

PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DA PEROVSKITA DE HALETO DE METAL HÍBRIDA BA_2SnI_4 : UMA ABORDAGEM *AB INITIO* E SEMI-EMPÍRICA

JÔNATAS F. DALMEDICO¹; DANILO N. SILVEIRA²; DIEGO GUEDES-SOBRINHO³; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI⁴

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

²Universidade Federal do Paraná – daniloneves@ufpr.br

³Universidade Federal do Paraná – guedes.sobrinho.d@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Perovskitas híbridas de haleto metálicos (MHPs) 2D de baixa dimensionalidade têm se destacado como uma tendência emergente na comercialização de células fotovoltaicas (ETGAR, 2018), devido às suas propriedades optoeletrônicas promissoras, como elevada absorção de luz, alta tolerância a defeitos e baixas energias de ligação excitônica (KUMAR, 2021). As MHPs 2D baseadas em Pb são amplamente estudadas; no entanto, questões relacionadas à toxicidade e impactos ambientais têm impulsionado a busca por substitutos, como o Sn, que apresenta propriedades optoeletrônicas semelhantes (LI, 2022). Alterações na composição inorgânica desses materiais podem influenciar propriedades cruciais, como a energia de *gap* (E_g), a absorção de luz e a energia de ligação excitônica (MITIZI, 2001). Esses efeitos decorrem dos confinamentos quântico e dielétrico, que governam o comportamento excitônico (EVEN, 2014) e a dissociação de cargas para o transporte (WU, 2022). Portanto, a compreensão dessas propriedades é fundamental para o avanço na produção e comercialização de células solares.

Apesar dos recentes avanços (SILVEIRA, 2024), o comportamento excitônico e outras propriedades optoeletrônicas em MHPs 2D ainda são temas insuficientemente explorados (WU, 2022), requerendo investigações mais detalhadas. Nesse contexto, este trabalho, dando continuidade aos estudos de DALMEDICO et al. (2024), propõe a análise das propriedades ópticas e excitônicas da MHP 2D BA_2SnI_4 monocamada da família Ruddlesden-Popper (RP), com o espaçador butilamônio (BA), ilustrada na Figura 1(a), por meio de cálculos teóricos computacionais.

2. METODOLOGIA

A Figura 1(b) apresenta o fluxograma de cálculos utilizados para a predição das propriedades ópticas e excitônicas da MHP 2D. Inicialmente, realizamos o relaxamento estrutural utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), seguindo o protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2. Esse protocolo incorpora correções para interações de longo alcance (D3), acoplamento spin-órbita (SOC) e o método de quase-partícula DFT-1/2 (-1/2) corrigir a E_g . Os cálculos foram conduzidos com o pacote *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP), utilizando o método de ondas planas aumentadas (PAW), com uma energia de corte de 500 eV e uma malha de pontos-**k** de 5x5x3. Os critérios de convergência para os relaxamentos eletrônicos e iônicos foram definidos em 1×10^{-6} eV e -0,01 eV, respectivamente. Na segunda etapa, foi construído o hamiltoniano *tight-binding* (TB), baseado nas funções de Wannier maximamente localizadas (MLWF-TB), utilizando o código

Wannier90. As propriedades ópticas e excitônicas foram obtidas por meio das equações de Bethe-Salpeter (BSE) com o código Wantibexos. Esse protocolo utilizou uma malha de pontos- k de $16 \times 16 \times 1$, um caminho de simetria na zona de Brillouin da MHP 2D e incluiu 22 orbitais s e p do I para o topo da banda de valência (VBM) e 8 orbitais s e p do Sn para o fundo da banda de condução (CBM).

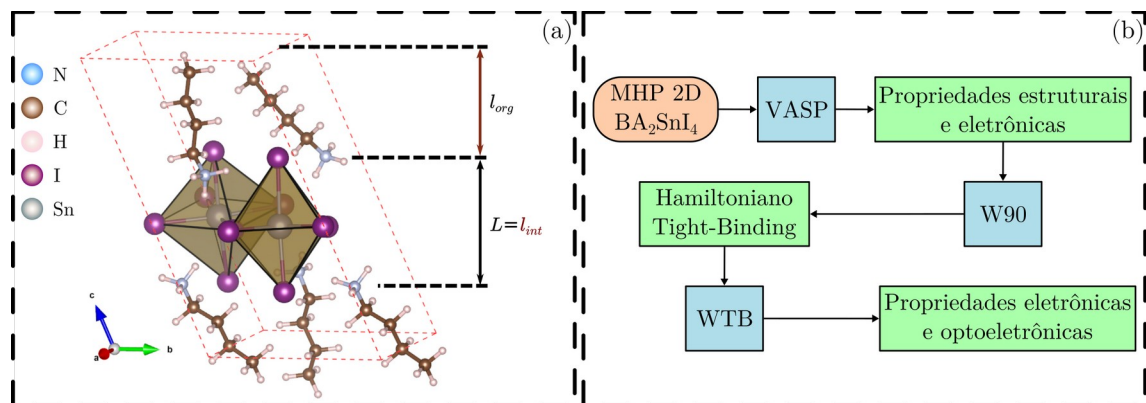


Figura 1 – Representação da (a) estrutura da MHP-RP 2D BA_2SnI_4 monocamada, onde L e l_{org} representam as espessuras das camadas inorgânica e orgânica. Em (b), encontramos o protocolo de cálculo efetuado nos softwares VASP, Wannier90 (W90) e Wantibexos (WTB).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cálculos *ab initio* com DFT-PBE+D3, incluindo as correções SOC e -1/2 nos orbitais de valência, indicaram uma energia de gap (E_g) de 2,00 eV, conforme ilustrado na Figura 2(a). Esse valor está em boa concordância com os reportados na literatura, como 1,98 eV (MITZI, 1996) e 2,35 eV (HANSEN, 2022), sendo menor quando comparado aos 2,54 eV observados para MHPs 2D baseadas em Pbi (BLANCON, 2018). A análise da densidade de estados (Figura 2(b)) mostrou que o Sn não seguiu a tendência do Pb, contribuindo menos na valência que o halogênio. Embora a literatura preveja similaridades eletrônicas entre Pb e Sn (ANGELIS, 2021), o orbital p do iodo teve maior contribuição para o topo da banda de valência (VBM), enquanto o orbital p do estanho dominou o fundo da banda de condução (CBM). Essa distribuição de carga explica os valores da energia de acoplamento spin-órbita, com o iodo apresentando uma contribuição mais negativa (-0,320 eV) em comparação ao estanho (-0,117 eV).

Na Figura 2(c), as equações BSE, aplicadas ao modelo TB, permitiram determinar uma E_g de 2,00 eV, o estado fundamental de excitação (E_{1s}) em 1,85 eV e a energia de ligação excitônica (E_B) de 150 meV. Esse valor está de acordo com o esperado para MHPs 2D (BLANCON, 2020; ETGAR, 2018). Resultados experimentais similares para E_{1s} (2,18 eV) e E_B (~170 meV) foram reportados em outros estudos (HANSEN, 2022), além de 160-190 meV (MITZI, 1996). Comparando com MHPs 2D baseadas em Pbi, a perovskita de SnI apresentou uma redução significativa em E_{1s} de cerca de -26% (2,5 eV) (BLANCON, 2018) e -23% (~2,4 eV) (RAHIL, 2022), e uma diminuição de -68% (467 meV) (BLANCON, 2018) em E_B . A menor E_B das perovskitas de Sn indica uma interação mais fraca entre elétron e buraco, o que favorece a dissociação dos éxcitons e, conseqüentemente, aumenta a eficiência na extração de carga - um fator ideal para aplicações em células solares. Esses resultados fazem das MHPs 2D materiais promissores para dispositivos fotovoltaicos.

A Figura 2(d) apresenta o coeficiente de absorção total (α_{tot}) com base nos métodos TB, pela aproximação de partícula independente (IPA), e TB-BSE (BSE) no espectro de luz visível (entre 1,6 e 3,2 eV). Conforme observado na literatura (WANG, 2020), a inclusão da interação elétron-buraco (BSE) resultou em um deslocamento para energias mais baixas (*red shift*) e um aumento da capacidade da perovskita em absorver fótons. O pico de absorção das MHPs baseadas em SnI foi localizado em 1,85 eV, representando uma redução de aproximadamente -23% (~2,4 eV) em relação aos valores reportados para MHPs de PbI (RAHIL, 2022). Essa absorção em energia mais baixa (BSE), atribuída à formação de excitons, permite que um elétron seja excitado do VBM para o CBM com uma energia inferior à E_g , melhorando a eficiência da absorção de luz no intervalo entre 1,75 e 2,87 eV. Isso confere às MHPs baseadas em Sn um excelente potencial para aplicações em células solares.

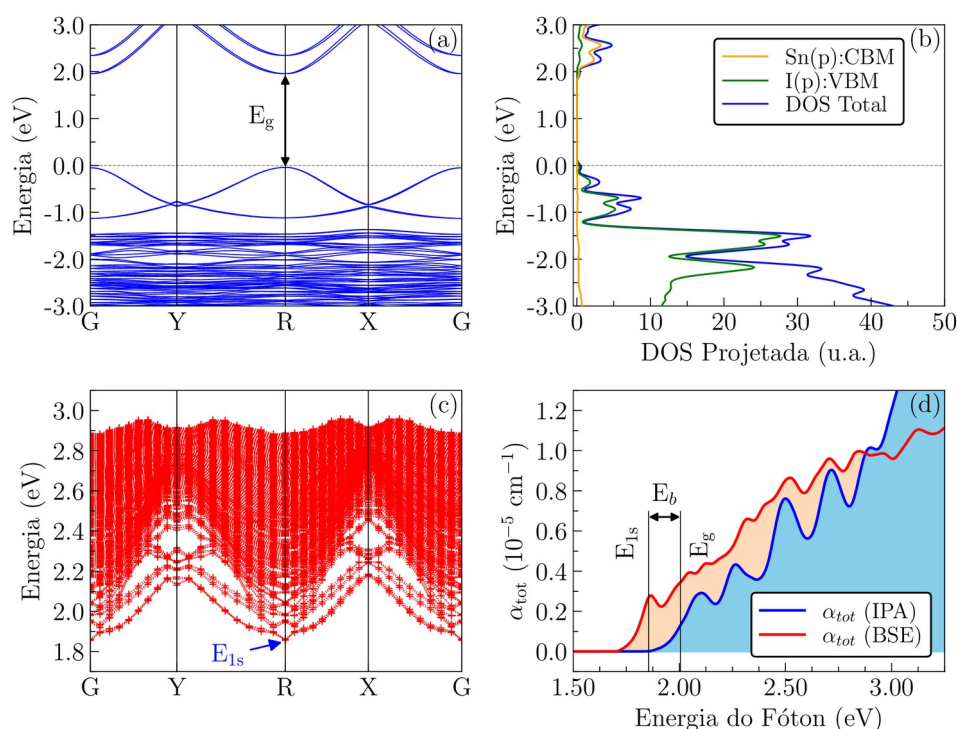


Figura 2 – A rotina de cálculos resultou na (a) estrutura de bandas dos orbitais de KS, (b) na densidade de estados próxima ao nível de Fermi, (c) na estrutura de bandas excitônicas e (d) no coeficiente de absorção total do fóton no espectro de luz visível.

4. CONCLUSÕES

Este estudo investigou as propriedades ópticas e excitônicas da MHP-RP 2D BA_2SnI_4 utilizando uma combinação de cálculos *ab initio* baseados em DFT e métodos semiempíricos TB-BSE. A validação do protocolo com dados teóricos e experimentais permitiu uma análise robusta das propriedades alvo. Os resultados mostraram que a MHP baseada em Sn não apenas apresentou uma E_g mais estreita em comparação com a MHP de Pb, mas também revelou que o halogênio desempenha o papel principal na contribuição para a banda de valência (VBM). Além disso, a estrutura de bandas excitônicas indicou uma energia de ligação excitônica menor, o que sugere uma maior facilidade na dissociação de excitons. Aliada a um intervalo mais amplo de absorção no espectro visível, essas características fazem da MHP de Sn um candidato promissor para aplicações em

células fotovoltaicas. Este trabalho contribui para o entendimento das propriedades das MHPs baseadas em Sn e busca impulsionar o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos mais sustentáveis e ambientalmente amigáveis.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLANCON, Jean-Christophe, et al. Scaling Law for Excitons in 2D Perovskite Quantum Wells. **Nature Com.**, Springer Science and Business Media LLC, v.9, n.1, p.2254, 2018.
- BLANCON, Jean-Christophe, et al. Semiconductor Physics of Organic-Inorganic 2D Halide Perovskites. **Nature Nan.**, Springer Science and Business Media LLC, v.15, n.12, p.969–985, 2020.
- DALMEDICO, J. F., et al. Tuning Electronic and Structural Properties of Lead-Free Metal Halide Perovskites: A Comparative Study of 2D Ruddlesden-Popper and 3D Compositions. **ChemPhysChem**, Wiley, v.25, n.16, p.e202400118, 2024.
- DE ANGELIS, Filippo. The Prospect of Lead-Free Perovskite Photovoltaics. **ACS En. Let.**, American Chemical Society (ACS), v.6, n.4, p. 1586-1587, 2021.
- ETGAR, Lioz. The merit of perovskite's dimensionality; can this replace the 3D halide perovskite? **En. & AMP; Envir. Sc.**, Royal Society of Chemistry (RSC), v.11, n.2, p.234–242, 2018.
- EVEN, J.; PEDESSEAU, L.; KATAN, C. Understanding Quantum Confinement of Charge Carriers in Layered 2D Hybrid Perovskites. **ChemPhysChem**, Wiley, v.15, n.17, p.3733-3741, 2014.
- HANSEN, Kameron R., et al. Franz-Keldysh and Stark Effects in Two-Dimensional Metal Halide Perovskites. **PRX Energy**, American Physical Society (APS), v.1, n.1, p.013001, 2022.
- KUMAR, Anjan *et al.* Effect of 2D perovskite layer and multivalent defect on the performance of 3D/2D bilayered perovskite solar cells through computational simulation studies. **Sol. En.**, Elsevier BV, v.223, p.193-201, 2021.
- LI, Xinyu *et al.* Stereochemically Active Lone Pairs and Nonlinear Optical Properties of Two-Dimensional Multilayered Tin and Germanium Iodide Perovskites. **J. Am. Chem. Soc.**, American Chemical Society (ACS), v.144, p.18030–18042, 2022.
- MITZI, David B. Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites. **J. Chem. Soc., Dalt. Trans.**, Royal Society of Chemistry (RSC), n.1, p.1-12, 2001.
- MITZI, David B. Synthesis, Crystal Structure, and Optical and Thermal Properties of $(C_4H_9NH_3)_2MI_4$ ($M = Ge, Sn, Pb$). **Chem. Mater.**, American Chemical Society (ACS), v.8, n.3, p. 791–800, 1996.
- RAHIL, Mohammad, et al. Ruddlesden–Popper 2D Perovskites of Type $(C_6H_9C_2H_4NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 1–4$) for Optoelectronic Applications. **Sci. Rep.**, Springer Science and Business Media LLC, v.12, n.1, p.2176, 2022.
- WANG, Dan, et al. Electronic and Optical Properties of Layered Ruddlesden Popper Hybrid $X_2(MA)_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$ Perovskite Insight by First Principles. **J. Phys. Chem. Sol.**, Elsevier BV, v.144, p.109510, 2020.
- WU, Guangbao, et al. Surface Passivation Using 2D Perovskites toward Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. **Adv. Mater.**, Wiley, v.34, n.8, 2022.
- SILVEIRA, Danilo N., et al. Excitonic Properties and Solar Harvesting Performance of $Cs_2ZnY_2X_2$ as Quasi-2D Mixed-Halide Perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 1007, p. 176434, 2024.