

ESTUDO COMPUTACIONAL DE PEROVSKITAS BASEADAS EM IODO E GERMÂNIO

JÔNATAS FAVOTTO DALMEDICO¹; LUIS OCTAVIO DE ARAUJO²; DANILLO NEVES SILVEIRA³; DIEGO GUEDES-SOBRINHO⁴; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI⁵

¹Universidade Federal de Pelotas - jf.dalmedico@gmail.com

²Universidade Federal do Paraná - luisoct_@hotmail.com.br

³Universidade Federal do Paraná - danieloneves@ufpr.br

⁴Universidade Federal do Paraná - guedes.sobrinho.d@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas - mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Perovskitas híbridas de haleto (MHPs) são promissores semicondutores orgânico-inorgânicos destinados a aplicações optoeletrônicas (BATI, 2020) e que vêm se destacando pelas suas propriedades (BLANCON, 2020), eficiência na conversão (*Power Conversion Efficiency - PCE*) de energia solar (JEONG, 2021) e sua composição de baixo custo, possibilitando a variabilidade e o melhoramento de suas propriedades (BLANCON, 2020). Em especial, MHPs bidimensionais (2D) vem chamando a atenção por possuírem maior estabilidade termodinâmica em comparação às tridimensionais (3D) (KIM, 2022), apesar de inicialmente apresentarem menor PCE (LIANG, 2021). Nesse contexto, MHPs 2D da família Ruddlesden-Popper (RP) se mostram mais atraentes (DUYEN, 2015) e possuem fórmula química $(A')_2(A)_{n-1}B_nX_{3n+1}$, cuja composição admite, por exemplo, os metais $B=Ge, Sn, Pb$ e haletos $X=I, Br, Cl$ na parcela inorgânica. Já a parte orgânica, vista na Figura 1, inclui o cátion espaçador hidrofóbico A' e o cátion interno A para $n>1$. Devido ao risco ambiental e toxicidade proporcionados pelo emprego de Pb (metal comumente usado na síntese das MHPs), há uma grande demanda para metais alternativos como o Ge. Inicialmente, por apresentarem propriedades análogas às estruturas 3D, MHPs 2D baseadas em Ge possuem vantagem na aplicação em estruturas 2D-3D combinadas e aplicações em LEDs (CHANG, 2019); além da expectativa de poderem ultrapassar seus análogos de Pb em performance quando aplicados em diodos (MORTEZA, 2023). Essas características apontam para um alto potencial de aplicabilidade dos sistemas 2D de MHPs baseadas em Ge. Portanto, o presente trabalho tem por objetivo analisar composições 2D e 3D de MHPs baseadas em Ge através de uma metodologia sistemática, baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a qual visa não somente analisar a variação das propriedades eletrônicas em relação ao empilhamento de camadas, mas também o efeito da interação entre as parcelas orgânica e inorgânica sobre as propriedades estruturais e energéticas.

2. METODOLOGIA

O trabalho utiliza cálculos de primeiros princípios fundamentados na DFT para estudar as perovskitas de haleto híbridas 2D $BA_2MA_{n-1}Ge_nI_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, 4$ e 5) e 3D $MAGeI_3$ ($n=\infty$), da família RP, no âmbito de suas propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas. Escolhemos o cátion espaçador hidrofóbico butilamônio ($A'=BA$) e metilamônio ($A=MA$) para nossas análises. O protocolo de otimização das estruturas foi baseado na DFT (KOHN, 1965) com o seu

funcional de troca e correlação na formulação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW, 1996). Para os cálculos *ab initio*, empregamos o pacote computacional Vienna *ab initio Simulation Package* (VASP) (KRESSE, 1996) para resolver as equações de Kohn-Sham através do método dos projetores de onda aumentada (PAW) (BLÖCHL, 1994). As composições sofreram relaxamento completo de suas estruturas através de critérios de convergência iônica e eletrônica, além de uma energia de corte e uma malha de pontos \mathbf{k} para estruturas 2D ($4 \times 4 \times 3$) e 3D ($6 \times 6 \times 6$). Nossa metodologia também inclui correções de van der Waals (D3) (GRIMME, 2006), acoplamento spin-órbita (SOC) e de quasipartícula DFT-1/2 (FERREIRA, 2008). Esse protocolo de cálculo já foi empregado na literatura (GUEDES-SOBRINHO, 2023) e será reproduzido nas composições da Figura 1.

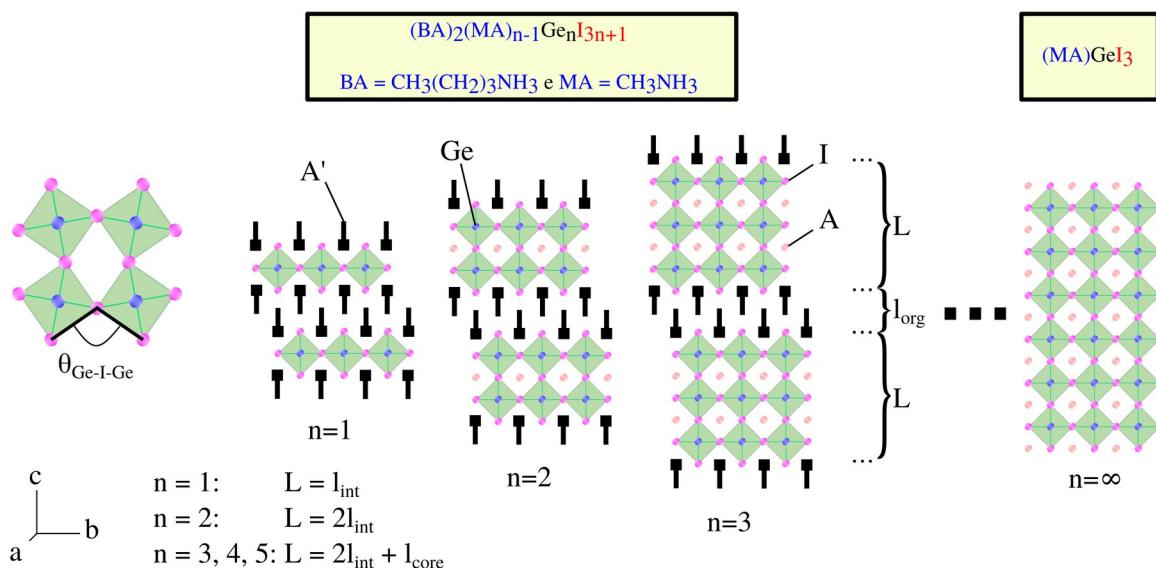


Figura 1 – Representação das estruturas de perovskitas de haleto híbridas $(\text{A}')_2(\text{A})_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ (2D) e ABX_3 (3D), onde $n=1, 2, 3, 4, 5$ e ∞ são camadas empilhadas, L e l_{org} são as espessuras das camadas inorgânica e orgânica (autoria própria).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2(a) mostra todos os protocolos metodológicos aplicados no cálculo da energia de banda proibida para todas as configurações estudadas. As energias de *gap* seguem a tendência de redução cadenciada com mais camadas inorgânicas empilhadas, com exceção daqueles protocolos sem a correção D3. Os casos de cálculo PBE, PBE+SOC, PBE-1/2 e PBE-1/2+SOC levaram a valores de energia de *gap* estagnados para as estruturas com $n=2, 3$ e 4 . Em comparação com o protocolo padrão PBE, adicionar a correção D3 (PBE+D3) resultou em um fechamento em torno de $-17,0\%$ nas energias de *gap*. Essa mudança mostra um efeito de compressão (atratividade) pelas correções de van der Waals na estrutura atômica das camadas de octaedros $[\text{GeI}_6]$. Observando a Tabela 1, $\theta_{\text{Ge}-\text{I}-\text{Ge}}$ próximo a 180° condiz com um cubooctaedro perfeitamente simétrico e sem distorções, o que contribui para um maior fechamento de *gap*, como o ocorrido na composição para $n=5$. Enquanto que um menor $\theta_{\text{Ge}-\text{I}-\text{Ge}}$ implica em uma abertura de *gap*, explicando o pico de energia de *gap* para $n=1$. Com a inclusão do SOC (PBE+SOC) as energias de *gap* diminuíram em $-7,6\%$.

nas composições 2D e sem mudanças para 3D ($n=\infty$). Em contraste, a DFT-1/2 (PBE-1/2) abriu consideravelmente os *bandgaps* em mais de 45,0 %, ao otimizar o orbital p do átomo de I responsável pela maior contribuição no mínimo da banda de valência (VBM). Por último, empregamos o protocolo PBE+D3+SOC-1/2 que resultou em um alteração percentual de 9,3% até 25,0% em relação ao padrão PBE. Em comparação com o protocolo PBE0+SOC para $n=1,2,3,4$ e ∞ (MA, 2018), nossos resultados apresentaram desvio de 0,4%, -18,5%, -17,9%, -17,9% e -14,2%, respectivamente. Enquanto que, em relação ao protocolo de absorção de luz (Abs) de Stoumpos et al. (2015), nosso resultado para a perovskita 3D ($n=\infty$) apresentou um desvio de -7,9%.

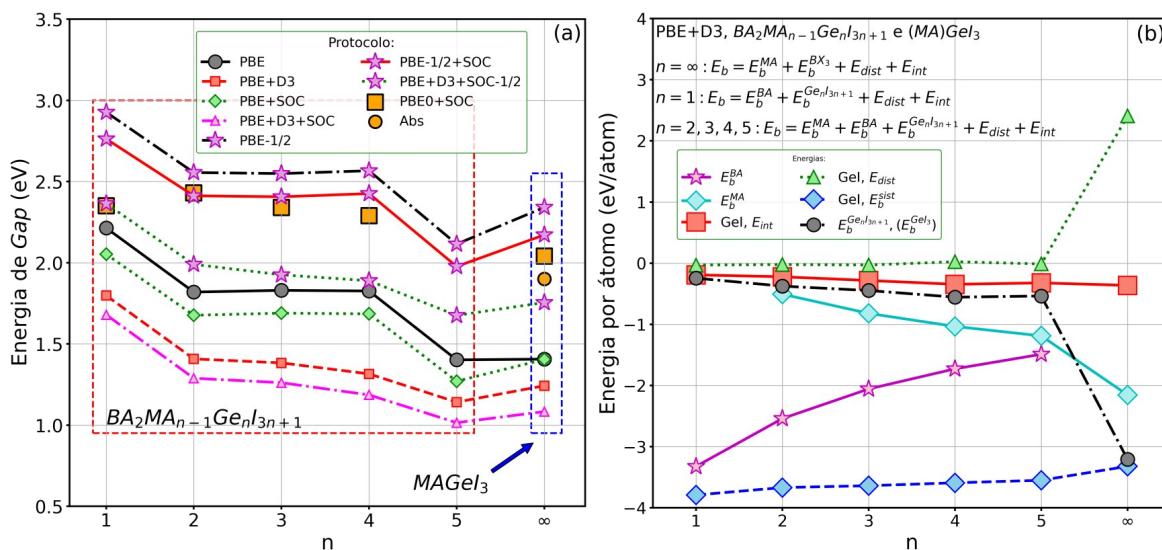


Figura 2 – Representação dos (a) protocolos empregados no cálculo da energia de gap e (b) dos valores de energia de ligação para todas as composições 2D e 3D (autoria própria).

Tabela 1 – Valores mínimo e máximo do ângulo de ligação $\theta_{Ge-I-Ge}$ por camada n empilhada, os quais descrevem o ângulo entre octaedros $[GeI_6]$ no plano equatorial e na direção apical em ambas as regiões: interface I_{int} e caroço I_{core} .

n	$\theta_{Ge-I-Ge}(I_{int})$ (°)		$\theta_{Ge-I-Ge}(I_{core})$ (°)	
	Equatorial	Apical	Equatorial	Apical
1	151,96–158,40	-	-	-
2	153,10–176,35	160,61–169,26	-	-
3	154,97–174,72	166,10–176,40	152,04–166,24	166,32–176,14
4	155,12–173,33	159,31–174,33	153,29–172,21	157,65–176,01
5	155,69–173,56	163,65–176,27	154,42–172,12	156,85–177,17
∞	-	-	167,88–169,86	169,86–169,86

Na Figura 2(b) encontramos as energias de ligação (E_b^{sist}) formuladas com as contribuições relativas às energias de interação, distorção e de ligação. Inicialmente, as composições vão da E_b^{sist} mais estável com $n=1$ (-3,79 eV) até a menos estável com $n=\infty$ (-3,32 eV). A contribuição do espaçador (E_b^{BA}) segue a mesma tendência, porém contribui apenas para os sistemas 2D, enquanto que a contribuição do cátion (E_b^{MA}) aparece apenas para $n>1$ até $n=\infty$. Em módulo, a energia de interação se mostra sempre maior que a de distorção ($|E_{int}|>|E_{dist}|$),

onde a energia de distorção E_{dist} é sempre menor que a energia de ligação dos octaedros $E_b^{\text{Ge}_n \text{I}_{3n+1}}$.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho realizamos um estudo de caracterização das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas das configurações de MHPs 2D ($n=1,2,3,4$ e 5) e 3D ($n=\infty$) baseadas em Ge e I. Aplicamos diversos protocolos de cálculo e suas combinações e o PBE+D3+SOC-1/2 foi aquele que resultou em uma estrutura eletrônica mais precisa em relação ao *gap* óptico ao combinar as contribuições relativísticas com as forças de longo alcance. A metodologia empregada também serviu para compreender a contribuição das energias de interação e distorção entre as partes orgânica e inorgânica. E, paralelamente, foi possível visualizar o efeito do empilhamento de camadas inorgânicas e da variação dos ângulos de ligação no que culminou na mudança da energia de *gap*. Nossos resultados mostram-se promissores e passíveis de aplicação na análise de outras perovskitas de mesma família para metais B=Ge, Sn, Pb e haletos X=I, Br, Cl.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BATI, A. S. R., BATMUNKH, M., SHAPTER, J. G. Emerging 2D layered materials for perovskite solar cells. **Advanced Energy Materials**, v.10, n.13, p.1902253, 2020.
- BLANCON, J.-C., et al. Semiconductor physics of organic–inorganic 2D halide perovskites. **Nature Nanotechnology**, v.15, n.12, p.969-985, 2020.
- 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.
- 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.
- FERREIRA, L.G., MARQUES, M., TELES, L.K. Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors. **Physical Review B**, v.78, n.12, p.125116, 2008.
- 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.
- GUEDES-SOBRINHO, D., et al. Revealing the impact of organic spacers and cavity cations on quasi-2D perovskites via computational simulations. **Scientific Reports**, v.13., n.1, p.4446, 2023.
- JEONG, J., et al. Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells. **Nature**, v.592, n.7854, p.381-385, 2021.
- KIM, M., et al. Conformal quantum dot–SnO₂ layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells. **Science**, v.375, n.6578, p.302-306, 2022.
- KRESSE, G., FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, v.54, n.16, p.11169, 1996.
- KOHN, W. e SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v.140, n.4A , p.A1133–A1138, 1965.
- LIANG, C., et al. Two-dimensional Ruddlesden–Popper layered perovskite solar cells based on phase-pure thin films. **Nature Energy**, v.6, n.1, p.38-45, 2021.
- MA, L., et al. Tin and germanium based two-dimensional Ruddlesden–Popper hybrid perovskites for potential lead-free photovoltaic and photoelectronic applications. **Nanoscale**, v.10, n.24, p.11314-11319, 2018.
- MORTEZA, A. N., et al. Homomeric chains of intermolecular bonds scaffold octahedral germanium perovskites. **Nature**, p.1-8, 2023.
- PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, 1996, v.77, n.18, p.3865, 1996.
- STOUMPOS, C. C., et al. Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties. **Journal of the American Chemical Society**, v.137, n.21, p.6804-6819, 2015.