

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DE DOPAGEM EM HALETOS DE PEROVSKITAS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

AUTORES:

Rayla Ngila Taveira de Brito¹, Dulce Maria de Araújo Melo¹, Fernando Velcic Maziviero¹, Ângelo Anderson Silva de Oliveira¹, Rodolfo Luiz Bezerra de Araújo Medeiros², Jhonatan Ferreira Câmara¹, Guilherme da Silva Lopes Fabris³

INSTITUIÇÃO:

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ³Universidade Federal de Pelotas

ESTUDO DE DOPAGEM EM HALETOS DE PEROVSKITAS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo estudar os efeitos de dopagens na perovskita padrão de CsPbI_3 a partir da utilização de K e Sb como dopante no sítio estrutural A e B, respectivamente. A determinação quantitativa desses dopantes foi feita a partir de um estudo prévio por DFT, ao qual objetivou a diminuição do alto band gap da perovskita padrão ao mesmo tempo que mantivesse sua estabilidade estrutural. Assim, com base nesses resultados, foi estabelecido 0,25 como ponto ótimo de dopagem para, assim, a posterior síntese das perovskitas CsPbI_3 , $\text{Cs}_{0,75}\text{K}_{0,25}\text{PbI}_3$ e $\text{CsPb}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}\text{I}_3$. A partir das caracterizações por DRX, foi observado que não houve mudanças perceptíveis na fase da perovskita após as dopagens, mas houve um indicativo de aumento de cristalinidade a partir dos difratogramas obtidos, refletindo em uma melhora na qualidade do material. Além disso, as dopagens proporcionaram um aumento na faixa de absorção da perovskita, especialmente em relação ao Sb, o qual reflete em uma melhora significativa para uma possível aplicação como camada fotoativa em dispositivos fotovoltaicos. Ainda, com os cálculos por meio da função matemática de Kubelka-Munk, os band gaps experimentais obtidos foram muito similares aos previstos teoricamente, o qual confirma a utilidade dessa ferramenta como meio de prever características e propriedades dos materiais. Por fim, de maneira geral, as perovskitas estudadas apresentaram um grande potencial de aplicação, tendo em vista o aumento da cristalinidade do material, a ampliação da sua faixa de absorção e a diminuição dos band gaps, parâmetros estes essenciais para um bom desempenho.

Palavras-chave: perovskitas, DFT, dopagem, band gap.

Abstract

The present work aims to study the effects of doping on the standard CsPbI_3 perovskite using K and Sb as dopants at the A and B structural sites, respectively. The quantitative determination of these dopants was carried out through a prior DFT study, which aimed to reduce the high band gap of the standard perovskite while maintaining its structural stability. Based on these results, 0.25 was established as the optimal doping point for the subsequent synthesis of CsPbI_3 , $\text{Cs}_{0,75}\text{K}_{0,25}\text{PbI}_3$, and $\text{CsPb}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}\text{I}_3$ perovskites. From XRD characterizations, it was observed that there were no perceptible changes in the perovskite's phase after doping, but there was an indication of increased crystallinity from the obtained diffractograms, reflecting an improvement in the material's quality. Additionally, the dopings resulted in an increased absorption range of the perovskite, especially with Sb doping, which reflects a significant improvement for potential application as a photoactive layer in photovoltaic devices. Moreover, the experimental band gaps obtained through Kubelka-Munk function calculations were very similar to those predicted theoretically, confirming the utility of this tool as a means to predict the characteristics and properties of materials. In conclusion, the studied perovskites showed great potential for application, considering the increase in material crystallinity, the expansion of its absorption range, and the reduction of band gaps, all of which are essential parameters for good performance.

Keywords: perovskites, DFT, doping, band gap.

Introdução

Nos últimos anos, o aumento da demanda por energia, combinado com a crescente preocupação ambiental devido às altas emissões de CO₂ dos combustíveis fósseis, impulsionou a busca por novas fontes de energia limpa e renovável. Nesse cenário, a energia solar fotovoltaica tem mostrado um crescimento expressivo, com uma geração recorde de cerca de 270 TWh em 2022. Além disso, em 2023, a energia solar fotovoltaica foi responsável por aproximadamente três quartos de toda a capacidade renovável instalada globalmente (IEA, 2023). Nesse contexto, a energia fotovoltaica tem desempenhado um papel crucial na transição energética, sendo uma fonte de energia limpa e renovável (AJAYAN, 2020).

Atualmente, os sistemas fotovoltaicos são predominantemente formados por semicondutores de silício de alta pureza, os quais atingem uma Eficiência de Conversão de Energia (PCE) acima de 20%. Entretanto, mesmo apresentando um bom PCE, esses sistemas apresentam custos elevados de produção e aquisição devido à necessidade de silício de grau solar e às altas temperaturas requeridas (KABIR *et al.*, 2018). Diante das limitações dos painéis fotovoltaicos de silício, a busca por novos materiais que possam superar essas barreiras têm intensificado a pesquisa no campo das células solares.

Entre os materiais emergentes, as perovskitas (PVK) têm se destacado como materiais promissores para a aplicação em células solares devido às suas notáveis propriedades optoeletrônicas, alta mobilidade dos portadores de carga, coeficiente de absorção elevado, capacidade de ajuste de band gap (E_g) e baixo custo de produção (ZUO *et al.*, 2016). Os hálitos de perovskitas são compostos com estrutura cristalina do tipo ABX₃, em que o sítio A é ocupado por um cátion monovalente, B por um cátion bivalente e X por um ânion haleto. Dentre esses materiais, a PVK de maior destaque é a de composição CsPbI₃, ao qual apresenta um band gap favorável de aproximadamente 1.73 eV e alto PCE (FANG *et al.*, 2019). Entretanto, a fase ativa para aplicação fotovoltaica é a α -CsPbI₃, ao qual é instável em condições ambientes e logo é convertida na fase inativa δ -CsPbI₃ termodinamicamente estável e de alto E_g de 2,7 eV (XIANG *et al.*, 2018). Assim, para resolver esse problema, diversas estratégias têm sido exploradas para estabilizar a fase ativa, como o uso de aditivos e dopagens (OUEDRAOGO, 2020).

A dopagem é um processo que envolve a introdução de átomos ou íons na estrutura cristalina da perovskita, ajustando suas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais. Assim, através da dopagem, é possível ajustar o band gap para melhor absorção de luz e aumentar a mobilidade dos portadores de carga, reduzindo a recombinação de elétrons e buracos. Além disso, alguns dopantes também podem proporcionar melhorias na resistência da perovskita à umidade, oxigênio e variações térmicas, aumentando a estabilidade estrutural e a durabilidade das células solares (HU *et al.*, 2017).

Desse modo, o presente trabalho tem por objetivo sintetizar perovskitas de estrutura ABX₃ a partir de um padrão, δ -CsPbI₃, de band gap elevado, e realizar dopagens no sítio A e B, visando reduzir seu band gap, bem como avaliar e analisar seu potencial de aplicabilidade como camada fotoativa em células solares, tendo em vista seus parâmetros elétricos e ópticos.

Metodologia

Os sais precursores utilizados para a síntese das perovskitas estudadas foram: Iodeto de Césio (CsI, 99,9%), Iodeto de Chumbo II (PbI₂, >98%), Iodeto de Potássio (KI, >99%) e Iodeto de Antimônio (SbI₃, 99,8%), todos da Sigma-Aldrich, com exceção do SbI₃ proveniente da Merck. Foi utilizado o método de engenharia de solventes para as sínteses, ao qual foram utilizados Dimetilformamida (DMF) e Dimetilsulfóxido (DMSO) como solventes e o tolueno como antissolvente. A solução precursora foi preparada a partir de uma proporção 70:30 de DMF:DMSO.

Após a precipitação do material com a adição do antissolvente, foram feitas lavagens para a retirada do sobrenadante para então o posterior tratamento térmico a 160 °C por 2 horas.

Para a determinação quantitativa dos dopantes, foi realizado em um primeiro momento um estudo computacional por DFT (*Density Functional Theory*), visando a obtenção de um band gap de maior potencial de aplicação ao mesmo tempo que mantivesse a estabilidade estrutural do material. Com isso, por meio dos resultados teóricos obtidos, foi possível fundamentar a dopagem realizada.

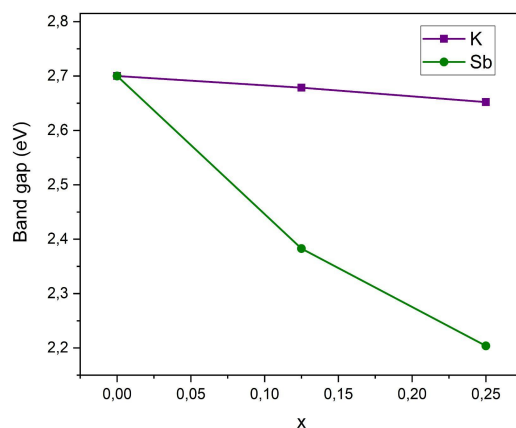
A estrutura cristalina dos materiais foi investigada utilizando a técnica de Difração de Raios X (DRX), através do equipamento da marca Shimadzu XRD7000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 30 kV e 30 mA, operando na faixa de 2θ de 10 a 80° em 0,02°/passo e velocidade de varredura de 2°/min. As fases presentes foram identificadas através de refinamento dos dados utilizando o método de Rietveld a partir de fichas cristalográficas contidas no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Os perfis de absorbância e reflectância foram obtidos a partir de um espectrofotômetro UV-vis da marca Shimadzu UV-2450 com lâmpada de tungstênio e deutério operando na faixa de 190 – 900 nm, equipado com um módulo de leitura de reflectância difusa para sólidos. Os valores de band gap foram calculados a partir da função matemática de Kubelka-Munk aplicada aos perfis de reflectância dos materiais.

Resultados e Discussão

O estudo por DFT para a determinação quantitativa dos dopantes foi essencial para fundamentar a dopagem realizada. A partir do Gráfico 1, é possível observar a tendência de diminuição do E_g à medida que se aumenta a quantidade de dopantes, sendo essa diminuição ainda mais pronunciada para a adição de Sb. Assim, a partir desses resultados, 0,25 de dopante apresentou um menor band gap para ambos os dopantes. Dessa forma, foi estabelecido o ponto ótimo de 0,25 de dopantes para o sítio A e B em que o E_g para a dopagem com K seria de 2,6521 eV e para Sb de 2,2038 eV. Além disso, também é possível analisar que a introdução de Sb reflete em uma redução significativa do band gap do material, enquanto que para a introdução de K, uma redução sutil. Assim, a perovskita padrão CsPbI_3 , bem como as $\text{Cs}_{0,75}\text{K}_{0,25}\text{PbI}_3$ e $\text{CsPb}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}\text{I}_3$ foram sintetizadas e caracterizadas.

Gráfico 1. Quantidade de dopantes e seus respectivos band gaps

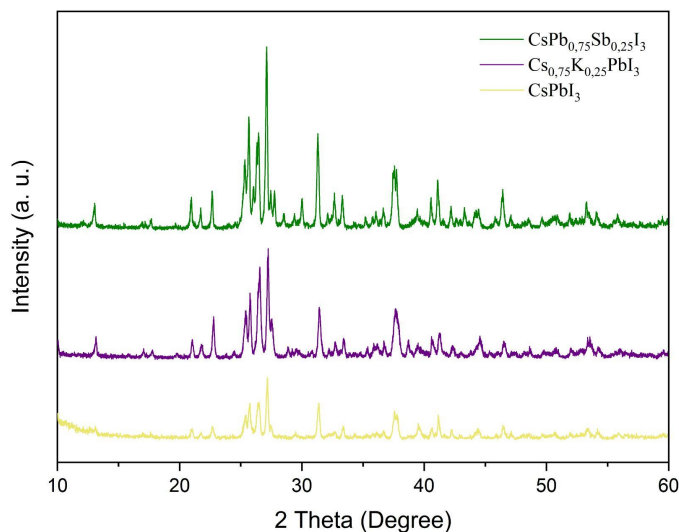


Fonte: Autora, 2024

A partir da análise por DRX, foram obtidos os difratogramas para as três perovskitas (Figura 1). Com o refinamento, foram identificados picos característicos da fase ortorrômbica $\delta\text{-CsPbI}_3$, ao

qual apresenta grupo espacial *pmna*. Além disso, para o refinamento, foi utilizada a carta de cif 27979, que apresentou *sig* de 1,82 e 1,89 para as dopagens com K e Sb, respectivamente.

Figura 1. Difratogramas dos materiais

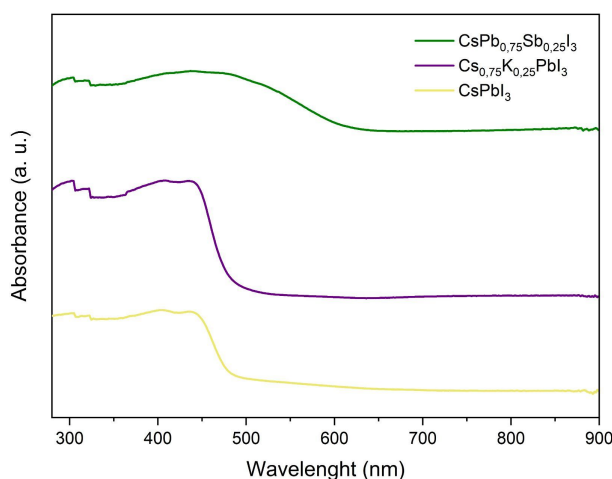


Fonte: Autora, 2024

Analisando a Figura 1, é possível observar um indicativo de aumento de cristalinidade do material com a adição dos dopantes, tendo em vista uma maior intensidade e afinamento dos picos, especialmente quando utilizado o Sb. Assim, com o aumento da cristalinidade, o material apresenta um maior potencial de aplicabilidade, tendo em vista que a qualidade do material está diretamente relacionada com seu desempenho.

Com a análise de UV-vis, de acordo com a Figura 2, é possível observar que a absorbância de ambos os materiais dopados apresentaram uma ampliação da faixa de absorção, sendo ainda mais pronunciada pela adição de Sb. Como consequência, esses materiais poderão ser mais eficientes quando utilizados como camada foto absorvedora, pois quanto maior a faixa de absorção da luz, maior será a conversão de luz em eletricidade pelo dispositivo.

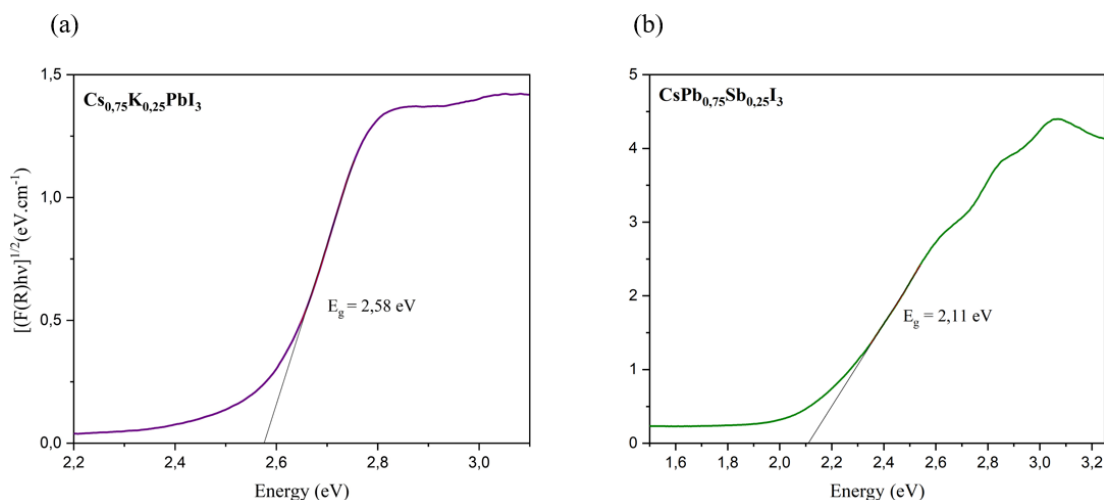
Figura 2. Perfis de absorbância dos materiais



Fonte: Autora, 2024

A partir do tratamento matemático dos dados de reflectância pelas equações de Kubelka-Munk, foi possível obter os valores de band gaps das perovskitas dopadas (Figura 3).

Figura 3. Band gaps dos materiais: (a) $\text{Cs}_{0,75}\text{K}_{0,25}\text{PbI}_3$ (b) $\text{CsPb}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}\text{I}_3$



Fonte: Autora, 2024

Assim, o band gap obtido experimentalmente para a dopagem com K foi de 2,58 eV e, para Sb, 2,11 eV. A boa concordância entre os valores de band gap experimentais e teóricos sugere que a estrutura cristalina do material sintetizado foi formada corretamente e que a dopagem foi eficaz. Além disso, valida a precisão dos cálculos teóricos de DFT realizados, reforçando a utilidade desses cálculos para a previsão de propriedades eletrônicas em materiais semelhantes.

Conclusões

Os estudos prévios realizados por DFT demonstraram uma promissora redução dos band gaps com a estratégia de dopagem, o que foi confirmado experimentalmente. Além disso, os difratogramas mostraram a manutenção da fase cristalina da perovskita padrão CsPbI_3 , indicando que a introdução de dopantes não promoveu alterações perceptíveis no perfil cristalográfico, exceto por um aumento na cristalinidade do material. As análises espectroscópicas também evidenciaram um efeito significativo dos dopantes na ampliação da faixa de absorção, especialmente em relação ao Sb. Assim, este estudo permitiu verificar os efeitos da dopagem nas propriedades das perovskitas, possibilitando sua otimização para possíveis aplicações em células solares.

Agradecimentos

Agradeço ao Instituto de Química da UFRN e ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LabTam) por oportunizar o desenvolvimento do projeto. O presente trabalho foi realizado com apoio do Programa de Formação de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP-PRH 32).

Referências Bibliográficas

AJAYAN, J. et al. A review of photovoltaic performance of organic/inorganic solar cells for future renewable and sustainable energy technologies. **Superlattices and Microstructures**, v. 143, p. 106549, 2020.

FANG, Zhi et al. Bandgap alignment of α -CsPbI₃ perovskites with synergistically enhanced stability and optical performance via B-site minor doping. **Nano Energy**, v. 61, p. 389-396, 2019.

HU, Yanqiang et al. Bismuth incorporation stabilized α -CsPbI₃ for fully inorganic perovskite solar cells. **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 10, p. 2219-2227, 2017.

IEA, S. Solar - IEA 2023. Disponível em: <<https://www.iea.org/energy-system/renewables/solar-pv>>.

KABIR, Ehsanul et al. Solar energy: Potential and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 894-900, 2018.

OUEDRAOGO, Nabonswende Aida Nadege et al. Stability of all-inorganic perovskite solar cells. **Nano Energy**, v. 67, p. 104249, 2020.

XIANG, Sisi et al. The synergistic effect of non-stoichiometry and Sb-doping on air-stable α -CsPbI₃ for efficient carbon-based perovskite solar cells. **Nanoscale**, v. 10, n. 21, p. 9996-10004, 2018.

ZUO, Chuantian et al. Advances in perovskite solar cells. **Advanced Science**, v. 3, n. 7, p. 1500324, 2016.