

PROPRIEDADES ÓTICAS E OPTOELETRÔNICAS DA PEROVSKITA DE HALETO DE METAL HÍBRIDA BA_2SnI_4 PARA APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS

JÔNATAS F. DALMEDICO¹; JOÃO MARCOS T. PALHETA²; DIEGO GUEDES-SOBRINHO³; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI⁴

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

²Universidade Federal de Pelotas – joaopalheta@outlook.com.br

³Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química – guedes.sobrinho.d@gmail.com

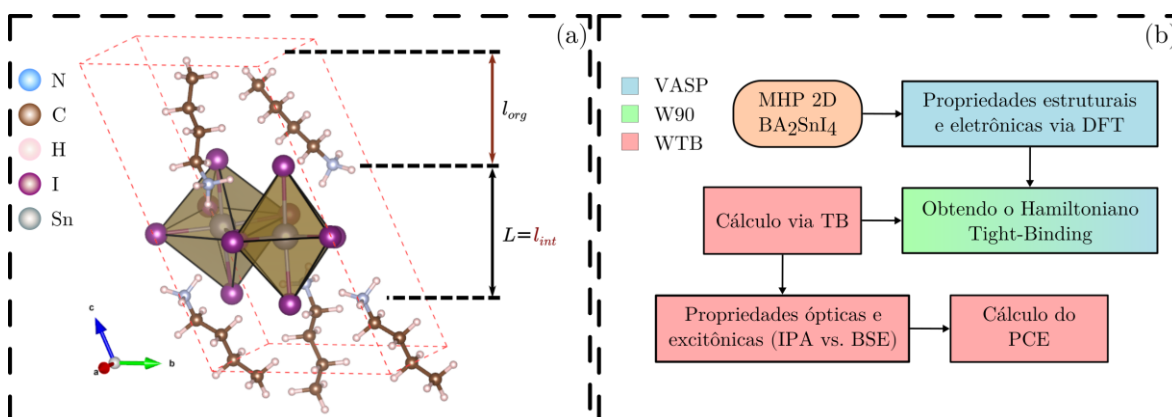
⁴Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Perovskitas híbridas de haleto metálicos (MHPs) bidimensionais (2D) livres de chumbo vêm ganhando destaque como alternativas ambientalmente mais seguras às perovskitas análogas baseadas em chumbo. Essas estruturas apresentam propriedades promissoras, como maior estabilidade termodinâmica e melhor compatibilidade ambiental (ETGAR, 2018), embora ainda exibam eficiência fotovoltaica relativamente baixa, em torno de ~2,5% (CAO, 2017), quando comparadas às perovskitas contendo chumbo, que alcançam valores próximos de ~17% (WU, 2019). No entanto, a literatura sobre MHPs baseadas em estanho ainda é escassa, refletindo os desafios associados à caracterização detalhada de suas propriedades optoeletrônicas (LIANG, 2018).

Neste trabalho, apresentamos um método semiempírico que combina cálculos *ab initio* para investigar as propriedades ópticas e excitônicas da perovskita 2D BA_2SnI_4 , pertencente à família Ruddlesden–Popper (RP). O espaçador orgânico utilizado é o butilamônio (BA), conforme ilustrado na Figura 1(a).

Figura 1 – (a) Estrutura cristalina da MHP RP 2D BA_2SnI_4 em monocamada, onde L e l_{org} representam as espessuras das camadas inorgânica e orgânica, respectivamente. (b) Fluxograma do protocolo de cálculo empregado, utilizando os *softwares* VASP, Wannier90 (W90) e WanTiBEXOS (WTB).



Fonte: autoria própria

2. METODOLOGIA

A metodologia empregada, ilustrada na Figura 1(b), integra cálculos *ab initio* a um tratamento semiempírico, reduzindo significativamente os custos

computacionais por meio da combinação de funções de onda maximamente localizadas com o método *tight-binding* (MLWF-TB). A equação de Bethe-Salpeter (BSE) foi utilizada para a determinação das propriedades excitônicas da MHP 2D estudada.

Inicialmente, realizou-se o relaxamento estrutural utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) no protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2. Para assegurar maior precisão na determinação do *band gap* eletrônico, os cálculos *ab initio* incorporaram a correção de quase-partícula DFT-1/2 aos estados do topo da banda de valência (VBM). Além disso, foram incluídas as correções de interações de van der Waals (D3), relevantes para forças de longo alcance, bem como o acoplamento spin-órbita (SOC).

Esses cálculos foram realizados no pacote *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP), empregando o método de ondas planas aumentadas (PAW), energia de corte de 500 eV e malha de pontos-*k* de 5x5x3. Os critérios de convergência foram de 1×10^{-6} eV para a energia eletrônica e 0,01 eV para as forças residuais no relaxamento estrutural.

Na etapa semiempírica, o Hamiltoniano *tight-binding* foi obtido por meio do código Wannier90, utilizando uma base composta por orbitais maximamente localizados. Em seguida, as propriedades ópticas e excitônicas foram calculadas com o código WanTiBEXOS, resolvendo-se as equações de Bethe-Salpeter. O protocolo adotou uma malha de pontos-*k* de 16x16x1 e um caminho de alta simetria na zona de Brillouin, considerando seis orbitais *s* e *p* do iodo (I) para o VBM e dois orbitais *s* e *p* do estanho (Sn) para o fundo da banda de condução (CBM).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados indicaram um *band gap* direto (E_g) de 2,0 eV, uma energia excitônica de estado fundamental (E_{gs}) de 1,85 eV e uma energia de ligação excitônica (E_B) de 150 meV, determinada por $E_B = E_g - E_{gs}$. Comparando-se ao análogo baseado em Pb, observa-se que o sistema de Sn apresentou reduções de aproximadamente 20% em E_g (2,5 eV; BLANCON, 2018), 23% em E_{gs} (2,4 eV; RAHIL, 2022) e 68% em E_B (467 meV; BLANCON, 2018). Essa substituição de Pb por Sn enfraquece a interação elétron-buraco, favorecendo a dissociação excitônica e aumentando a eficiência de extração de carga.

A Figura 2(a) apresenta o coeficiente de absorção para as abordagens de partícula independente (IPA) e BSE no intervalo espectral de 1,6-3,2 eV (visível). Os tensores de absorção obtidos pela BSE no plano *xy* exibiram comportamento semelhante aos da IPA, resultado atribuído à ausência de centros de simetria na estrutura (CHEN, 2021). Por outro lado, a resposta óptica na direção *z* revelou-se pouco significativa.

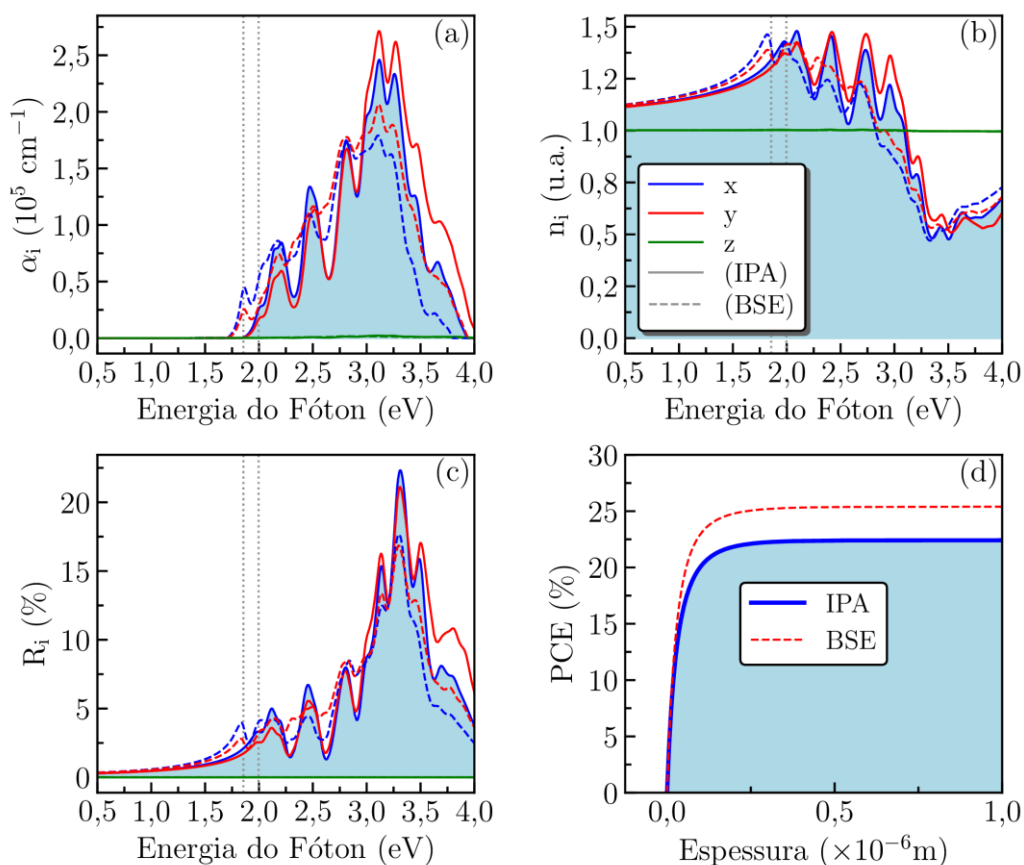
A anisotropia óptica reflete a influência do espaçador orgânico (BA) e dos efeitos de confinamento dielétrico, comuns em MHPs 2D (BLANCON, 2018). Esse confinamento reduz a eficiência do transporte de carga para fótons incidentes perpendicularmente ao plano inorgânico, restringindo o movimento elétron-buraco entre as camadas. Assim, para maximizar a extração de carga, a orientação ideal do material sintetizado deve alinhar as camadas inorgânicas perpendicularmente ao substrato da célula solar (ETGAR, 2018).

O tratamento excitônico via BSE prevê um *redshift* no espectro de absorção e maior eficiência na absorção de fótons. Comparando com o pico excitônico *bright* em MHPs de Pb (2,4 eV; RAHIL, 2022), o sistema baseado em Sn

apresentou o mesmo fenômeno a 1,85 eV, uma redução de 23%. Essa absorção em energias inferiores a E_g é vantajosa para aplicações fotovoltaicas. O índice de refração (Figura 2(b)) revelou valores elevados para baixas energias, indicando desaceleração significativa de fótons, com aceleração progressiva para energias superiores a 3 eV. Nesse regime, observa-se aumento do coeficiente de refletividade (Figura 2(c)), atingindo valores máximos de 22,5% (IPA) e 17,5% (BSE).

A diferença na predição da eficiência de conversão de potência (PCE), mostrada na Figura 2(d), evidencia a relevância do tratamento excitônico. O estado *bright* a 1,85 eV elevou o PCE para 25,5%, representando um aumento de 13% em relação ao valor obtido pela IPA (22,5%). Apesar desses resultados teóricos, ainda não há relatos experimentais de MHPs baseadas em Sn com valores de PCE comparáveis. A literatura atribui a discrepância a fatores como presença da camada orgânica (AZIZMAN, 2023) e recombinação não radiativa devido a éxcitons fortemente localizados (JIANG, 2021). Assim, avanços na cristalização de filmes (CHEN, 2015) e na engenharia de materiais (ZHOU, 2014) são essenciais para viabilizar a comercialização desses dispositivos, mais do que simplesmente atingir valores próximos ao limite de Shockley-Queisser (JENA, 2019).

Figura 2 – (a) Coeficiente de absorção α_i ; (b) índice de refração n_i ; (c) coeficiente de refletividade R_i , todos no espectro visível; (d) Eficiência de Conversão de Potência (PCE). As curvas apresentam as componentes x (azul), y (vermelho) e z (verde) para as abordagens IPA (linhas sólidas) e BSE (linhas tracejadas). Linhas verticais pontilhadas indicam E_{gs} e E_g (da esquerda para a direita).



Fonte: autoria própria

4. CONCLUSÕES

Este estudo investigou as propriedades ópticas e optoeletrônicas da perovskita híbrida bidimensional Ruddlesden-Popper (RP) BA_2SnI_4 , empregando uma abordagem sistemática que combina cálculos *ab initio* e métodos semiempíricos. Os resultados indicaram que a MHP baseada em Sn apresenta grande potencial para aplicações fotovoltaicas, mesmo na forma de filmes ultrafinos com espessura inferior a $0,25\ \mu\text{m}$, alcançando valores de PCE próximos ao limite de Shockley-Queisser. Observou-se que os picos de reflexão tornam-se mais pronunciados em estados de transição, embora a resposta óptica na direção z permaneça pouco significativa. A abordagem via equação de Bethe-Salpeter aprimorou a descrição das transições eletrônicas e a absorção em uma faixa de energia mais ampla, evidenciando a importância dos efeitos excitônicos. O *redshift* observado nas energias excitônicas confirmou o impacto significativo das interações elétron-buraco sobre as propriedades optoeletrônicas do material. Apesar das vantagens apresentadas em relação aos análogos baseados em Pb, as MHPs 2D de Sn ainda requerem avanços no desenvolvimento de síntese e engenharia de materiais para superar barreiras tecnológicas e alcançar desempenho estável e comercialmente viável.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZIZMAN, M. S. A., et. al. Progress in tin-germanium perovskite solar cells: A review. **Synth. Met.**, v.299, p.117475, 2023.
- BLANCON, J.-C., 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.
- CAO, D. H., et al. Thin films and solar cells based on semiconducting two-dimensional Ruddlesden-Popper $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{SnI}_{3n+1}$ perovskites. **ACS Energy Lett.**, v.2, p.982–990, 2017.
- CHEN, Q., et. al. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. **Nano Today**, v.10, p.355–396, 2015.
- CHEN, C., et. al. Impact of Halogen Substitution on the Electronic and Optical Properties of 2D Lead-Free Hybrid Perovskites. **J. Phys. Chem. C**, v.125, p.15742–15750, 2021.
- ETGAR, L. 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.
- JENA, A. K.; KULKARNI, A.; MIYASAKA, T. Halide perovskite photovoltaics: Background, status, and future prospects. **Chem. Rev.**, v.119, p.3036–3103, 2019.
- JIANG, Y., et. al. Reducing the impact of Auger recombination in quasi-2D perovskite light-emitting diodes. **Nat. Commun.**, v.12, p.336, 2021.
- LIANG, L.; GAO, P. Lead-Free Hybrid Perovskite Absorbers for Viable Application: Can We Eat the Cake and Have It too? **Adv. Sci.**, v.5, p.1700331, 2018.
- RAHIL, M., et al. Ruddlesden-Popper 2D Perovskites of Type $(\text{C}_6\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{PbI}_{3n+1}$ ($n = 1-4$) for Optoelectronic Applications. **Sci. Rep.**, Springer Science and Business Media LLC, v.12, n.1, p.2176, 2022.
- WU, G., et al. Fine Multi-Phase Alignments in 2D Perovskite Solar Cells with Efficiency over 17% via Slow Post-Annealing. **Adv. Mater.**, v.31, n.42, p.1903889, 2019.
- ZHOU, H., et. al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. **Science**, v.345, p.542–546, 2014.