

## ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE PEROVSKITAS 2D HÍBRIDAS DE GERMÂNIO COMO ALTERNATIVA AO CHUMBO

JÔNATAS FAVOTTO DALMEDICO<sup>1</sup>; LUIS OCTAVIO DE ARAUJO<sup>2</sup>; DIEGO  
GUEDES-SOBRINHO<sup>3</sup>; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – jf.dalmedico@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal do Paraná – luisoct\_@hotmail.com.br

<sup>3</sup>Universidade Federal do Paraná – guedes.sobrinho.d@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Perovskitas de haleto são semicondutores promissores que possuem baixo custo (KIM, 2020) e têm se destacado como alternativas ao silício na fabricação de células solares (SCs). Dispositivos baseados na perovskita 3D MAPbI<sub>3</sub> (MA = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>) têm atingido eficiências de conversão fotovoltaica (PCE) em torno de 22,5% (DAHALL, 2022). Entretanto, a baixa estabilidade dessa perovskita 3D frente a umidade motivou a comunidade científica a buscar por materiais alternativos (JENA, 2019). Neste contexto, as perovskitas 2D ou quasi-2D de fase Ruddledsen-Popper (RP) têm se mostrado promissoras (DUYEN, 2015). Elas são caracterizadas pela fórmula geral  $(A')_2(A)_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , na qual  $A'$  é um cátion orgânico hidrofóbico de cadeia longa,  $A$  é um cátion orgânico monovalente,  $B$  é um cátion metálico divalente,  $X$  é um ânion haleto e  $n$  refere-se ao número de camadas de octaedros  $BX_6$  presentes nestes materiais (CHEN, 2018). A Figura 1 mostra uma representação das estruturas cristalinas das perovskitas 2D e 3D.

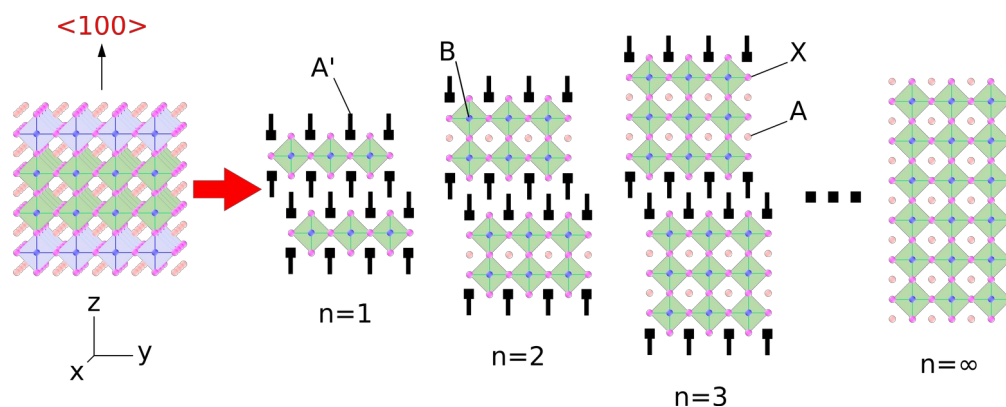


Figura 1 – Representação das estruturas cristalinas de perovskitas  $(A')_2(A)_{n-1}B_nX_{3n+1}$  (2D) e  $ABX_3$  (3D) (autoria própria).

As SCs compostas por perovskitas de fórmula  $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$  (BA = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>) alcançam valores de PCE menores (14%) (LIU, 2022), impactando a mudança de 3D para 2D da perovskita sobre seu desempenho final. Além disso, considera-se prejudicial ao meio ambiente a presença de Pb nos materiais citados, o que torna o cenário vantajoso para materiais 2D baseados em Ge. Esse metal divalente tem o potencial de resolver simultaneamente o problema da estabilidade frente a umidade e a toxicidade associada ao Pb. Todavia, o impacto da substituição de Pb por Ge nas perovskitas 2D  $(BA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  ainda é uma questão em aberto. Recentemente, CHANG *et al.* (2019) mostraram que perovskitas baseadas no Ge com a composição  $(BA)_2(MA)_{n-1}Ge_nBr_{3n+1}$  possuem

propriedades promissoras e, diferentemente de perovskitas a base de Pb, são similares ao seu análogo 3D, o que favorece a integração de materiais 2D e 3D em SCs e LEDs. Sendo assim, o presente estudo visa investigar a estrutura eletrônica da perovskita 2D após a substituição de Pb por Ge, a adição de cátions de cadeia longa na estrutura cristalina e a influência desses mesmos cátions sobre a camada inorgânica da perovskita.

## 2. METODOLOGIA

As propriedades das perovskitas 2D  $(BA)_2(MA)_{n-1}Ge_nBr_{3n+1}$  ( $n=1, 2, 3, 4$ ) e da perovskita 3D  $MAGeBr_3$  (equivalente a  $n=\infty$ ) foram estudadas através de cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando a aproximação semilocal de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) para o funcional de troca e correlação. O código *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) foi empregado para resolver as equações de Kohn-Sham, o qual utiliza o método dos projetores de onda aumentada (PAW) para esta finalidade (BLÖCHL, 1994). A estrutura de todos os materiais foi completamente otimizada com relação ao tensor de stress e posições atômicas, tanto considerando a correção de van der Waals proposta por GRIMME (2006) (PBE+D3) como desconsiderando-a (PBE). Correções relativísticas associadas ao acoplamento spin-órbita (SOC) também foram incluídas para ambas as estruturas, objetivando analisar seu impacto sobre as energias do *gap* e estabilidade de cada material analisado (PBE+D3+SOC e PBE+SOC, respectivamente). Esse protocolo vem sendo aplicado com sucesso em perovskitas 3D orgânicas e inorgânicas (ARAUJO, 2021).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 compara os valores de parâmetros de rede calculados nesse trabalho com os resultados obtidos por CHANG *et al.* (2019). Com o aumento do índice  $n$ , houve uma redução do ângulo de rede  $\alpha$ , expansão em  $z$  e mesma proporção em  $x$  e  $y$ . As configurações sem D3 foram a exceção com aumento de  $\alpha$  em  $n=4$ . Na Figura 2 há uma comparação entre valores de energia de *gap* calculados nesse trabalho (símbolos preenchidos) e aqueles obtidos por CHANG *et al.* (2019) (símbolos vazios), onde ocorre a variação do número de camadas de octaedros da parte inorgânica. Os valores para PBE (preto) foram os maiores entre os calculados, porém, subestimados em comparação aos valores obtidos através da absorção de luz (Abs) e espectro de fotoluminescência (PL). Os cálculos com a adição de apenas SOC (verde-escuro) apresentaram mudança irrisória, onde o Ge atingiu uma energia de SOC de 0,01 eV que é menos de 10% da energia de SOC (1,2 eV) apresentada pelo Pb (ARAUJO, 2021). O impacto do SOC na energia de *gap* foi pequeno, pois os orbitais  $s$  e  $p$  do Ge contribuem majoritariamente nas bandas de energia. Sendo que o orbital  $s$  contribui na banda de valência (juntamente do orbital  $p$  do Br), e o orbital  $p$  contribui na banda de condução. Todavia, foi com a adição do D3 (verde-claro e vermelho) que os valores foram reduzidos. Todas as configurações estudadas apresentaram redução da energia de *gap* com o empilhamento progressivo das  $n$  camadas, com exceção das composições para  $n=4$  em PBE e PBE+SOC. Nessa configuração ocorreu um aumento do ângulo de rede da célula unitária  $\alpha=89,63^\circ \Rightarrow 97,45^\circ$  ( $n=3 \Rightarrow 4$ ) deformando a estrutura, causando uma redução no volume das cavidades cuboctaédricas ocupadas pelo cátion MA e também

levando à deformação dos octaedros presentes na região da intracamada na forma do deslocamento *off-centering* do átomo de Ge, o que causou um aumento da energia de *gap*.

Tabela 1 – Comparação entre os parâmetros de rede calculados nesse trabalho e aqueles reportados por CHANG *et al.* (2019) (\*).

Metodologia Empregada	Parâmetros de Rede (Å)				
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=∞
PBE	x = 7,98	x = 8,30	x = 8,30	x = 8,45	x = 6,08
	y = 8,32	y = 8,87	y = 8,68	y = 8,50	y = 5,77
	z = 19,72	z = 20,02	z = 26,20	z = 32,92	z = 6,10
	$\alpha = 110,97^\circ$	$\alpha = 102,69^\circ$	$\alpha = 89,63^\circ$	$\alpha = 97,45^\circ$	$\alpha = 89,19^\circ$
PBE+D3	x = 7,72	x = 8,01	x = 8,10	x = 8,07	x = 5,83
	y = 8,00	y = 8,52	y = 8,36	y = 8,29	y = 5,69
	z = 15,85	z = 18,44	z = 24,03	z = 30,41	z = 5,83
	$\alpha = 112,04^\circ$	$\alpha = 102,92^\circ$	$\alpha = 90,56^\circ$	$\alpha = 81,28^\circ$	$\alpha = 90,34^\circ$
PBEsol*	x = 7,83	x = 8,00			
	y = 7,83	y = 7,83			
	z = 28,23	z = 38,70	-	-	-
	$\alpha = 90,00^\circ$	$\alpha = 90,00^\circ$			
Experimental*	x = 8,24	x = 8,24			x = 5,82
	y = 8,24	y = 8,24			y = 5,82
	z = 14,11	z = 19,52	-	-	z = 5,82
	$\alpha = 88,53^\circ$	$\alpha = 88,53^\circ$			$\alpha = 88,53^\circ$

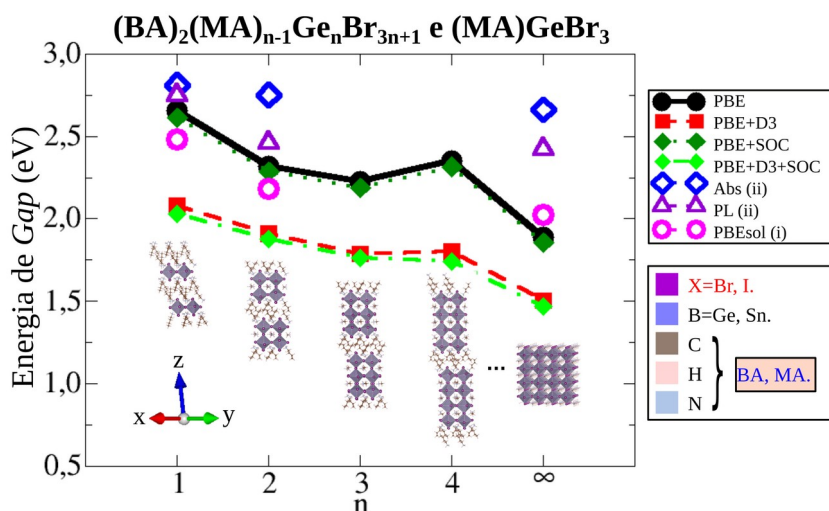


Figura 2 – Energias de *gap* calculadas para as configurações com os protocolos PBE, PBE+D3, PBE+SOC e PBE+D3+SOC em comparação com os resultados teóricos (PBEsol) (i) e experimentais (ii) obtido por CHANG *et al.* (2019) por meio de absorção de luz (Abs), espectro de fotoluminescência (PL).

#### 4. CONCLUSÕES

Realizamos um estudo através de cálculos de primeiros princípios das propriedades estruturais e eletrônicas das perovskitas de haleto híbridas de composição  $(BA)_2(MA)_{n-1}Ge_nBr_{3n+1}$  (2D) e  $MAGeBr_3$  (3D). Esse estudo mostra uma correlação entre parâmetros de rede e energia de *gap*. Constatamos que a

adição de cátions BA hidrofóbicos influenciou as propriedades eletrônicas e estruturais das perovskitas 2D e quasi-2D. Nesse contexto, ao contrário da correção SOC, D3 apresentou maior alteração das propriedades. Isso se deve à interação interatômica entre cátions e octaedros que afetou a energia de *gap* com o aumento de *n* camadas inorgânicas. Com isso, perovskitas baseadas em Ge prometem não apenas resistência a umidade mas também propriedades eletrônicas ajustáveis em função da otimização estrutural.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLÖCHL, P.E. Projector Augmented-Wave Method. **Physical Review B**, v.50, n.24, p.17593-17979, 1994.

CHANG, X. *et al.* Layered Germanium Hybrid Perovskite Bromides: Insights from Experiments and First-Principles Calculations. **Advanced Functional Materials**, v.29, n.31, p.1903528-1903528, 2019.

CHEN, Y. *et al.* 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Optoelectronics. **Advanced Functional Materials**, [S.L.], v.30, n.2, p.1703487, 2018.

DAHAL, B.; LI, W. Configuration of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cell and its Effect on the Device's Performance: A Review. **Advanced Functional Materials**, [S.L.], v.9, n.19, p.2200042, 2022.

DUYEN, H. C. *et al.* 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications. **Journal of the American Chemical Society**, v.137, n.24, p.7843-7850, 2015.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal Of Computational Chemistry**, [S.L.], v.27, n.15, p.1787-1799, 2006.

ARAUJO, L.O. *et al.* Bulk Rashba Effect Splitting and Suppression in Polymorphs of Metal Iodine Perovskites. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v.12, n.30, p.7245-7251, 2021.

JENA, A.K; KULKARNI, A.; MIYASAKA, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. **Chemical Reviews**, v.119, n.5, p.3036-3103, 2019.

KIM, J.Y. *et al.* High-Efficiency Perovskite Solar Cells. **Chemical Reviews**, v.120, n.15, p.7867-7918, 2020.

KUMAR, A. *et al.* Effect of 2D Perovskite Layer and Multivalent Defect on the Performance of 3D/2D Bilayered Perovskite Solar Cells Through Computational Simulation Studies. **Solar Energy**, v.223, p.193-201, 2021.

LIU, Z. *et al.* High-performance Ruddlesden–Popper two-dimensional perovskite solar cells via solution processed inorganic charge transport layers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v.24, n.26, p.15912-15919, 2022.