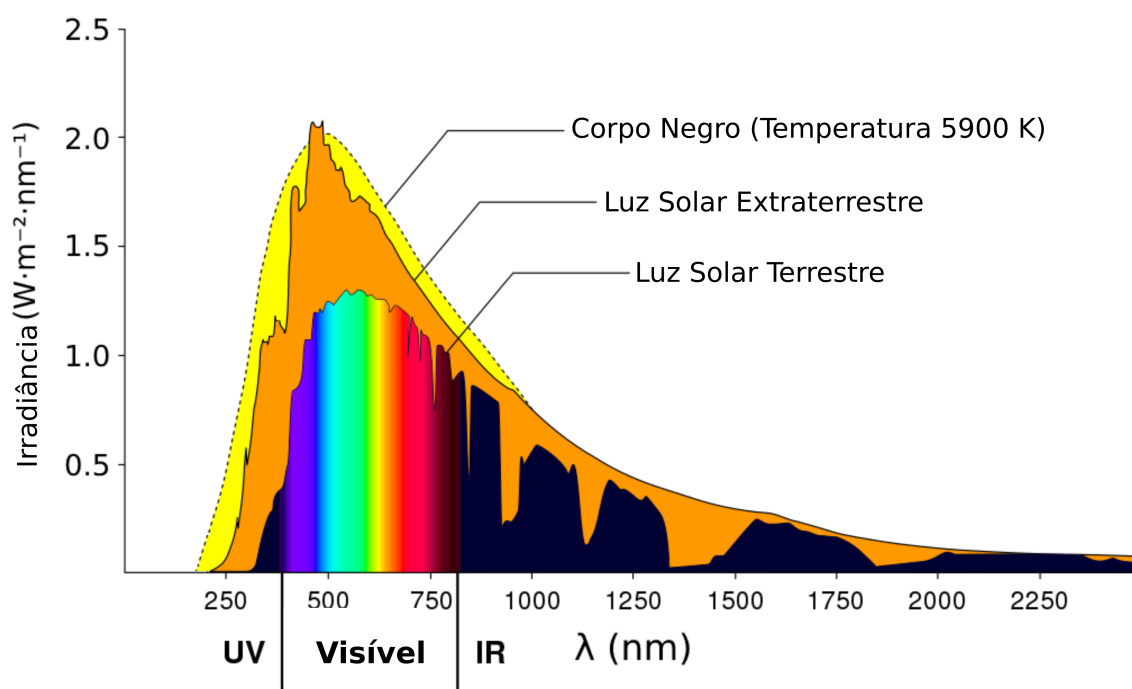


FIGURA 3.16 – Irradiância espectral na superfície da Terra, aproximada à de um corpo negro, com pico de intensidade no espectro visível. Adaptado de: (YU *et al.*, 2023).

esse efeito no presente trabalho.

Observa-se que ao trocar halogênios para um dado metal M, o início da absorção ocorre em energias cada vez maiores à medida que decresce o peso atômico do halogênio: I (126.90) → Br (79.90) → Cl (35.45) → F (18.99). Já a substituição dos metais divalentes provoca mudanças menos drásticas: os compostos com Sn começam a absorver antes dos demais, apesar do Sn ter massa atômica intermediária (118.71), entre o Ge (72.64) e o Pb (207.21), mostrando que essa tendência não está diretamente ligada ao peso atômico. O cálculo da absorbância total (soma da absorção em cada energia de 0 a 5 eV) reforça o impacto da mudança de estruturas nas propriedades ópticas (Tab. 3.15).

O valor de absorbância não segue diretamente a simetria das estruturas: o valor mais alto ocorre em P4/mbm para 42% dos compostos, seguido de R $\bar{3}c$ (33%), Pm $\bar{3}m$ (17%) e I4/mcm (8%). Os menores valores aparecem principalmente na estrutura δ -Pnma, exceto em CsPbBr $_3$ (R $\bar{3}m$) e em CsGeI $_3$ (R $\bar{3}c$). Uma mudança mais significativa aparece ao analisar a composição química: os resultados indicam uma relação entre a troca de halogênios e metais e a absorbância dos compostos. A absorbância diminui com a redução da massa atômica dos halogênios, na ordem CsPbI $_3$ → CsPbBr $_3$ → CsPbCl $_3$ → CsPbF $_3$. Por outro lado, com a diminuição da massa atômica dos metais, a absorbância tende a aumentar na maioria dos compostos, mas com as seguintes exceções: compostos com I nas estruturas γ e δ -Pnma e R $\bar{3}c$; com Br nas estruturas γ -Pnma e δ -Pnma; com Cl nas γ e δ -Pnma e R $\bar{3}c$ e com F na R $\bar{3}c$. Esses dados evidenciam que, nas estruturas γ -Pnma,

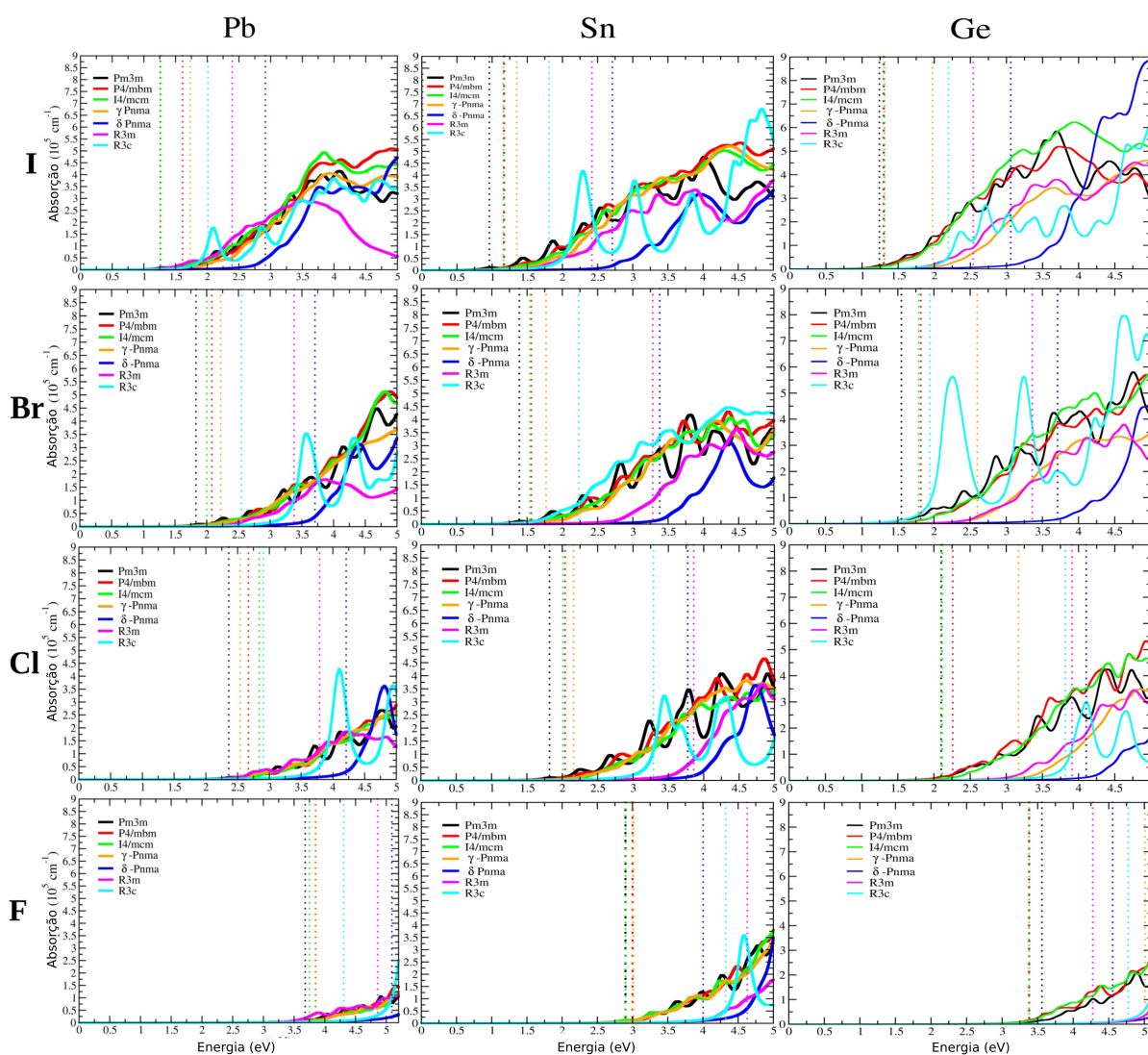


FIGURA 3.17 – Curvas de absorção obtidas pelo modelo DFT-1/2+SOC dentro da aproximação RPA para as perovskitas inorgânicas CsMX_3 , com $M = \text{Pb}, \text{Sn}$ e Ge ; e $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ e F .

os compostos com Sn apresentam maior absorbância em comparação com os compostos com outros metais e o mesmo ocorre na estrutura $\text{R}\bar{3}\text{c}$ em compostos contendo I e Cl. Nas outras divergências observadas na absorbância com a troca de metais, é possível notar que as estruturas com Sn - $\delta\text{-Pnma}$ com I e $\text{R}\bar{3}\text{c}$ com F - apresentam os menores valores de absorbância quando comparadas aos demais metais. Em compostos com Br, na estrutura $\delta\text{-Pnma}$, a inserção de Ge resulta no maior valor de absorbância.

TABELA 3.15 – Absorbâncias obtidos integrando as curvas de absorção entre 0 a 5 eV.

Estruturas	Absorbância Total (10^5 cm^{-1})			
	Halogênios	Pb	Sn	Ge
Pm $\bar{3}m$	I	21.57	26.4	32.28
P4/mbm		27.42	31.55	32.15
I4/mcm		27.09	29.62	38.38
γ -Pnma		22.64	29.08	21.05
R $\bar{3}m$		16.61	19.45	22.69
R $\bar{3}c$		20.43	22.51	18.77
δ -Pnma		16.56	12.47	20.63
Pm $\bar{3}m$	Br	16.71	19.63	25.29
P4/mbm		15.4	21.77	24.21
I4/mcm		15.43	20.59	25.96
γ -Pnma		13.43	19.48	15.31
R $\bar{3}m$		7.33	13.01	14.77
R $\bar{3}c$		11.04	25.27	29.62
δ -Pnma		7.64	7.21	6.23
Pm $\bar{3}m$	Cl	10.51	16.08	16.61
P4/mbm		8.4	17.41	19.81
I4/mcm		8.1	14.67	18.71
γ -Pnma		8.53	16.06	8.75
R $\bar{3}m$		7.29	8.66	9.75
R $\bar{3}c$		8.02	8.41	5.79
δ -Pnma		5	5.79	2.27
Pm $\bar{3}m$	F	0.73	7.65	3.95
P4/mbm		1.83	7.77	5.03
I4/mcm		3.71	7.73	5.2
γ -Pnma		1.75	7.04	3.41
R $\bar{3}m$		2.11	2.49	3.95
R $\bar{3}c$		4.67	3.55	5.32
δ -Pnma		0.43	2.38	3.18

3.4.2.2 Função perda de energia

Como a absorção de energia também está relacionada com sua função de perda de energia (ELF - energy loss function) visto que ambas descrevem a dissipação da energia ao interagir com o meio, quantificar este parâmetro também é relevante no sentido de elucidar onde e como a energia dos fótons é dissipada no material sem ser convertida em eletricidade, isto é, permite identificar os mecanismos de perdas intrínsecos (como a termalização de portadores ou recombinação não radiativa) e portanto, guiar o design de materiais e desenvolver estratégias para minimizar essas perdas, de forma a aumentar a eficiência de

conversão e a performance geral de um dispositivo fotovoltaico. Na Fig. 3.18 são exibidas as análises comparativas das ELF com relação às variações de compostos e estruturas.

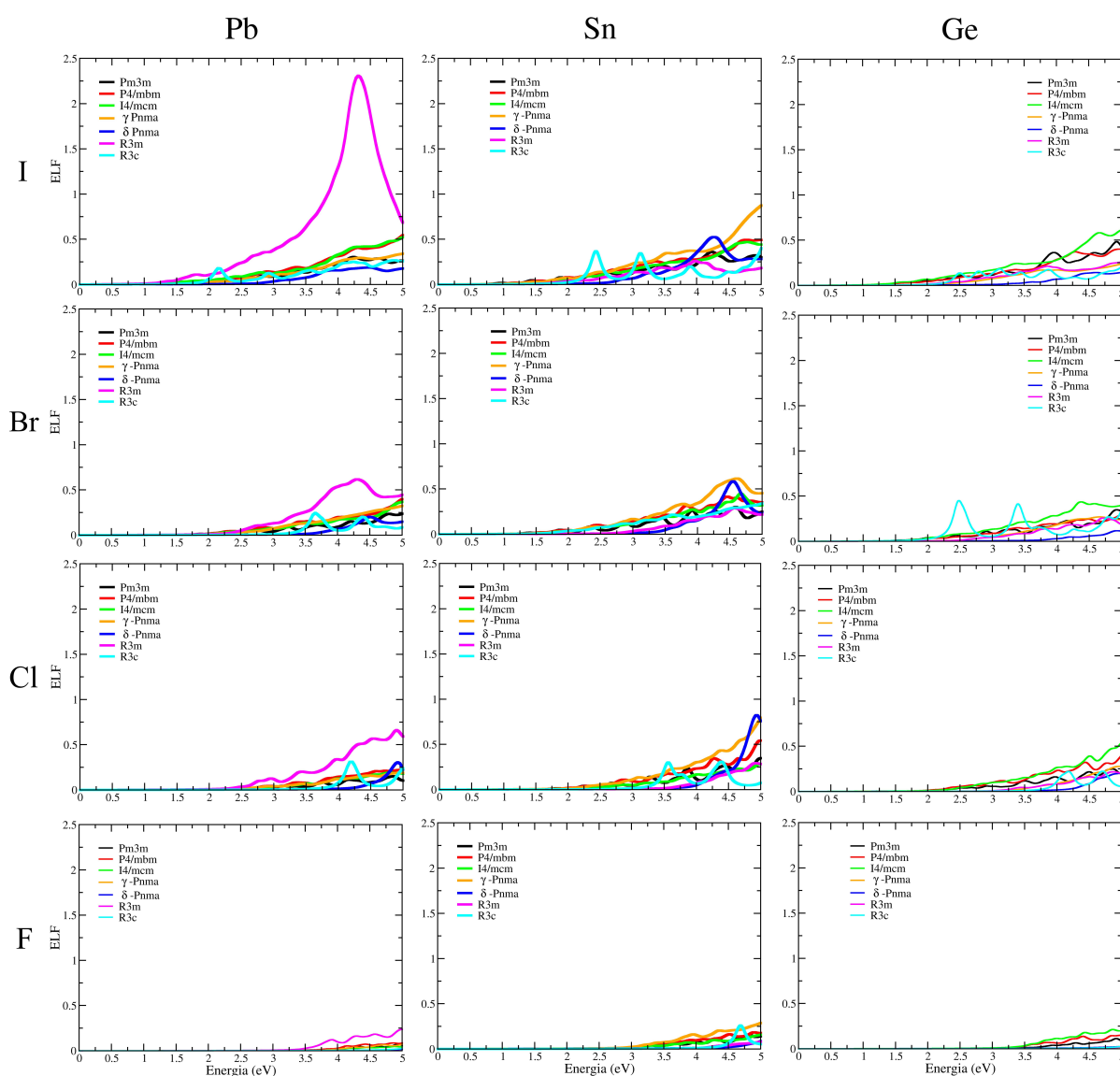


FIGURA 3.18 – Função perda de energia (ELF) para todos os compostos em todas as estruturas.

Assim como a absorção, os picos de perda de energia também variam com a mudança de estrutura: no geral, os picos da estrutura $Pm\bar{3}m$ tendem a aparecer mais à direita em relação aos picos das demais estruturas de todos os compostos. Quando se consideram os metais divalentes, observa-se um aumento na intensidade dos picos com a diminuição do peso atômico dos metais, especialmente nos compostos com Ge. Para os compostos $CsGeI_3$ e $CsGeBr_3$, os picos nas estruturas I4/mcm, δ -Pnma e P4/mbm se destacam significativamente, chegando a aparecer antes dos demais. Já ao considerar os halogênios, a intensidade dos picos de perda de energia diminui conforme o peso atômico desses elementos também decresce.

3.4.2.3 Função dielétrica

Uma parte crucial para compreender as propriedades ópticas, eletrônicas e de transporte dos materiais estudados é analisar como estes materiais respondem a campos elétricos externos. Isto ocorre por meio de suas funções dielétricas $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)$ em função da frequência angular (ω) da radiação, onde $\epsilon_1(\omega)$ representa sua parte real, também chamada de permissividade dielétrica, que indica a capacidade do material em armazenar energia e está relacionada com a polarizabilidade do meio e $\epsilon_2(\omega)$ é sua parte imaginária que governa a dissipação de energia do campo e descreve a absorção de energia do campo elétrico pelo material.

Dentro do contexto das perovskitas, um alto valor de $\epsilon_1(\omega)$ em baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$) sugere uma forte capacidade de blindagem de cargas, importante para reduzir a recombinação de elétrons e buracos em dispositivos optoeletrônicos, além de estar relacionada com o índice de refração (n) do material em frequências ópticas, uma vez que $n \approx \sqrt{\epsilon_1}$. Por outro lado, picos de $\epsilon_2(\omega)$ correspondem a transições eletrônicas (ex: banda de valência para banda de condução) indicando que o material absorve fortemente a luz nessas energias, ou seja, quando a energia dos fótons é ressonante com as transições eletrônicas (ou outras excitações, como fônons) permitidas no material, resultando na transferência da energia do fóton para o material, bem como está relacionado com o coeficiente de extinção da radiação (k) no meio, uma vez que $\epsilon_2 = 2nk$, sendo essencial para entender a eficiência de absorção de luz em células solares.

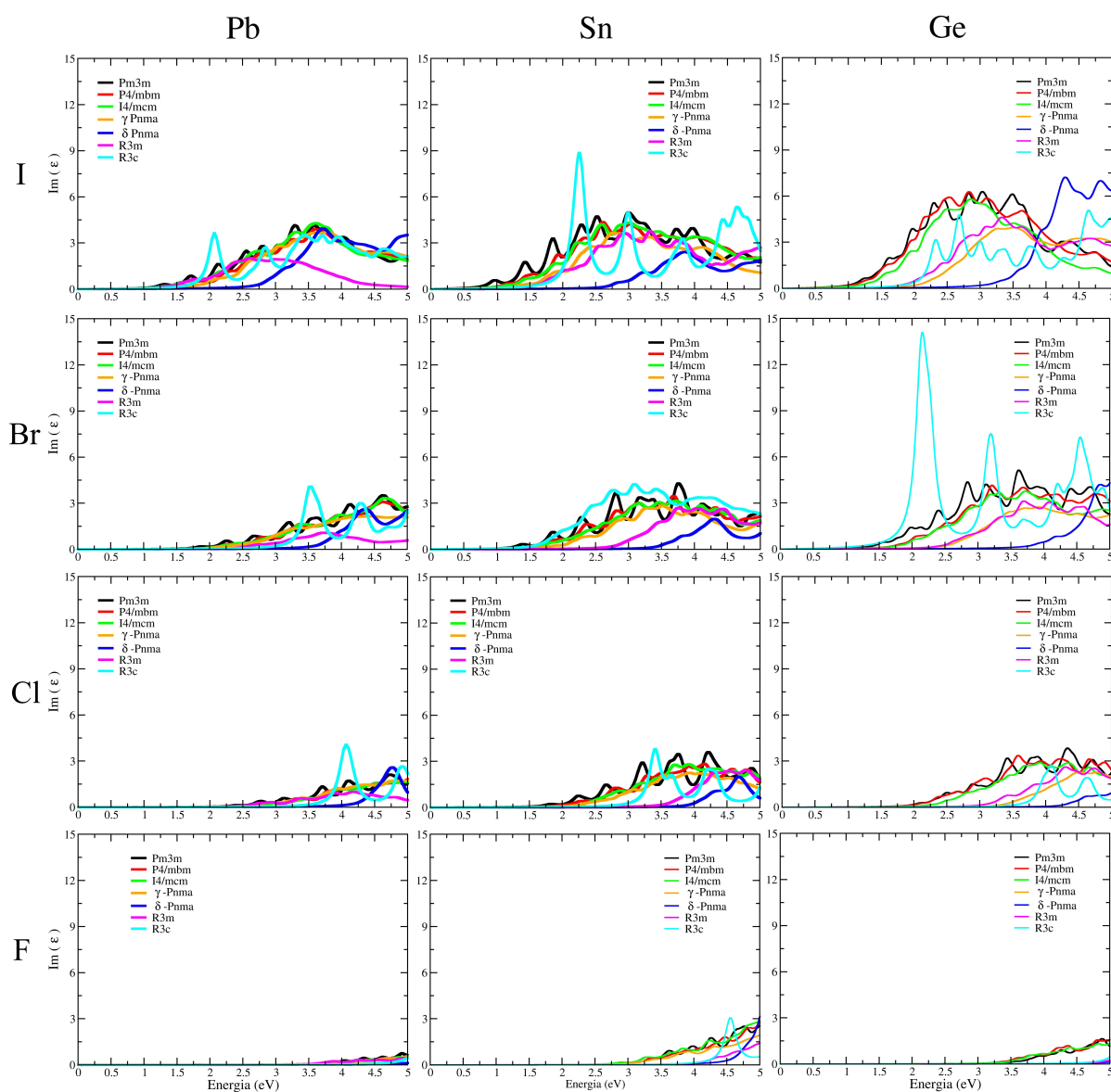


FIGURA 3.19 – Parte imaginária da função dielétrica dependente da frequência.

Nesta análise, a função dielétrica dos compostos também apresenta variações devido ao polimorfismo e à substituição de metais e halogênios nas perovskitas conforme mostrado nas Figs. 3.19 e 3.20. É possível observar que os comportamentos da parte imaginária da função dielétrica (Fig. 3.19) não variam significativamente com a troca de estrutura, metal ou halogênio, exceto na estrutura $R\bar{3}c$ dos compostos CsSnI_3 e CsGeBr_3 , nos quais os picos apresentam valores notavelmente mais elevados em comparação aos demais.

Similarmente como ocorre na parte imaginária, a troca de estruturas não provoca um efeito significativo no comportamento da parte real da função dielétrica (Fig. 3.20), com exceção do composto CsGeBr_3 no qual o pico da estrutura $R\bar{3}c$ se destaca em relação aos demais. No entanto, a alteração na composição química do composto tem um impacto mais relevante sobre a parte real, especialmente quando se alternam os metais divalentes. Da mesma forma, com a diminuição da massa atômica dos metais, os picos da função

apresentam valores mais altos, atingindo o máximo nos compostos com germânio (Ge). Já o oposto ocorre com a troca dos halogênios: à medida que se reduz a massa atômica desses elementos, há uma diminuição nos picos máximos da função.

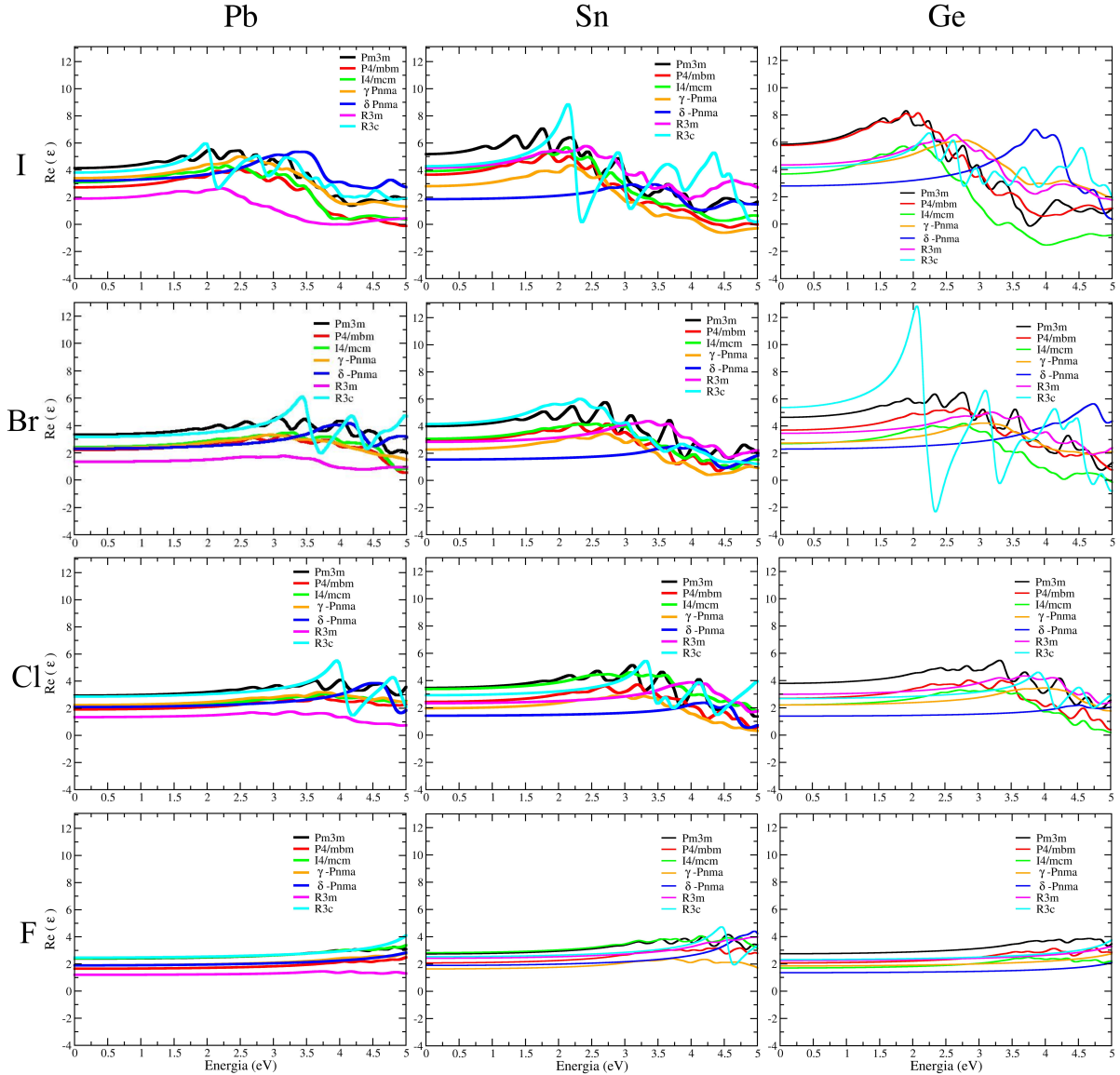


FIGURA 3.20 – Parte real da função dielétrica dependente da frequência.

3.4.2.4 Índice de refração

O índice de refração (n) é uma propriedade óptica fundamental em perovskitas, especialmente nas aplicações em células solares, visto que n influencia na quantidade de radiação refletida vs. transmitida para o interior do material e está relacionada com a função dielétrica por $\epsilon(\omega) = \tilde{n}^2(k)$ onde $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, $\epsilon_2 = 2nk$ e $\tilde{n} = n + ik$, chamado de índice de refração complexo, sendo n a componente real e k a componente imaginária (coeficiente de extinção). Em perovskitas a combinação de alto n e alto coeficiente de absorção $\alpha = 2\omega kc^{-1}$ tende a aumentar a eficiência na conversão do dispositivo em que

forem empregadas. De maneira geral, pode-se dizer que perovskitas com alto n na região do visível reduzem a reflexão superficial, sobretudo quando combinadas com camadas anti-reflexo aumentando a absorção em células solares enquanto perovskitas com $k > 0$ na região do visível indicam forte absorção de fótons naqueles comprimentos de onda (λ), visto que a absorção (α) está relacionada com k e λ por $\alpha = 4\pi k\lambda^{-1}$.

Uma amostra das comparações das partes imaginárias e reais dos índices de refração em função das estruturas e compostos são exibidas nas Figs. 3.21 e 3.22, respectivamente. Assim como ocorre com a função dielétrica, não há variação significativa no índice de refração ao alterar as estruturas dos compostos. Além disso, os valores máximos dos picos do índice de refração, tanto da parte real quanto da parte imaginária, aumentam com a diminuição do peso atômico dos metais divalentes e apresentam uma pequena queda ao reduzir-se o peso atômico dos halogênios.

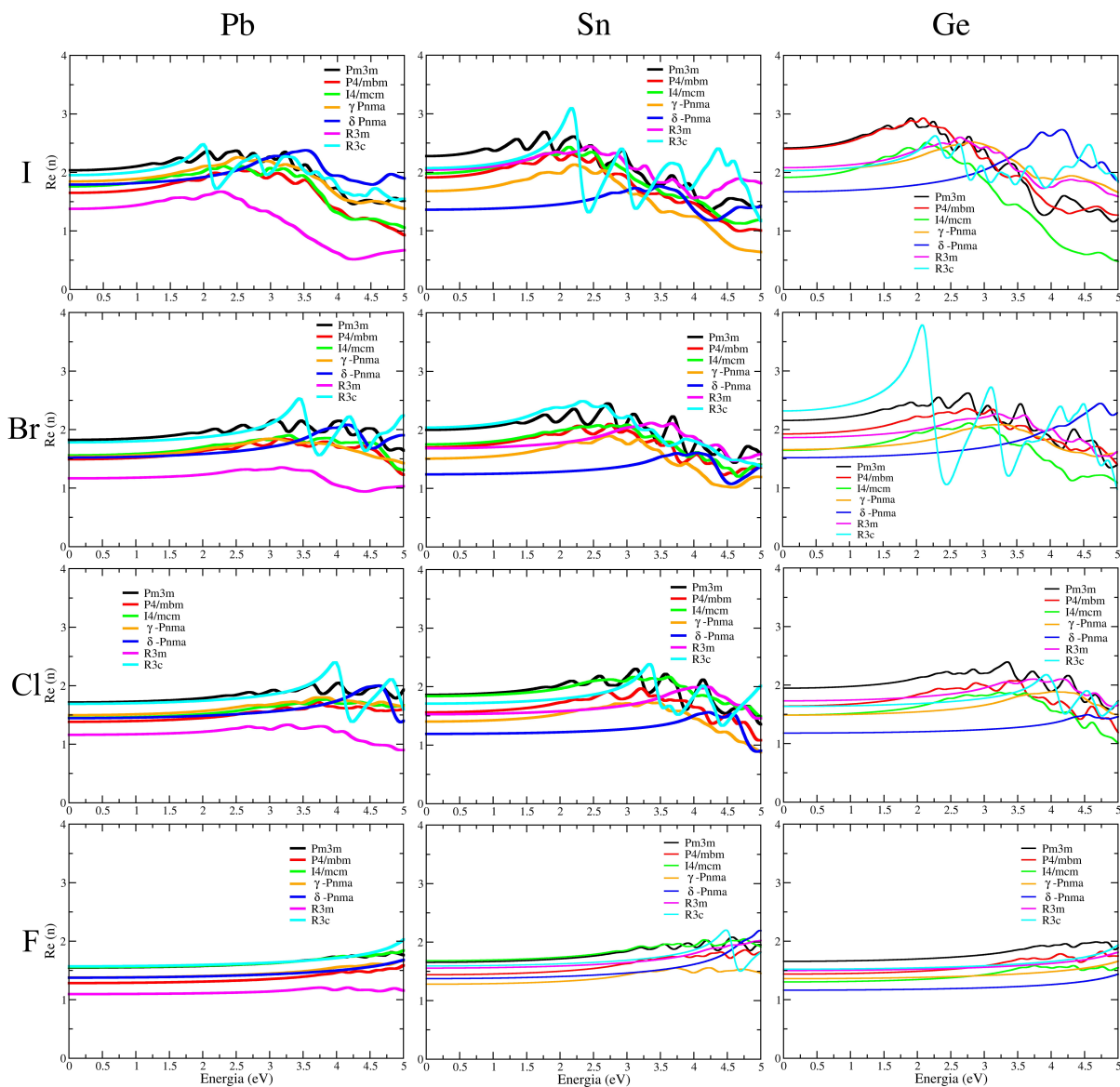


FIGURA 3.21 – Parte real do índice de refração em todas as estruturas de todos os compostos.

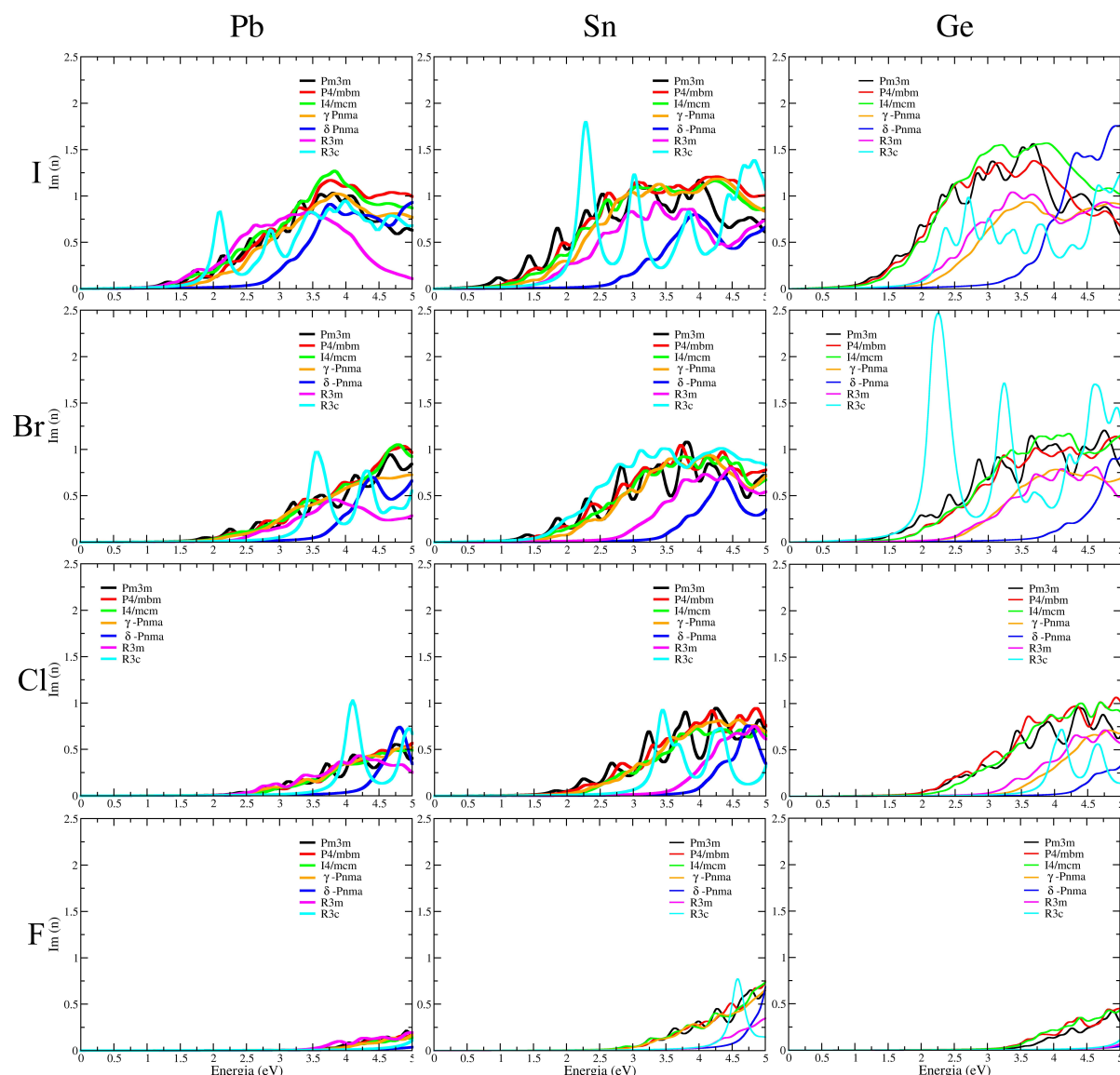


FIGURA 3.22 – Parte imaginária do índice de refração em todas as estruturas de todos os compostos.

3.5 Compostos Promissores

Considerando todas as análises anteriores, é possível criar uma visão geral do comportamento de todos os compostos aqui listados em relação ao gap de energia, massa efetiva e absorvância, para todas as estruturas. Este panorama está apresentado no gráfico da Fig. 3.23, seguido de sua análise.

De acordo com as análises apresentadas aqui, o composto perovskita mais promissor para uso em célula solar é o CsGeI_3 (círculo vermelho) na estrutura tetragonal I4/mcm. Esse composto possui um gap de energia (≈ 1.31 eV) muito próximo do gap ideal (≈ 1.34 eV) para perovskitas em células solares, baixa massa efetiva ($0.123 m_e$) e alta absorvância (38.38), conforme visto na Figura Fig. 3.23 e Tabela 3.16. Os resultados demonstram que

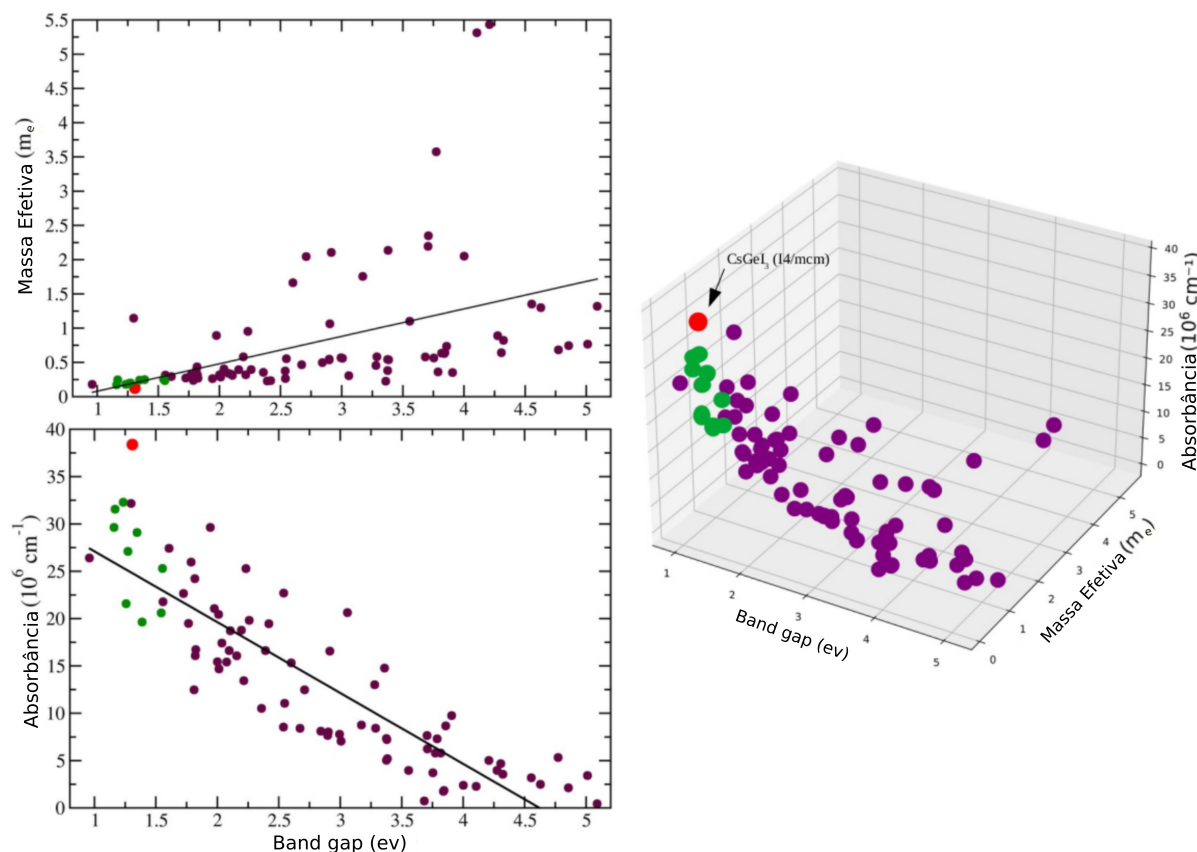


FIGURA 3.23 – Relações entre as principais propriedades dos compostos com destaque para os mais promissores. À esquerda: massa efetiva em função do gap de energia dos compostos (figura superior) e absorvância em função do gap de energia dos compostos (figura inferior). À direita: relação entre band gap de energia, massa efetiva e absorvância de todos os compostos em todas as estruturas, com evidência para os melhores compostos.

a substituição do metal divalente Pb por Ge torna a perovskita CsGeI_3 uma alternativa verde promissora, substituindo o metal pesado Pb e mantendo propriedades comparáveis à perovskita inorgânica mais estudada, CsPbI_3 .

Nove perovskitas (círculos verdes) também apresentam características favoráveis para uso em células solares: seus gaps oscilam em torno da faixa ideal, entre 1.16 eV e 1.55 eV; as massas efetivas permanecem baixas, entre 0.17 m_e e 0.25 m_e , e absorção é >19.6 . Na Tabela 3.10, observa-se que apenas os dois halogênios de maior peso atômico, I e Br, aparecem nas perovskitas mais favoráveis. As demais perovskitas exibem características menos promissoras para uso em células solares - com gaps e massas efetivas muito altas e baixa absorvância - mas não estão descartadas para aplicação em outros dispositivos. Os valores explícitos dos gaps, massas efetivas e absorvância das dez melhores perovskitas estão na Tabela 3.16. Uma tabela completa consta do Apêndice B.

TABELA 3.16 – Perovskitas promissoras para células solares.

Compostos	Parâmetros				
	Space group	E_g (eV)	m^* (m_e)	Abs. (10^6 cm^{-1})	$\Delta E/f.u.$
CsSnI ₃	I4/mcm	1.16	0.172	29.62	0.019
CsSnI ₃	P4/mbm	1.169	0.244	31.55	0.019
CsGeI ₃	$Pm\bar{3}m$	1.235	0.178	32.28	0.055
CsPbI ₃	$Pm\bar{3}m$	1.258	0.191	21.57	0.107
CsPbI ₃	I4/mcm	1.273	0.198	27.09	0.104
CsGeI ₃	I4/mcm	1.309	0.123	38.38	0.069
CsSnI ₃	γ -Pnma	1.347	0.24	29.08	0.019
CsSnBr ₃	$Pm\bar{3}m$	1.389	0.247	19.63	0.025
CsSnBr ₃	I4/mcm	1.544	0.254	20.59	0.008
CsGeBr ₃	$Pm\bar{3}m$	1.554	0.233	25.29	0.077

As estruturas que aparecem nos compostos mais promissores não coincidem com as mais estáveis entre as sete geometria avaliadas. A estabilidade ocorre em estruturas menos simétricas, ao passo que os melhores resultados combinados de gap de energia, massa efetiva e absorvância surgem em estruturas mais simétricas - cúbica e tetragonal. Essas configurações mais simétricas ocupam posições centrais nos gráficos de estabilidade. A Tabela 3.17 compara as estruturas mais promissoras dos dez melhores compostos (Tabela 3.16) com suas respectivas estruturas mais estáveis.

TABELA 3.17 – Compostos que se destacaram como os melhores para aplicação em células solares, com as estruturas mais promissoras e mais estáveis.

Compostos	Estruturas mais promissoras	Estrutura mais estável
CsPbI ₃	$Pm\bar{3}m$ I4/mcm	γ -Pnma
CsSnI ₃	I4/mcm P4/mbm γ -Pnma	δ -Pnma
CsSnBr ₃	$Pm\bar{3}m$ I4/mcm	δ -Pnma
CsGeI ₃	$Pm\bar{3}m$ I4/mcm	$R\bar{3}m$
CsGeBr ₃	$Pm\bar{3}m$	$R\bar{3}m$

Agora uma visão geral é apresentada na Fig. 3.24 representando o comportamento do aumento do gap de energia com a diminuição da simetria das estruturas, assim como o da massa efetiva (setas vermelhas e verdes, respectivamente). Já a absorbância não segue diretamente nem a simetria nem a estabilidade das estruturas (seta roxa).

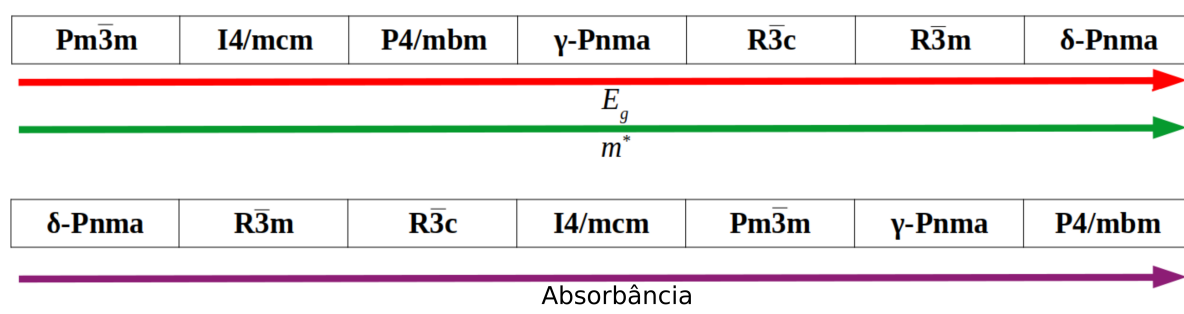


FIGURA 3.24 – Comportamento dos gaps, massas efetivas e absorbância em relação às estruturas.

A Fig. 3.25 mostra o comportamento em relação aos compostos. Os gaps de energia aumentam com a diminuição do peso atômico dos halogênios e o aumento do peso atômico dos metais divalentes, padrão que também se reflete nas massas efetivas. A absorbância cresce com o aumento do peso atômico dos halogênios e segue a sequência de metais divalentes Pb \rightarrow Sn \rightarrow Ge.

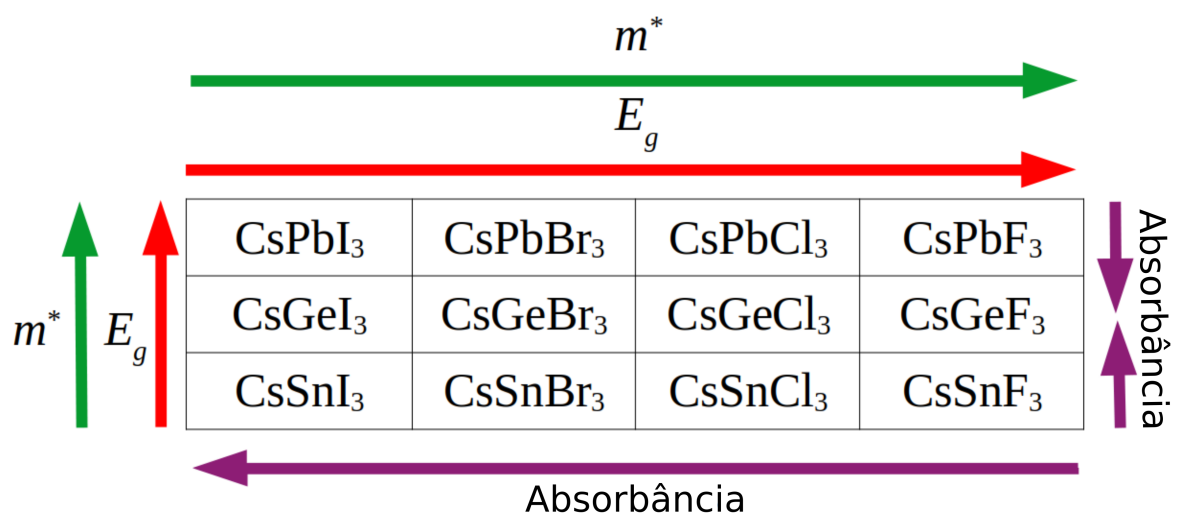


FIGURA 3.25 – Comportamento dos gaps, massas efetivas e absorbância em relação aos compostos.

A Tabela 3.18 mostra quais compostos em quais estruturas foram sintetizados até o momento (marcados com x). Os compostos marcados em vermelho e em roxo indicam aqueles sugeridos como mais promissores.

TABELA 3.18 – Compostos já sintetizados reportados na literatura.

	Pm $\bar{3}$ m	P4/mbm	I4/mcm	γ -Pnma	R $\bar{3}$ m	R $\bar{3}$ c	δ -Pnma
CsPbI ₃	x			x			
CsPbBr ₃	x			x			
CsPbCl ₃	x						
CsPbF ₃	x						
CsSnI ₃	x			x			
CsSnBr ₃	x						
CsSnCl ₃	x						
CsSnF ₃							
CsGeI ₃	x						
CsGeBr ₃	x						
CsGeCl ₃	x						
CsGeF ₃							

4 Conclusões e Perspectivas

4.1 Conclusões

Neste trabalho, foi realizado um estudo teórico sistemático de perovskitas inorgânicas para avaliar o efeito do polimorfismo, simulando diversas estruturas cristalinas de compostos CsMX_3 , totalizando 84 sistemas. Inicialmente, otimizou-se a geometria de cada sistema, comparando-a com dados experimentais e outros cálculos. A análise dos volumes segue tendências simples no caso da troca de halogênios, mas revela comportamento mais complexo ao variar o metal. Os comprimentos de ligação são, em primeira aproximação, consistentes com a rotação dos octaedros entre as fases; uma avaliação mais detalhada também evidencia distorções nas ligações metal-halogênio. As análises estruturo-energéticas mostram que as perovskitas podem apresentar variações significativas em parâmetros estruturais conforme a fase cristalográfica, afetando suas propriedades físicas. Embora seja necessário estudar as propriedades vibracionais em função da temperatura para descrever potenciais transições de fase durante o crescimento, os resultados de energia de coesão a $T = 0$ K, aqui apresentados, fornecem uma visão geral coerente do polimorfismo nessas perovskitas, apesar de eventuais discrepâncias pontuais.

Ao considerar correções de quasipartículas (QP) e spin-órbita (SOC) para obter gaps comparáveis aos experimentais, um cenário complexo apareceu: foram identificadas tendências gerais, mas a forte influência da estrutura cristalina inviabiliza simplificações em modelos de correção. Os valores de gap calculados apresentam excelente concordância com modelos teóricos da literatura, especialmente GW+SOC e HSE+SOC, reforçando a confiabilidade preditiva deste estudo e as tendências químicas e estruturais observadas. A comparação com dados experimentais indica bom acordo para fases menos simétricas, mas uma subestimação sistemática nos sistemas cúbicos. Destaca-se que outras abordagens teóricas apresentam discrepâncias semelhantes e que o gap de estruturas cúbicas e da fase γ -Pnma experimentalmente observada é mais próximo dos modelos teóricos, ainda que estes prevejam um aumento robusto do gap. Quanto às tendências de variação de gap foi observado que a troca de halogênio exibe comportamento claro e consistente, enquanto que a troca de metal afeta o gap de forma distinta, com menor previsibilidade.

Demonstrou-se que as propriedades eletrônicas dessas perovskitas podem ser moduladas por engenharia estrutural, dado o amplo leque de gaps acessíveis e estruturas possíveis. Isso abre caminho para o crescimento de heteroestruturas de perovskitas - já relatadas na literatura - formadas pelo mesmo material em diferentes fases cristalinas.

Os resultados obtidos geraram um amplo panorama de propriedades para uma extensa variedade de perovskitas, possibilitando destacar CsGeI_3 na estrutura I4/mcm como opção promissora para substituir CsPbI_3 em células solares. As características de CsGeI_3 estão muito próximas dos parâmetros ideais - gap de energia $\approx 1.31\text{eV}$ (perto do valor ideal $\approx 1.34\text{eV}$), massa efetiva baixa e alta absorvância. Outros compostos também apresentaram desempenho satisfatório em sistemas fotovoltaicos; além do Ge, o Sn mostrou-se eficiente como metal divalente, e o Br foi o segundo halogênio mais promissor, após o I, para compor essas perovskitas. A aplicação de perovskitas em diversos dispositivos já se consolida na indústria atual, indicando que as demais perovskitas estudadas aqui podem ser adequadas para outras tecnologias. Assim, esses compostos se mostram oportunos para exploração na indústria fotovoltaica, pois são de baixo custo, permitem substituir metais pesados e oferecem boa eficiência.

4.2 Perspectivas

Considerando que as células solares mais difundidas empregam silício como material ativo - um elemento divalente abundante e de larga aplicação - uma continuação deste trabalho poderá contemplar a substituição dos metais divalentes por silício; e em seguida, pode-se avaliar o efeito do cátion alcalino sobre as propriedades eletrônicas e estruturais, trocando o Cs pelo rubídio (Rb). Também, uma investigação sobre o potencial de deformação desses compostos sob diferentes níveis de pressão, visto que variações mecânicas podem alterar significativamente o desempenho fotovoltaico.

Apêndice A - Parâmetros de rede

TABELA A.1 – Parâmetros de rede do composto CsPbI₃ nas estruturas cúbica Pm $\bar{3}$ m e tetragonal P4/mbm, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências		
			Teóricos	Experimentais	
CsPbI ₃	Pm $\bar{3}$ m	6.3879	5.6924	5.2, 5.7, 6.3, 7.2, 7.6, 8.5, 9.2, 13.9, 15.3	(ZHAO <i>et al.</i> , 2019)
			6.297, 6.149 6.183 6.384	6.1769 6.29 6.3026	(ARAUJO <i>et al.</i> , 2022) (MARRONNIER <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (EPERON <i>et al.</i> , 2015) (YUNAKOVA <i>et al.</i> , 2012a) (KACZKOWSKI, 2021) (JONG <i>et al.</i> , 2018) (WIKTOR <i>et al.</i> , 2017) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (ZEMZEMI, 2023) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020a) (GUERRERO <i>et al.</i> , 2016) (GOESTEN; HOFFMANN, 2018) (LIU <i>et al.</i> , 2019b) (TROTS; MYAGKOTA, 2008) (SHANAZ <i>et al.</i> , 2021) (KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016)
	P4/mbm	a=8.8542 c=6.4817	6.1405, 6.3864 6.37, 6.24, 6.32 6.4, 6.33, 6.35 6.39 6.387 6.26 4.3, 6.33, 6.38 5 a = 8.791 c = 6.498 a=8.4363, 8.8391 c=6.2699, 6.4785	6.18 6.2894	(WIKTOR <i>et al.</i> , 2017) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (ZEMZEMI, 2023) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020a) (GUERRERO <i>et al.</i> , 2016) (GOESTEN; HOFFMANN, 2018) (LIU <i>et al.</i> , 2019b) (TROTS; MYAGKOTA, 2008) (SHANAZ <i>et al.</i> , 2021) (KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016) (SU <i>et al.</i> , 2021) (KACZKOWSKI, 2021) (MAHATO <i>et al.</i> , 2020)
				a=8.7135 c=6.4132 a = 8.50762 c = 6.22601	

Continua...

TABELA A.2 – Parâmetros de rede do composto CsPbI₃ nas estruturas Tetragonal I4/mcm, Ortorrômbicas γ - e δ -Pnma e Romboédricas R $\bar{3}$ m e R $\bar{3}$ c, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências			
			Teóricos	Experimental		
CsPbI ₃	I4/mcm	a=9.0378 c=12.7881	a=6.241 c=6.299	a=5.973, 6.273 c=6.222, 5.717	(MARRONNIER <i>et al.</i> , 2018)	
			a=6.335 b=5.606 c=6.112		(MARRONNIER <i>et al.</i> , 2018)	
	γ -Pnma	a=9.0974 b=8.7334 c=12.6647	a=8.672 b=9.084 c=12.6	a=9.154 b=12.492 c=8.1		(SU <i>et al.</i> , 2021)
					(??)	
					a=8.60365 b=8.98153 c=12.53811	(MAHATO <i>et al.</i> , 2020)
					a=8.86 b=12.48 c=8.58	(WANG <i>et al.</i> , 2022)
				a=8.8561 b=8.5766 c=12.4722		(SUTTON <i>et al.</i> , 2018)
	R $\bar{3}$ m	a=9.0279 c=11.083				
	R $\bar{3}$ c	9.0889				
δ -Pnma	a=4.8934 b=10.8054 c=18.2312	a=4.872 b=10.781 c=18.094			(SU <i>et al.</i> , 2021)	
			a=10.1634,10.8948 b=4.6785,4.8808 c=17.266,18.2091	a=10.46 b=4.8 c=17.78	(YUNAKOVA <i>et al.</i> , 2012a) (YUNAKOVA <i>et al.</i> , 2012b)	
			a=10.6019 b=4.8185 c=17.9376		(KACZKOWSKI, 2021)	
		a=8.93054 b=12.75775 c=17.70675			(GHAITHAN <i>et al.</i> , 2021)	

Continua...

TABELA A.3 – Parâmetros de rede do composto CsPbI₃ na estrutura Ortorrômica δ -Pnma, e do composto CsPbBr₃ nas estruturas Cúbica Pm $\bar{3}$ m, Tetragonal P4/mbm e I4/mcm, e Ortorrômica γ -Pnma, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências		
			Teóricos	Experimental	
CsPbI ₃	δ -Pnma		a=10.462 b=4.799 c=17.765		(SUTTON <i>et al.</i> , 2018)
			a=10.45 b=4.8 c=17.76		a=10.4581 b=4.80171 c=17.7761
CsPbBr ₃	Pm $\bar{3}$ m	5.9989	6.02, 5.95, 5.96 5.7724, 6.0074 5.875 5.99 5.9965 5	5.87	(WIKTOR <i>et al.</i> , 2017) (GHAITHAN <i>et al.</i> , 2020a) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (GOESTEN; HOFFMANN, 2018) (KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016) (IDRISSI <i>et al.</i> , 2021a) (ZEMZEMI, 2023) (JIANG <i>et al.</i> , 2006)
			5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 6, 6.1, 6.2, 6.3 6 5.874, 5.941		
	P4/mbm	a=8.3865 c=6.0506			
	I4/mcm	a=8.4156 c=12.049			
	γ -Pnma	a=8.4081 b=8.3078 c=12.02	a=8.5614, 8.5613,8.1607 b=12.1869, 12.1868,11.6166 c=8.5138, 8.5138,8.1154 a=8.52 b=11.88 c=8.23 a=8.22 b=11.64 c=8.21		(GHAITHAN <i>et al.</i> , 2020a) (GOESTEN; HOFFMANN, 2018) (WANG <i>et al.</i> , 2022)

Continua...

TABELA A.4 – Parâmetros de rede do composto CsPbBr₃ na estrutura Ortorrômbica δ -Pnma e Romboédricas $R\bar{3}m$ e $R\bar{3}c$, e do composto CsPbCl₃ na estrutura Cúbica $Pm\bar{3}m$, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências		
			Teóricos	Experimental	
CsPbBr ₃	δ -Pnma	a=4.6572 b=10.0953 c=17.176	a=8.244 b=11.7351 c=16.39639 a=9.72 b=4.6 c=16.81		(GHAITHAN <i>et al.</i> , 2021) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
	$R\bar{3}m$	a=8.4778 c=10.4112			
	$R\bar{3}c$	8.5744			
CsPbCl ₃	$Pm\bar{3}m$	5.7336	5.74, 5.68, 5.69 5.73 5.726 5 5, 5.1, 5.2, 5.3 5.4, 5.5, 5.6 5.7, 5.8, 5.9 5.605, 5.667	5.61	(WIKTOR <i>et al.</i> , 2017) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (ZEMZEMI, 2023) (GOESTEN; HOFFMANN, 2018) (KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016) (IDRISSI <i>et al.</i> , 2021b) (JIANG <i>et al.</i> , 2006)
	P4/mbm	a=7.9824 c=5.7968			
	I4/mcm	a=7.9703 c=11.5906			
	γ -Pnma	a=8.025 b=7.9404 c=11.5098		a=7.90193 b=11.24778 c=7.89928 a=7.9 b=11.25 c=7.9	(LINABURG <i>et al.</i> , 2017) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
	δ -Pnma	a=4.4992 b=9.6106 c=16.4775	a=7.973 b=11.355 c=15.83199		(GHAITHAN <i>et al.</i> , 2021)

Continua...

TABELA A.5 – Parâmetros de rede do composto CsPbCl_3 nas estruturas Romboédricas $R\bar{3}m$ e $R\bar{3}c$, e para o composto CsPbF_3 nas estruturas Cúbica $Pm\bar{3}m$, Tetragonal $P4/mbm$ e $I4/mcm$ e Ortorrômbica γ - e δ - $Pnma$ e Romboédricas $R\bar{3}m$ e $R\bar{3}c$, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências		
			Teóricos	Experimental	
CsPbCl_3	$R\bar{3}m$	a=8.1016 c=9.9423			
	$R\bar{3}c$	8.1248			
CsPbF_3	$Pm\bar{3}m$	4.8978	4.8773	4.7748	(AMUDHAVALLI <i>et al.</i> , 2021)
			4.777		(MURTAZA <i>et al.</i> , 2011)
			5		(BERASTEGUI <i>et al.</i> , 2001)
			4.9		(KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016)
			4.8, 4.795		(SELMANI <i>et al.</i> , 2022a)
			(JIANG <i>et al.</i> , 2006)		
	$P4/mbm$	a=6.8615 c=4.9231			
	$I4/mcm$	a=6.8625 c=9.8418			
γ - $Pnma$	a=6.8875 b=6.8795 c=9.7603				
δ - $Pnma$	a=3.9742 b=8.0818 c=14.3726				
$R\bar{3}m$	a=6.921 c=8.4778	a=6.83122 c=16.09397	a=6.8499 c=16.1205	(SMITH <i>et al.</i> , 2015)	
		a=6.85 c=16.12		(BERASTEGUI <i>et al.</i> , 2001)	
				(WANG <i>et al.</i> , 2022)	
$R\bar{3}c$	6.6681				

Continua...

TABELA A.6 – Parâmetros de rede do composto CsSnI₃ nas estruturas Cúbica Pm $\bar{3}$ m, Tetragonal P4/mbm e I4/mcm e Ortorrômbica δ -Pnma, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências						
			Teóricos	Experimental					
CsSnI ₃	Pm $\bar{3}$ m	6.2786	6.276	6.2057	(SU <i>et al.</i> , 2021)				
			6.219		(CHUNG <i>et al.</i> , 2012)				
			6.28		(CHABOT <i>et al.</i> , 2004)				
			6.3, 6.25	6.22	(VALADARES <i>et al.</i> , 2020a)				
			6.27		(JIANG <i>et al.</i> , 2018)				
			6.143		(VALADARES <i>et al.</i> , 2020b)				
	5	(ZEMZEMI, 2023)							
	6.219, 6.245	(WIKTOR <i>et al.</i> , 2017)							
	a=8.703	P4/mbm	a=8.8013 c=6.3269	a=8.772 c=6.261	a=8.7182 c=6.1908	(ISLAM <i>et al.</i> , 2021b)			
	c=6.371					(SILVA <i>et al.</i> , 2015)			
	a=8.772					(KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016)			
	a=8.76					(JIANG <i>et al.</i> , 2006)			
c=6.35	(SU <i>et al.</i> , 2021)								
a=8.622	(CHUNG <i>et al.</i> , 2012)								
c=6.122	(CHABOT <i>et al.</i> , 2004)								
a=8.72	I4/mcm	a=8.8011 c=12.6492	a=4.798 b=10.731 c=17.949		(JIANG <i>et al.</i> , 2018)				
c=6.19					(SILVA <i>et al.</i> , 2015)				
a=8.82					(WANG <i>et al.</i> , 2022)				
c=6.3					(LUO <i>et al.</i> , 2021)				
a=4.6572					δ -Pnma	b=10.0953 c=17.176	a=10.297 b=4.739 c=17.595		(SU <i>et al.</i> , 2021)
b=10.0953									(SILVA <i>et al.</i> , 2015)
c=17.176	(WANG <i>et al.</i> , 2022)								
a=10.35									
b=4.76									
c=17.68									

Continua...

TABELA A.7 – Parâmetros de rede do composto CsSnI₃ nas estruturas Ortorrômbica γ -Pnma e Romboédricas $R\bar{3}m$ e $R\bar{3}c$, e para o composto CsSnBr₃ nas estruturas Cúbica $Pm\bar{3}m$ e Tetragonal P4/mbm, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências		
			Teóricos	Experimental	
CsSnI ₃	γ -Pnma	a=8.8972 b=8.7112 c=12.5396	a=8.625 b=8.918 c=12.469	a=8.6885 b=12.3775 c=8.6384	(SU <i>et al.</i> , 2021)
			a=8.688 b=8.643 c=12.378		(CHUNG <i>et al.</i> , 2012)
			a=8.96 b=8.63 c=12.55		(CHABOT <i>et al.</i> , 2004)
			a=8.69 b=12.38 c=8.64		(XU <i>et al.</i> , 2014)
			a=8.609 b=12.264 c=8.559		(JIANG <i>et al.</i> , 2018) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
			a=8.8742 c=10.9069		(SILVA <i>et al.</i> , 2015)
$R\bar{3}m$					
$R\bar{3}c$	9.2923				
CsSnBr ₃	$Pm\bar{3}m$	5.8893	5.8015	5.8	(CODURI <i>et al.</i> , 2019)
			5.89		(JIANG <i>et al.</i> , 2018)
			5.91, 5.86		(VALADARES <i>et al.</i> , 2020b)
			5.9		(ZEMZEMI, 2023)
			5		(WIKTOR <i>et al.</i> , 2017)
			5.795, 5.807		(GOESTEN; HOFFMANN, 2018)
5.78	(KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016)				
				(JIANG <i>et al.</i> , 2006)	
				(MAHMOOD <i>et al.</i> , 2019)	
P4/mbm	a=8.2718 c=5.9283	a=8.24 c=5.94			(JIANG <i>et al.</i> , 2018)

Continua...

TABELA A.8 – Parâmetros de rede do composto CsSnBr₃ nas estruturas Tetragonal P4/mbm e I4/mcm, Ortorrômbicas γ - e δ -Pnma, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências		
			Teóricos	Experimental	
CsSnBr ₃	I4/mcm	a=8.2958 c=11.8305		a=8.116,8.0896, 8.0633,8.0294,7.9986 c=11.5823,11.5533, 11.5316,11.4887,11.4622	(CODURI <i>et al.</i> , 2019)
	γ-Pnma	a=8.3345 b=8.2023 c=11.774	a=8.36 b=11.79 c=8.22 a=8.2 b=11.58 c=8.02		(JIANG <i>et al.</i> , 2018)
	δ-Pnma	a=4.5863 b=10.0917 c=17.0133			(WANG <i>et al.</i> , 2022)
	R $\bar{3}$ m	a=8.3322 c=10.2134			
	R $\bar{3}$ c	8.2696			
CsSnCl ₃	Pm $\bar{3}$ m	5.625	5.64, 5.59, 5.6 5.62 5 5.63 5.613, 5.605, 5.625, 5.739, 5.89, 6.348	5.8 5.583	(WIKTOR <i>et al.</i> , 2017) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016) (ZEMZEMI, 2023) (ALI <i>et al.</i> , 2021)
	P4/mbm	a=7.903 c=5.665			
	I4/mcm	a=7.9114 c=11.3146			
	γ-Pnma	a=7.9728 b=7.8467 c=11.2514			
	δ-Pnma	a=4.4106 b=9.6003 c=16.3714			

Continua...

TABELA A.9 – Parâmetros de rede do composto CsSnCl_3 nas estruturas Romboédricas $R\bar{3}m$ e $R\bar{3}c$, e para o composto CsSnF_3 nas estruturas Cúbica $Pm\bar{3}m$, Tetragonal $P4/mbm$ e $I4/mcm$ e Ortorrômicas γ - e δ - $Pnma$, e Romboédricas $R\bar{3}m$ e $R\bar{3}c$, e para o composto CsGeI_3 nas estruturas Cúbica $Pm\bar{3}m$ e Tetragonal $P4/mbm$, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências		
			Teóricos	Experimental	
CsSnCl_3	$R\bar{3}m$	a=7.9921 c=9.774			
	$R\bar{3}c$	8.0675			
CsSnF_3	$Pm\bar{3}m$	4.7935	4.794 5 4.79		(AMUDHAVALLI <i>et al.</i> , 2020) (KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016) (SELMANI <i>et al.</i> , 2022a)
	$P4/mbm$	a=6.7581 c=4.8166			
	$I4/mcm$	a=6.7554 c=9.6222			
	γ - $Pnma$	a=6.704 b=6.7191 c=9.5139			
	δ - $Pnma$	a=3.9097 b=8.1542 c=14.1832			
	$R\bar{3}m$	a=7.0107 c=7.8389	a=7.18763 c=16.08594		(WU <i>et al.</i> , 2019)
	$R\bar{3}c$	6.5907			
CsGeI_3	$Pm\bar{3}m$	5.9976	6 5 5.99 5.94 6.01	5.99 5.9833	(VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (KRISHNAMOORTHY <i>et al.</i> , 2015) (THIELE <i>et al.</i> , 1987) (KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016) (ZEMZEMI, 2023) (JONG <i>et al.</i> , 2019) (DIAS <i>et al.</i> , 2021)
	$P4/mbm$	a=8.4578 c=6.0221			

Continua...

TABELA A.10 – Parâmetros de rede do composto CsGeI₃ nas estruturas Tetragonal I4/mcm, Ortorrômicas γ - e δ -Pnma e Romboédricas R $\bar{3}$ m e R $\bar{3}$ c, e para o composto CsGeBr₃ na estrutura Cúbica Pm $\bar{3}$ m, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências		
			Teóricos	Experimental	
CsGeI ₃	I4/mcm	a=8.4565 c=12.0306	a=8.6 c=12.44		(DIAS <i>et al.</i> , 2021)
			a=8.53, 8.27, 8.67, 8.33 c=10.9, 10.26, 11.2, 10.41		(LIU <i>et al.</i> , 2019a)
	γ -Pnma	a=8.6439 b=8.5811 c=12.3732			
	δ -Pnma	a=4.5731 b=10.7378 c=17.7882			
	R $\bar{3}$ m	a=8.5152 c=10.886	a=8.45 c=10.61 a=8.4 c=10.44		(CELESTINE <i>et al.</i> , 2024) (LU <i>et al.</i> , 2016)
	R $\bar{3}$ c	8.9916	5.98 6.15 6.09 5.9984		(WANG <i>et al.</i> , 2022) (DIAS <i>et al.</i> , 2021) (LUO <i>et al.</i> , 2021) (TANG <i>et al.</i> , 2009)
CsGeBr ₃	Pm $\bar{3}$ m	5.6092	5.61	5.6359	(VALADARES <i>et al.</i> , 2020b)
			5.6		(GOESTEN; HOFFMANN, 2018)
			5.6477		(ZEMZEMI, 2023)
			5		(THIELE <i>et al.</i> , 1987)
			5.6, 5.7, 5.8,5.9, 6, 6.1, 6.2, 6.3		(SRINIVAS <i>et al.</i> , 2023)
			5.56		(KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016)
			5.62		(IDRISSI <i>et al.</i> , 2021a)
5.46	(JONG <i>et al.</i> , 2019) (DIAS <i>et al.</i> , 2021) (BOUHMAIDI <i>et al.</i> , 2022) (HOUARI <i>et al.</i> , 2020) (MAHMOOD <i>et al.</i> , 2019)				

Continua...

TABELA A.11 – Parâmetros de rede do composto CsGeBr₃ nas estruturas Tetragonal I4/mcm, Ortorrômbicas γ - e δ -Pnma e Romboédricas R $\bar{3}$ m e R $\bar{3}$ c, e para o composto CsGeCl₃ na estrutura Cúbica Pm $\bar{3}$ m, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências		
			Teóricos	Experimental	
CsGeBr ₃	P4/mbm	a=7.9027 c=5.6406			
	I4/mcm	a=7.9261 c=11.2316	a=8.12 c=11.65		(DIAS <i>et al.</i> , 2021)
	γ -Pnma	a=8.1791 b=8.1238 c=11.6825			
	δ -Pnma	a=4.3355 b=10.0435 c=16.6986			
	R $\bar{3}$ m	a=8.0311 c=10.2676	a=6.039 c=5.782 a=8.05 c=10.24		(GOESTEN; HOFFMANN, 2018) (CELESTINE <i>et al.</i> , 2024)
	R $\bar{3}$ c	8.1358	5.64 5.6885 5.78		(WANG <i>et al.</i> , 2022) (TANG <i>et al.</i> , 2009) (DIAS <i>et al.</i> , 2021)
CsGeCl ₃	Pm $\bar{3}$ m	5.3401	5.34 5 5, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7,5.8,5.9 5.33 5.3 5.35	5.4342	(VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (ZEMZEMI, 2023) (THIELE <i>et al.</i> , 1987) (KÖRBEL <i>et al.</i> , 2016) (IDRISSI <i>et al.</i> , 2021b) (JONG <i>et al.</i> , 2019) (DIAS <i>et al.</i> , 2021) (ÖZCAN, 2023) (BOUHMAIDI <i>et al.</i> , 2022) (HOUARI <i>et al.</i> , 2020)

Continua...

 TABELA A.12 – Parâmetros de rede do composto CsGeCl₃ nas estruturas Tetragonal P4/mbm e I4/mcm, Ortorrômbicas γ - e δ -Pnma e Romboédricas R $\bar{3}$ m e R $\bar{3}$ c, e para o composto CsGeF₃ nas estruturas Cúbica Pm $\bar{3}$ m, Tetragonal P4/mbm e I4/mcm, Ortorrômbicas γ - e δ -Pnma e Romboédricas R $\bar{3}$ m e R $\bar{3}$ c, e os parâmetros encontrados na literatura.

Compostos	Estruturas	a, b, c	Referências		
			Teóricos	Experimental	
CsGeCl ₃	P4/mbm	a=7.561 c=5.3422			
	I4/mcm	a=7.5555 c=10.6949	a=7.83 c=11.16		(DIAS <i>et al.</i> , 2021)
	γ -Pnma	a=7.8794 b=7.8299 c=11.2184			
	δ -Pnma	a=4.1686 b=9.5167 c=16.0818			
	R $\bar{3}$ m	a=7.779 c=9.9145	a=7.78 c=9.69		(CELESTINE <i>et al.</i> , 2024)
	R $\bar{3}$ c	8.0939	5.43 5.53 5.5108		(WANG <i>et al.</i> , 2022) (DIAS <i>et al.</i> , 2021) (TANG <i>et al.</i> , 2009)
CsGeF ₃	Pm $\bar{3}$ m	4.5569	4.57 4.56		(SELMANI <i>et al.</i> , 2022a) (BOUHMAIDI <i>et al.</i> , 2022) (SELMANI <i>et al.</i> , 2022b) (HOUARI <i>et al.</i> , 2020)
	P4/mbm	a=6.4425 c=4.5564			
	I4/mcm	a=6.4412 c=9.0937			
	γ -Pnma	a=6.8073 b=6.8457 c=9.8096			
	δ -Pnma	a=3.604 b=7.7371 c=14.3974			
	R $\bar{3}$ m	a=6.9987 c=7.879			
R $\bar{3}$ c	6.5395				

Apêndice B - Detalhes dos resultados

TABELA B.1 – Fatores τ e μ de todos os compostos apresentados.

Compostos	Fatores	
	τ	μ
CsPbI ₃	0.851	0.541
CsPbBr ₃	0.862	0.607
CsPbCl ₃	0.87	0.657
CsPbF ₃	0.9	0.895
CsSnI ₃	0.874	0.5
CsSnBr ₃	0.887	0.561
CsSnCl ₃	0.897	0.608
CsSnF ₃	0.934	0.827
CsGeI ₃	0.985	0.332
CsGeBr ₃	1.009	0.372
CsGeCl ₃	1.027	0.403
CsGeF ₃	1.102	0.549

Para usar o método DFT-1/2, é essencial alterar o potencial a ser empregado. Para isso, foi calculado o valor de CUT dos compostos aqui apresentados. Esses valores variam, para cada estrutura e composto, entre 2 e 3.5 unidades atômicas e foram obtidos de modo a maximizar o gap de energia dos materiais. Os resultados estão mostrados na tabela abaixo. O valor de CUT é transferível entre as diferentes estruturas de um mesmo composto, já que a variação entre eles é muito pequena.

TABELA B.3 – Valores de band gap para todos os compostos em todas as estruturas no modelo DFT-1/2+SOC.

Estruturas	Compostos			
	CsPbI ₃	CsPbBr ₃	CsPbCl ₃	CsPbF ₃
Pm $\bar{3}$ m	1.26	1.83	2.36	3.68
P4/mbm	1.61	2.08	2.67	3.85
I4/mcm	1.27	2	2.84	3.75
γ -Pnma	1.73	2.22	2.54	3.84
R $\bar{3}$ m	2.392 ⁱ	3.376	3.79	4.86
	2.442 ^d			
R $\bar{3}$ c	2.011 ⁱ	2.548 ⁱ	2.904 ⁱ	4.306 ⁱ
	2.022 ^d	2.562 ^d	2.907 ^d	4.316 ^d
δ -Pnma	2.916 ⁱ	3.707 ⁱ	4.21 ⁱ	5.091 ⁱ
	2.954 ^d	3.821 ^d	4.401 ^d	5.498 ^d
	CsSnI ₃	CsSnBr ₃	CsSnCl ₃	CsSnF ₃
Pm $\bar{3}$ m	0.96	1.39	1.82	2.9
P4/mbm	1.17	1.56	2.04	3
I4/mcm	1.16	1.54	2.01	2.9
γ -Pnma	1.35	1.77	2.16	3.01
R $\bar{3}$ m	2.42 ⁱ	3.281 ⁱ	3.859 ⁱ	4.629 ⁱ
	2.429 ^d	3.284 ^d	3.862 ^d	4.821 ^d
R $\bar{3}$ c	1.811 ⁱ	2.233 ⁱ	3.288 ⁱ	4.324 ⁱ
	1.817 ^d	2.239 ^d	3.293 ^d	4.328 ^d
δ -Pnma	2.71 ⁱ	3.38 ⁱ	3.774 ⁱ	4.002 ⁱ
	2.816 ^d	3.625 ^d	4.087 ^d	4.29 ^d
	CsGeI ₃	CsGeBr ₃	CsGeCl ₃	CsGeF ₃
Pm $\bar{3}$ m	1.24	1.55	2.1	3.56
P4/mbm	1.3	1.82	2.26	3.38
I4/mcm	1.31	1.79	2.11	3.38
γ -Pnma	1.976 ⁱ	2.6	3.17	5.01
	1.986 ^d			
R $\bar{3}$ m	2.54 ⁱ	3.36	3.91	4.276 ⁱ
	2.57 ^d			4.53 ^d
R $\bar{3}$ c	2.196 ⁱ	1.943 ⁱ	3.818 ⁱ	4.773 ⁱ
	2.209 ^d	1.945 ^d	3.818 ^d	4.774 ^d
δ -Pnma	3.059 ⁱ	3.709 ⁱ	4.106 ⁱ	4.555 ⁱ
	3.217 ^d	3.947 ^d	4.428 ^d	5.13 ^d

A Tabela B.6 apresenta todos os compostos descritos aqui e as principais propriedades analisadas na literatura, além da distinção entre compostos já sintetizados e aqueles estudados apenas teoricamente.

TABELA B.4 – Compostos distribuídos entre compostos já sintetizados e àqueles conhecidos apenas teoricamente.

	Estruturas	Experimental	Referências	Teóricos	Referências	
CsPbI ₃	Pm $\bar{3}$ m	Estabilidade, gap, massa efetiva	(ZHAO <i>et al.</i> , 2019) (EPERON <i>et al.</i> , 2015) (SUTTON <i>et al.</i> , 2018) (XU <i>et al.</i> , 2021) (SWARNKAR <i>et al.</i> , 2016) (SALIBA <i>et al.</i> , 2016a)	Estabilidade, gap, massa efetiva, absorção	(ARAUJO <i>et al.</i> , 2022) (MAO <i>et al.</i> , 2018) (MARRONNIER <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (KACZKOWSKI, 2021) (JONG <i>et al.</i> , 2018) (ZHAO <i>et al.</i> , 2020) (BRGOCH <i>et al.</i> , 2014) (WIKTOR <i>et al.</i> , 2017) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (GOESTEN; HOFFMANN, 2018) (AFSARI <i>et al.</i> , 2017) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020a) (LIU <i>et al.</i> , 2019b) (LEE <i>et al.</i> , 2016) (HU <i>et al.</i> , 2021) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (SHANAZ <i>et al.</i> , 2021) (ZEMZEMI, 2023)	
	I4/mcm				(MAO <i>et al.</i> , 2018) (MARRONNIER <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (ZHAO <i>et al.</i> , 2020) (MAHATO <i>et al.</i> , 2020) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (SHANAZ <i>et al.</i> , 2021) (MAO <i>et al.</i> , 2018) (MARRONNIER <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (TRAORÉ <i>et al.</i> , 2019) (ZHAO <i>et al.</i> , 2020) (GHAITHAN <i>et al.</i> , 2021) (WU <i>et al.</i> , 2018) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (WANG <i>et al.</i> , 2022)	
	P4/mbm				gap, massa efetiva	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (MARRONNIER <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (ZHAO <i>et al.</i> , 2020) (MAHATO <i>et al.</i> , 2020) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (SHANAZ <i>et al.</i> , 2021) (MAO <i>et al.</i> , 2018) (MARRONNIER <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (TRAORÉ <i>et al.</i> , 2019) (ZHAO <i>et al.</i> , 2020) (GHAITHAN <i>et al.</i> , 2021) (WU <i>et al.</i> , 2018) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
	γ -Pnma	Gap		(YUNAKOVA <i>et al.</i> , 2012a) (SUTTON <i>et al.</i> , 2018) (MAHATO <i>et al.</i> , 2020)	gap, massa efetiva	(TRAORÉ <i>et al.</i> , 2019) (ZHAO <i>et al.</i> , 2020) (GHAITHAN <i>et al.</i> , 2021) (WU <i>et al.</i> , 2018) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
	R $\bar{3}$ m R $\bar{3}$ c					(MAO <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
	δ -Pnma			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (WANG <i>et al.</i> , 2022)	

	Estruturas	Experimental	Referências	Teóricos	Referências
CsPbBr ₃	Pm $\bar{3}$ m	Estabilidade, gap	(ZHAO <i>et al.</i> , 2019) (REIS <i>et al.</i> , 2018) (LINABURG <i>et al.</i> , 2017) (WANG <i>et al.</i> , 2022)	Estabilidade, gap, massa efetiva, absorção	(ARAUJO <i>et al.</i> , 2022) (MAO <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (CODURI <i>et al.</i> , 2019) (WIKTOR <i>et al.</i> , 2017) (GHAITHAN <i>et al.</i> , 2020a) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (GOESTEN; HOFFMANN, 2018) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (IDRISSI <i>et al.</i> , 2021a) (ZEMZEMI, 2023)
	I4/mcm				(MAO <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021)
	P4/mbm			Estabilidade, gap, massa efetiva	(ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (WHITCHER <i>et al.</i> , 2019) (MAO <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (TRAORÉ <i>et al.</i> , 2019)
	γ -Pnma	Gap	(STOUMPOS <i>et al.</i> , 2013) (TOMANOVÁ <i>et al.</i> , 2019)	Estabilidade, gap, massa efetiva	(GHAITHAN <i>et al.</i> , 2021) (GHAITHAN <i>et al.</i> , 2020a) (GOESTEN; HOFFMANN, 2018) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
	R $\bar{3}$ m R $\bar{3}$ c				
	δ -Pnma			Estabilidade, gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
CsPbCl ₃	Pm $\bar{3}$ m	Gap	(LINABURG <i>et al.</i> , 2017)	Estabilidade, gap, massa efetiva, absorção	(ARAUJO <i>et al.</i> , 2022) (MAO <i>et al.</i> , 2018) (TRAORÉ <i>et al.</i> , 2019) (WIKTOR <i>et al.</i> , 2017) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (GOESTEN; HOFFMANN, 2018) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (IDRISSI <i>et al.</i> , 2021b) (ZEMZEMI, 2023)
	I4/mcm				(MAO <i>et al.</i> , 2018)
	P4/mbm			Gap, massa efetiva	(ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (MAO <i>et al.</i> , 2018)
	γ -Pnma			Gap, massa efetiva	(GHAITHAN <i>et al.</i> , 2021) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
	R $\bar{3}$ m R $\bar{3}$ c δ -Pnma			Gap Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (WANG <i>et al.</i> , 2022)

	Estruturas	Experimental	Referências	Teóricos	Referências
CsPbF ₃	Pm $\bar{3}$ m	Gap	(YAN <i>et al.</i> , 2023)	Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (AMUDHAVALLI <i>et al.</i> , 2021) (MURTAZA <i>et al.</i> , 2011) (SELMANI <i>et al.</i> , 2022a)
	I4/mcm				
	P4/mbm			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
	γ -Pnma			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
	R $\bar{3}$ m				
	R $\bar{3}$ c			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
	δ -Pnma				Gap
CsSnI ₃	Pm $\bar{3}$ m	Gap	(DAS <i>et al.</i> , 2022)	Estabilidade, gap, massa efetiva, absorção	(ARAUJO <i>et al.</i> , 2022) (MAO <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (CHABOT <i>et al.</i> , 2004) (ZHAO <i>et al.</i> , 2020) (XU <i>et al.</i> , 2014) (JIANG <i>et al.</i> , 2018) (WANG <i>et al.</i> , 2019b) (WIKTOR <i>et al.</i> , 2017) (UNDERWOOD <i>et al.</i> , 2022) (ISLAM <i>et al.</i> , 2021b) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (ZEMZEMI, 2023)
	I4/mcm				(MAO <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (CHABOT <i>et al.</i> , 2004) (ZHAO <i>et al.</i> , 2020)
	P4/mbm			Gap, massa efetiva	(SONG <i>et al.</i> , 2017) (WANG <i>et al.</i> , 2019b) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (WANG <i>et al.</i> , 2022) (LUO <i>et al.</i> , 2021)
	γ -Pnma	Gap	(CHUNG <i>et al.</i> , 2012) (YU <i>et al.</i> , 2011)	Gap, massa efetiva	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (TRAORÉ <i>et al.</i> , 2019) (CHUNG <i>et al.</i> , 2012) (CHABOT <i>et al.</i> , 2004) (ZHAO <i>et al.</i> , 2020) (YU <i>et al.</i> , 2011) (JIANG <i>et al.</i> , 2018) (KAR; KÖRZDÖRFER, 2020) (WANG <i>et al.</i> , 2019b) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
	R $\bar{3}$ m				
	R $\bar{3}$ c			Gap	(LUO <i>et al.</i> , 2021)
	δ -Pnma			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (SU <i>et al.</i> , 2021) (WANG <i>et al.</i> , 2022)

	Estruturas	Experimental	Referências	Teóricos	Referências
CsSnBr ₃	Pm $\bar{3}$ m	Gap	(GUPTA <i>et al.</i> , 2016)	Estabilidade, gap, massa efetiva, absorção	(ARAUJO <i>et al.</i> , 2022) (MAO <i>et al.</i> , 2018) (CODURI <i>et al.</i> , 2019) (JIANG <i>et al.</i> , 2018) (WIKTOR <i>et al.</i> , 2017) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (GOESTEN; HOFFMANN, 2018) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (ZEMZEMI, 2023) (MAHMOOD <i>et al.</i> , 2019)
	I4/mcm				
	P4/mbm			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017)
	γ -Pnma			Gap, massa efetiva	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (JIANG <i>et al.</i> , 2018) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
	R $\bar{3}$ m R $\bar{3}$ c δ -Pnma			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
CsSnCl ₃	Pm $\bar{3}$ m	Gap	(ALI <i>et al.</i> , 2021)	Estabilidade, gap, massa efetiva, absorção	(ARAUJO <i>et al.</i> , 2022) (MAO <i>et al.</i> , 2018) (WIKTOR <i>et al.</i> , 2017) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017) (IDRISSI <i>et al.</i> , 2021b) (ZEMZEMI, 2023)
	I4/mcm				
	P4/mbm			Gaps, massa efetiva	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017)
	γ -Pnma			Gap, massa efetiva	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (ALAEI <i>et al.</i> , 2021) (ASHARI-ASTANI <i>et al.</i> , 2017)
	R $\bar{3}$ m R $\bar{3}$ c δ -Pnma			Gaps, massa efetiva	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
CsSnF ₃	Pm $\bar{3}$ m			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (SELMANI <i>et al.</i> , 2022a)
	I4/mcm				
	P4/mbm			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
	γ -Pnma			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
	R $\bar{3}$ m R $\bar{3}$ c δ -Pnma			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)

	Estruturas	Experimental	Referências	Teóricos	Referências
CsGeI ₃	Pm $\bar{3}$ m	Gap	(KRISHNAMOORTHY <i>et al.</i> , 2015)	Estabilidade, gap, massa efetiva, absorção	(ARAUJO <i>et al.</i> , 2022)
					(MAO <i>et al.</i> , 2018)
					(VALADARES <i>et al.</i> , 2020b)
	I4/mcm				(ZEMZEMI, 2023)
	P4/mbm				(JONG <i>et al.</i> , 2019)
	γ -Pnma				(DIAS <i>et al.</i> , 2021)
	R $\bar{3}$ m				(DIAS <i>et al.</i> , 2021)
		(LIU <i>et al.</i> , 2019a)			
		(MAO <i>et al.</i> , 2018)			
		(LUO <i>et al.</i> , 2021)			
		(MAO <i>et al.</i> , 2018)			
		(CELESTINE <i>et al.</i> , 2024)			
		(LU <i>et al.</i> , 2016)			
		(WANG <i>et al.</i> , 2022)			
		(DIAS <i>et al.</i> , 2021)			
		(LUO <i>et al.</i> , 2021)			
		(TANG <i>et al.</i> , 2009)			
		(MAO <i>et al.</i> , 2018)			
CsGeBr ₃	Pm $\bar{3}$ m	Gap	(BOUHMAIDI <i>et al.</i> , 2022)	Estabilidade, gap, massa efetiva, absorção	(ARAUJO <i>et al.</i> , 2022)
					(MAO <i>et al.</i> , 2018)
					(VALADARES <i>et al.</i> , 2020b)
					(GOESTEN; HOFFMANN, 2018)
	I4/mcm				(SRINIVAS <i>et al.</i> , 2023)
	P4/mbm				(IDRISSI <i>et al.</i> , 2021a)
	γ -Pnma				(ZEMZEMI, 2023)
		(JONG <i>et al.</i> , 2019)			
		(DIAS <i>et al.</i> , 2021)			
		(MAHMOOD <i>et al.</i> , 2019)			
		(HOUARI <i>et al.</i> , 2020)			
		(DIAS <i>et al.</i> , 2021)			
		(MAO <i>et al.</i> , 2018)			
		(MAO <i>et al.</i> , 2018)			
		(GOESTEN; HOFFMANN, 2018)			
		(CELESTINE <i>et al.</i> , 2024)			
		(WANG <i>et al.</i> , 2022)			
		(DIAS <i>et al.</i> , 2021)			
		(TANG <i>et al.</i> , 2009)			
		(MAO <i>et al.</i> , 2018)			

	Estruturas	Experimental	Referências	Teóricos	Referências
CsGeCl ₃	Pm $\bar{3}$ m	Gap	(BOUHMAIDI <i>et al.</i> , 2022)	Estabilidade, gap, massa efetiva, absorção	(ARAUJO <i>et al.</i> , 2022) (MAO <i>et al.</i> , 2018) (VALADARES <i>et al.</i> , 2020b) (IDRISSI <i>et al.</i> , 2021b) (ZEMZEMI, 2023) (ISLAM <i>et al.</i> , 2021a) (JONG <i>et al.</i> , 2019) (DIAS <i>et al.</i> , 2021) (LUO <i>et al.</i> , 2021) (ÖZCAN, 2023) (HOUARI <i>et al.</i> , 2020)
	I4/mcm			Gap	(DIAS <i>et al.</i> , 2021)
	P4/mbm			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
	γ -Pnma			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
	R $\bar{3}$ m			Gap	(CELESTINE <i>et al.</i> , 2024) (WANG <i>et al.</i> , 2022)
	R $\bar{3}$ c			Gap	(DIAS <i>et al.</i> , 2021) (TANG <i>et al.</i> , 2009)
	δ -Pnma			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
CsGeF ₃	Pm $\bar{3}$ m			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018) (SELMANI <i>et al.</i> , 2022a) (BOUHMAIDI <i>et al.</i> , 2022) (HOUARI <i>et al.</i> , 2020) (SELMANI <i>et al.</i> , 2022b)
	I4/mcm			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
	P4/mbm			Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)
	γ -Pnma				
	R $\bar{3}$ m				
	R $\bar{3}$ c				
δ -Pnma				Gap	(MAO <i>et al.</i> , 2018)

Anexo A - Lista de Trabalhos

- Chemical and structural trends on stability and electronic properties of CsMX₃ (M=Ge, Sn or Pb); X = F, Cl, Br or I) inorganic perovskite polymorphs including relativistic and quasiparticle effects. Authors: D. N. Freitas, C. R. Silva, J. S. de Sousa, L. K. Teles and M. Marques. Submitted to Journal of Physical Chemistry C on May 8, 2025. **Under consideration** (jp-2025-03168k).
- Phonons and thermal properties of α -, β -, δ -, and κ -Ga₂O₃ polymorphs from first principles studies. Authors: C. R. Silva, F. Bechstedt, D. N. Freitas, L. K. Teles, and M. Marques. Journal of Vacuum Science and Technology A 2025, 43, <https://doi.org/10.1116/6.0004496>. **Published:** June 2025
- Impact of Polymorphism and Relativistic Effects on the Optical and Electronic Properties of Inorganic Perovskites: An Approach with Quasiparticle Corrections. Authors: D. N. Freitas, C. R. Silva, J. S. de Sousa, L. K. Teles and M. Marques. **To be submitted.**
- Quasiparticle relativistic model for the search of optimized inorganic perovskite polymorphs for solar cell applications. Authors: D. N. Freitas, C. R. Silva, J. S. de Sousa, L. K. Teles and M. Marques. **To be submitted.**

Anexo B - Participação em Congressos Científicos

- Influence of different polytypes in the electronic properties of perovskite compounds for solar cell applications: energy gaps, effective masses and optical absorption. Authors: D. N. de Freitas, L. K. Teles, I. Guilhon and M. Marques. Congress: 2022 Autumn Meeting of the Brazilian Physical Society. April 10 to 13, 2022, São Paulo/SP. Type: Oral presentation;
- Influence of different structures in the electronic properties of perovskite compounds for solar cell applications: band structure, energy gaps and optical absorption. Authors: D. N. de Freitas, L. K. Teles, I. Guilhon, J. S. de Sousa and M. Marques. Congress: Encontro de Física do ITA (EFITA). August, 2022. São José dos Campos/SP. Type: Poster presentation;
- The Influence of Different Structures in the Electronic Properties of Perovskite Compounds for Solar Cell Applications: Energy Gaps, Optical Absorption and Effective Mass. Authors: D. N. de Freitas, L. K. Teles, I. Guilhon, J. S. de Sousa and M. Marques. Congress: 20th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics (BWSP). September 12 to 16, 2022, São José dos Campos/SP. Type: Poster presentation.
- The influence in the electronic properties of perovskite compounds in different structures for solar cell applications. Authors: D. N. de Freitas, L. K. Teles, I. Guilhon, J. S. de Sousa and M. Marques. Congress: 2023 Autumn Meeting of the Brazilian Physical Society. May 21 to 25, 2023, Ouro Preto/MG. Type: Poster presentation;
- Influence in the electronic properties of perovskite compounds in different structures for solar cell applications: band structures and energy gaps. Authors: D. N. de Freitas, L. K. Teles, J. S. de Sousa and M. Marques. Congress: XVIII Brazilian School of Electronic Structure. October 8 to 11, 2023, Campinas/SP. Type: Poster presentation;

- Quasiparticle Calculation of Inorganic Perovskite Polymorphs: impact in Optical Absorption and Band Gap Analysis for Enhanced Solar Cell Efficiency. Authors: D. N. de Freitas, L. K. Teles, J. S. de Sousa and M. Marques. Congress: II Ibero-American Meeting on Quantum Materials and Electronic Structure (QMES). April 2 to 4, 2024, Vitória/ES. Type: Poster presentation;
- Relativistic DFT-1/2 Calculation of Perovskite Polymorphs: Impact on Band Gaps, Absorption, and Effective Masses for Solar Cell Application. Authors: D. N. de Freitas, L. K. Teles, J. S. de Sousa and M. Marques. Congress: 2024 Autumn Meeting of the Brazilian Physical Society. May, 2024, Florianópolis/SC. Type: Poster presentation;
- Relativistic DFT-1/2 Calculation of Perovskite Polymorphs for Solar Cell Applications: Challenges and Advances. Authors: D. N. de Freitas, L. K. Teles, J. S. de Sousa and M. Marques. Congress: Encontro de Física do ITA (EFITA). July, 2024, São José dos Campos/SP. Type: Poster presentation.

Referências

AFSARI, M.; BOOCHANI, A.; HANTEZADEH, M.; ELAHI, S. M. Topological nature in cubic phase of perovskite CsPbI_3 : By dft. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 259, p. 10–15, 2017.

AGBAOYE, R. O.; BOLARINWA, S.; AKIODE, K. O.; ADEKOYA-OLWOFELA, A. A.; HABEEB, L. M.; BALOGUN, O. M.; ADEBAMBO, P. O.; KENMOE, S.; ADEBAYO, G. A. Bandgap correction and spin-orbit coupling induced absorption spectra of dimethylammonium lead iodide for solar cell absorber. **Frontiers in Energy Research**, Frontiers Media SA, v. 9, p. 778865, 2021.

AGENCY, I. R. E. **IRENA. Renewable energy statistics 2023** — [irena.org](https://www.irena.org). 2023.

https:

[//www.irena.org/Publications/2023/Jul/Renewable-energy-statistics-2023](https://www.irena.org/Publications/2023/Jul/Renewable-energy-statistics-2023). [Accessed 02-08-2023].

ALAEI, A.; CIRCELLI, A.; YUAN, Y.; YANG, Y.; LEE, S. S. Polymorphism in metal halide perovskites. **Materials Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 1, p. 47–63, 2021.

ALI, M. S.; DAS, S.; ABED, Y. F.; BASITH, M. Lead-free CsSnCl_3 perovskite nanocrystals: rapid synthesis, experimental characterization and dft simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 38, p. 22184–22198, 2021.

AMUDHAVALLI, A.; PADMAVATHY, R.; RAJESWARAPALANICHAMY, R.; IYAKUTTI, K. First-principles study of structural and optoelectronic properties of $\text{CsSn}_{1-y}\text{F}_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$) perovskites. **Indian Journal of Physics**, Springer, v. 94, n. 9, p. 1351–1359, 2020.

AMUDHAVALLI, A.; RAJESWARAPALANICHAMY, R.; PADMAVATHY, R.; IYAKUTTI, K. Electronic structure and optical properties of $\text{CsPbF}_{3-y}\text{I}_y$ ($y = 0, 1, 2$) cubic perovskites. **Acta Phys Pol A**, v. 139, n. 6, p. 692–697, 2021.

ANDERSON, M. T.; GREENWOOD, K. B.; TAYLOR, G. A.; POEPELMEIER, K. R. B-cation arrangements in double perovskites. **Progress in solid state chemistry**, Elsevier, v. 22, n. 3, p. 197–233, 1993.

ANDREANI, L. C.; BOZZOLA, A.; KOWALCZEWSKI, P.; LISCIDINI, M.; REDORICI, L. Silicon solar cells: toward the efficiency limits. **Advances in Physics: X**, Taylor & Francis, v. 4, n. 1, p. 1548305, 2019.

- ARAUJO, L. Octavio de; REGO, C. R.; WENZEL, W.; SABINO, F. P.; GUEDES-SOBRINHO, D. Impact of the polymorphism and relativistic effects on the electronic properties of inorganic metal halide perovskites. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 126, n. 4, p. 2131–2140, 2022.
- ARAUJO, L. Octavio de; SABINO, F. P.; REGO, C. R.; GUEDES-SOBRINHO, D. Bulk rashba effect splitting and suppression in polymorphs of metal iodine perovskites. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 12, n. 30, p. 7245–7251, 2021.
- ASHARI-ASTANI, N.; MELONI, S.; SALAVATI, A. H.; PALERMO, G.; GRATZEL, M.; ROTHLIBERGER, U. Computational characterization of the dependence of halide perovskite effective masses on chemical composition and structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 121, n. 43, p. 23886–23895, 2017.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. [S.l.]: Brooks/Cole, Cengage Learning, 1976.
- ASSADI, M. K.; BAKHODA, S.; SAIDUR, R.; HANAELI, H. Recent progress in perovskite solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 81, p. 2812–2822, 2018.
- AYKOL, M.; DWARAKNATH, S. S.; SUN, W.; PERSSON, K. A. Thermodynamic limit for synthesis of metastable inorganic materials. **Science Advances**, v. 4, n. 4, p. eaaq0148, 2018.
- BARRETT, J.; BIRD, S.; DONALDSON, J.; SILVER, J. The mössbauer effect in tin (ii) compounds. part xi. the spectra of cubic trihalogenostannates (ii). **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, Royal Society of Chemistry, p. 3105–3108, 1971.
- BATTAGLIA, C.; CUEVAS, A.; WOLF, S. D. High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 5, p. 1552–1576, 2016.
- BECHSTEDT, F. **Many-Body Approach to Electronic Excitations**. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical review A**, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.
- BECKE, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.
- BECKER, P.; MÁRQUEZ, J. A.; JUST, J.; AL-ASHOURI, A.; HAGES, C.; HEMPEL, H.; JOŠT, M.; ALBRECHT, S.; FRAHM, R.; UNOLD, T. Low temperature synthesis of stable γ -cs₂pb₂i₂ perovskite layers for solar cells obtained by high throughput experimentation. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 9, n. 22, p. 1900555, 2019.

BELLA, F.; GRIFFINI, G.; CORREA-BAENA, J.-P.; SARACCO, G.; GRÄTZEL, M.; HAGFELDT, A.; TURRI, S.; GERBALDI, C. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 354, n. 6309, p. 203–206, 2016.

BERASTEGUI, P.; HULL, S.; ERIKSSON, S. A low-temperature structural phase transition in cspb_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 13, n. 22, p. 5077, 2001.

BHUMLA, P.; GILL, D.; SHEORAN, S.; BHATTACHARYA, S. Origin of rashba spin splitting and strain tunability in ferroelectric bulk cspb_3 . **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 12, n. 39, p. 9539–9546, 2021.

BI, D.; MOON, S.-J.; HÄGGMAN, L.; BOSCHLOO, G.; YANG, L.; JOHANSSON, E. M.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M.; HAGFELDT, A. Using a two-step deposition technique to prepare perovskite ($\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_3$) for thin film solar cells based on zr_2o_2 and tio_2 mesostructures. **Rsc Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 41, p. 18762–18766, 2013.

BIHLMAYER, G.; RADER, O.; WINKLER, R. Focus on the rashba effect. **New journal of physics**, IOP Publishing, v. 17, n. 5, p. 050202, 2015.

BLAKERS, A.; ZIN, N.; MCINTOSH, K. R.; FONG, K. High efficiency silicon solar cells. **Energy Procedia**, v. 33, p. 1–10, pV Asia Pacific Conference 2012, 2013. ISSN 1876-6102. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187661021300043X>.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical review B**, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.

BOUHMAIDI, S.; MARJAOU, A.; TALBI, A.; ZANOUNI, M.; NOUNEH, K.; SETTI, L. A dft study of electronic, optical and thermoelectric properties of ge-halide perovskites csgex_3 ($x = \text{f, cl}$ and br). **Computational Condensed Matter**, Elsevier, v. 31, p. e00663, 2022.

BRGOCH, J.; LEHNER, A. J.; CHABINYC, M.; SESHADRI, R. Ab initio calculations of band gaps and absolute band positions of polymorphs of rbpb_3 and cspb_3 : implications for main-group halide perovskite photovoltaics. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 118, n. 48, p. 27721–27727, 2014.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian journal of physics**, SciELO Brasil, v. 36, p. 1318–1343, 2006.

CELESTINE, L.; ZOSIAMLIANA, R.; GURUNG, S.; BHANDARI, S. R.; LAREF, A.; ABDULLAEV, S.; RAI, D. P. A halide-based perovskite csgex_3 ($x = \text{cl, br, and i}$) for optoelectronic and piezoelectric applications. **Advanced Theory and Simulations**, Wiley Online Library, v. 7, n. 1, p. 2300566, 2024.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical review letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.

- CHABOT, J.-F.; CÔTÉ, M.; BRIERE, J.-F. Ab initio study of the electronic and structural properties of cssni_3 perovskite. *In: CITESEER. PALAIS DES CONGRES DE MONTREAL, 2004, Quebec, Canada, Proceedings [...]. College Park, MD: American Physical Society, 2004. Proceedings [...]. [S.l.: s.n.], 2004.*
- CHANG, X. *et al.* Printable cspbi_3 perovskite solar cells with pce of 19% via an additive strategy. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 32, n. 40, p. 2001243, 2020.
- CHE, Y. *et al.* Hydrazide derivatives for defect passivation in pure cspbi_3 perovskite solar cells. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 61, n. 33, p. e202205012, 2022.
- CHOI, K.; LEE, D. H.; JUNG, W.; KIM, S.; KIM, S. H.; LEE, D.; SONG, S.; PARK, T. 3d interaction of zwitterions for highly stable and efficient inorganic cspbi_3 solar cells. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 32, n. 16, p. 2112027, 2022.
- CHRISTIANS, J. A.; MANSER, J. S.; KAMAT, P. V. **Best practices in perovskite solar cell efficiency measurements. Avoiding the error of making bad cells look good.** [S.l.]: ACS Publications, 2015. 852–857 p.
- CHU, S.; MAJUMDAR, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. **nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 488, n. 7411, p. 294–303, 2012.
- CHUNG, I.; SONG, J.-H.; IM, J.; ANDROULAKIS, J.; MALLIAKAS, C. D.; LI, H.; FREEMAN, A. J.; KENNEY, J. T.; KANATZIDIS, M. G. Csn_3 : semiconductor or metal? high electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. high hole mobility and phase-transitions. **Journal of the american chemical society**, ACS Publications, v. 134, n. 20, p. 8579–8587, 2012.
- CLARK, S. J.; FLINT, C. D.; DONALDSON, J. D. Luminescence and electrical conductivity of cssn_3 , and related phases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 42, n. 3, p. 133–135, 1981.
- CODURI, M.; STROBEL, T. A.; SZAFRANSKI, M.; KATRUSIAK, A.; MAHATA, A.; COVA, F.; BONOMI, S.; MOSCONI, E.; ANGELIS, F. D.; MALAVASI, L. Band gap engineering in masn_3 and cssn_3 perovskites: mechanistic insights through the application of pressure. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 10, n. 23, p. 7398–7405, 2019.
- COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory. **Physical Review B**, APS, v. 77, n. 11, p. 115123, 2008.
- CROWLEY, J. M.; TAHIR-KHELI, J.; III, W. A. G. Resolution of the band gap prediction problem for materials design. **The journal of physical chemistry letters**, ACS Publications, v. 7, n. 7, p. 1198–1203, 2016.
- DAS, T.; LIBERTO, G. D.; PACCHIONI, G. Density functional theory estimate of halide perovskite band gap: When spin orbit coupling helps. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 126, n. 4, p. 2184–2198, 2022.

- DIAS, A. C.; LIMA, M. P.; SILVA, J. L. D. Role of structural phases and octahedra distortions in the optoelectronic and excitonic properties of csgex_3 ($x = \text{cl, br, i}$) perovskites. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 125, n. 35, p. 19142–19155, 2021.
- DOWNS, A. J.; ADAMS, C. J. The chemistry of chlorine, bromine, iodine and astatine. *In*: _____. Oxford, UK: Pergamon Press, 1975. p. 1107–1594.
- DU, Y.; TIAN, Q.; CHANG, X.; FANG, J.; GU, X.; HE, X.; REN, X.; ZHAO, K.; LIU, S. Ionic liquid treatment for highest-efficiency ambient printed stable all-inorganic cspbi_3 perovskite solar cells. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 34, n. 10, p. 2106750, 2022.
- EPERON, G. E.; PATERNÒ, G. M.; SUTTON, R. J.; ZAMPETTI, A.; HAGHIGHIRAD, A. A.; CACIALLI, F.; SNAITH, H. J. Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 39, p. 19688–19695, 2015.
- ETGAR, L.; GAO, P.; XUE, Z.; PENG, Q.; CHANDIRAN, A. K.; LIU, B.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRATZEL, M. Mesoscopic $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbi}_3/\text{tio}_2$ heterojunction solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 134, n. 42, p. 17396–17399, 2012.
- ETIENNE, T.; MOSCONI, E.; ANGELIS, F. D. Dynamical origin of the rashba effect in organohalide lead perovskites: A key to suppressed carrier recombination in perovskite solar cells? **The journal of physical chemistry letters**, ACS Publications, v. 7, n. 9, p. 1638–1645, 2016.
- FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors. **Physical Review B**, APS, v. 78, n. 12, p. 125116, 2008.
- FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Slater half-occupation technique revisited: the lda-1/2 and gga-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors. **Aip Advances**, AIP Publishing, v. 1, n. 3, 2011.
- FILIP, M. R.; GIUSTINO, F. The geometric blueprint of perovskites. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 115, n. 21, p. 5397–5402, 2018.
- FROHNA, K.; DESHPANDE, T.; HARTER, J.; PENG, W.; BARKER, B. A.; NEATON, J. B.; LOUIE, S. G.; BAKR, O. M.; HSIEH, D.; BERNARDI, M. Inversion symmetry and bulk rashba effect in methylammonium lead iodide perovskite single crystals. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 1829, 2018.
- FU, S.; ZHANG, W.; LI, X.; GUAN, J.; SONG, W.; FANG, J. Humidity-assisted chlorination with solid protection strategy for efficient air-fabricated inverted cspbi_3 perovskite solar cells. **ACS Energy Letters**, ACS Publications, v. 6, n. 10, p. 3661–3668, 2021.

GAJDOS, M.; HUMMER, K.; KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 73, p. 045112, Jan 2006. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.045112>.

GANOSE, A. M.; JACKSON, A. J.; SCANLON, D. O. Sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic *ab initio* calculations. **Journal of Open Source Software**, v. 3, n. 28, p. 717, 2018.

GEHRMANN, C.; EGGER, D. A. Dynamic shortening of disorder potentials in anharmonic halide perovskites. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 1, p. 3141, 2019.

GHAITHAN, H. M.; ALAHMED, Z. A.; QAID, S. M.; HEZAM, M.; ALDWAYYAN, A. S. Density functional study of cubic, tetragonal, and orthorhombic CsPbBr_3 perovskite. **ACS omega**, ACS Publications, v. 5, n. 13, p. 7468–7480, 2020.

GHAITHAN, H. M.; ALAHMED, Z. A.; QAID, S. M.; ALDWAYYAN, A. S. First principle-based calculations of the optoelectronic features of $2 \times 2 \times 2$ $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ perovskite. **Superlattices and Microstructures**, Elsevier, v. 140, p. 106474, 2020.

GHAITHAN, H. M.; ALAHMED, Z. A.; QAID, S. M.; ALDWAYYAN, A. S. Density functional theory analysis of structural, electronic, and optical properties of mixed-halide orthorhombic inorganic perovskites. **ACS omega**, ACS Publications, v. 6, n. 45, p. 30752–30761, 2021.

GIORGI, G.; FUJISAWA, J.-I.; SEGAWA, H.; YAMASHITA, K. Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: a density functional analysis. **The journal of physical chemistry letters**, ACS Publications, v. 4, n. 24, p. 4213–4216, 2013.

GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, International Union of Crystallography, v. 28, n. 11, p. 3384–3392, 1972.

GLUNZ, S. W. High-efficiency crystalline silicon solar cells. **Advances in OptoElectronics**, Hindawi, v. 2007, 2007.

GOESTEN, M. G.; HOFFMANN, R. Mirrors of bonding in metal halide perovskites. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 140, n. 40, p. 12996–13010, 2018.

GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie. **Naturwissenschaften**, v. 14, n. 21, p. 477–485, May 1926. ISSN 1432-1904. Available at: <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.

GREEN, M.; BLAKERS, A.; NARAYANAN, S.; TAOUK, M. Improvements in silicon solar cell efficiency. **Solar cells**, Elsevier, v. 17, n. 1, p. 75–83, 1986.

GREEN, M. A. The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. **Progress in photovoltaics: research and applications**, Wiley Online Library, v. 17, n. 3, p. 183–189, 2009.

- GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. **Nature photonics**, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 7, p. 506–514, 2014.
- GREEN, M. A.; ZHAO, J.; WANG, A.; WENHAM, S. R. Very high efficiency silicon solar cells-science and technology. **IEEE Transactions on electron devices**, IEEE, v. 46, n. 10, p. 1940–1947, 1999.
- GU, X.; XIANG, W.; TIAN, Q.; LIU, S. Rational surface-defect control via designed passivation for high-efficiency inorganic perovskite solar cells. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 60, n. 43, p. 23164–23170, 2021.
- GUERRERO, A.; YOU, J.; ARANDA, C.; KANG, Y. S.; GARCIA-BELMONTE, G.; ZHOU, H.; BISQUERT, J.; YANG, Y. Interfacial degradation of planar lead halide perovskite solar cells. **ACS nano**, ACS Publications, v. 10, n. 1, p. 218–224, 2016.
- GUPTA, S.; BENDIKOV, T.; HODES, G.; CAHEN, D. Cs₂SnBr₃, a lead-free halide perovskite for long-term solar cell application: insights on SnF₂ addition. **ACS Energy Letters**, ACS Publications, v. 1, n. 5, p. 1028–1033, 2016.
- HEDIN, L. On correlation effects in electron spectroscopies and the gw approximation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 11, n. 42, p. R489, 1999.
- HERMLE, M.; FELDMANN, F.; BIVOUR, M.; GOLDSCHMIDT, J. C.; GLUNZ, S. W. Passivating contacts and tandem concepts: Approaches for the highest silicon-based solar cell efficiencies. **Applied Physics Reviews**, AIP Publishing, v. 7, n. 2, 2020.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- HOUARI, M.; BOUADJEMI, B.; HAID, S.; MATOUGUI, M.; LANTRI, T.; AZIZ, Z.; BENTATA, S.; BOUHAFS, B. Semiconductor behavior of halide perovskites Ag_x (a = k, rb and cs; x = f, cl and br): first-principles calculations. **Indian Journal of Physics**, Springer, v. 94, p. 455–467, 2020.
- HOUSECROFT, C.; SHARPE, A. **Inorganic Chemistry**. Pearson Prentice Hall, 2005. ISBN 9780130399137. Available at: https://books.google.com.br/books?id=_1gFM51qpAMC.
- HOWARD, C. J.; KENNEDY, B. J.; WOODWARD, P. M. Ordered double perovskites—a group-theoretical analysis. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 59, n. 4, p. 463–471, 2003.
- HOWARD, C. J.; STOKES, H. T. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 54, n. 6, p. 782–789, 1998.
- HU, W.; SI, F.; XUE, H.; TANG, F.; LI, W. Electronic and optical properties of the SnO₂/CsPbI₃ interface: Using first principles calculations. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 374, p. 208–213, 2021.

- HUANG, L.-y.; LAMBRECHT, W. R. Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl_3 , CsSnBr_3 , and CsSnI_3 . **Physical Review B**, APS, v. 88, n. 16, p. 165203, 2013.
- HUANG, L.-y.; LAMBRECHT, W. R. Electronic band structure trends of perovskite halides: Beyond pb and sn to ge and si. **Physical Review B**, APS, v. 93, n. 19, p. 195211, 2016.
- ICNIRP. **International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection**. 2024. <https://www.icnirp.org/>. Acesso em: 19-05-2024.
- IDRISSI, S.; LABRIM, H.; BAHMAD, L.; BENYOUSSEF, A. Study of the solar perovskite CsMBr_3 (m= pb or ge) photovoltaic materials: Band-gap engineering. **Solid State Sciences**, Elsevier, v. 118, p. 106679, 2021.
- IDRISSI, S.; ZITI, S.; LABRIM, H.; BAHMAD, L. Band gaps of the solar perovskites photovoltaic CsXCl_3 (x= sn, pb or ge). **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier, v. 122, p. 105484, 2021.
- ISLAM, M.; ISLAM, J.; ISLAM, M. N.; SEN, S. K.; HOSSAIN, A. Enhanced ductility and optoelectronic properties of environment-friendly CsGeCl_3 under pressure. **AIP Advances**, AIP Publishing, v. 11, n. 4, 2021.
- ISLAM, M.; PODDER, J.; ALI, M. The effect of metal substitution in CsSnI_3 perovskites with enhanced optoelectronic and photovoltaic properties. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 62, p. 39553–39563, 2021.
- ISO-20473. **ISO - International Organization for Standardization** — **iso.org**. 2014. <https://www.iso.org/standard/39482.html>. [Accessed 19-05-2024].
- JANAK, J. F. Proof that $\epsilon_{\text{in}} = \epsilon$ in density-functional theory. **Physical Review B**, APS, v. 18, n. 12, p. 7165, 1978.
- JEONG, J. *et al.* Pseudo-halide anion engineering for α - FAPbI_3 perovskite solar cells. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 592, n. 7854, p. 381–385, 2021.
- JEONG, M. *et al.* Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-v voltage loss. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 369, n. 6511, p. 1615–1620, 2020.
- JIANG, J.; ONWUDINANTI, C. K.; HATTON, R. A.; BOBBERT, P. A.; TAO, S. Stabilizing lead-free all-inorganic tin halide perovskites by ion exchange. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 122, n. 31, p. 17660–17667, 2018.
- JIANG, L.; GUO, J.; LIU, H.; ZHU, M.; ZHOU, X.; WU, P.; LI, C. Prediction of lattice constant in cubic perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 67, n. 7, p. 1531–1536, 2006.
- JIANG, Q.; CHU, Z.; WANG, P.; YANG, X.; LIU, H.; WANG, Y.; YIN, Z.; WU, J.; ZHANG, X.; YOU, J. Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21%. **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 29, n. 46, p. 1703852, 2017.

- JONG, U.-G.; YU, C.-J.; KIM, Y.-S.; KYE, Y.-H.; KIM, C.-H. First-principles study on the material properties of the inorganic perovskite rubi3 for solar cell applications. **Physical Review B**, APS, v. 98, n. 12, p. 125116, 2018.
- JONG, U.-G.; YU, C.-J.; KYE, Y.-H.; CHOE, Y.-G.; HAO, W.; LI, S. First-principles study on structural, electronic, and optical properties of inorganic ge-based halide perovskites. **Inorganic chemistry**, ACS Publications, v. 58, n. 7, p. 4134–4140, 2019.
- JR, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2020.
- KACZKOWSKI. The vibrational and thermodynamic properties of csrubi3 polymorphs: an improved description based on the scan meta-gga functional. **The journal of physical chemistry letters**, ACS Publications, v. 12, n. 28, p. 6613–6621, 2021.
- KAMA, A.; TIROSH, S.; ITZHAK, A.; EJGENBERG, M.; CAHEN, D. New pb-free stable sn-ge solid solution halide perovskites fabricated by spray deposition. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 3, p. 3638–3646, 2022.
- KAR, M.; KÖRZDÖRFER, T. Computational high throughput screening of inorganic cation based halide perovskites for perovskite only tandem solar cells. **Materials Research Express**, IOP Publishing, v. 7, n. 5, p. 055502, 2020.
- KIESLICH, G.; SUN, S.; CHEETHAM, A. K. An extended tolerance factor approach for organic–inorganic perovskites. **Chemical science**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 6, p. 3430–3433, 2015.
- KIM, J. Y.; LEE, J.-W.; JUNG, H. S.; SHIN, H.; PARK, N.-G. High-efficiency perovskite solar cells. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 120, n. 15, p. 7867–7918, 2020.
- KITTEL, C.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the american chemical society**, ACS Publications, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009.
- KÖRBEL, S.; MARQUES, M. A.; BOTTI, S. Stability and electronic properties of new inorganic perovskites from high-throughput ab initio calculations. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 15, p. 3157–3167, 2016.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational materials science**, Elsevier, v. 6, n. 1, p. 15–50, 1996.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical review B**, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996.

- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. **Physical review B**, APS, v. 47, n. 1, p. 558, 1993.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. **Physical Review B**, APS, v. 49, n. 20, p. 14251, 1994.
- KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical review b**, APS, v. 59, n. 3, p. 1758, 1999.
- KRISHNAMOORTHY, T. *et al.* Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 47, p. 23829–23832, 2015.
- LAAKSO, J.; TODOROVIĆ, M.; LI, J.; ZHANG, G.-X.; RINKE, P. Compositional engineering of perovskites with machine learning. **Physical Review Materials**, APS, v. 6, n. 11, p. 113801, 2022.
- LAFALCE, E.; AMERLING, E.; YU, Z.-G.; SERCEL, P. C.; WHITTAKER-BROOKS, L.; VARDENY, Z. V. Rashba splitting in organic–inorganic lead–halide perovskites revealed through two-photon absorption spectroscopy. **Nature Communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 13, n. 1, p. 483, 2022.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical review B**, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- LEE, J.-H.; BRISTOWE, N. C.; LEE, J. H.; LEE, S.-H.; BRISTOWE, P. D.; CHEETHAM, A. K.; JANG, H. M. Resolving the physical origin of octahedral tilting in halide perovskites. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 28, n. 12, p. 4259–4266, 2016.
- LEE, Y.; PARK, C.; BALAJI, N.; LEE, Y.-J.; DAO, V. A. High-efficiency silicon solar cells: A review. **Israel Journal of Chemistry**, Wiley Online Library, v. 55, n. 10, p. 1050–1063, 2015.
- LEWIS, N. S. Powering the planet. **MRS bulletin**, Cambridge University Press, v. 32, n. 10, p. 808–820, 2007.
- LI, C.; LU, X.; DING, W.; FENG, L.; GAO, Y.; GUO, Z. Formability of abx_3 ($x = f, cl, br, i$) halide perovskites. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 64, n. 6, p. 702–707, 2008.
- LINABURG, M. R.; MCCLURE, E. T.; MAJHER, J. D.; WOODWARD, P. M. $Cs_{1-x}rb_xpbcl_3$ and $cs_{1-x}rb_xpbbr_3$ solid solutions: understanding octahedral tilting in lead halide perovskites. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 29, n. 8, p. 3507–3514, 2017.
- LINSTROM, P.; MALLARD, W. G. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69**. National Institute of Standards and Technology, 1997. Available at: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

- LIU, D.; LI, Q.; JING, H.; WU, K. Pressure-induced effects in the inorganic halide perovskite csgei3. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 6, p. 3279–3284, 2019.
- LIU, D.; ZHA, W.; GUO, Y.; SA, R. Insight into the improved phase stability of cspbi3 from first-principles calculations. **ACS omega**, ACS Publications, v. 5, n. 1, p. 893–896, 2019.
- LU, X.; ZHAO, Z.; LI, K.; HAN, Z.; WEI, S.; GUO, C.; ZHOU, S.; WU, Z.; GUO, W.; WU, C.-m. L. First-principles insight into the photoelectronic properties of ge-based perovskites. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 90, p. 86976–86981, 2016.
- LUFASO, M. W.; BARNES, P. W.; WOODWARD, P. M. Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using spuds. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 62, n. 3, p. 397–410, 2006.
- LUFASO, M. W.; WOODWARD, P. M. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program spuds. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 57, n. 6, p. 725–738, 2001.
- LUFASO, M. W.; WOODWARD, P. M. Jahn–teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 60, n. 1, p. 10–20, 2004.
- LUO, T.; XIA, Y.; HUANG, J.; HUANG, X.; WU, Z.; CHEN, Y.; XU, X.; XIE, W.; LIU, P.; HU, C. *et al.* Different structural evolutions of inorganic perovskite csgei3. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 28, p. 4917–4922, 2021.
- MAHATO, S.; GHORAI, A.; SRIVASTAVA, S. K.; MODAK, M.; SINGH, S.; RAY, S. K. Highly air-stable single-crystalline β -cspbi3 nanorods: a platform for inverted perovskite solar cells. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 10, n. 30, p. 2001305, 2020.
- MAHMOOD, Q.; YASEEN, M.; HASSAN, M.; RASHID, M.; TLILI, I.; LAREF, A. The first-principle study of mechanical, optoelectronic and thermoelectric properties of csgebr3 and cssnbr3 perovskites. **Materials Research Express**, IOP Publishing, v. 6, n. 4, p. 045901, 2019.
- MAO, X.; SUN, L.; WU, T.; CHU, T.; DENG, W.; HAN, K. First-principles screening of all-inorganic lead-free abx3 perovskites. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 122, n. 14, p. 7670–7675, 2018.
- MARQUES, A. S.; FARIA, R. M.; FREITAS, J. N.; NOGUEIRA, A. F. Low-temperature blade-coated perovskite solar cells. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 60, n. 19, p. 7145–7154, 2021.
- MARRONNIER, A.; ROMA, G.; BOYER-RICHARD, S.; PEDESSEAU, L.; JANCU, J.-M.; BONNASSIEUX, Y.; KATAN, C.; STOUMPOS, C. C.; KANATZIDIS, M. G.; EVEN, J. Anharmonicity and disorder in the black phases of cesium lead iodide used for

- stable inorganic perovskite solar cells. **ACS nano**, ACS Publications, v. 12, n. 4, p. 3477–3486, 2018.
- MASSUYEAU, F.; BROUX, T.; COULET, F.; DEMESSENCE, A.; MESBAH, A.; GAUTIER, R. Perovskite or not perovskite? a deep-learning approach to automatically identify new hybrid perovskites from x-ray diffraction patterns. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 34, n. 41, p. 2203879, 2022.
- MATUSALEM, F.; MARQUES, M.; TELES, L. K.; BECHSTEDT, F. Stability and electronic structure of two-dimensional allotropes of group-iv materials. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 92, p. 045436, Jul 2015. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.045436>.
- MESSMER, C.; GORAYA, B. S.; NOLD, S.; SCHULZE, P. S.; SITTINGER, V.; SCHÖN, J.; GOLDSCHMIDT, J. C.; BIVOUR, M.; GLUNZ, S. W.; HERMLE, M. The race for the best silicon bottom cell: Efficiency and cost evaluation of perovskite–silicon tandem solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Wiley Online Library, v. 29, n. 7, p. 744–759, 2021.
- MITCHELL, R. H. Perovskites: modern and ancient. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 58, n. 6, p. 664–677, 2002.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied crystallography**, International Union of Crystallography, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008.
- MOSCONI, E.; ETIENNE, T.; ANGELIS, F. D. Rashba band splitting in organohalide lead perovskites bulk and surface effects. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 8, n. 10, p. 2247–2252, 2017.
- MURTAZA, G.; AHMAD, I.; MAQBOOL, M.; ALIABAD, H. R.; AFAQ, A. Structural and optoelectronic properties of cubic cspb₃ for novel applications. **Chinese Physics Letters**, IOP Publishing, v. 28, n. 11, p. 117803, 2011.
- OLIVEIRA, I. S. **Introdução à física do estado sólido**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.
- ÖZCAN, M. Theoretical computation of structural properties and electronic band gap of csgecl₃ perovskite: A dft-based simulation. **Journal of NanoScience in Advanced Materials**, v. 2, n. 2, p. 31–35, 2023.
- PARK, N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. **Materials today**, Elsevier, v. 18, n. 2, p. 65–72, 2015.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996.
- QIAN, J.; XU, B.; TIAN, W. A comprehensive theoretical study of halide perovskites abx₃. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 37, p. 61–73, 2016.

- QUÂNTICA, F. Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas, r. **EISBERG, R. M. and RESNICK, R., Editora Campus**, 1979.
- RADHA, S. K.; LAMBRECHT, W. R. Band gaps and stability of csmx3 halides. **physica status solidi (a)**, Wiley Online Library, v. 216, n. 15, p. 1800962, 2019.
- RAHAMAN, M. Z.; HOSSAIN, A. M. A. Effect of metal doping on the visible light absorption, electronic structure and mechanical properties of non-toxic metal halide csgecl3. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 58, p. 33010–33018, 2018.
- REDDY, K. G.; DEEPAK, T.; ANJUSREE, G.; THOMAS, S.; VADUKUMPULLY, S.; SUBRAMANIAN, K.; NAIR, S. V.; NAIR, A. S. On global energy scenario, dye-sensitized solar cells and the promise of nanotechnology. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 15, p. 6838–6858, 2014.
- REIS, R. dos; YANG, H.; OPHUS, C.; ERCIUS, P.; BIZARRI, G.; PERRODIN, D.; SHALAPSKA, T.; BOURRET, E.; CISTON, J.; DAHMEN, U. Determination of the structural phase and octahedral rotation angle in halide perovskites. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 112, n. 7, 2018.
- RONG, Y.; LIU, L.; MEI, A.; LI, X.; HAN, H. Beyond efficiency: the challenge of stability in mesoscopic perovskite solar cells. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 5, n. 20, p. 1501066, 2015.
- RÜHLE, S. Tabulated values of the shockley–queisser limit for single junction solar cells. **Solar energy**, Elsevier, v. 130, p. 139–147, 2016.
- RYU, H.; PARK, D. Y.; MCCALL, K. M.; BYUN, H. R.; LEE, Y.; KIM, T. J.; JEONG, M. S.; KIM, J.; KANATZIDIS, M. G.; JANG, J. I. Static rashba effect by surface reconstruction and photon recycling in the dynamic indirect gap of apbbr3 (a= cs, ch3nh3) single crystals. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 142, n. 50, p. 21059–21067, 2020.
- SALIBA, M. *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. **Energy & environmental science**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 6, p. 1989–1997, 2016.
- SALIBA, M. *et al.* Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 354, n. 6309, p. 206–209, 2016.
- SALMAN, K. A.; HASSAN, Z.; OMAR, K. Effect of silicon porosity on solar cell efficiency. **International journal of electrochemical science**, Elsevier, v. 7, n. 1, p. 376–386, 2012.
- SELMANI, Y.; LABRIM, H.; MOUATASSIME, M.; BAHMAD, L. Structural, optoelectronic and thermoelectric properties of cs-based fluoroperovskites csmf3 (m= ge, sn or pb). **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier, v. 152, p. 107053, 2022.
- SELMANI, Y.; LABRIM, H.; ZITI, S.; BAHMAD, L. Electronic, optical and thermoelectric properties of the csmf3 (m= si or ge) fluoro-perovskites. **Computational Condensed Matter**, Elsevier, v. 32, p. e00699, 2022.

- SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. [S.l.]: Pearson Upper Saddle River, 2016.
- SHANAZ, H.; NURYADIN, B.; SUBKHI, M.; PITRIANA, P.; ALIAH, H. Ab-initio calculation of cubic and tetragonal phase of cspbi3 perovskite. *In: IOP PUBLISHING. Journal of Physics: Conference Series. Proceedings [...]. [S.l.: s.n.], 2021. v. 1869, n. 1, p. 012206.*
- Shannon Ionic Radii Database. **Shannon Radii Interactive Periodic Table**. 2023. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>. Acesso em: Accessed 28-09-2023.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, International Union of Crystallography, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- SHOJAEI, F.; YIN, W.-J. Stability trend of tilted perovskites. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 122, n. 27, p. 15214–15219, 2018.
- SILVA, E. L. D.; SKELTON, J. M.; PARKER, S. C.; WALSH, A. Phase stability and transformations in the halide perovskite cssni 3. **Physical Review B**, APS, v. 91, n. 14, p. 144107, 2015.
- SLATER, J. C.; JOHNSON, K. H. Self-consistent-field $x \alpha$ cluster method for polyatomic molecules and solids. **Physical Review B**, APS, v. 5, n. 3, p. 844, 1972.
- SMALLEY, R. E. Future global energy prosperity: the terawatt challenge. **Mrs Bulletin**, Cambridge University Press, v. 30, n. 6, p. 412–417, 2005.
- SMITH, E. H.; BENEDEK, N. A.; FENNIE, C. J. Interplay of octahedral rotations and lone pair ferroelectricity in cspb3. **Inorganic Chemistry**, ACS Publications, v. 54, n. 17, p. 8536–8543, 2015.
- SONG, G.; GAO, B.; LI, G.; ZHANG, J. First-principles study on the electric structure and ferroelectricity in epitaxial cssni 3 films. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 65, p. 41077–41083, 2017.
- SONG, T.-B.; CHEN, Q.; ZHOU, H.; JIANG, C.; WANG, H.-H.; YANG, Y. M.; LIU, Y.; YOU, J.; YANG, Y. Perovskite solar cells: film formation and properties. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 17, p. 9032–9050, 2015.
- SRINIVAS, S. N. S.; SHARMA, M.; YADAV, V.; KUMAR, U. Comprehensive study of csgebr3 perovskite: optical, electronic, and thermoelectric properties. **Emergent Materials**, Springer, v. 6, n. 5, p. 1685–1696, 2023.
- STATES., U. **Department of Commerce. National Center for Environmental Information. Global Climate Station Summaries** — [ncei.noaa.gov](https://www.ncei.noaa.gov). 2024. <https://www.ncei.noaa.gov/maps/global-summaries/>. [Accessed 19-05-2024].
- STEINER, S.; KHMELEVSKYI, S.; MARSMANN, M.; KRESSE, G. Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered fe 1- x co x alloys. **Physical review B**, APS, v. 93, n. 22, p. 224425, 2016.

- STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. **The Journal of physical chemistry**, ACS Publications, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.
- STOUMPOS, C. C. *et al.* Crystal growth of the perovskite semiconductor cspbbr₃: a new material for high-energy radiation detection. **Crystal growth & design**, ACS Publications, v. 13, n. 7, p. 2722–2727, 2013.
- SU, J.; ZHANG, W.; MENG, X.; ZHANG, M.; WU, J. Evaluation of agex₃ structured perovskite solar cells based on density functional theory. **Journal of Physics: Conference Series**, IOP Publishing, v. 2840, n. 1, p. 012012, sep 2024. Available at: <https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/2840/1/012012>.
- SU, Y.; SONG, K.-K.; ZHONG, M.; SHI, L.-B.; QIAN, P. Stability and phonon-limited mobility for cssni₃ and cspbi₃. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 889, p. 161723, 2021.
- SU, Y.; WANG, H.; SHI, L.-B.; WANG, Y.-Z.; LIU, Q.; QIAN, P. An investigation on carrier transport behavior of tetragonal halide perovskite: First-principles calculation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier, v. 150, p. 106836, 2022.
- SUTTON, R. J.; FILIP, M. R.; HAGHIGHIRAD, A. A.; SAKAI, N.; WENGER, B.; GIUSTINO, F.; SNAITH, H. J. Cubic or orthorhombic? revealing the crystal structure of metastable black-phase cspbi₃ by theory and experiment. **ACS Energy Letters**, ACS Publications, v. 3, n. 8, p. 1787–1794, 2018.
- SWARNKAR, A.; MARSHALL, A. R.; SANEHIRA, E. M.; CHERNOMORDIK, B. D.; MOORE, D. T.; CHRISTIANS, J. A.; CHAKRABARTI, T.; LUTHER, J. M. Quantum dot-induced phase stabilization of α -cspbi₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 354, n. 6308, p. 92–95, 2016.
- SWART, J. W. Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações. **Editora da UNICAMP, Campinas**, 2008.
- TAN, S. *et al.* Temperature-reliable low-dimensional perovskites passivated black-phase cspbi₃ toward stable and efficient photovoltaics. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 61, n. 23, p. e202201300, 2022.
- TAN, S.; SHI, J.; YU, B.; ZHAO, W.; LI, Y.; LI, Y.; WU, H.; LUO, Y.; LI, D.; MENG, Q. Inorganic ammonium halide additive strategy for highly efficient and stable cspbi₃ perovskite solar cells. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 31, n. 21, p. 2010813, 2021.
- TANG, L.-C.; CHANG, Y.-C.; HUANG, J.-Y.; LEE, M.-H.; CHANG, C.-S. First principles calculations of linear and second-order optical responses in rhombohedrally distorted perovskite ternary halides, csgex₃ (x= cl, br, and i). **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 48, n. 11R, p. 112402, 2009.

- THIELE, G.; ROTTER, H. W.; SCHMIDT, K. D. Kristallstrukturen und phasentransformationen von caesiumtrihalogenogermanaten (ii) CsGeX_3 ($x = \text{Cl, Br, I}$). **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, Wiley Online Library, v. 545, n. 2, p. 148–156, 1987.
- TOMANOVÁ, K.; ČUBA, V.; BRIK, M. G.; MIHÓKOVÁ, E.; TURTOS, R. M.; LECOQ, P.; AUFRAY, E.; NIKL, M. On the structure, synthesis, and characterization of ultrafast blue-emitting CsPbBr_3 nanoplatelets. **APL Materials**, AIP Publishing, v. 7, n. 1, 2019.
- TRAORÉ, B.; BOUDER, G.; LAFARGUE-DIT-HAURET, W.; ROCQUEFELTE, X.; KATAN, C.; TRAN, F.; KEPENEKIAN, M. Efficient and accurate calculation of band gaps of halide perovskites with the tran-blaha modified becke-johnson potential. **Physical Review B**, APS, v. 99, n. 3, p. 035139, 2019.
- TRAVIS, W.; GLOVER, E.; BRONSTEIN, H.; SCANLON, D.; PALGRAVE, R. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. **Chemical science**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 7, p. 4548–4556, 2016.
- TROTS, D.; MYAGKOTA, S. High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 69, n. 10, p. 2520–2526, 2008.
- UNDERWOOD, C.; WANG, Z.; SHAO, G.; CAREY, J. D.; SILVA, S. R. P. The electronic stability of tin-halide perovskite charged regions. **Materials Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 5, p. 2524–2532, 2022.
- VALADARES, F.; GUILHON, I.; TELES, L. K.; MARQUES, M. Atomistic origins of enhanced band gap, miscibility, and oxidation resistance in $\alpha\text{-CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ mixed perovskite. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 124, n. 48, p. 26124–26133, 2020.
- VALADARES, F.; GUILHON, I.; TELES, L. K.; MARQUES, M. Electronic structure panorama of halide perovskites: approximated dft-1/2 quasiparticle and relativistic corrections. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 124, n. 34, p. 18390–18400, 2020.
- VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional. **Editora Livraria da Física, São Paulo**, 2004.
- VU, T. V.; LAVRENTYEV, A.; GABRELIAN, B.; PHAM, K. D.; PARASYUK, O.; DENYSYUK, N.; KHYZHUN, O. Electronic structure and optical constants of CsPbCl_3 : The effect of approaches within ab initio calculations in relation to x-ray spectroscopy experiments. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 261, p. 124216, 2021.
- WALUKIEWICZ, W.; ZIDE, J. M. O. Highly mismatched semiconductor alloys: From atoms to devices. **Journal of Applied Physics**, v. 127, n. 1, p. 010401, 01 2020. ISSN 0021-8979. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.5142248>.
- WANG, H.; TAL, A.; BISCHOFF, T.; GONO, P.; PASQUARELLO, A. Accurate and efficient band-gap predictions for metal halide perovskites at finite temperature. **npj Computational Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 1, p. 237, 2022.

- WANG, J.; CHE, Y.; DUAN, Y.; LIU, Z.; YANG, S.; XU, D.; FANG, Z.; LEI, X.; LI, Y.; LIU, S. 21.15%-efficiency and stable γ -cspbi3 perovskite solar cells enabled by an acyloin ligand. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 35, n. 12, p. 2210223, 2023.
- WANG, K.; JIN, Z.; LIANG, L.; BIAN, H.; WANG, H.; FENG, J.; WANG, Q.; LIU, S. F. Chlorine doping for black γ -cspbi3 solar cells with stabilized efficiency beyond 16%. **Nano energy**, Elsevier, v. 58, p. 175–182, 2019.
- WANG, L.; CHEN, P.; KUTTIPIILLAI, P. S.; KING, I.; STAPLES, R.; SUN, K.; LUNT, R. R. Epitaxial stabilization of tetragonal cesium tin iodide. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 11, n. 35, p. 32076–32083, 2019.
- WANG, X.; WANG, Y.; CHEN, Y.; LIU, X.; ZHAO, Y. Efficient and stable cspbi3 inorganic perovskite photovoltaics enabled by crystal secondary growth. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 33, n. 44, p. 2103688, 2021.
- WANG, Y.; CHEN, G.; OUYANG, D.; HE, X.; LI, C.; MA, R.; YIN, W.-J.; CHOY, W. C. High phase stability in cspbi3 enabled by pb-i octahedra anchors for efficient inorganic perovskite photovoltaics. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 32, n. 24, p. 2000186, 2020.
- WANG, Y.; LIU, X.; ZHANG, T.; WANG, X.; KAN, M.; SHI, J.; ZHAO, Y. The role of dimethylammonium iodide in cspbi3 perovskite fabrication: additive or dopant? **Angewandte Chemie**, Wiley Online Library, v. 131, n. 46, p. 16844–16849, 2019.
- WANG, Y. *et al.* Thermodynamically stabilized β -cspbi3-based perovskite solar cells with efficiencies > 18%. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 365, n. 6453, p. 591–595, 2019.
- WENHAM, S. R.; GREEN, M. A. Silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Wiley Online Library, v. 4, n. 1, p. 3–33, 1996.
- WHALLEY, L. D. effmass: An effective mass package. **Journal of Open Source Software**, v. 3, n. 28, p. 797, 2018.
- WHITCHER, T. *et al.* Dual phases of crystalline and electronic structures in the nanocrystalline perovskite cspbbr3. **NPG Asia Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 70, 2019.
- WIKTOR, J.; ROTH LISBERGER, U.; PASQUARELLO, A. Predictive determination of band gaps of inorganic halide perovskites. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 8, n. 22, p. 5507–5512, 2017.
- WINTER, M. **The periodic table of the elements by WebElements — webelements.com**. 2023. <https://www.webelements.com>. [Accessed 28-09-2023].
- WOLF, S. D.; DESCOEUDRES, A.; HOLMAN, Z. C.; BALLIF, C. High-efficiency silicon heterojunction solar cells: A review. **green**, De Gruyter, v. 2, n. 1, p. 7–24, 2012.
- WU, J.; FANG, F.; ZHAO, Z.; LI, T.; ULLAH, R.; LV, Z.; ZHOU, Y.; SAWTELL, D. Fluorine ion induced phase evolution of tin-based perovskite thin films: structure and properties. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 63, p. 37119–37126, 2019.

- WU, X.; SONG, W.; LI, Q.; ZHAO, X.; HE, D.; QUAN, Z. Synthesis of lead-free csgei₃ perovskite colloidal nanocrystals and electron beam-induced transformations. **Chemistry–An Asian Journal**, Wiley Online Library, v. 13, n. 13, p. 1654–1659, 2018.
- XU, D.; LI, T.; HAN, Y.; HE, X.; YANG, S.; CHE, Y.; XU, J.; ZOU, H.; GUO, X.; WANG, J. *et al.* Fluorine functionalized mxene qds for near-record-efficiency cspbi₃ solar cell with high open-circuit voltage. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 32, n. 33, p. 2203704, 2022.
- XU, P.; CHEN, S.; XIANG, H.-J.; GONG, X.-G.; WEI, S.-H. Influence of defects and synthesis conditions on the photovoltaic performance of perovskite semiconductor cssni₃. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 26, n. 20, p. 6068–6072, 2014.
- XU, S.; LIBANORI, A.; LUO, G.; CHEN, J. Engineering bandgap of cspbi₃ over 1.7 eV with enhanced stability and transport properties. **Iscience**, Elsevier, v. 24, n. 3, 2021.
- YAMADA, K.; FUNABIKI, S.; HORIMOTO, H.; MATSUI, T.; OKUDA, T.; ICHIBA, S. Structural phase transitions of the polymorphs of cssni₃ by means of rietveld analysis of the x-ray diffraction. **Chemistry Letters**, The Chemical Society of Japan, v. 20, n. 5, p. 801–804, 1991.
- YAN, C.; LI, Z.; SUN, Y.; ZHAO, J.; HUANG, X.; YANG, J.; CI, Z.; DING, L.; JIN, Z. Decreasing energy loss and optimizing band alignment for high performance cspbi₃ solar cells through guanidine hydrobromide post-treatment. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 20, p. 10346–10353, 2020.
- YAN, X. *et al.* Growth and characterization of all-inorganic halide perovskite cspbf₃ single crystals. **Crystals**, MDPI, v. 13, n. 5, p. 765, 2023.
- YANG, J.-J.; CHEN, W.-K.; LIU, X.-Y.; FANG, W.-H.; CUI, G. Spin–orbit coupling is the key to promote asynchronous photoinduced charge transfer of two-dimensional perovskites. **JACS Au**, ACS Publications, v. 1, n. 8, p. 1178–1186, 2021.
- YANG, R. X.; SKELTON, J. M.; SILVA, E. L. D.; FROST, J. M.; WALSH, A. Spontaneous octahedral tilting in the cubic inorganic cesium halide perovskites cssnx₃ and cspbx₃ (x= f, cl, br, i). **The journal of physical chemistry letters**, ACS Publications, v. 8, n. 19, p. 4720–4726, 2017.
- YANG, R. X.; SKELTON, J. M.; SILVA, E. L. D.; FROST, J. M.; WALSH, A. Assessment of dynamic structural instabilities across 24 cubic inorganic halide perovskites. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 152, n. 2, 2020.
- YANG, W. S.; NOH, J. H.; JEON, N. J.; KIM, Y. C.; RYU, S.; SEO, J.; SEOK, S. I. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 348, n. 6240, p. 1234–1237, 2015.
- YE, Q.; MA, F.; ZHAO, Y.; YU, S.; CHU, Z.; GAO, P.; ZHANG, X.; YOU, J. Stabilizing γ -cspbi₃ perovskite via phenylethylammonium for efficient solar cells with open-circuit voltage over 1.3 V. **Small**, Wiley Online Library, v. 16, n. 50, p. 2005246, 2020.

- YE, Q.; ZHAO, Y.; MU, S.; MA, F.; GAO, F.; CHU, Z.; YIN, Z.; GAO, P.; ZHANG, X.; YOU, J. Cesium lead inorganic solar cell with efficiency beyond 18% via reduced charge recombination. **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 31, n. 49, p. 1905143, 2019.
- YIN, W.-J.; YANG, J.-H.; KANG, J.; YAN, Y.; WEI, S.-H. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 17, p. 8926–8942, 2015.
- YOON, S. M.; MIN, H.; KIM, J. B.; KIM, G.; LEE, K. S.; SEOK, S. I. Surface engineering of ambient-air-processed cesium lead triiodide layers for efficient solar cells. **Joule**, Elsevier, v. 5, n. 1, p. 183–196, 2021.
- YU, B.; SHI, J.; TAN, S.; CUI, Y.; ZHAO, W.; WU, H.; LUO, Y.; LI, D.; MENG, Q. Efficient (> 20%) and stable all-inorganic cesium lead triiodide solar cell enabled by thiocyanate molten salts. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 60, n. 24, p. 13436–13443, 2021.
- YU, C.; CHEN, Z.; WANG, J. J.; PFENNINGER, W.; VOCKIC, N.; KENNEY, J. T.; SHUM, K. Temperature dependence of the band gap of perovskite semiconductor compound CsSnI_3 . **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 110, n. 6, 2011.
- YU, J.; ZHANG, L.; WANG, L.; ZHU, B. **S-scheme Heterojunction Photocatalysts: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2023.
- YUNAKOVA, O.; MILOSLAVSKII, V.; KOVALENKO, E. Exciton absorption spectrum of thin CsPbI_3 and CsPbBr_3 films. **Optics and Spectroscopy**, Springer, v. 112, p. 91–96, 2012.
- YUNAKOVA, O.; MILOSLAVSKII, V.; KOVALENKO, E.; KSENOFONTOVA, E. The absorption spectra of thin films of ternary compounds in the rBi-pBi_2 system. **Low Temperature Physics**, American Institute of Physics, v. 38, n. 10, p. 943–947, 2012.
- ZEMZEMI, M. A computational study of the electronic and thermoelectric properties of metal halide cubic perovskites CsBX_3 (b= ge, sn, pb and x= cl, br, i). **Lithuanian Journal of Physics**, v. 63, n. 2, 2023.
- ZENG, Y.; SZYMANSKI, N. J.; HE, T.; JUN, K.; GALLINGTON, L. C.; HUO, H.; BARTEL, C. J.; OUYANG, B.; CEDER, G. Selective formation of metastable polymorphs in solid-state synthesis. **Science Advances**, v. 10, n. 3, p. eadj5431, 2024.
- ZHANG, J.; FANG, Y.; ZHAO, W.; HAN, R.; WEN, J.; LIU, S. Molten-salt-assisted CsPbI_3 perovskite crystallization for nearly 20%-efficiency solar cells. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 33, n. 45, p. 2103770, 2021.
- ZHANG, J. *et al.* Polar species for effective dielectric regulation to achieve high-performance CsPbI_3 solar cells. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 34, n. 41, p. 2202735, 2022.
- ZHANG, J.; SU, X.; SHEN, M.; DAI, Z.; ZHANG, L.; HE, X.; CHENG, W.; CAO, M.; ZOU, G. Enlarging photovoltaic effect: combination of classic photoelectric and ferroelectric photovoltaic effects. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 3, n. 1, p. 2109, 2013.

- ZHANG, S.; ZHANG, L.; TIAN, Q.; GU, X.; DU, Y.; ZHAO, K.; LIU, S. Spontaneous construction of multidimensional heterostructure enables enhanced hole extraction for inorganic perovskite solar cells to exceed 20% efficiency. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 12, n. 1, p. 2103007, 2022.
- ZHAO, B.; JIN, S.-F.; HUANG, S.; LIU, N.; MA, J.-Y.; XUE, D.-J.; HAN, Q.; DING, J.; GE, Q.-Q.; FENG, Y.; HU, J.-S. Thermodynamically stable orthorhombic γ -cspbi3 thin films for high-performance photovoltaics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 37, p. 11716–11725, PMID: 30153411, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06050>.
- ZHAO, Q.; HAZARIKA, A.; SCHELHAS, L. T.; LIU, J.; GAULDING, E. A.; LI, G.; ZHANG, M.; TONEY, M. F.; SERCEL, P. C.; LUTHER, J. M. Size-dependent lattice structure and confinement properties in cspbi3 perovskite nanocrystals: negative surface energy for stabilization. **ACS Energy Letters**, ACS Publications, v. 5, n. 1, p. 238–247, 2019.
- ZHAO, X.; LIU, T.; BURLINGAME, Q. C.; LIU, T.; III, R. H.; CHENG, G.; YAO, N.; GAO, F.; LOO, Y.-L. Accelerated aging of all-inorganic, interface-stabilized perovskite solar cells. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 377, n. 6603, p. 307–310, 2022.
- ZHAO, X.-G.; DALPIAN, G. M.; WANG, Z.; ZUNGER, A. Polymorphous nature of cubic halide perovskites. **Physical Review B**, APS, v. 101, n. 15, p. 155137, 2020.
- ZHAO, Y.; ZHU, K. Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 45, n. 3, p. 655–689, 2016.
- ZHENG, F.; TAN, L. Z.; LIU, S.; RAPPE, A. M. Rashba spin–orbit coupling enhanced carrier lifetime in ch3nh3pbi3. **Nano letters**, ACS Publications, v. 15, n. 12, p. 7794–7800, 2015.
- ZHOU, H.; CHEN, Q.; LI, G.; LUO, S.; SONG, T.-b.; DUAN, H.-S.; HONG, Z.; YOU, J.; LIU, Y.; YANG, Y. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 345, n. 6196, p. 542–546, 2014.

