

João Gabriel Danelon Vieira de Almeida

**Efeitos de dimensionalidade em perovskitas de
haleto para aplicações em células solares: um
estudo *ab initio***

São Carlos

13 de outubro de 2022

João Gabriel Danelon Vieira de Almeida

**Efeitos de dimensionalidade em perovskitas de haletos
para aplicações em células solares: um estudo *ab initio***

Dissertação submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos - DF/UFSCar, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Matheus Paes Lima

São Carlos

13 de outubro de 2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato João Gabriel Danelon Vieira de Almeida, realizada em 07/10/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Matheus Paes Lima (UFSCar)

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (UFSCar)

Prof. Dr. José Antonio Souza (UFABC)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais Andrea e Robson por todo o apoio e suporte que me deram até hoje.

À minha avó Maria Luiza, e meus tios, Jorge André, Renata, Lynette, Janaina e Alexandre, além de meus primos Pedro, Nicholas, Maria Clara, Pietra, Arthur e Isabela. E também ao Kleber e à Virgínia.

Em memória de minha avó Maria e minha bisavó Alcina que faleceram durante o período mais forte da pandemia, em 2020, de meu avô Jorge e de meu primo Felipe.

Às minhas amigas de Brasília, Amanda e Fernanda.

Aos meus amigos e colegas de graduação, Bruno, Diego, Otávio, Cleiton, José Cláudio, Bárbara, Murilo, Marcos, Sebastião, Artur, Gessika e Eduardo.

Ao meu grupo de pesquisa durante o Mestrado, Lucas, Natan, Mateus e Jean.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Matheus Paes Lima e ao Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva, pelos ensinamentos e ferramentas necessárias para a realização de todas as atividades realizadas ao longo deste Mestrado.

Finalmente, gostaria de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Apoio à Universidade de São Paulo (FUSP) pelo suporte financeiro fornecido ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

A estabilidade estrutural e o chumbo tóxico são obstáculos conhecidos para a atual aplicação fotovoltaica de células solares com perovskita (do inglês, PSCs) de alta eficiência de conversão energética (do inglês, PCE). Aqui, fazemos um estudo sistemático ao comparar propriedades estruturais, energéticas e optoeletrônicas de perovskitas 3D e 2D ao trocar a composição de metais e haletos na estrutura, e estimando o máximo PCE desses sistemas. Nossa investigação foi realizada com cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional densidade (do inglês, DFT) como implementado pelo código VASP (*Vienna ab initio simulation package*). Investigamos as estruturas 3D $MA BX_3$ com uma supercélula $2 \times 2 \times 2$ e as estruturas 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$ com duas camadas de octaedros ($B = Ge, Sn, Pb$, $X = Cl, Br, I$). Nota-se que a inclusão das moléculas orgânicas separadoras muda as distorções internas aos octaedros e enfraquece os efeitos de Jahn–Teller, uma vez que os números de coordenação efetivos para o átomo central B vão de 3,67 NNN a 5,16 NNN (NNN, do inglês, número de vizinhos mais próximos) considerando os materiais 3D e 2D à base de GeI. As moléculas BA também produzem uma maior distorção entre octaedros, com ângulos entre os átomos $B-X-B$ tendo valores 5° menores, em média, que os materiais *bulk*, o que é um resultado importante considerando que essas distorções afetam o *band gap* eletrônico. Ao contrastar a estabilidade das perovskitas 3D e 2D, observamos que a presença dos espaçadores orgânicos nas estruturas 2D aumenta a separação de cargas cátion/ânion, o que produz interações de Coulomb mais fortes e, conseqüentemente, uma melhor estabilidade. Nossas estimativas de PCE trouxeram 8 materiais de combinações BX com PCE acima de 27% considerando ambas estruturas 3D e 2D com $BX = GeI, SnBr, SnI$ e PbI . Além disso, as perovskitas 2D atingiram um valor máximo com uma espessura cerca de $3,5 \times$ menor que dos materiais *bulk*, o que se relaciona a uma possível redução considerável de custos de fabricação. Também obtivemos uma excelente estimativa de PCE para $(BA)_2(MA)Sn_2I_7$ com 32,40%, um valor maior que para seu análogo 3D $MASnI_3$ com 27,63% e também maior que o valor de 29,90% para $MAPbI_3$. Os resultados obtidos reforçam a melhor estabilidade de PSCs 2D e permitem sugerir materiais promissores com alto PCE e sem a toxicidade do Pb.

Palavras-chaves: Perovskitas, Estabilidade, Optoeletrônica, Bidimensional

Abstract

The structural stability and toxic lead are known obstacles to the current photovoltaic application of perovskite solar cells (PSCs) with high power conversion efficiencies (PCEs). Herein, we perform a systematic study contrasting structural, energetic and optoelectronic properties of 3D and 2D perovskites by substituting metal and halide compositions, and estimating the maximum PCE of these systems. Our investigation was performed with *ab initio* density functional theory calculations as implemented in the VASP (Vienna *ab initio* simulation package) code. We investigate 3D $MABX_3$ perovskites with a $2 \times 2 \times 2$ supercell and 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$ ($B = \text{Ge, Sn, Pb}$, $X = \text{Cl, Br, I}$) structures with two octahedral layers. The inclusion of the organic spacer molecules is observed to change the distortions inside the octahedra and weaken the Jahn–Teller effect, as the effective coordination number for the B atom goes from 3,67 NNN to 5,16 NNN (NNN, number of nearest neighbors) considering 3D and 2D GeI-based materials. The BA molecules also provide a greater distortion between octahedra, with angles between $B-X-B$ atoms presenting values in average 5° smaller than the bulk materials, which is an important factor as these distortions are known to affect the electronic band gap. Contrasting the stability of 3D and 2D perovskites, we observed that the presence of organic spacers on the 2D structure increases the cation/anion charge separation, which produces stronger Coulomb interactions resulting in a better stability. Our PCE estimates resulted in 8 perovskite combinations with values over 27% considering both 3D and 2D structures with $BX = \text{GeI, SnBr, SnI}$ and PbI . Moreover, the 2D perovskites reached maximum PCEs with a $3.5 \times$ narrower layer thickness than 3D perovskites, envisioning a substantial fabrication cost reduction. Furthermore, the PCE estimate for $(BA)_2(MA)\text{Sn}_2\text{I}_7$ showed an excellent result of 32,40%, a higher value than its 3D analogous MASnI_3 with 27,63% and also higher than the 29,90% value for MAPbI_3 . The obtained results reinforce the better stability of 2D PSCs and can suggest promising materials with high PCE and without the toxicity of Pb.

Key-words: Perovskites, Stability, Optoelectronic, Two-dimensional

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Potencial de produção energética fotovoltaica. Fonte: (ESMAP, 2019).	21
Figura 1.2 – Estrutura simplificada de uma célula fotovoltaica. Fonte: (ALMEIDA, 2011).	22
Figura 1.3 – Estrutura simplificada de uma célula solar com perovskita. Fonte: (STENBERG, 2017).	24
Figura 1.4 – Representação das estruturas cristalinas de perovskitas dependente do número de camadas. Fonte: (KOH et al., 2016)	26
Figura 2.1 – Ciclo do método autoconsistente. Fonte: (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004)	36
Figura 4.1 – Estruturas cristalinas para perovskitas 3D MAPbI ₃ com supercélula 2×2×2 (a) e 2D (BA) ₂ (MA)Pb ₂ I ₇ (b). No painel (c) apresentamos as legendas para as moléculas e elementos presentes, enquanto as linhas tracejadas indicam as células unitárias.	54
Figura 4.2 – Número de coordenação efetivo médio para o átomo do sítio <i>B</i> , ECN^B , e ângulos de ligação médios dentro e entre octaedros, XBX e BXB , para perovskitas 3D $MABX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$.	57
Figura 4.3 – Decomposição da energia de coesão (E_{coh}) em suas contribuições (E_{coh}^{BA} , E_{coh}^{MA} , $E_{coh}^{oct.}$, $E_{coh}^{int.}$) para perovskitas 3D $MABX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$. E_{coh}^{BA} , E_{coh}^{MA} , $E_{coh}^{oct.}$, e $E_{coh}^{int.}$ indicam as contribuições das energias de coesão para os espaçadores orgânicos, para as moléculas orgânicas MA, para os octaedros inorgânicos, e para a interação entre moléculas e octaedros, respectivamente.	59
Figura 4.4 – Diferenças de energias $E_i^{2D} - E_i^{3D}$, com $E_i = E_{coh}^{oct.}, E_{coh}^{int.}$, entre perovskitas 3D $MABX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$.	62
Figura 4.5 – Análise da carga de Bader efetiva para os constituintes das perovskitas 3D $MABX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$.	62
Figura 4.6 – Densidade local de estados obtida para cálculos PBE+D3 para perovskitas 3D $MAGeX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)Ge_2X_7$. As linhas tracejadas verticais representam o nível de Fermi, que foi deslocado para 0.	64
Figura 4.7 – Densidade local de estados obtida para cálculos PBE+D3 para perovskitas 3D $MASnX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)Sn_2X_7$. As linhas tracejadas verticais representam o nível de Fermi, que foi deslocado para 0.	64
Figura 4.8 – Densidade local de estados obtida para cálculos PBE+D3 para perovskitas 3D $MAPbX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)Pb_2X_7$. As linhas tracejadas verticais representam o nível de Fermi, que foi deslocado para 0.	64

Figura 4.9 – Zona de Brillouin para uma estrutura cúbica com os pontos de alta simetria e suas coordenadas.	65
Figura 4.10–Zona de Brillouin para uma estrutura tetragonal com os pontos de alta simetria e suas coordenadas.	65
Figura 4.11–Estruturas de bandas eletrônicas calculadas com aproximações PBE+D3 (preto) e PBE+D3+SOC (vermelho) para perovskitas 3D $MAGeX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)Ge_2X_7$	66
Figura 4.12–Estruturas de bandas eletrônicas calculadas com aproximações PBE+D3 (preto) e PBE+D3+SOC (vermelho) para perovskitas 3D $MASnX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)Sn_2X_7$	66
Figura 4.13–Estruturas de bandas eletrônicas calculadas com aproximações PBE+D3 (preto) e PBE+D3+SOC (vermelho) para perovskitas 3D $MAPbX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)Pb_2X_7$	67
Figura 4.14–Energias de <i>band gap</i> fundamental para perovskitas 3D e 2D obtidas para diferentes aproximações, <i>e.g.</i> , PBE+D3, PBE+D3+SOC, HSE06 (cálculo no ponto Γ) e PBE+D3+ δ_X (corrigido com um operador tesoira). $\delta_X = \delta^{SOC} + \delta^{HSE06}$ (variações em relação aos valores obtidos com PBE+D3).	68
Figura 4.15–Coeficiente de absorção total calculado com PBE+D3+SOC incluindo um deslocamento rígido com o cálculo HSE06 no ponto de alta simetria Γ . As linhas tracejadas verticais mostram o <i>band gap</i> fundamental para ambas as estruturas de perovskitas 3D $MABX_3$ (vermelho) e 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$ (azul).	70
Figura 4.16–Eficiência de conversão energética calculada a partir do método SLME considerando coeficiente de absorção obtido por PBE+D3+SOC+ δ_{HSE06} em função da espessura da perovskita. As curvas vermelhas (azuis) correspondem aos sistemas 3D (2D).	72
Figura A.1–Testes de convergência em função da malha de pontos \mathbf{k} . (a,b) Energia total, (c,d) parâmetros de rede e (e,f) <i>band gap</i> nas estruturas de $MAPbI_3$ $1 \times 1 \times 1$ e $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$ relativos aos seus valores da maior densidade de pontos \mathbf{k} mantendo $ENCUT = 2 \times ENMAX_{max}$	89
Figura A.2–Teste de convergência de energia total relativa à energia de corte $ENCUT = 2,125 \times ENMAX_{max}$. A densidade de pontos \mathbf{k} é mantida igual a 25 \AA^{-3} , com uma malha de pontos \mathbf{k} igual a $5 \times 5 \times 5 \text{ \AA}^{-3}$	91
Figura B.1–Volumes dos octaedros BX_6 para perovskitas 3D $MABX_3$	93
Figura B.2–Volumes dos octaedros BX_6 para perovskitas 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$	94
Figura B.3–Comprimentos de ligação $B-X$ para perovskitas 3D $MABX_3$	95
Figura B.4–Comprimentos de ligação $B-X$ para perovskitas 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$	96

Figura B.5–Números de coordenação efetivos do átomo B nos octaedros BX_6 para perovskitas 3D $MABX_3$	97
Figura B.6–Números de coordenação efetivos do átomo B nos octaedros BX_6 para perovskitas 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$	98
Figura B.7–Ângulos entre os átomos $X-B-X$, em lados opostos dos octaedros, para perovskitas 3D $MABX_3$	99
Figura B.8–Ângulos entre os átomos $X-B-X$, em lados opostos dos octaedros, para perovskitas 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$	100
Figura B.9–Ângulos entre os átomos $B-X-B$, entre octaedros, para perovskitas 3D $MABX_3$	101
Figura B.10–Ângulos entre os átomos $B-X-B$, entre octaedros, para perovskitas 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$	102

Lista de tabelas

- Tabela 3.1 – Informações mais importantes dos projetores PAW incluindo: nome do projetor PAW–PBE, distribuição eletrônica de valência, número de elétrons de valência e máxima energia de corte recomendada, **ENMAX**, para todas as espécies químicas a serem utilizadas. 50
- Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais para perovskitas 3D e 2D. Na primeira coluna são mostradas as espécies atômicas BX ; a segunda coluna apresenta a dimensionalidade da perovskita. Também são apresentados os parâmetros de rede (a_0 , b_0 , c_0), os volumes de equilíbrio das células unitárias (V_0), os valores médios dos volumes dos octaedros ($V_{av}^{oct.}$), o número de coordenação efetivo médio para a espécie atômica B (ECN_{av}^B), e valores médios de ângulos internos aos (XBX_{av}) e entre (BXB_{av}) octaedros. Valores em negrito correspondem a valores experimentais. 55
- Tabela 4.2 – Máximo PCE obtido para células solares simuladas à base de perovskitas 3D/2D, densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} (W/Vm^2), voltagem de circuito aberto, V_{oc} (V), fração de recombinação radiativa, fr , fator de preenchimento FF (%), espessura para eficiência máxima Δ (μm), eficiência de conversão energética obtida pelo método SLME, PCE^{SLME} (%), e obtida no limite de Shockley–Queisser, PCE^{SQ} (%), calculada para $T = 298,15$ K e com a espessura do material variando entre 0 to 20 μm 71
- Tabela C.1 – Energias de coesão, em eV, para perovskitas 3D e 2D: A energia de coesão total (E_{coh}) é composta pelas energias de coesão dos espaçadores orgânicos (E_{coh}^{BA}), das moléculas orgânicas MA (E_{coh}^{MA}), dos octaedros inorgânicos de haleto de metal ($E_{coh}^{oct.}$), e pelas energias de interação ($E_{coh}^{int.} = E_{tot} - E_{coh}^{BA} - E_{coh}^{MA} - E_{coh}^{oct.}$). A energia de coesão total por átomo (E_{coh}^{atom}) também está presente para comparar entre diferentes estruturas. A primeira coluna indica as espécies atômicas BX 103
- Tabela C.2 – Carga de Bader, Q_{Bader} , para cada constituinte iônico dos materiais para perovskitas 3D e 2D perovskites, em que Q_{Bader}^{BA} é a carga de Bader em todos os átomos que compõem a molécula de BA e analogamente para as moléculas de MA e as espécies atômicas em B e X . A primeira coluna indica as espécies atômicas BX 104

Tabela C.3– *Band gaps* eletrônicos fundamentais, em eV, para perovskitas 3D e 2D. Obtivemos os valores para cálculos PBE simples com correção DFT–D3 ($E_g^{\text{PBE+D3}}$), PBE+D3 com correção de SOC ($E_g^{\text{PBE+D3+SOC}}$), e HSE06, em que usamos apenas o ponto de alta simetria Γ (E_g^{HSE06}). A energia de *gap* total é definida como $E_g = E_g^{\text{PBE+D3}} + \delta^{\text{SOC}} + \delta^{\text{HSE06}}$, em que $\delta^{\text{SOC}} = E_g^{\text{PBE+D3+SOC}} - E_g^{\text{PBE+D3}}$ e $\delta^{\text{HSE06}} = E_g^{\text{HSE06}} - E_g^{\text{PBE+D3}}$. O *band gap* óptico também foi incluído na última coluna (E_g^{op}) 105

Lista de abreviaturas e siglas

SOC	Acoplamento <i>spin</i> -órbita
PSC	Célula solar à base de perovskita
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
DOS	Densidade de estados
PCE	Eficiência de conversão energética
SLME	Eficiência máxima limitada espectroscópica
ENCUT	Energia de corte
ENMAX	Energia máxima
FF	Fator de preenchimento
fr	Fração de recombinação radiativa
HSE	Heyd–Scuseria–Ernzerhof
KS	Kohn–Sham
NNN	Número de vizinhos mais próximos
PAW	Ondas aumentadas pelo projetor
PW	Ondas planas
OPW	Ondas planas ortogonais
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof
SQ	Shockley–Queisser
DFT	Teoria do funcional densidade
XC	Troca e correlação
vdW	van der Waals
VASP	<i>Vienna ab initio simulation package</i>
V_{oc}	Voltagem de circuito aberto

Lista de símbolos

Δ	Letra grega maiúscula Delta
δ	Letra grega minúscula delta
ω	Letra grega minúscula ômega
μ	Letra grega minúscula mi

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Energia Solar	21
1.2	Células Solares e Efeito Fotovoltaico	22
1.3	Perovskitas 3D	23
1.4	Perovskitas 2D	26
1.5	Problemas em Aberto	28
1.6	Objetivos	28
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	29
2.1	Problema de Muitos Corpos	29
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	30
2.3	Teoria do Funcional Densidade	32
2.3.1	Teoremas de Hohenberg–Kohn	32
2.3.2	Equações de Kohn–Sham	34
2.3.3	Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação	36
2.4	Sistemas Periódicos	38
2.4.1	Teorema de Bloch	38
2.4.2	Método das Ondas Planas (PW)	40
2.4.3	Método do Pseudopotencial	41
2.4.4	Método de Ondas Aumentadas pelo Projetor (PAW)	42
2.5	Correção de van der Waals	44
2.6	Carga de Bader	45
2.7	Acoplamento <i>Spin-Órbita</i>	45
2.8	Efeito Rashba	46
2.9	Eficiência de Conversão Energética	47
3	DETALHES COMPUTACIONAIS E METODOLOGIA	49
4	RESULTADOS	53
4.1	Parâmetros Estruturais de Rede e Locais	54
4.1.1	Parâmetros de Rede em Equilíbrio	55
4.1.2	Distorções Octaédricas Estruturais	56
4.2	Análise de Estabilidade Energética	58
4.2.1	Tendências da Energia de Coesão	58
4.2.2	Decomposição da Energia de Coesão	59
4.2.3	Análise das Contribuições de Coulomb via Cargas de Bader	62

4.3	Propriedades Eletrônicas	63
4.3.1	Caracterização da Densidade de Estados	63
4.3.2	Efeitos Induzidos do Acoplamento Spin-Órbita nos Estados de Valência	65
4.3.3	Correção de Operador Tesoura	67
4.4	Propriedades Ópticas	69
4.5	Eficiência de Conversão Energética	71
5	CONCLUSÃO	73
	REFERÊNCIAS	75
	APÊNDICES	87
	APÊNDICE A – TESTES DE CONVERGÊNCIA	89
	APÊNDICE B – HISTOGRAMAS DAS PROPRIEDADES ESTRU- TURAIS LOCAIS	93
B.1	Volumes Octaédricos	93
B.2	Comprimentos de Ligação <i>B–X</i>	95
B.3	Números de Coordenação Efetivos do Átomo <i>B</i>	97
B.4	Ângulos de Ligação <i>XBX</i>	99
B.5	Ângulos de Ligação <i>BXB</i>	101
	APÊNDICE C – VALORES ADICIONAIS	103
C.1	Decomposição da Energia de Coesão	103
C.2	Carga de Bader Total	104
C.3	Correções do <i>Band Gap</i>	105
	APÊNDICE D – ARTIGO	107

1 Introdução

1.1 Energia Solar

A exaustão de recursos não renováveis como petróleo e gás natural está criando uma crise energética global. Para contornar essa situação, cada vez mais investimentos têm sido realizados em energias renováveis, principalmente em hidrelétrica, solar fotovoltaica e eólica. A capacidade instalada dessas tecnologias soma 2,56 TW, ou 91 % da matriz energética renovável mundial do ano de 2020. Suas contribuições individuais são respectivamente de 41, 25 e 25 %, mas com a energia fotovoltaica apresentando o maior crescimento entre 2019 e 2020 com 22 %.(IRENA, 2021)

A energia solar tem esse grande crescimento por ter uma fonte que gera uma imensa quantidade de energia, de duração praticamente infinita e que apresenta uma disponibilidade quase global para geração de energia. Esse alcance pode ser visto na figura 1.1, em que se tem o potencial de produção fotovoltaica mundial, predominando as cores com valores entre 3,6 e 5,2 kWh/kWp para média diária. Esses valores trazem a relação entre médias de energia produzida por dia ou ano e a situação de máximo para o local de instalação.

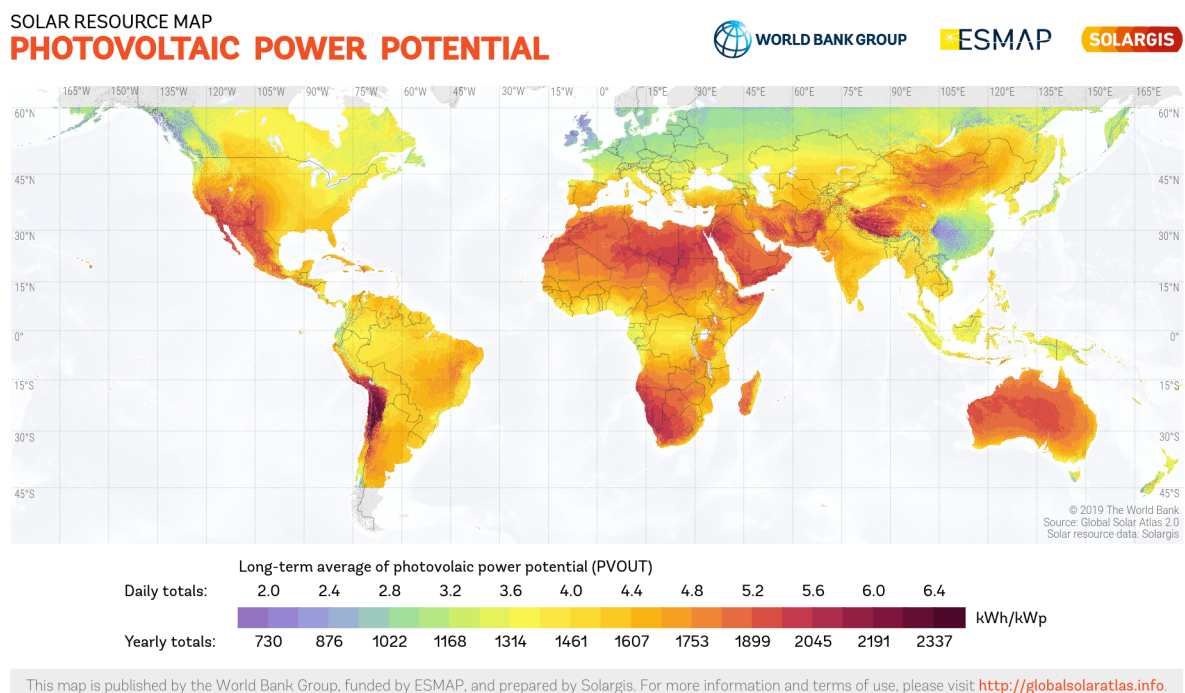


Figura 1.1 – Potencial de produção energética fotovoltaica. Fonte: (ESMAP, 2019).

Quaisquer que sejam as condições climáticas e geográficas, há a possibilidade de gerar energia a partir da radiação solar, reconhecendo as diferenças que esses fatores podem ocasionar. Sejam áreas desérticas, rurais ou urbanas, a tecnologia fotovoltaica é capaz de ser aplicada em diferentes locais por conta das pequenas unidades de instalação, não como usinas hidrelétricas ou parques eólicos. Atualmente, painéis fotovoltaicos geram grande interesse por apresentarem benefícios fiscais, e são bastante comuns estando em prédios comerciais e residenciais. Todo esse alcance estimula o avanço da tecnologia com novos estudos, o que proporciona o barateamento dos custos e o aumento das eficiências de conversão energética (do inglês, PCE).

1.2 Células Solares e Efeito Fotovoltaico

Os painéis solares são compostos de células, unidades menores, que são combinadas em circuitos para possibilitar a produção de correntes maiores e conseqüentemente de mais energia que quando separadas. Além disso, os painéis também protegem as células de condições climáticas que podem levar ao desgaste e inutilização dos materiais.

Atualmente as células solares mais comuns são à base de silício, metal muito abundante no planeta e presente em transistores e semicondutores, que por sua vez apresenta várias aplicações no mundo moderno como em computadores e diversos equipamentos eletrônicos. Esse comportamento como semicondutor faz o silício ser atraente para aplicação em células solares, materiais que se baseiam no efeito fotovoltaico para produzir energia elétrica.

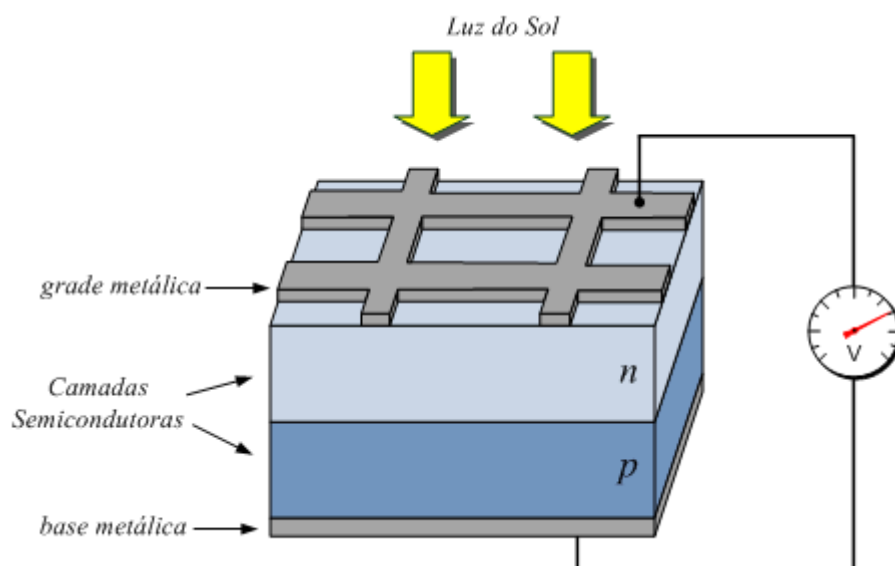


Figura 1.2 – Estrutura simplificada de uma célula fotovoltaica. Fonte: (ALMEIDA, 2011).

Um esquema de célula solar é mostrado na figura 1.2, em que se notam principalmente as camadas semicondutoras onde o silício cristalino frequentemente é encontrado. O

efeito fotovoltaico ocorre a partir da excitação de elétrons nas camadas semicondutoras pela radiação da luz solar. Com a energia incidente superando um valor de *gap* típico dos materiais, os elétrons se deslocam para a camada *n*, enquanto a ausência do elétron de sua posição inicial, denominada buraco, se desloca para a camada *p*. A diferente concentração de cargas gera um campo elétrico e uma consequente corrente que é a energia elétrica de saída da célula.

As células à base de silício cristalino, porém, estão se aproximando do limite teórico de PCE, 33,16%, valor para células de junção única.(RÜHLE, 2016a) Essa limitação estimula o desenvolvimento de outras tecnologias que possam ser mais baratas ou fáceis de produzir, como por exemplo as células à base de filmes finos.

Essa outra tecnologia, a segunda geração de células solares, traz camadas muito finas de plásticos, vidros e metais, o que diminui bastante o custo de produção por envolver menos matéria-prima. O tamanho possibilita flexibilidade desses materiais e diferentes aplicações, mas de maneira geral as eficiências obtidas a partir dessa tecnologia não alcançam valores próximos aos obtidos para o silício cristalino. Mais recentemente, uma terceira geração de células fotovoltaicas trata do estudo e desenvolvimento de tecnologias emergentes como células CZTS (do inglês, *copper zinc tin sulfide*), de ponto quântico ou de perovskitas.

1.3 Perovskitas 3D

Perovskitas de haleto de metal são materiais promissores investigados na terceira geração de células solares fotovoltaicas.(YAN; SAUNDERS, 2014; GAO; GRÄTZEL; NAZEERUDDIN, 2014) Esses materiais possuem uma fórmula química tipo ABX_3 assim como o mineral $CaTiO_3$ descoberto por Lev Perovski em 1839. Dentro dessa fórmula química, *A* e *B* são cátions de tamanhos distintos e *X* é um ânion, geralmente de óxidos ou halogênios.

As células solares com perovskitas possuem uma estrutura como a apresentada na figura 1.3. Nela, é na camada de perovskita que o efeito fotovoltaico irá ocorrer a partir da absorção dos fótons incidentes. As camadas *Electron transporting layer* e *Hole transporting layer* são respectivamente as responsáveis por manter os elétrons e buracos separados da camada de perovskita, analogamente às camadas semicondutoras *n* e *p* da célula solar convencional. Das camadas restantes, os eletrodos transparente e metálico são conectados para possibilitar a movimentação de cargas e a captação de energia elétrica do sistema, e a camada de vidro serve como uma primeira proteção da célula da exposição a fatores ambientais.

Atualmente as perovskitas são bastante estudadas em células solares por apresentarem baixos custos de fabricação considerando um meio de produção que precisa de menor

controle que as células de silício convencionais.(EXTANCE, 2019) Além disso, altos valores de tensão de circuito aberto (V_{oc}) e densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) são outras condições bastante desejadas para aplicação fotovoltaica.(ZHOU et al., 2018)

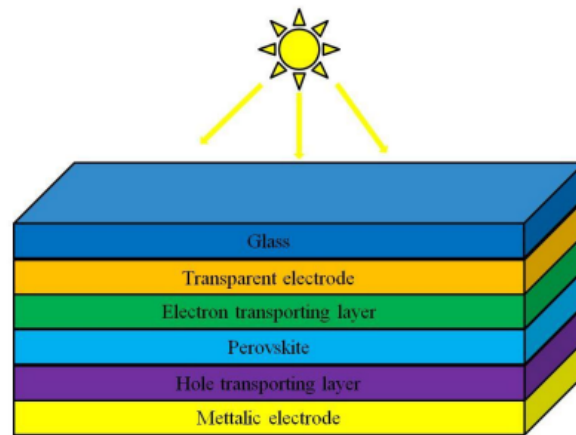


Figura 1.3 – Estrutura simplificada de uma célula solar com perovskita. Fonte: (STENBERG, 2017).

O trabalho de Kojima *et al.* em 2009 foi pioneiro ao usar a perovskita de iodeto de metilamônio ($MA = CH_3NH_3^+$) e chumbo ($MAPbI_3$) e a perovskita de brometo de metilamônio e chumbo ($MAPbBr_3$) para mostrar conversão de energia solar em energia elétrica atingindo PCE igual a 3,8%.(KOJIMA et al., 2009) Rapidamente o campo se tornou bastante atrativo para pesquisadores que poderiam tentar utilizar um novo ponto de partida para ultrapassar a eficiência das células fotovoltaicas produzidas à base de silício.

Com diversos meios de preparação, tratamentos e novos materiais utilizados, a eficiência original de 3,8% chegou a 20,1% em 6 anos após trabalho de Yang *et al.* substituindo o metilamônio por formamidina ($FA = CH_5N_2^+$). (YANG et al., 2015) A eficiência ainda chegou a níveis superiores a 25% certificados pela NREL (Laboratório Nacional de Energias Renováveis dos Estados Unidos) em 2021.(JEONG et al., 2021; NREL, 2022)

Targhi, Jalili e Kanjouri investigaram duas das perovskitas mais comuns com $MAPbI_3$ e $FAPbI_3$ buscando diferenças em propriedade estruturais, elétricas e ópticas.(TARGHI; JALILI; KANJOURI, 2018) Com esse estudo, os pesquisadores entenderam que, embora FA trouxesse menos estabilidade estrutural a partir de uma transição de fases já descrita por Zheng *et al.*,(ZHENG et al., 2016) as propriedades elétricas e ópticas eram superiores, com destaque para o *band gap* eletrônico de 1,43 eV, enquanto para a perovskita de $MAPbI_3$ esse valor era 0,21 eV maior.

A energia de *band gap* é relacionada com as propriedades eletrônicas e ópticas do

material, então a variação dessa energia altera o PCE; mas, diferente de propriedades que necessitam de valores máximos ou mínimos, existe um valor ótimo para aplicação fotovoltaica. Se o *gap* for muito grande, não ocorre efeito fotovoltaico, uma vez que poucos elétrons serão excitados da banda de valência para a banda de condução de modo a criar pares elétron-buraco.(ZHANG et al., 2013) Entretanto, se o *gap* for muito baixo, a maioria dos fótons irá superar a barreira e essa diferença implicará em desperdício de energia por meio de vibrações da rede cristalina (fônons). A aplicação solar então depende de um valor ótimo de *band gap* igual a 1,34 eV, que leva ao limite de Shockley-Queisser (SQ) de 33,16 %.(RÜHLE, 2016b)

Entretanto, apesar do animador alto PCE que esses materiais vêm alcançado, células solares à base de perovskitas (do inglês, PSCs) sofrem com a exposição a fatores externos como calor, oxigênio e umidade, que criam defeitos e segregação de fases nesses materiais.(LEIJTENS et al., 2016; MOTTI et al., 2021) Além disso, deslocamentos nos octaedros causam uma transição da fase cúbica preta para uma fase amarela que não é adequada para aplicações fotovoltaicas devido a altos valores de *band gap*.(MASI; GUALDRÓN-REYES; MORA-SERÓ, 2020; TAI et al., 2020) Outro problema encontrado vem da presença de Pb nos materiais mais eficientes atualmente, o que vem sendo observado como um grande obstáculo por haver a necessidade de expor esse elemento ao ambiente e posteriormente ainda se deve levar em conta o descarte do material.(HORVÁTH et al., 2021; REN et al., 2022)

Por exemplo, considerando a perovskita de MAPbI₃, Buin *et al.* chegaram à conclusão que a falta de estabilidade a longo prazo é atribuída à baixa energia de formação desses materiais.(BUIN et al., 2014). Uma vez que o material é composto de íons, as ligações são predominantemente iônicas e isso também contribui para a decomposição do material em condições usuais de umidade relativa. Sob tais condições, Chen *et al.* descrevem a degradação desse material pela liberação de iodeto de metilamônio (MAI) em fase aquosa e formação de iodeto de chumbo sólido (PbI₂), o que acaba com a estrutura cristalina com a forma cúbica ótima para aplicações fotovoltaicas.(CHEN et al., 2017a) Instabilidades estruturais e a toxicidade de Pb são tidos como barreiras à substituição de células solares à base de Si, mas ainda há grande promessa considerando o PCE e baixo custo de fabricação.

De forma a ter um material mais estável, uma das tentativas é reduzir sua dimensionalidade, fazendo o cristal de perovskita ser dividido em camadas de modo que o separador incluído no material empreste suas propriedades para melhorar a estabilidade desses materiais *bulk*. O desenvolvimento de perovskitas 2D busca melhorar a estabilidade de PSCs.(TSAI et al., 2016; QUAN et al., 2016)

1.4 Perovskitas 2D

As perovskitas 2D são obtidas ao introduzir longas moléculas orgânicas, A' , entre n camadas de octaedros, resultando em uma fórmula $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, em que assim como para as perovskitas 3D, A é um cátion monovalente, B é um cátion metálico divalente, e X é um ânion haleto monovalente. Com as n camadas de octaedros no material, temos alguns casos particulares: $n = 1$ significa que o material é 2D puro, as moléculas longas separam cada camada de octaedros como outros materiais 2D; e para o caso de $n \rightarrow \infty$ atinge-se o limite da estrutura 3D, em que os separadores estão tão longe uns dos outros que o material recupera as propriedades do *bulk*.

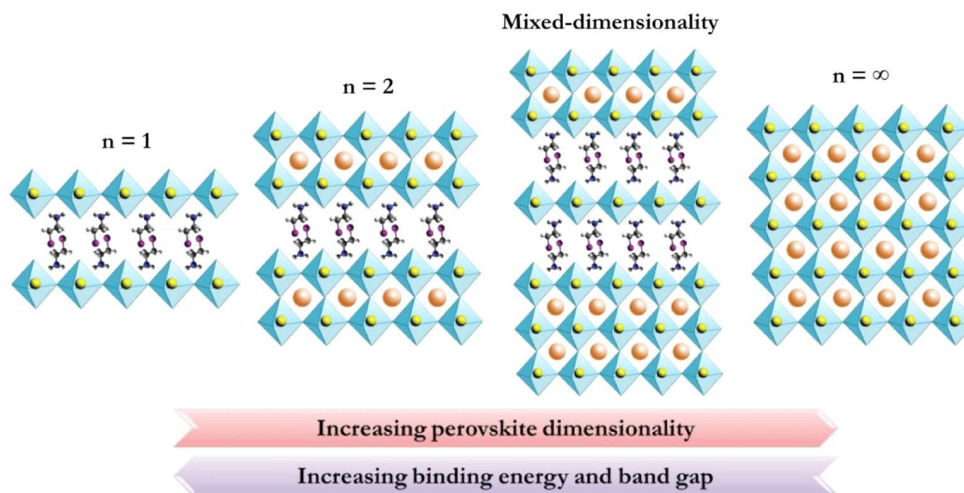


Figura 1.4 – Representação das estruturas cristalinas de perovskitas dependente do número de camadas. Fonte: (KOH *et al.*, 2016)

A figura 1.4 mostra, abaixo das estruturas cristalinas, setas que indicam o aumento de certas propriedades com a variação do número de camadas. Claramente conforme mudamos de estrutura da esquerda para a direita temos um aumento da dimensionalidade da perovskita, enquanto da direita para a esquerda tem-se um aumento das energias de ligação e de *band gap*. Como mencionado na seção 1.1, uma parte dos problemas de estabilidade das perovskitas está ligada à energia desses materiais; portanto, ao se aumentar a energia de ligação, é mais difícil a remodelação dessas estruturas e com isso há maior estabilidade.

As perovskitas de dimensionalidade reduzida foram inicialmente utilizadas como absorvedores em células solares por Smith *et al.* ao utilizarem feniletilamônio como separador, obtendo PCE de 4,73 eV em 2014 para $n = 3$. (SMITH *et al.*, 2014) Este primeiro estudo demonstra que a capacidade de conversão energética dos materiais diminui com a redução de dimensionalidade, mas como apresentado por Quan *et al.*, a perovskita de MAPbI_3 passou de 16,69% a 2,80% de PCE em 8 semanas ao ser armazenada em N_2 ; (QUAN *et al.*, 2016) em contrapartida, as estruturas com $n = 10, 40, 60$ passaram

de 12,77 %, 17,34 % e 17,59 % para 10,92 %, 13,11 %, e 11,34 %, respectivamente, com as mesmas condições de armazenamento e tempo decorrido.

Tsai *et al.* também estudaram a estabilidade desses sistemas ao comparar dispositivos de perovskitas 3D e 2D sob estresse de luz, umidade e calor. (TSAI *et al.*, 2016) Os testes claramente mostraram melhores resultados para os dispositivos 2D que, quando encapsulados e sob condição de 65 % de umidade relativa, não tiveram degradação após 650 h, enquanto a contraparte 3D reteve apenas 10 % do seu PCE original após 350 h.

Wu *et al.* trataram de atacar o problema do chumbo tóxico nas células solares de perovskitas. (WU *et al.*, 2018) Para tal, utilizou-se de 24 estruturas 2D com $n = 1-3$ para investigar as propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte desses materiais. A estrutura $\text{Cs}_4\text{In}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{I}_{10}$ apresentou um valor de *band gap* de 1,29 eV, ideal para absorção do espectro de luz visível e também se obteve um *band gap* de 1,65 eV para a heteroestrutura de $\text{Cs}_4\text{In}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Cl}_{10}/\text{Cs}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Cl}_4$. Ambas as estruturas apresentaram um coeficiente de absorção da ordem de $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ na região da luz visível, comparável a MAPbI_3 ; tornando promissoras essas estruturas para utilização em células solares.

A presença dos espaçadores orgânicos também é relacionada à contenção da oxidação de Sn^{2+} para Sn^{4+} , (JOKAR *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2020) uma das alternativas investigadas no desenvolvimento de perovskitas livres de chumbo. Jokar *et al.* associaram esse efeito à natureza hidrofóbica das moléculas espaçadoras, que previnem as camadas de octaedros da exposição a moléculas de água e retardando a oxidação dos átomos de Sn. (JOKAR *et al.*, 2018) Nos dispositivos *bulk*, entretanto, a oxidação de Sn é outro problema de estabilidade que diminui o número de possíveis substitutos a Pb e também interfere com a ampla implementação de PSCs.

Embora as moléculas espaçadoras aumentem a estabilidade dos sistemas, também há um efeito de confinamento quântico que ocorre da inclusão delas nas perovskitas *bulk*. (CAI *et al.*, 2017; DYKSIK *et al.*, 2021) Dyksik *et al.* usaram esse efeito para ajustar propriedades excitônicas de perovskitas 2D em que, ao aumentar o número de camadas de octaedros, observaram uma diminuição na energia de ligação de éxciton e um aumento da massa efetiva reduzida, em que o limite do *bulk* já havia sido atingido com 3 camadas de octaedros. (DYKSIK *et al.*, 2021) O *band gap* eletrônico é outra propriedade que muda com o confinamento quântico, em que dispositivos 2D mostram valores maiores que suas contrapartes 3D. (SICHERT *et al.*, 2015; QUAN *et al.*, 2017)

Pandey, Jacobsen e Thygesen, por sua vez, realizaram cálculos para camadas isoladas $(\text{BA})_2\text{MX}_2\text{Y}_2$ em que $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ e $X, Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. (PANDEY; JACOBSEN; THYGESEN, 2016) Os autores citam que a substituição de Pb por Ge e Sn diminui o *gap* de energia de um intervalo 2,5–3,5 eV para 1,7–2,5 eV, que está mais próximo do ideal para aplicações fotovoltaicas. Como resultado dessas propriedades, a eficiência de absorção solar desses materiais muda, evidenciando o papel dessas moléculas separadoras como

mecanismo de fotoconversão.

1.5 Problemas em Aberto

Estudos atuais estão principalmente sendo feitos em busca do aumento do PCE ao construir células solares com diferentes quantidades de ânions haleto, (WANG et al., 2017; COHEN et al., 2019) ligas de cátions metálicos, (IMRAN et al., 2020; XI; LOI, 2021) ou até combinações nos sítios A ou A' . (CHEN et al., 2017b; COHEN et al., 2019) Essas investigações frequentemente são realizadas por estudos experimentais, e neste caso, há uma lacuna necessitando de mais conhecimento a respeito dos fatores que trazem a maior estabilidade para as perovskitas 2D.

Além disso, à parte das perovskitas 2D à base de Pb e SnI, (STOUMPOS et al., 2016; STOUMPOS et al., 2017; LI et al., 2019a) poucas opções de engenharia de composição têm sido testadas considerando os sítios B e X , o que significa que um estudo sistemático explorando diferentes composições B e X está em falta. Do mesmo jeito, não há estudos comparando perovskitas análogas 3D e 2D, o que pode apresentar conhecimentos interessantes sobre esses sistemas. (STOUMPOS et al., 2016; XI; LOI, 2021) Assim, uma investigação mais profunda comparando a estabilidade estrutural e o papel da substituição de chumbo nas propriedades optoeletrônicas de perovskitas 3D e 2D ainda é necessária.

1.6 Objetivos

Os trabalhos mencionados demonstram uma maneira de corrigir o problema de estabilidade das perovskitas 3D por mais que a eficiência de conversão energética diminua com a redução de dimensionalidade. Neste trabalho, buscamos fazer uma investigação sistemática do papel de diferentes composições de metais de transição e haleto além de contrastar perovskitas com estruturas de camadas 2D com suas contrapartes *bulk* ao incluir longas moléculas orgânicas separadoras.

Usando a teoria do funcional densidade (em inglês, DFT), simulamos estruturas cristalinas das perovskitas a partir de primeiros princípios para estudar suas propriedades estruturais, energéticas e optoeletrônicas. Também buscamos estimar o máximo PCE desses materiais fazendo uso do método SLME (do inglês, *spectroscopy limited maximum efficiency*), (YU; ZUNGER, 2012) em que incluímos correções de *band gap* considerando o funcional híbrido de troca e correlação HSE06, para corrigir erros de auto-interação, mais o acoplamento *spin-órbita*, que produz efeitos não homogêneos nos materiais investigados, para obter estimativas de PCE mais acuradas.

2 Fundamentos Teóricos

De maneira a simular o comportamento atomístico de um sistema cristalino, é necessário encontrar a solução da equação de Schrödinger para todos os elétrons e núcleos de um material. Tal tarefa não é possível analiticamente. Logo, se faz necessário o uso de aproximações e soluções numéricas. Para isso, recorreremos ao uso de *softwares* como o VASP (KRESSE; HAFNER, 1993; KRESSE; HAFNER, 1994; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996) (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) que utilizam da teoria do funcional densidade (do inglês, *density functional theory*, DFT) para simular as propriedades dos materiais. Este capítulo traz os conceitos fundamentais e particularidades sobre a teoria utilizada para desenvolver este trabalho.

2.1 Problema de Muitos Corpos

As perovskitas são cristais cuja descrição deve ser feita em nível quântico. Para tal, é preciso resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos que depende das posições eletrônicas e nucleares, \mathbf{r} e \mathbf{R} , respectivamente. Como a distância entre núcleos e elétrons não é pequena o suficiente para a atuação das forças forte e fraca serem fatores relevantes, e como a força gravitacional depende das pequenas massas dessas partículas, a interação Coulombiana prevalece, e para um sistema de N elétrons e M núcleos, a equação de Schrödinger independente do tempo sem considerar interações relativísticas é dada por:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.1)$$

em que \hat{H} é o hamiltoniano, $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda e E é a energia do sistema. O hamiltoniano, por sua vez, pode ser separado em termos de energias cinéticas e energias de interação eletrostática:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_n. \quad (2.2)$$

Os dois primeiros termos do lado direito da igualdade, energia cinética dos núcleos e dos elétrons, são descritos em unidades atômicas ¹ por:

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{m_i}, \quad \hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2. \quad (2.3)$$

m_i é a massa do núcleo indexado por i , e os termos de interação \hat{V}_{ne} , \hat{V}_e e \hat{V}_n (os três últimos da equação 2.2) ocorrem por forças Coulombianas com as cargas elétricas dos elétrons

¹ Em unidades atômicas, $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = 1$ e $4\pi\epsilon_0 = 1$

e dos núcleos, Z . Respectivamente, os operadores representam as ações núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo, dados por:

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad \hat{V}_e = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad \hat{V}_n = \sum_{i=1}^M \sum_{j<i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (2.4)$$

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Infelizmente, dada a complexidade da equação de Schrödinger para o problema de muitos corpos, não é possível obter solução analítica exata para sistemas com mais de três corpos. Além disso, nem sempre é desejável a descrição dos núcleos por funções de onda, uma vez que estas são em geral localizadas espacialmente. Então, é necessário utilizar aproximações numéricas. Devido ao acoplamento que existe entre elétrons e núcleos, usa-se o fato que a massa do núcleo é muito maior que a massa dos elétrons, cerca de $1800\times$, para assumir os núcleos como fixos ao lidar com o movimento dos elétrons. Essa é a separação de Born-Oppenheimer que divide o hamiltoniano em uma parte eletrônica com termo cinético e termos de interação Coulombiana ($\hat{T}_e, \hat{V}_{ne}, \hat{V}_e$), e uma parte de interação eletrostática nuclear (\hat{V}_n), com $\hat{T}_n \rightarrow 0$,

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_n, \quad (2.5)$$

em que o hamiltoniano eletrônico é definido por:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_e. \quad (2.6)$$

Uma propriedade desse hamiltoniano eletrônico é que ele comuta com \mathbf{R} ,

$$[\hat{H}_{ele}, \mathbf{R}] = 0, \quad (2.7)$$

assim é possível diagonalizar ambos os operadores simultaneamente e determinar autovalores comuns aos dois operadores. Isso permite descrever uma função de estado eletrônica $\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e escrever uma equação de Schrödinger com as respectivas energias $\varepsilon_m(\mathbf{R})$, por:

$$\hat{H}_{ele} \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.8)$$

Dessa forma, a energia total referente ao hamiltoniano com a separação de Born-Oppenheimer se divide em parte eletrônica, $\varepsilon_m(\mathbf{R})$, e o termo constante de repulsão nuclear \hat{V}_n :

$$E_m(\mathbf{R}) = \varepsilon_m(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^M \sum_{j<i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (2.9)$$

Dada a dependência paramétrica de χ_m e ε_m de \mathbf{R} , é possível expandir a função de estado completa $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ em termos do conjunto de autofunções o hamiltoniano eletrônico com coeficientes $\phi_m(\mathbf{R})$ dependentes explicitamente de \mathbf{R} ,

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.10)$$

A separação de Born–Oppenheimer desacopla a função de onda de muitos corpos em uma parte eletrônica e outra nuclear, possibilitando-se obter uma solução apenas para a parte eletrônica com os núcleos fixos. Entretanto, o movimento dos núcleos no sistema não pode ser descrito sem a presença do respectivo termo de energia cinética. Aplicando a expansão 2.10 na equação de Schrödinger independente do tempo, usando a separação 2.5 e substituindo as relações 2.8 e 2.9, chega-se a:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{m_i} + \hat{H}_{ele} + \sum_{i=1}^M \sum_{j<i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right) \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ = E \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.11) \\ \sum_m \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{m_i} + (E_m(\mathbf{R}) - E) \right) \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0. \end{aligned}$$

Aplicando o operador de Laplace no produto $\phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e contando com a ortogonalidade das autofunções $\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, o produto da equação 2.11 pela função complexo conjugado $\chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e integrada nas coordenadas eletrônicas resulta em:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{1}{m_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \phi_n(\mathbf{R}) + (E_n(\mathbf{R}) - E) \phi_n(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_m \sum_{i=1}^M \frac{1}{m_i} \\ \left\{ 2 \int \chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}_i} \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{R}_i} + \int \chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right\} \phi_m(\mathbf{R}). \quad (2.12) \end{aligned}$$

A equação 2.12 ainda pode ser reescrita como:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{m_i} + E_n(\mathbf{R}) \right) \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) + \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) \phi_m(\mathbf{R}), \quad (2.13)$$

em que se define:

$$\begin{aligned} C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla) &= \sum_{i=1}^M \frac{1}{m_i} \left(X_{nm}^{(\mathbf{R}_i)} \nabla_{\mathbf{R}_i} + Y_{nm}^{(\mathbf{R}_i)} \right) \\ X_{nm}^{(\mathbf{R}_i)} &= \int \chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}_i} \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ Y_{nm}^{(\mathbf{R}_i)} &= \frac{1}{2} \int \chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

A aproximação de Born–Oppenheimer, ou aproximação adiabática, então considera que os termos X_{nm} e Y_{nm} , termos de acoplamento não adiabático, são nulos para todo m e n e dessa forma, os termos C_{nm} são desprezíveis. Tal consideração é válida para sistemas que não tenham acoplamento forte entre estados eletrônicos e iônicos, como é o caso de transições eletrônicas e estados degenerados.

Tomando $C_{nm} \rightarrow 0$, a equação 2.13 se torna a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento dos núcleos com um hamiltoniano nuclear descrito pelo termo

de energia cinética mais um potencial efetivo dado pela energia obtida como solução do hamiltoniano eletrônico, como abaixo:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{nucl}\phi_n(\mathbf{R}) &= E\phi_n(\mathbf{R}) \\ \hat{H}_{nucl} &= -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^M\frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{m_i} + E_n(\mathbf{R}).\end{aligned}\tag{2.15}$$

Em suma, nesta aproximação, a função de onda de muitos corpos é aproximada pelo produto entre as funções de onda eletrônica e iônica, χ_μ e $\phi_{\mu\nu}$:

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R})\chi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{R}),\tag{2.16}$$

em que a função de onda eletrônica e a energia $E_\mu(\mathbf{R})$ são obtidas pela solução de:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_n)\chi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_\mu(\mathbf{R})\chi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{R}).\tag{2.17}$$

Com as energias eletrônicas obtidas com a solução da equação 2.17, falta considerar a energia cinética, \hat{T}_n , que havia sido desprezada anteriormente. A inclusão desse termo permite descrever o movimento dos núcleos e, assim como o termo de repulsão eletrostática \hat{V}_n , é um termo que pode ser descrito classicamente. Assim tratamos a parte eletrônica quanticamente para obter a energia ε_n e adicionamos os termos clássicos dos núcleos para obter a energia total do sistema.

2.3 Teoria do Funcional Densidade

Embora tenhamos aproximado o problema de muitos corpos somente por interações Coulombianas, e em seguida desacoplado as partes eletrônica e iônica, ainda resta resolver as equações de Schrödinger de forma numérica. Para tal, métodos como Hartree–Fock e Monte Carlo quântico utilizam da função de onda que, para N corpos, tratarão o problema como N problemas de um corpo. Como cada função de onda é determinada por três coordenadas, são necessárias $3N$ para se encontrar a solução.

A Teoria do Funcional Densidade, por sua vez, não utiliza a função de onda diretamente como objeto fundamental, mas a densidade eletrônica. A vantagem dessa substituição é diminuir a quantidade de variáveis necessárias para descrever o sistema para apenas três. Tal solução foi proposta por Hohenberg e Kohn em 1964 e, em 1965, Kohn e Sham criaram as equações de Kohn–Sham que deram um grande avanço na aplicabilidade do método.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg–Kohn

A Teoria do Funcional Densidade está fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn:

1. O potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, a menos de uma constante;
2. A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$,

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.18)$$

Podemos provar o primeiro teorema por contradição. O hamiltoniano eletrônico inclui termos cinético, interação Coulombiana elétron-elétron e um potencial externo $v(\mathbf{r})$. Supondo que exista um segundo potencial externo $v'(\mathbf{r})$, isso leva a um segundo hamiltoniano \hat{H}' e conseqüentemente a outro estado fundamental ψ' . Por hipótese, consideramos que os potenciais levam à mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Do teorema variacional, escreve-se

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle, \quad (2.19)$$

em que ainda rearranjamos para obter:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &< \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + \hat{V}' - \hat{V}' | \psi' \rangle \\ E &< \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \\ E &< E' + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Com as definições para a densidade eletrônica e operador potencial

$$\rho[\mathbf{r}] = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad \text{e} \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad (2.21)$$

o valor esperado do operador \hat{V} é dado por:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \int d\mathbf{r}_{i+1} \dots \int d\mathbf{r}_N \psi^* \psi \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Utilizando o resultado da expressão 2.22 na equação 2.20 escrevemos

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.23)$$

e analogamente podemos obter

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.24)$$

Nas equações anteriores se utilizou da hipótese que ambos os potenciais $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ levam à mesma densidade eletrônica e , somando essas expressões, chega-se a

$$E + E' < E' + E. \quad (2.25)$$

Como a equação 2.25 claramente é um absurdo, conclui-se que para garantir a unicidade da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, deve-se exigir $\psi = \psi'$. Assim, o primeiro teorema de Hohenberg–Kohn diz que as informações contidas na densidade eletrônica do estado fundamental são as mesmas presentes na função de onda do referido estado.

O segundo teorema descreve a energia como um funcional da densidade eletrônica cujo valor mínimo é obtido pela densidade do estado fundamental. Como demonstração, diferenciamos as densidades $\rho(\mathbf{r})$ e $\rho_0(\mathbf{r})$, respectivamente a densidade de um determinado estado ψ e a do estado fundamental ψ_0 . Então

$$\begin{aligned} \rho \neq \rho_0 &\Rightarrow \psi \neq \psi_0 \Rightarrow E > E_0 \\ \rho = \rho_0 &\Rightarrow \psi = \psi_0 \Rightarrow E = E_0. \end{aligned}$$

Considerando um funcional universal $F[\rho]$ dado pela soma das contribuições cinética e Coulombiana entre elétrons, válido para qualquer sistema Coulombiano, reescreve-se a equação 2.18 por:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ &= F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Como ρ_0 determina ψ_0 e ρ determina ψ , assumindo que tanto ρ_0 como todos os ρ são determinados por algum potencial externo permite aplicar o teorema variacional para obter:

$$\begin{aligned} E[\psi_0] &< E[\psi] \\ \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle &< F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \\ E[\rho_0] &< E[\rho]. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Dessa forma, Hohenberg e Kohn mostraram que a densidade eletrônica define tanto o potencial externo do sistema como sua energia, e isso possibilita trocar o objeto de estudo da função de onda total ψ para $\rho(\mathbf{r})$ e reduzir de $3N$ para três o número de coordenadas necessárias para a descrição do problema.

2.3.2 Equações de Kohn–Sham

Em 1965, Kohn e Sham foram os primeiros a apresentar uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas com o uso da

energia eletrônica como funcional da densidade. Este funcional pode ser detalhado como uma soma entre um termo cinético de elétrons não interagentes de densidade ρ , $T_0[\rho]$, uma parte de interação Coulombiana causada pelo potencial que os núcleos estáticos exercem nos elétrons, a repulsão eletrostática entre elétrons e uma contribuição $E_{xc}[\rho]$, respectivamente,

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho]. \quad (2.28)$$

O último termo da equação 2.28, $E_{xc}[\rho]$, é o funcional de troca e correlação. Nele estão incluídas correções de energia associadas ao princípio de exclusão de Pauli e à energia cinética de um sistema real, com partículas interagentes. A fórmula exata para esse funcional não é conhecida, então utiliza-se algumas aproximações que serão melhor detalhadas na seção 2.3.3.

É necessário utilizar a condição de extremo no funcional energia incluindo o vínculo

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \quad (2.29)$$

para obter

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right) = 0 \quad (2.30)$$

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0,$$

em que $v_{xc}[\rho]$ é o potencial de troca e correlação dado por:

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (2.31)$$

Dada a densidade de carga auxiliar

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.32)$$

a solução da equação 2.30 satisfazendo 2.29 e 2.32 é obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula para um hamiltoniano de Kohn–Sham, \hat{h}^{KS} ,

$$\hat{h}^{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

com um potencial efetivo de Kohn–Sham, $v^{KS}[\rho]$, dado por:

$$v^{KS}[\rho] = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\rho). \quad (2.34)$$

Para solução da equação 2.33 é necessário saber o potencial efetivo de Kohn–Sham, que é um funcional da densidade. Mas a densidade eletrônica é obtida com a expressão 2.32,

que depende da obtenção de v^{KS} . Devido a esta interdependência, a solução deve ser obtida através de um cálculo autoconsistente que conta com uma escolha inicial do funcional $E_{xc}[\rho]$ como mostra a figura 2.1.

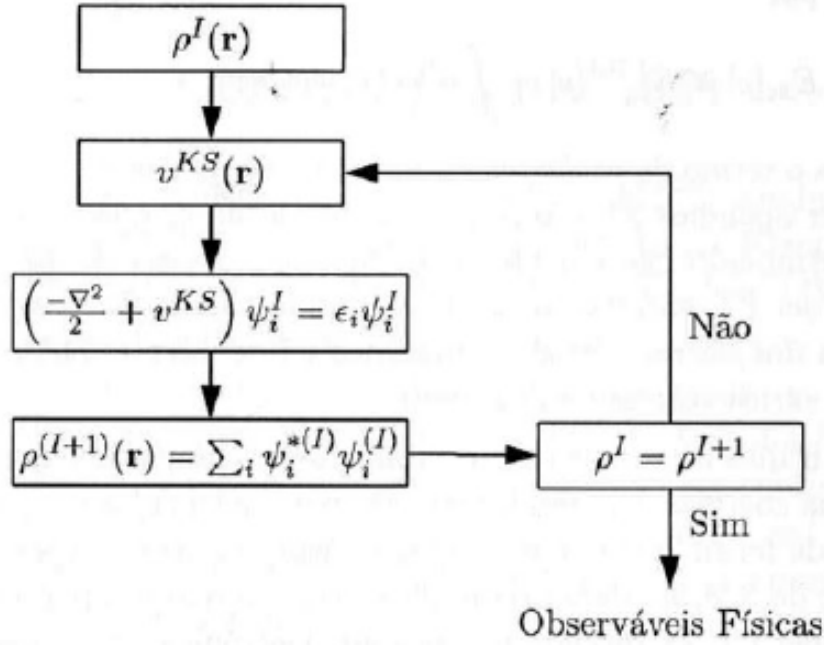


Figura 2.1 – Ciclo do método autoconsistente. Fonte: (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004)

2.3.3 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação

Dentre as aproximações mais utilizadas para $E_{xc}[\rho]$, tem-se as aproximações de densidade local (do inglês, LDA), de gradiente generalizado (do inglês, GGA) e os funcionais híbridos. Neste trabalho detalharemos os funcionais que foram utilizados: o funcional PBE de Perdew–Burke–Erzenhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996; PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1997) e o funcional híbrido HSE06 (KRUKAU et al., 2006).

Os funcionais GGA se baseiam em uma aproximação semi-local que considera tanto o valor da densidade como o gradiente da densidade eletrônica no ponto \mathbf{r} para o funcional de energia,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.35)$$

em que ainda vale a separação

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.36)$$

A função $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ é o ponto de diferença entre as formulações dentro desse método. No caso do PBE, a energia de troca é dada por:

$$E_x^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{unif}(\rho(\mathbf{r})) F_x(s) d\mathbf{r}, \quad (2.37)$$

em que ε_x^{unif} é a energia de troca por partícula de um gás de elétrons uniforme dada por:

$$\varepsilon_x^{unif} = \frac{-3e^2 k_F}{4\pi}, \quad k_F = [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{1/3}. \quad (2.38)$$

A função $F_x(s)$, por sua vez, possui a forma

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa), \quad (2.39)$$

com $\kappa = 0,804$, $\mu = 0,21951$ e $s(\mathbf{r})$ um gradiente adimensional da densidade eletrônica dado por:

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.40)$$

O termo de energia de correlação desse funcional é descrito por:

$$E_c^{PBE} = \int \rho(\mathbf{r})[\varepsilon_c^{unif}(r_s, \xi) + H(r_s, \xi, t)]d\mathbf{r}, \quad (2.41)$$

em que ε_c^{unif} é a energia de correlação por partícula de um gás de elétrons uniforme, r_s é o raio de Seitz ($\rho(\mathbf{r}) = 3/4\pi r_s^3$), ξ é a polarização de *spin* relativa e $t = |\nabla\rho|/2\phi k_s \rho(\mathbf{r})$ é um gradiente adimensional da densidade. O termo $\phi(\xi) = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}]/2$ é um fator de escala de *spin* e $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ é a varredura do número de onda de Thomas–Fermi. O termo restante da equação 2.41 é a contribuição de gradiente $H(r_s, \xi, t)$ dada por:

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.42)$$

com

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(- \frac{a_0 \varepsilon_c^{unif}}{\gamma \phi^3 e^2} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2.43)$$

Os funcionais GGA em geral são desenvolvidos com aproximações no termo de troca, o que traz resultados que não são precisos comparados aos observados experimentalmente. Os funcionais híbridos, como o HSE06, utilizam uma fração do cálculo exato para o termo de troca obtido por meio método de Hartree–Fock, melhorando a contribuição dos funcionais. O HSE06 é derivado do PBE0, outro funcional híbrido e baseado no PBE, com forma:

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4} \times E_x^{HF} + \frac{3}{4} \times E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (2.44)$$

em que os termos E_x^{PBE} e E_c^{PBE} são respectivamente os termos de troca e de correlação do funcional PBE e E_x^{HF} é a energia de troca do método Hartree-Fock dado por:

$$E_x^{HF} = \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^N \int \int \phi_i^{KS}(\mathbf{r})^* \phi_j^{KS}(\mathbf{r}')^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}') \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.45)$$

em que os termos ϕ^{KS} são os orbitais de Kohn–Sham.

A partir do PBE0, o funcional de Heyd–Scuseria–Ernzerhof propõe reduzir o custo computacional de se utilizar o cálculo exato para a energia de troca de Hartree–Fock ao

substituir o termo $1/r$ do potencial de Coulomb por um que separa interações de curto e longo alcance. Dessa forma, ao usar a função erro, se obtém uma outra expressão para a interação de Coulomb, dada por:

$$\frac{1}{r} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}, \quad (2.46)$$

em que o primeiro termo se refere ao curto alcance e o segundo, ao longo alcance.

O funcional de energia então se expande do exposto em 2.44 para

$$E_{xc}^{HSE06} = \frac{1}{4} \times E_x^{HF,SR}(\omega) + \frac{3}{4} \times E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}, \quad (2.47)$$

em que os sobrescritos SR e LR se referem respectivamente a curto e longo alcance. Para separar as regiões que compreendem cada interação, o parâmetro ajustável ω é obtido empiricamente e determinado para esse método com valor $\omega = 0,11 \text{ bohr}^{-1}$. Nota-se que o parâmetro na expressão 2.47 permite recuperar tanto o funcional PBE, ao se tomar $\omega \rightarrow \infty$, como o funcional híbrido PBE0, para $\omega = 0$.

2.4 Sistemas Periódicos

Como mencionado anteriormente, a DFT faz a descrição de sistemas de muitos corpos, incluindo-se átomos e moléculas. No caso de materiais, que possuem um número de elétrons de ordem superior à constante de Avogadro, $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, a descrição explícita de todos os elétrons é muito cara computacionalmente, sendo praticamente inviável. De modo a viabilizar esses cálculos, os materiais podem ser tratados como sistemas cristalinos. Isso significa que sua composição segue uma repetição de blocos unitários, o que permite descrever explicitamente apenas uma célula unitária e suas interações com células vizinhas, reduzindo consideravelmente o custo computacional das simulações.

2.4.1 Teorema de Bloch

Uma estrutura cristalina é descrita a partir de uma rede de infinitos pontos com invariância por translação, denominada rede de Bravais, em que nos pontos dessa rede está localizado o conjunto de átomos do material, chamado de base. Como propriedade da rede, é possível transladar de um átomo da base a outro equivalente, e assim pode-se obter um conjunto mínimo, denominado célula unitária, que se repete periodicamente no espaço. A energia potencial de um sistema a ser periódico com a periodicidade da rede então é descrita por:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}), \quad \mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^3 l_{ni} \mathbf{a}_i, \quad (2.48)$$

com \mathbf{R}_n um vetor de translação construído a partir da combinação linear dos vetores primitivos da rede com coeficientes l_{ni} , números inteiros, e n indicando o grau de vizinhança entre os pontos \mathbf{r} e \mathbf{R}_n .

Uma vez que o potencial $V(\mathbf{r})$ determina a distribuição de eletrônica, a condição de contorno para os pontos em uma rede cristalina 2.48 implica:

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (2.49)$$

Considerando que essa distribuição seja normalizada na célula unitária, vale

$$\int |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)|^2 dv = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 dv = 1. \quad (2.50)$$

Dada essa igualdade, vê-se que a diferença entre a função de onda de um ponto \mathbf{r} e de um ponto $\mathbf{r} + \mathbf{R}_n$ deve ser um valor constante cuja norma ao quadrado também seja igual a 1, condição que é satisfeita para

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi(\mathbf{r}), \quad (2.51)$$

resultado conhecido como o Teorema de Bloch e interpretado como uma condição de contorno das soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico. Os autovalores e autofunções são então classificados através dos vetores de onda \mathbf{k} como $E_{\mathbf{k}}$ e $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, respectivamente.

Como o cristal é (experimentalmente) um material finito, a condição de contorno cíclico de Born von Karman é necessária para um tratamento adequado do problema. Os vetores de translação da rede de Bravais na equação 2.48 agora terão restrições

$$0 \leq l_{n1} < N_1, \quad 0 \leq l_{n2} < N_2, \quad 0 \leq l_{n3} < N_3. \quad (2.52)$$

Os números inteiros N_1 , N_2 e N_3 respeitam $N = N_1 N_2 N_3$, em que N é o número de células unitárias existentes no cristal. Dessa forma, como descrito no Teorema de Bloch, os estados eletrônicos devem satisfazer

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.53)$$

condições apenas satisfeitas para

$$e^{i\mathbf{k} \cdot (N_i \mathbf{a}_i)} = 1, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.54)$$

Como consequência, o vetor de onda do espaço recíproco \mathbf{k} deve ser uma combinação linear de vetores primitivos da rede recíproca \mathbf{b}_j

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{g_j}{N_j} \mathbf{b}_j, \quad (2.55)$$

com coeficientes limitados ao tamanho do material e para g_j números inteiros.

O auto-estado ψ do hamiltoniano de um elétron com potencial periódico pode ser descrito como uma onda plana multiplicando uma função com periodicidade da rede de Bravais, uma forma equivalente à equação 2.51

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (2.56)$$

Transladando $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ da equação 2.56

$$\begin{aligned}\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}),\end{aligned}\tag{2.57}$$

em que se utilizam as relações em 2.56 para se obter novamente a expressão do Teorema de Bloch 2.51 tal que os índices n estão relacionados à energia do sistema.

2.4.2 Método das Ondas Planas (PW)

Em um sistema periódico, pode-se utilizar o resultado obtido na equação 2.56 para se procurar melhores maneiras de descrever o problema para métodos numéricos. Uma maneira frequente de se fazer isso é expandir as funções $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ em uma base apropriada. No método PW são utilizadas ondas planas, resultando em uma expansão

$$u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}},\tag{2.58}$$

de modo que assim o sistema apresenta uma forma mais conveniente para solução numérica.

Uma função da forma $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$, com \mathbf{G} um vetor de translação da rede recíproca, satisfaz o Teorema de Bloch para o vetor de onda \mathbf{k} . Assim, a função de onda para um estado eletrônico \mathbf{k} pode ser escrita como

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}\tag{2.59}$$

e a equação de Schrödinger com potencial periódico é dada por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \left(\sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \right) = \varepsilon \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}.\tag{2.60}$$

Multiplicando a equação 2.60 por $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ à esquerda e integrando no espaço de uma célula unitária v_c , tem-se:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \varepsilon \right] C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} - \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = 0,\tag{2.61}$$

onde $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ é a componente de Fourier do potencial cristalino dado por:

$$V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = \int_{v_c} \hat{V}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} dv.\tag{2.62}$$

Os autovalores de energia que aparecem em 2.61 são obtidos resolvendo a equação secular:

$$\det \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + \varepsilon \right) \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right] = 0,\tag{2.63}$$

ou seja, os elementos de matriz do hamiltoniano no método PW são dados em unidades atômicas por:

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}, \quad (2.64)$$

em que a componente de Fourier $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ se expande como:

$$V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}^{ion} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}^H + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}^{xc}. \quad (2.65)$$

Na equação 2.65, V^{ion} inclui as interações Coulombianas entre elétron-íon e íon-íon, V^H é o termo de Hartree (interação elétron-elétron) e V^{xc} é o termo de troca e correlação. Uma boa aproximação de $V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ deve fornecer bons resultados para um número grande de ondas planas, mas como não podemos inserir infinitos vetores de onda \mathbf{G} , trunca-se a soma presente na equação 2.59 escolhendo uma energia de corte, E_c , em que se define o valor máximo de \mathbf{G} seguindo o critério:

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_c. \quad (2.66)$$

2.4.3 Método do Pseudopotencial

Problemas de convergência podem ocorrer no método PW uma vez que, como não há superposição entre estados em camada fechada ou aberta, estados dos elétrons de caroço devem ser ortogonais aos estados dos elétrons de valência. Como consequência disso, a descrição deve ser feita com uma grande quantidade de ondas planas, o que aumenta o custo computacional do método.

Em 1940, Herring propôs o método das ondas planas ortogonalizadas (do inglês, OPW) que consistia em superpor ondas planas e estados de caroço de forma a reduzir o número de PW e ainda ter uma boa descrição do sistema. (HERRING, 1940) Embora o trabalho de Herring tenha sido um progresso em comparação ao método PW, ortogonalizar cada onda plana com as funções de estado de caroço implica em termos de ortogonalização com formas complicadas e cálculos mais caros. Assim, em 1959, Phillips e Kleinman (PHILLIPS; KLEINMAN, 1959) e Antoncik (ANTONČÍK, 1959) e, posteriormente em 1962, Austin *et al.* (AUSTIN; HEINE; SHAM, 1962) mostraram ser possível obter os mesmos autovalores do método OPW de forma mais simples com o método do pseudopotencial.

Escrevendo o operador projeção para orbitais de caroço $|\phi_c\rangle$ como

$$\hat{P} = \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c|, \quad (2.67)$$

uma onda plana ortogonalizada é expressa em função de ondas planas $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$ por:

$$\begin{aligned} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle_{OPW} &= (1 - \hat{P}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \\ &= |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle - \sum_c |\phi_c\rangle\langle\phi_c|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \end{aligned} \quad (2.68)$$

em que a onda plana apresenta vetor de onda $\mathbf{k} + \mathbf{G}$.

O orbital para um dado estado eletrônico será uma combinação de OPW,

$$|\phi_{\mathbf{k}i}\rangle = (1 - \hat{P}) \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \quad (2.69)$$

e a equação de Schrödinger para esses orbitais é descrita por:

$$\begin{aligned} \hat{H} |\phi_{\mathbf{k}i}\rangle &= \varepsilon_{\mathbf{k}i} |\phi_{\mathbf{k}i}\rangle \\ \hat{H}(1 - \hat{P}) \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}\mathbf{G}}^i |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle &= \varepsilon_{\mathbf{k}i}(1 - \hat{P}) \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}\mathbf{G}}^i |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle. \end{aligned} \quad (2.70)$$

Então desenvolvendo e rearranjando a equação 2.70,

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}\mathbf{G}}^i \hat{H}(1 - \hat{P}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle &= \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}\mathbf{G}}^i \varepsilon_{\mathbf{k}i}(1 - \hat{P}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \\ \hat{H} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle - \sum_c \varepsilon_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle &= \varepsilon_{\mathbf{k}i} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle - \sum_c \varepsilon_{\mathbf{k}i} |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \\ \left(\hat{H} + \sum_c (\varepsilon_{\mathbf{k}i} - \varepsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle &= \varepsilon_{\mathbf{k}i} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle. \end{aligned} \quad (2.71)$$

A soma sobre todos os estados de caroço (segundo termo à esquerda) representa um operador atuando em uma onda plana. Tal operador pode ser interpretado como um potencial repulsivo V_R e, como o autovalor da equação 2.71 é o mesmo da equação 2.70, vê-se que usar uma base de ondas planas ou uma combinação de OPW são equivalentes para o problema de se obter a energia do sistema. Escrevendo $|\phi_{\mathbf{k}i}\rangle = (1 - \hat{P}) |\phi_{\mathbf{k}i}^{PS}\rangle$ tal que $|\phi_{\mathbf{k}i}^{PS}\rangle$, denominada pseudofunção, é a parte suave de $|\phi_{\mathbf{k}i}\rangle$, usa-se esse novo termo para atingir convergência rapidamente, com um número pequeno de ondas planas, dada a simetria do cristal. Assim a equação 2.71 terá a forma

$$(\hat{H} + \hat{V}_R) |\phi_{\mathbf{k}i}^{PS}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}i} |\phi_{\mathbf{k}i}^{PS}\rangle. \quad (2.72)$$

Expandindo o hamiltoniano e definindo $\hat{V}_{PS} = \hat{V}(\mathbf{r}) + \hat{V}_R$, em que $\hat{V}(\mathbf{r})$ é o potencial do cristal, temos a equação de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{PS} \right) |\phi_{\mathbf{k}i}^{PS}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}i} |\phi_{\mathbf{k}i}^{PS}\rangle. \quad (2.73)$$

Finalmente, tem-se que o autovalor $\varepsilon_{\mathbf{k}i}$ na equação 2.73 é exato na equação de Kohn-Sham que usaremos; mas com esse método, pode-se obtê-lo via uma função suave ϕ^{PS} que simplifica os cálculos a depender de uma escolha do pseudopotencial \hat{V}_{PS} .

2.4.4 Método de Ondas Aumentadas pelo Projetor (PAW)

Blöchl (BLÖCHL, 1994), em 1994, propôs um novo método que se baseava nos métodos de pseudopotencial usando de sua simplicidade formal, mas ao invés de descrever

os elétrons de caroço como um potencial efetivo, considerava todos os elétrons do sistema explicitamente nas funções de onda.

O método PAW consiste em aplicar uma transformação linear em pseudofunções para obter os orbitais verdadeiros nas regiões de aumento, esferas em torno de cada átomo análogas às regiões de caroço dos métodos de pseudopotencial; assim, as pseudofunções são iguais aos orbitais verdadeiros fora dessa região.

Introduzem-se ondas parciais ϕ_i , soluções da equação de Schrödinger para o átomo isolado, dadas por combinação linear para construir o orbital Ψ dentro da região de aumento. Para cada onda parcial define-se uma pseudo-onda parcial $\bar{\phi}_i$ que deve ser igual a ϕ_i fora da região de aumento e, quando dentro, deve apresentar comportamento suave. Relacionamos um orbital Ψ a um pseudo-orbital $\bar{\Psi}$ por:

$$\Psi = \bar{\Psi} - \sum_i c_i \bar{\phi}_i + \sum_i c_i \phi_i, \quad (2.74)$$

em que $\bar{\Psi}$ é gerada através da mesma combinação linear de Ψ a partir de ϕ_i

$$\Psi = \sum_i c_i \phi_i \text{ e } \bar{\Psi} = \sum_i c_i \bar{\phi}_i, \text{ dentro das regiões de aumento,} \quad (2.75)$$

enquanto no espaço fora da região de aumento as funções coincidem.

Os pseudo-orbitais Ψ são escritos como uma expansão em ondas planas, facilitada pela suavização nas regiões de aumento. Para determinar os coeficientes c_i , introduz-se funções projetoras \bar{p}_i para cada onda parcial. Essas funções são escolhidas para satisfazerem a relação

$$\sum_i |\phi_i\rangle \langle \bar{p}_i| = 1, \text{ dentro das regiões de aumento,} \quad (2.76)$$

de tal forma que os coeficientes são dados por $c_i = \langle \bar{p}_i | \bar{\Psi} \rangle$. Assim, a relação entre os orbitais é

$$\Psi = \bar{\Psi} + \sum_i (\phi - \bar{\phi}) \langle \bar{p}_i | \bar{\Psi} \rangle, \quad (2.77)$$

ou seja, o operador que leva $\bar{\Psi}$ a Ψ é dado por:

$$\tau = 1 + \sum_i (\phi - \bar{\phi}) \langle \bar{p}_i |. \quad (2.78)$$

Para os estados de caroço Ψ^c , usa-se a aproximação de caroço congelado, que mantém os estados fixos, importados de átomos isolados. Tais estados são expressos por:

$$\Psi_i^c = \bar{\Psi}_i^c + \phi_i^c - \bar{\phi}_i^c, \quad (2.79)$$

em que não são necessárias funções projetoras e os coeficientes da decomposição são iguais a 1.

Os valores de observáveis devem ser obtidos pelos valores esperados a partir de pseudo-orbitais. Para um operador A , isso corresponde a obter o valor esperado de \bar{A} ,

$$\langle A \rangle = \sum_i \langle \Psi_i | A | \Psi_i \rangle = \sum_i \langle \bar{\Psi}_i | \bar{A} | \bar{\Psi}_i \rangle, \quad (2.80)$$

em que o operador \bar{A} é dado por:

$$\bar{A} = \tau^\dagger A \tau = A + \sum_{i,j} |\bar{p}_i\rangle \langle \phi_i | A | \phi_j \rangle \langle \bar{p}_j | - \sum_{i,j} |\bar{p}_i\rangle \langle \bar{\phi}_i | A | \bar{\phi}_j \rangle \langle \bar{p}_j |. \quad (2.81)$$

Portanto, na solução de Kohn-Sham com o método PAW, as quantidades variacionais são os pseudo-orbitais Ψ expandidos em ondas planas. Os resultados são obtidos com o uso das funções projetoras \bar{p}_i e das ondas parciais ϕ_i e $\bar{\phi}_i$ que formam um conjunto especificado para cada espécie química e dessa forma se apresenta como um método mais facilmente transferível para diferentes tipos de cálculo.

2.5 Correção de van der Waals

Os funcionais GGA apresentam um problema para descrever correlações eletrônicas de longo alcance que são responsáveis por forças de van der Waals. Dessa forma, correções devem ser aplicadas para se ter uma descrição correta dos sistemas e assim, vamos considerar a correção de van der Waals como descrita por Grimme *et al.* (GRIMME *et al.*, 2010) que traz a correção de energia dada por:

$$E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} - E_{disp}, \quad (2.82)$$

em que E_{KS-DFT} é a energia obtida pela solução das equações de Kohn-Sham na DFT e E_{disp} é a correção trazida pelo método.

Para tal, a expressão de E_{disp} é dada por:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(f_{d,6}(r_{ij}) \frac{C_{6ij}}{r_{ij}^6} + f_{d,8}(r_{ij}) \frac{C_{8ij}}{r_{ij}^8} \right), \quad (2.83)$$

em que os termos C_{6ij} e C_{8ij} são coeficientes de dispersão dependentes da geometria, uma vez que são ajustados pelo número de coordenação entre os átomos i e j . As funções de amortecimento são descritas como

$$f_{d,n}(r_{ij}) = \frac{s_n}{1 + 6(r_{ij}/(s_{R,n}R_{0ij}))^{-\alpha_n}}, \quad (2.84)$$

com r_{ij} a distância entre os átomos, $s_6 = 1$, $s_8 = 0,722$, $s_{R,6} = 1,217$, $s_{R,8} = 1$, $\alpha_6 = 14$, $\alpha_8 = 16$ e R_{0ij} definido pela raiz quadrada da razão entre os coeficientes de dispersão:

$$R_{0ij} = \sqrt{\frac{C_{8ij}}{C_{6ij}}}. \quad (2.85)$$

2.6 Carga de Bader

As perovskitas são materiais de caráter majoritariamente iônico, mas as cargas que os íons carregam na verdade se trata de um modelo teórico que não representa corretamente a distribuição de cargas de cada átomo em um material. Por exemplo, no caso das perovskitas 3D, a neutralidade do material é obtida quando as cargas dos íons metilamônio, metálico e haleto são, respectivamente, +1, +2 e -1. Para as perovskitas em camadas, ainda se considera que cada molécula separadora doa um elétron para o sistema, ou seja, contribuição +1. Esse modelo não traria diferenças nem entre as configurações atômicas nem entre os diferentes sistemas, o que são comportamentos incorretos.

Richard Bader então descreveu um modelo para dividir moléculas em átomos, em que os limites de um átomo são descritos por superfícies em que fluxo da densidade de corrente é nulo. (BADER, 1994) Nesses pontos, a densidade de corrente alcança um mínimo perpendicular à superfície entre átomos o que naturalmente marca um limite de separação entre átomos em sistemas moleculares. Essa teoria então é usada para análises de carga, uma vez que a carga dentro do volume de Bader é uma boa aproximação à carga total de um átomo.

A partir de um método que divide o espaço em uma rede de pontos desenvolvido pelo grupo de Henkelman *et al.*, (HENKELMAN; ARNALDSSON; JÓNSSON, 2006) um código foi desenvolvido para particionar as densidades de carga em volumes de Bader e obter a carga total de um átomo. Com a densidade de carga sendo obtida por meio de simulações com o VASP, essa análise pode ser feita e, a partir desses resultados, uma comparação com o número de elétrons de valência caracteriza a carga líquida de um átomo.

Utilizando a carga de Bader obtida como resultado do código desenvolvido por Henkelman *et al.* para cada átomo, a carga líquida é dada por:

$$Q_{net} = Z_{val} - Q_{Bader}, \quad (2.86)$$

em que Z_{val} é o número de elétrons de valência. A contribuição total para um elemento específico então é obtida pela soma de todas as cargas Q_{net} e assim a carga efetiva é dada por:

$$Q_{eff}^i = \frac{\sum_{i=1}^{N_i} Q_{net}^i}{N_i}, \quad (2.87)$$

em que i representa cada espécie atômica e N_i é o número de átomos i no material.

2.7 Acoplamento *Spin*-Órbita

Dentre os elementos estudados nesse trabalho, a diferença nos pesos atômicos causa um forte efeito que atinge os materiais de maneira distinta, então comparar propriedades

eletrônicas sem levar em conta o acoplamento *spin*-órbita pode levar a resultados incoerentes à realidade.

Tal interação relativística causa um deslocamento nos níveis energéticos por conta das interações entre o dipolo magnético dos elétrons, o movimento de seus orbitais e o campo eletrostático positivamente carregado gerado pelo núcleo dos átomos. Como para o Pb, de número atômico 82, o último orbital ocupado é o 6p, essa energia supera a dos orbitais 4p e 5p, últimos orbitais ocupados para Ge e Sn, e isso se mostra um fator no deslocamento das bandas de condução.

Ao considerar o acoplamento *spin*-órbita, um novo termo proporcional ao produto $\vec{\sigma} \cdot \vec{L}$ é adicionado ao hamiltoniano do problema, em que $\vec{\sigma}$ é o operador de *spin* e \vec{L} é o operador momento angular. Como o problema é tratado no método PAW, assume-se que contribuições fora das regiões de aumento são desprezíveis. Assim, \hat{H}_{SOC} tem uma descrição feita por Steiner *et al.* (STEINER *et al.*, 2016),

$$\hat{H}_{SOC} = \frac{\hbar^2}{(2m_e c)^2} \frac{K(r)}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{\sigma} \cdot \vec{L}, \quad (2.88)$$

em que $V(r)$ é a parte esférica do potencial efetivo dentro das regiões de aumento PAW e $K(r)$ é uma função definida por:

$$K(r) = \left(1 - \frac{V(r)}{2m_e c^2}\right)^{-2}. \quad (2.89)$$

2.8 Efeito Rashba

O efeito de Bychkov–Rashba, ou simplesmente efeito Rashba, tem maior importância em sistemas com íons pesados, como é o caso do Pb em que o SOC é mais aparente, ou em sistemas com quebra de simetria. No caso das perovskitas aqui simuladas, ambos os casos ocorrem, uma vez que as moléculas orgânicas quebram a simetria de inversão para permitir interações entre os átomos de hidrogênio e de halogênios com as partes inorgânicas do sistema.

Com a falta de simetria de inversão em materiais, os elétrons sentem um campo magnético efetivo devido ao SOC e essa interação remove a degenerescência do *spin* de um elétron e separa ambas as bordas das bandas de valência e de condução, induzindo uma transição indireta no *band gap*. (FROHNA *et al.*, 2018)

Os desvios que aparecem nas bandas eletrônicas por conta desse efeito podem ser descritos a partir do hamiltoniano de Rashba, definido por:

$$\hat{H}_R = \alpha_R (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\sigma}) \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (2.90)$$

em que α_R é o coeficiente de Rashba, \mathbf{k} são todos os pontos da zona de Brillouin com uma interação de SOC, $\boldsymbol{\sigma}$ é o operador de *spin*, e $\hat{\mathbf{n}}$ é o vetor unitário paralelo ao campo elétrico induzido pela quebra de simetria de inversão.

2.9 Eficiência de Conversão Energética

Uma maneira de se comparar células solares é utilizar a eficiência de conversão energética (do inglês, PCE), valor que quantifica a porcentagem de energia solar que a célula é capaz de converter em energia elétrica. Para a energia de saída da célula escrita por P_{PV} e energia incidente P_{solar} , a expressão para o PCE é dada por:

$$PCE = \frac{P_{PV}}{P_{solar}}. \quad (2.91)$$

O valor padrão para a energia incidente utiliza-se o espectro solar AM 1.5G, o que corresponde à luz solar percorrendo o equivalente a uma atmosfera e meia, ou a um ângulo de 41° com o horizonte. Tais valores são tabelados e suportados por organizações internacionais e se referem à intensidade $P(E)$ que se relaciona a P_{solar} por:

$$P_{solar} = \int_0^\infty P(E)dE. \quad (2.92)$$

A energia de saída da célula, por sua vez, é obtida pelo máximo produto entre densidade de corrente e voltagem. Como há uma dependência entre as duas grandezas, o máximo produto pode ser obtido a partir da curva J–V, em que a densidade de corrente é dependente da voltagem,

$$P_{PV} = J(V_{max}) \cdot V_{max}. \quad (2.93)$$

A curva J–V é obtida ao utilizar uma expressão dependente da carga fundamental do elétron e , da constante de Boltzmann k_B , e da temperatura T ,

$$J(V) = J_{sc} - \frac{J_0}{f_r} \left[\exp\left(\frac{e \cdot V}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (2.94)$$

em que J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito, presente na curva J–V no ponto $V = 0$, dada por:

$$J_{sc} = e \int_0^\infty a(E) \frac{P(E)}{E} dE. \quad (2.95)$$

A equação 2.94 também apresenta o termo de densidade de corrente de saturação reversa, J_0 , que tem uma dependência da absorvância $a(E)$,

$$J_0 = e\pi \int_0^\infty a(E) \Phi_{bb}(E) dE, \quad (2.96)$$

em que $\Phi_{bb}(E)$ é o espectro do ambiente, dado por um corpo negro à temperatura da célula, considerando que, no equilíbrio, a taxa de emissão de fótons deve ser igual à absorção pelo ambiente e as temperaturas devem ser iguais. Vale a expressão

$$\Phi_{bb}(E) = \frac{2E^2}{h^3 c^2} \left(\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1}. \quad (2.97)$$

Dada a curva J–V, o máximo produto entre as duas grandezas ocorre para uma área embaixo da curva de formato próximo a um quadrado. Assim, define-se uma grandeza chamada fator de preenchimento (FF) que mede a regularidade desse quadrado. Com essa definição, é possível reescrever a equação 2.93 a partir de grandezas obtidas diretamente da curva J–V:

$$P_{PV} = FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc} , \quad (2.98)$$

em que J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito definida anteriormente e V_{oc} é a tensão de circuito aberto, ponto da curva J–V ao qual $J = 0$.

De forma a estimar o PCE para os materiais, existem os métodos SLME (do inglês, *Spectroscopy Limited Maximum Efficiency*) e de Shockley–Queisser (SQ). O primeiro método necessita de duas informações de entrada, o coeficiente de absorção do material e a fração de recombinação radiativa elétron–buraco, e da definição de dois valores, temperatura e espessura do material, Δ . No método SQ, entretanto, só a temperatura e o *gap* de energia são necessários para a obtenção do PCE. Trata-se de uma versão simplificada do método SLME.

A fração de recombinação radiativa é o termo que trata do rearranjo entre elétron e buraco, que deixam de existir separadamente e liberam energia na forma de fótons. No método SLME, esse valor é obtido por:

$$f_r = \exp\left(-\frac{\delta}{k_B T}\right), \quad \delta = E_g^{op} - E_g, \quad (2.99)$$

com E_g^{op} o *gap* óptico, ou o menor *gap* direto, e E_g o *gap* fundamental do material. A absorvância do material, como presente na equação 2.96, traz relação com o coeficiente de absorção $A(\omega)$ e com a espessura do material Δ ,

$$a(E) = 1 - \exp(-2A(\omega)\Delta). \quad (2.100)$$

Para o método SQ, as simplificações em relação ao método SLME incluem definir $f_r = 1$, assumindo que o material sempre apresente o *gap* fundamental como um *gap* direto, e a absorvância apenas receber dois valores, dependente da energia ser maior ou menor que a energia do *gap*,

$$\begin{aligned} a(E) &= 0, \text{ se } E \leq E_g \\ a(E) &= 1, \text{ se } E > E_g. \end{aligned} \quad (2.101)$$

Ambos os métodos tratam apenas de estimativas para o cálculo de PCE. O SLME traz melhores considerações, mas em ambos não há a preocupação com os outros materiais que compõe a célula solar. Os materiais referenciados nesse trabalho são usados para a camada absorvedora, mas outros fatores como as camadas de transporte de elétron e de buraco, capazes de alterar a eficiência da célula, não são levados em conta.

3 Detalhes Computacionais e Metodologia

Realizamos cálculos de primeiros princípios para cristais de perovskitas baseado na formulação da DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), como implementado pelo software *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP) (KRESSE; HAFNER, 1993; KRESSE; HAFNER, 1994; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996) versão 5.4.4.

As soluções atômicas são obtidas a partir das equações de Kohn–Sham (KS), as quais são resolvidas por meio do método de ondas aumentadas pelo projetor (do inglês *projector augmented-wave*, PAW) (BLÖCHL, 1994; KRESSE; JOUBERT, 1999) em que os estados de KS são descritos como ondas planas.

A presença de átomos pesados, como é o caso para Pb, nas perovskitas demanda a consideração de efeitos do acoplamento *spin*-órbita (SOC) para os estados de valência e de condução de forma a obter propriedades optoeletrônicas acuradas. (AGBAOYE et al., 2021; YANG et al., 2021) Neste trabalho, implementamos a abordagem de variação de segunda ordem (LENTHE; BAERENDS; SNIJDERS, 1993) e aumentamos o número de bandas de valência em duas vezes o número de elétrons de valência para corretamente descrever os estados não ocupados. (DIAS et al., 2021).

O funcional de troca e correlação empregado foi o da formulação proposta por Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) Sabe-se que o funcional PBE dentro da DFT traz limitações na descrição correta de interações de van der Waals (vdW) de longo alcance. (RÊGO et al., 2015; GRUBOVA et al., 2020) Então, para melhorar a descrição das interações vdW, que são cruciais para materiais de perovskitas híbridas, (OZÓRIO et al., 2020; OZÓRIO et al., 2021) utilizamos a correção semi-empírica DFT-D3 proposta por Grimme et al. (GRIMME et al., 2010)

Além disso, sabe-se que o funcional PBE subestima o *band gap* fundamental de sistemas devido a erros de auto-interação. (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2008; CROWLEY; TAHIR-KHELI; GODDARD, 2016) Assim, procurando melhorar a descrição de propriedades eletrônicas, que são de extrema importância para se estimar o PCE máximo, empregamos o funcional híbrido proposto por Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06) (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003) para estruturas congeladas relaxadas com DFT-PBE+D3.

As estruturas cristalinas de menor energia foram obtidas por minimização do tensor de estresse e das forças atômicas utilizando uma energia de corte de ondas planas de 631 eV, $1.5\times$ maior que ENMAX_{max} (a maior energia de corte recomendada dentre as espécies atômicas selecionadas), devido à convergência devagar do tensor de estresse em função no

número de ondas planas. As estruturas em equilíbrio foram obtidas assim que as forças atômicas fossem menor que $0,025 \text{ eV}/\text{Å}$ em cada átomo usando um critério de convergência de energia total de $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$ para quebrar o ciclo auto-consistente de KS. Para as propriedades restantes, utilizamos uma energia de corte de 473 eV , *i.e.*, $1.125 \times \text{ENMAX}_{max}$, e o mesmo critério de convergência de energia total. Detalhes dos projetores PAW das espécies atômicas utilizadas estão presentes na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Informações mais importantes dos projetores PAW incluindo: nome do projetor PAW–PBE, distribuição eletrônica de valência, número de elétrons de valência e máxima energia de corte recomendada, ENMAX, para todas as espécies químicas a serem utilizadas.

Espécie	Título	Distr. de Valência	Z_{val}	ENMAX (eV)
Pb	Pb_d_GW 14Apr2014	$5p^{10}5s^26s^26p^2$	16	237,809
Sn	Sn_d_GW 15Mar2013	$4d^{10}5s^25p^2$	14	260,066
Ge	Ge_d_GW 19Mar2013	$3d^{10}4s^24p^2$	14	375,434
I	I_GW 12Mar2012	$5s^25p^5$	7	175,647
Br	Br 20Mar2012	$4s^24p^5$	7	216,285
Cl	Cl_GW 19Mar2012	$3s^23p^5$	7	262,472
N	N_GW_new 19Mar2012	$2s^22p^3$	5	420,902
H	H_GW 21Apr2008	$1s^1$	1	300,000
C	C_GW_new 19Mar2012	$2s^22p^2$	4	413,992

A integração realizada na zona de Brillouin considera ocupações parciais para a região próxima à energia de Fermi com uma função gaussiana utilizando um *smearing* de $0,05 \text{ eV}$. As malhas de pontos \mathbf{k} foram obtidas partir de densidades de 30 Å^{-3} , resultando em malhas de $2 \times 2 \times 2$ e $3 \times 1 \times 3$, respectivamente para as perovskitas cúbica 3D e 2D à base de PbI. Os testes de convergência realizados para obtenção desses valores estão presentes no Apêndice A. Para obter a densidade de estados e os coeficientes de absorção óptica, a malha de pontos \mathbf{k} foi aumentada em duas vezes, enquanto que para os cálculos de coeficiente de absorção, utilizou-se um deslocamento imaginário de $0,05 \text{ eV}$ para a transformação de Kramers–Kronig.

Após realizarmos cálculos de tensor de estresse para a otimização das estruturas, estudamos propriedades estruturais como os números de coordenação efetivos (ECN) para os átomos B (ECN^B), no centro dos octaedros. Estes valores foram obtidos a partir do *software Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA), (MOMMA; IZUMI, 2008) em que são definidos por:

$$\text{ECN} = \sum_i \exp \left[1 - \left(\frac{l_i}{l_{av}} \right)^6 \right]. \quad (3.1)$$

A equação 3.1 apresenta o comprimento de ligação da i -ésima ligação (l_i) e o

comprimento médio ponderado de ligação (l_{av}), que é definido por:

$$l_{av} = \frac{\sum_i l_i \exp\left[1 - (l_i/l_{min})^6\right]}{\sum_i \exp\left[1 - (l_i/l_{min})^6\right]}, \quad (3.2)$$

com l_{min} sendo o menor comprimento de ligação observado dentro dos poliedros.

Propriedades energéticas, eletrônicas e ópticas também foram investigadas a partir de decomposição de energia de coesão, densidade local de estados, estruturas de bandas, e coeficiente de absorção, $\alpha(\omega)$, calculado seguindo a equação:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[\sqrt{\varepsilon_R^2 + \varepsilon_I^2} - \varepsilon_R \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.3)$$

em que ω é a frequência do fóton incidente, c é a velocidade da luz e os termos ε_R e ε_I são respectivamente as partes real e imaginária da função dielétrica. Como a função dielétrica é um tensor, o coeficiente de absorção é separável em suas coordenadas e assim usamos a soma das contribuições diagonais para descrever o coeficiente de absorção total,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{xx}(\omega) + \varepsilon_{yy}(\omega) + \varepsilon_{zz}(\omega) \quad (3.4)$$

4 Resultados

Neste trabalho, contrastamos resultados para perovskitas 3D com suas análogas 2D a partir da inclusão de longas moléculas separadoras e fazemos um estudo sistemático de diferentes materiais com trocas nas espécies atômicas dos cátions metálicos, B , e ânions haleto, X . Investigações recentes demonstram que, ao modelar perovskitas 3D a partir de uma célula unitária cúbica $1 \times 1 \times 1$, resultados não mostram uma descrição realista quando comparados com resultados experimentais, uma vez que se remove a possibilidade de distorções geométricas.(ZHAO *et al.*, 2020) De fato, dados de raios X são uma média macroscópica de estruturas distorcidas, e uma abordagem com uma supercélula com quebra de simetria representa as propriedades eletrônicas dos sistemas de maneira mais realista.(DIAS; LIMA; DA SILVA, 2021)

A figura 4.1 (a) apresenta um modelo das perovskitas 3D $MABX_3$, em que MA é a molécula de metilamônio (CH_3NH_3^+ , ver figura 4.1 (c)), $B = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{e Pb}$, e $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{e I}$. Para melhorar nossos modelos de simulação, baseado em uma investigação prévia,(DIAS; LIMA; DA SILVA, 2021) adotamos uma supercélula $2 \times 2 \times 2$ e incluímos distorções geométricas ao aplicar deslocamentos aleatórios de até $0,50 \text{ \AA}$. Além disso, para termos resultados realistas e de modo a otimizar as simulações, as moléculas de metilamônio foram rotacionadas de modo a anular o dipolo elétrico dentro da célula, uma vez que as soluções de menor energia apresentam essa condição, como discutido em outras investigações.(SRIKANTH; OZÓRIO; DA SILVA, 2020; OZÓRIO *et al.*, 2021)

Por outro lado, as perovskitas 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{B}_2\text{X}_7$ tem a célula unitária mostrada no painel (b) da figura 4.1. Essas estruturas são construídas ao empilhar camadas de perovskitas e as separando com moléculas orgânicas na direção y . Aqui selecionamos a molécula de butilamônio ($\text{BA} = \text{CH}_3(\text{NH}_2)_3\text{NH}_3^+$, ver figura 4.1 (c)) como espaçadores orgânicos considerando suas boas propriedades para aplicações em células solares.(WANG *et al.*, 2019; DHANABALAN *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2020) A estrutura inicial foi selecionada de uma base de dados de perovskitas 2D resultado do trabalho de Marchenko *et al.*(MARCHENKO *et al.*, 2020) referente à uma estrutura obtida experimentalmente por Stoumpos *et al.*(STOUMPOS *et al.*, 2016) Assim, como feito para as perovskitas 3D, aqui também mudamos a composição dos cátions metálicos divalentes (B) e do ânion haleto (X) com as espécies atômicas mencionadas.

Abaixo, reportamos e discutimos todos os resultados para as perovskitas 3D e 2D. Como mencionado no capítulo 1, temos o objetivo de fazer comparações diretas entre as propriedades físico-químicas de perovskitas 3D e 2D, o que requer a utilização de uma estratégia bem definida. Aqui, empregaremos as mais importantes propriedades estruturais,

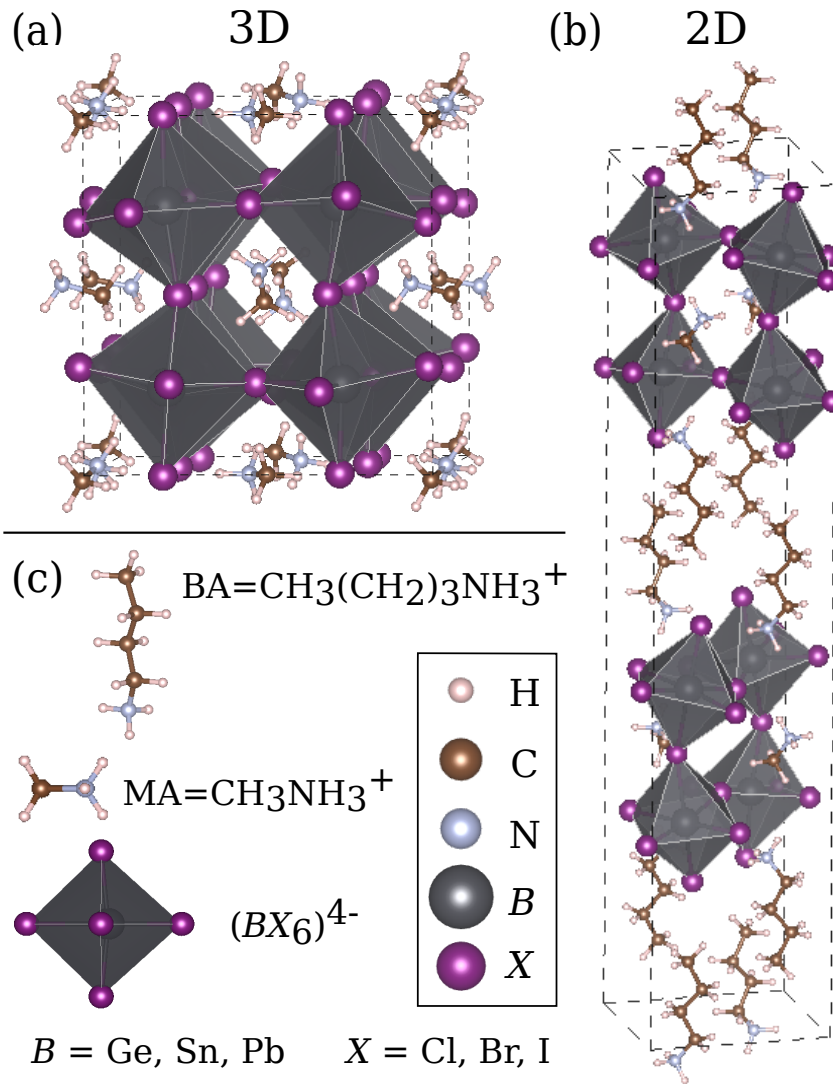


Figura 4.1 – Estruturas cristalinas para perovskitas 3D $MAPbI_3$ com supercélula $2 \times 2 \times 2$ (a) e 2D $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$ (b). No painel (c) apresentamos as legendas para as moléculas e elementos presentes, enquanto as linhas tracejadas indicam as células unitárias.

energéticas, eletrônicas e ópticas para alcançarmos nosso objetivo.

4.1 Parâmetros Estruturais de Rede e Locais

Os parâmetros de rede em equilíbrio (a_0 , b_0 , c_0) são apresentados na tabela 4.1 junto de diversos outros parâmetros estruturais locais ($V_{av}^{oct.}$, ECN_{av}^B , XBX_{av} , BXB_{av}), que são empregados para caracterizar as distorções octaédricas. $V_{av}^{oct.}$ indica o volume octaédrico médio, enquanto ECN_{av}^B é o número de coordenação efetivo dos átomos do sítio B , (MOMMA; IZUMI, 2008) o qual é definido na seção 3. XBX_{av} e BXB_{av} são ângulos médios, que são frequentemente usadas para caracterizar distorções octaédricas em perovskitas de haleto. (KNUTSON; MARTIN; MITZI, 2005; STRAUS; KAGAN, 2022)

Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais para perovskitas 3D e 2D. Na primeira coluna são mostradas as espécies atômicas BX ; a segunda coluna apresenta a dimensionalidade da perovskita. Também são apresentados os parâmetros de rede (a_0 , b_0 , c_0), os volumes de equilíbrio das células unitárias (V_0), os valores médios dos volumes dos octaedros ($V_{av}^{oct.}$), o número de coordenação efetivo médio para a espécie atômica B (ECN_{av}^B), e valores médios de ângulos internos aos (XBX_{av}) e entre (BXB_{av}) octaedros. Valores em negrito correspondem a valores experimentais.

BX	Dim.	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	V_0 (Å ³)	$V_{av}^{oct.}$ (Å ³)	ECN_{av}^B (NNN)	XBX_{av} (°)	BXB_{av} (°)
GeCl	3D	11,02	11,19	11,33	1387,78	29,15	3,07	169,11	164,81
	2D	7,98	38,98	7,44	2309,73	28,23	3,29	174,08	163,51
GeBr	3D	11,47	11,70	11,50	1540,49	32,50	3,30	169,75	166,08
	2D	8,18	39,45	7,71	2487,10	30,90	4,16	172,75	165,84
GeI	3D	12,13	12,30	12,21	1819,82	38,77	3,68	166,31	162,35
	2D	8,54	40,72	8,23	2857,44	36,54	4,95	171,24	164,66
SnCl	3D	11,30	11,50	11,35	1473,69	31,33	4,27	171,38	163,68
	2D	8,12	39,51	7,53	2416,87	30,78	4,85	172,97	157,97
SnBr	3D	11,67	11,69	11,78	1603,53	34,01	5,76	174,08	166,26
	2D	8,25	40,21	7,98	2643,10	34,31	5,75	176,37	160,67
SnI	3D	12,38	12,53	12,44	1931,53	41,42	5,82	173,07	163,01
	3D	12,48	12,56	12,48	1956,24				
	2D	8,74	41,78	8,50	3102,48	41,12	5,80	176,02	160,51
	2D	8,86	39,50	8,78	3070,55	40,96	5,89	177,10	169,69
PbCl	3D	11,25	11,47	11,36	1465,56	31,23	5,97	171,14	162,16
	3D	11,42	11,42	11,42	1492,48	31,09	6,00	180,00	180,00
	2D	8,06	39,98	7,64	2458,83	31,83	5,79	172,54	156,43
PbBr	3D	11,77	11,93	11,88	1666,82	35,63	5,96	171,93	163,01
	3D	11,86	11,86	11,86					
	2D	8,30	40,59	8,06	2711,36	36,32	5,85	175,96	155,35
	2D	8,35	39,14	8,18	2672,04	35,50	5,96	172,45	159,20
PbI	3D	12,47	12,74	12,55	1994,43	43,42	5,95	171,59	159,36
	3D	12,64	12,64	12,64	2019,76				
	2D	8,81	42,16	8,64	3205,92	43,38	5,84	176,10	156,65
	2D	8,95	39,35	8,86	3118,67	42,36	5,93	177,20	167,05

4.1.1 Parâmetros de Rede em Equilíbrio

Excetuando o vetor de rede b_0 das perovskitas 2D (direção perpendicular às camadas de octaedros), que são maiores que os resultados experimentais, todos os parâmetros de rede restantes tem valores menores que os experimentais por menos de 3,2%. (BAIKIE et al., 2015; FENG et al., 2015; STOUMPOS et al., 2016; STOUMPOS et al., 2017; ISLAM et al., 2019; LI et al., 2019a) Por outro lado, enquanto uma diferença próxima a 7% pode ser observada para b_0 em $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$ (valores simulado e experimental de 42,16 e 39,35 Å), o volume da célula é maior por apenas 2,8%, uma vez que os outros parâmetros

são comprimidos.

Essas variações entre valores teóricos e experimentais de parâmetros de rede podem ser são explicadas por conhecidos erros devidos ao funcional de troca e correlação e efeitos de temperatura. Por exemplo, Lehmann *et al.* (LEHMANN *et al.*, 2019) reportaram uma correlação direta entre temperatura e parâmetros de rede para estruturas ortorrômbica, tetragonal e cúbica de perovskitas MAPbI₃ e MAPbBr₃. Diferentes estudos também trazem a mesma conclusão de que maiores vibrações atômicas a temperaturas mais elevadas alongam as distâncias de ligação que, por consequência, aumentam também o tamanho do material. (SALDIVAR-GARCIA; LOPEZ, 2004; ADAMO *et al.*, 2015; IVANOV *et al.*, 2018; STRAUS; KAGAN, 2022)

Também é possível comparar parâmetros na direção planar de perovskitas 3D (a_0^{3D} e c_0^{3D}) e 2D (a_0^{2D} e c_0^{2D}). Devido às reconstruções planares 2×2 e $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ dos sistemas 3D e 2D, respectivamente, a_0^{3D} e c_0^{3D} podem ser comparadas com $\sqrt{2}a_0^{2D}$ e $\sqrt{2}c_0^{2D}$. Aqui se nota que a variação entre parâmetros de rede 2D e 3D diminui quando o raio atômico dos átomos B (Ge→Sn→Pb) e X (Cl→Br→I) aumenta. Esse comportamento pode ser explicado pelas distorções octaédricas, como discutido a seguir.

As perovskitas 2D possuem uma célula unitária maior que suas contrapartes 3D, o que faz possível incorporar uma maior variedade de cátions e metais devido à adição das grandes moléculas separadoras. Além disso, a troca de átomos B e X pode ser usada para ajustar propriedades, uma vez que a variação do tamanho desses cátions leva a rotações nos octaedros. Essas distorções octaédricas impactam diretamente as propriedades optoeletrônicas desses sistemas, (FILIP *et al.*, 2014; STOUIMPOS; KANATZIDIS, 2015) alterando o *band gap* eletrônico. Como exemplos de modificações estruturais, têm-se as inclinações dos octaedros, as distorções de Jahn–Teller (JT) e deslocamentos dos cátions centrais. (LUFASO; WOODWARD, 2004; MANSER; CHRISTIANS; KAMAT, 2016; DIAS; LIMA; DA SILVA, 2021)

4.1.2 Distorções Octaédricas Estruturais

Os sistemas simulados apresentam distorções octaédricas, e neste caso, apresentamos uma série de histogramas de propriedades estruturais no Apêndice B de forma a notar as diferenças nos comportamentos de cada octaedro. Valores médios para ECN^B e para os ângulos XBX_{av} e BXB_{av} , além de presentes na tabela 4.1, também são mostrados graficamente na figura 4.2.

Os ângulos BXB entre octaedros apresentam valores médios próximos a 160° para os materiais simulados, o que concorda com valores experimentais, em que variações são sempre menores que $\pm 11^\circ$. Entretanto, como mostrado por Knutson *et al.* em perovskitas à base de SnI, (KNUTSON; MARTIN; MITZI, 2005) mesmo pequenas variações da estrutura

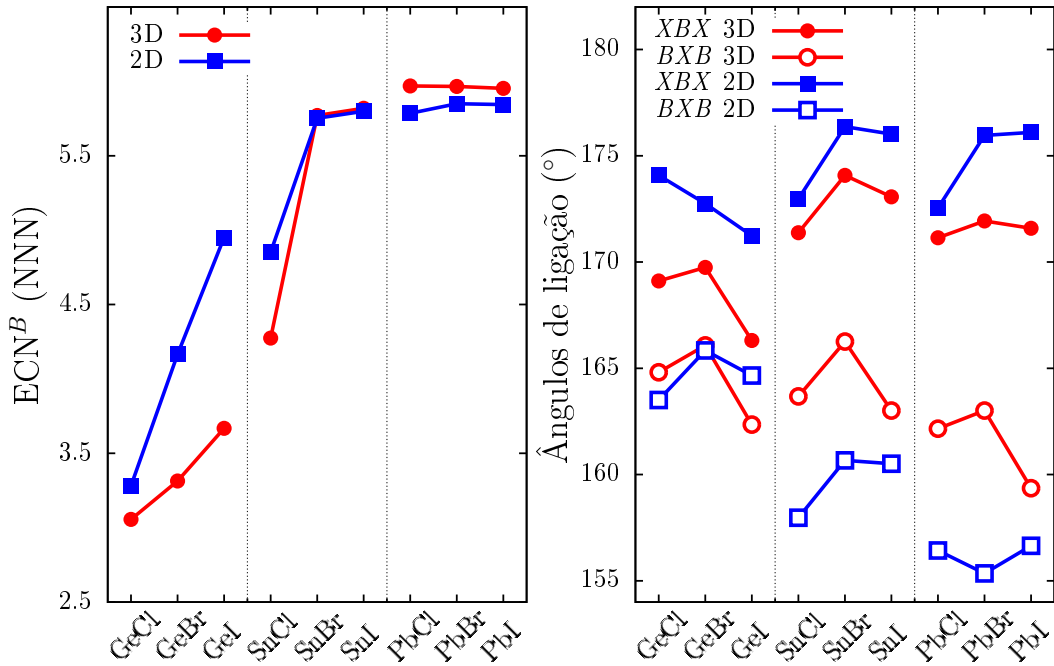


Figura 4.2 – Número de coordenação efetivo médio para o átomo do sítio B , ECN^B , e ângulos de ligação médios dentro e entre octaedros, XBX e BXB , para perovskitas 3D $MABX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$.

cúbica perfeita, $BXB_{av} = 180^\circ$, podem afetar as propriedades optoeletrônicas.

Um comportamento encontrado é a diminuição do ângulo BXB com o aumento do raio atômico de B . Além disso, uma comparação com valores experimentais disponíveis (STOUMPOS et al., 2016; STOUMPOS et al., 2017; ISLAM et al., 2019; LI et al., 2019a) demonstra a tendência de subestimar BXB_{av} a partir de cálculos de primeiros princípios. Novamente associamos essas diferenças às temperaturas adotadas nos experimentos, uma vez que estruturas experimentais são tomadas a partir de médias de medidas de difração de raios X à temperaturas diferentes de 0, sem uma grande precisão para as posições atômicas e diminuindo as distorções geométricas. (IVANOV et al., 2018; STRAUS; KAGAN, 2022) Excetuando os materiais à base de GeI, todas as outras combinações BX apresentam maiores distorções entre octaedros para as estruturas 2D por alguns graus. Novamente, as variações nos ângulos de ligação são menores que 8° e podem ser uma fonte de ajuste no *band gap* desses sistemas.

Como reportado recentemente, (DIAS; LIMA; DA SILVA, 2021; NAGLE-COCCO et al., 2022) o número de coordenação efetivo é relacionado à força das distorções JT. Por exemplo, octaedros regulares possuem $ECN_{av}^B = 6$ NNN (*NNN*, do inglês, número de vizinhos mais próximos), e esse valor diminui para octaedros distorcidos. Ao comparar os resultados deste trabalho com valores experimentais, (STOUMPOS et al., 2016; STOUMPOS et al., 2017; ISLAM et al., 2019; LI et al., 2019a) notamos uma tendência de subestimar ECN_{av}^B por alguns décimos, o que demonstra boa concordância entre teoria e

experimento. Por outro lado, à exceção de perovskitas à base de Pb, a comparação entre 2D e 3D demonstra valores maiores de ECN_{av}^B para sistemas 2D do que para os análogos 3D.

A correção que as moléculas espaçadoras BA induzem nos comprimentos de ligação dos octaedros em sistemas com Ge, uma vez que átomos X agora se encontram mais próximos do átomo B central, significa a diminuição das distorções JT. Por exemplo, ECN_{av}^B aumenta de 3,67 para 4,95 NNN em sistemas 3D e 2D à base de GeI, respectivamente, o que é a maior variação observada em nossas simulações. Neste caso em particular, argumentamos que o aumento em ECN_{av}^B é responsável por aumentar BXB_{av} , o que diminui a inclinação dos octaedros. Mais do que isso, o efeito da redução de dimensionalidade é menor em sistemas com Sn e Pb e variações de ECN_{av}^B não são maiores que alguns décimos, à exceção da combinação SnCl. Assim, as perovskitas 2D à base de Ge tem menores distorções JT que suas análogas 3D.

Os valores médios dos ângulos de ligação XBX (XBX_{av}), com X em lados opostos do octaedro, é outra medida das distorções internas do octaedro, com valor de 180° para a geometria regular. Novamente, uma comparação com dados experimentais mostram uma variação de poucos graus. Por outro lado, uma comparação entre estruturas 2D e 3D demonstram valores de ângulos XBX mais próximos do valor regular para perovskitas 2D que para os análogos 3D.

4.2 Análise de Estabilidade Energética

A análise de estabilidade energética é um desafio em perovskitas híbridas organo-inorgânicas devido à presença de estruturas estáveis orgânicas e inorgânicas, enquanto suas interações intermoleculares são mais fracas. Assim, empregamos uma decomposição da energia de coesão para acessar essas informações assim como uma análise da carga de Bader para identificar a magnitude relativa das contribuições de Coulomb.

4.2.1 Tendências da Energia de Coesão

A energia de coesão (E_{coh}) é uma boa propriedade para acessar a estabilidade das perovskitas, de forma que pode ser calculada usando a equação a seguir,

$$E_{coh} = E_{tot} - \sum_i^N E_{tot}^i, \quad (4.1)$$

em que E_{tot} é a energia total da perovskita e E_{tot}^i são as energias totais dos átomos isolados i . A soma é feita sobre todas as espécies atômicas i que compõe o material. Os dois painéis mais à esquerda da figura 4.3 mostram as energias E_{coh} para as perovskitas 3D (cima) e 2D (baixo).

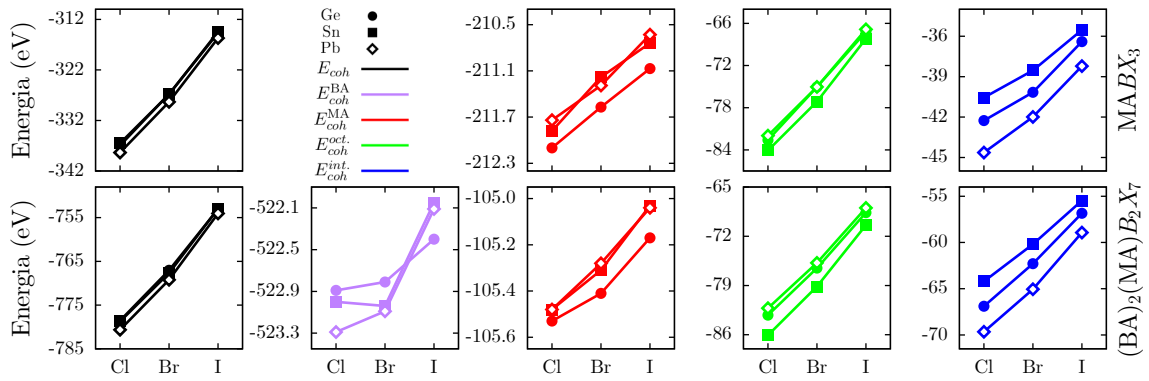


Figura 4.3 – Decomposição da energia de coesão (E_{coh}) em suas contribuições (E_{coh}^{BA} , E_{coh}^{MA} , $E_{coh}^{oct.}$, $E_{coh}^{int.}$) para perovskitas 3D $MABX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$. E_{coh}^{BA} , E_{coh}^{MA} , $E_{coh}^{oct.}$ e $E_{coh}^{int.}$ indicam as contribuições das energias de coesão para os espaçadores orgânicos, para as moléculas orgânicas MA, para os octaedros inorgânicos, e para a interação entre moléculas e octaedros, respectivamente.

Nota-se a grande influência do ânion nos valores de E_{coh} uma vez que o aumento do raio atômico (Cl→Br→I), *i.e.*, há um aumento direto com E_{coh} . Esse efeito é associado com o comportamento iônico das ligações BX , que se enfraquecem com ligações mais longas, resultando em uma redução do valor absoluto de E_{coh} . Esse resultado é extensivamente reportado na literatura, mostrando o mesmo comportamento com a variação de ânion haleto em diferentes perovskitas. (BUIN et al., 2015; WANG et al., 2016) Além disso, E_{coh} é fracamente sensível à variação dos raios atômicos no sítio B (Ge, Sn, ou Pb), em que diferenças menores que 0,5 e 0,3% foram observadas para perovskitas *bulk* e 2D. Na comparação entre estruturas, notamos que as curvas possuem o mesmo formato, o que sugere que uma análise mais profunda pode ter resultados comparáveis.

4.2.2 Decomposição da Energia de Coesão

Perovskitas organo-inorgânicas 3D e 2D possuem um ambiente quimicamente rico, com uma variedade de interações intermoleculares e ligações, como pontes de hidrogênio, ligações de haletos, ligações iônicas, interações ácido-base de Lewis e interações de van der Waals. (ZHU et al., 2020) Entretanto, essas interações diferem em força, e, para uma comparação adequada entre a estabilidade de ambas as estruturas, é útil fazer uma decomposição da energia de coesão, que também irá providenciar um maior entendimento sobre as interações entre cada parte do sistema e permitirá acessar os fatores de estabilidade para perovskitas organo-inorgânicas.

Então, a energia de coesão é decomposta considerando como contribuições: (i) os longos espaçadores orgânicos BA (apenas presente nas estruturas 2D), (ii) as moléculas orgânicas MA, e (iii) os octaedros inorgânicos BX_6 , de forma que a energia total do sistema

é descrita por:

$$E_{tot} = E_{tot}^{BA} + E_{tot}^{MA} + E_{tot}^{oct.} + E_{coh}^{int.} \quad (4.2)$$

Aqui, E_{tot}^{BA} , E_{tot}^{MA} , e $E_{tot}^{oct.}$ são as energias totais dos espaçadores, dos cátions MA e dos octaedros BX_6 , respectivamente, enquanto incluímos uma energia de interação $E_{coh}^{int.}$ dada pelas interações entre todas as partes. As energias totais (E_{tot}^{BA} , E_{tot}^{MA} e $E_{tot}^{oct.}$) são obtidas removendo os outros termos da célula unitária e mantendo fixos os átomos enquanto aplicando a mesma energia de corte de forma a evitar comparações incorretas entre termos. $E_{coh}^{int.}$ é obtida da equação 4.2, assim que todos os outros termos são calculados.

Para os N átomos presentes no material, separamos os átomos entre N^{BA} , N^{MA} e $N^{oct.}$. Para cada um desses termos, j , escrevemos suas energias de coesão, E_{coh}^j , como

$$E_{coh}^j = E_{tot}^j - \sum_{i=1}^{N^j} E_{tot}^i, \quad (4.3)$$

e utilizando as equações 4.2 e 4.3, obtêm-se:

$$\begin{aligned} E_{coh}^{BA} + E_{coh}^{MA} + E_{coh}^{oct.} + E_{coh}^{int.} &= \left(E_{tot}^{BA} - \sum_{i=1}^{N^{BA}} E_{tot}^i \right) + \left(E_{tot}^{MA} - \sum_{i=1}^{N^{MA}} E_{tot}^i \right) \\ &+ \left(E_{tot}^{oct.} - \sum_{i=1}^{N^{oct.}} E_{tot}^i \right) + E_{coh}^{int.} \\ &= E_{tot} - \sum_{i=1}^{N^{BA}} E_{tot}^i - \sum_{i=1}^{N^{MA}} E_{tot}^i - \sum_{i=1}^{N^{oct.}} E_{tot}^i \\ &= E_{tot} - \sum_{i=1}^N E_{tot}^i. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Assim, ao se comparar as equações 4.1 e 4.4, obtêm-se outra expressão para a energia de coesão do sistema em função das energias de coesão dos constituintes

$$E_{coh} = E_{coh}^{BA} + E_{coh}^{MA} + E_{coh}^{oct.} + E_{coh}^{int.} \quad (4.5)$$

A contribuição para cada constituinte é mostrada na figura 4.3 e todos os valores de energia de coesão estão mostrados no Apêndice C.1. Observamos que para as perovskitas 2D, E_{coh}^{BA} possui valores cerca de $5\times$ maiores que a próxima contribuição de maior valor absoluto, E_{coh}^{MA} . Além disso, todos os valores de E_{coh}^{BA} variam no máximo 1,2 eV, o que é uma diferença relativamente pequena se comparada a outros termos da decomposição. Para um ânion fixo (Cl, Br, ou I) o alcance é ainda menor, inferior a 0,5 eV. Isso é um resultado das ligações covalentes sendo dominantes nos espaçadores BA. Então, embora E_{coh}^{BA} domine o valor absoluto da decomposição de E_{coh} , seus valores são praticamente constantes e não se pode explicar a maior estabilidade das perovskitas 2D em relação às 3D com base neste termo.

Um comportamento similar ocorre para os cátions MA, entretanto, as variações de energia estão em uma janela de 1,5 eV (0,5 eV), enquanto para um ânion fixo, a variação de energia de coesão é inferior a 0,5 eV (0,2 eV) para perovskitas 3D (2D). Ao comparar valores absolutos de E_{coh}^{MA} , outra observação a ser feita é que as energias para os materiais *bulk* são cerca do dobro das energias para as 2D, o que pode ser explicado pelo fato dos sistemas 3D terem o dobro de moléculas MA na célula unitária. Então, assim como ocorre para o espaçador, E_{coh}^{MA} é quase constante e apenas contribui com um deslocamento rígido em E_{coh} .

Como a variação das contribuições das energias de coesão das moléculas orgânicas (BA e MA) é negligenciável nos sistemas simulados, podemos atribuir as mudanças na energia de coesão total às contribuições dos octaedros e das energias de interação, mostradas nos quatro painéis mais à direita da figura 4.3.

De fato, a contribuição de $E_{coh}^{oct.}$ mostra uma variação de energia de cerca de 20 eV, o que significa uma sensibilidade grande à variação do ânion (Cl, Br, ou I), sendo o termo de decomposição dominante de decomposição para a estabilidade relativa. Em primeiro lugar, notamos semelhança entre os formatos das curvas de E_{coh} e $E_{coh}^{oct.}$ com a variação do raio aniônico (Cl→Br→I). Tal formato similar indica uma dominância de $E_{coh}^{oct.}$ sobre os outros termos de decomposição. Além disso, nota-se uma maior sensibilidade para um ânion fixo que E_{coh} , indicando que $E_{coh}^{oct.}$ é mais afetado por distorções octaédricas, uma vez que átomos *B* estão diretamente relacionados a distorções JT. Finalmente, comparamos os sistemas 3D e 2D com o valor de $E_{coh}^{oct.}$ por número de átomos *BX* presentes na célula unitária uma vez que o número de átomos não é o mesmo para ambas as estruturas. Essa comparação presente na figura 4.4 nos diz que, para os materiais *bulk*, energias dos octaedros tem menores valores relativos que para os análogos 2D, o que é um resultado da menor distorção interna presente nos sistemas 2D como revelado pelos ângulos XBX_{av} (ver tabela 4.1).

A energia de interação, $E_{coh}^{int.}$, também é uma importante peça para a estabilidade das perovskitas organo-inorgânicas investigadas, uma vez que os valores apresentam variações de 15 eV (10 eV) para sistemas 3D (2D). Também há um crescimento linear com o aumento do raio atômico do ânion, e há uma sensibilidade maior para a troca de espécies atômicas em *B* que em comparação para outros componentes de E_{coh} . Essa variação atinge 4,08 eV (5,45 eV) para sistemas 3D (2D) à base de Cl e diminui para 2,68 eV (3,46 eV) em materiais com I. Interpretamos esse resultado considerando que o cátion divalente tem como principal efeito as distorções JT, indicando que $E_{coh}^{int.}$ é fortemente afetado por essas distorções internas. Agora, comparando entre sistemas 3D e 2D, há um aumento de interações considerando a nova relação entre moléculas separadoras e outros termos, enquanto há uma diminuição na contribuição dos cátions MA. Disso, novamente baseamos a análise em função da energia de interação por número de moléculas orgânicas de cada

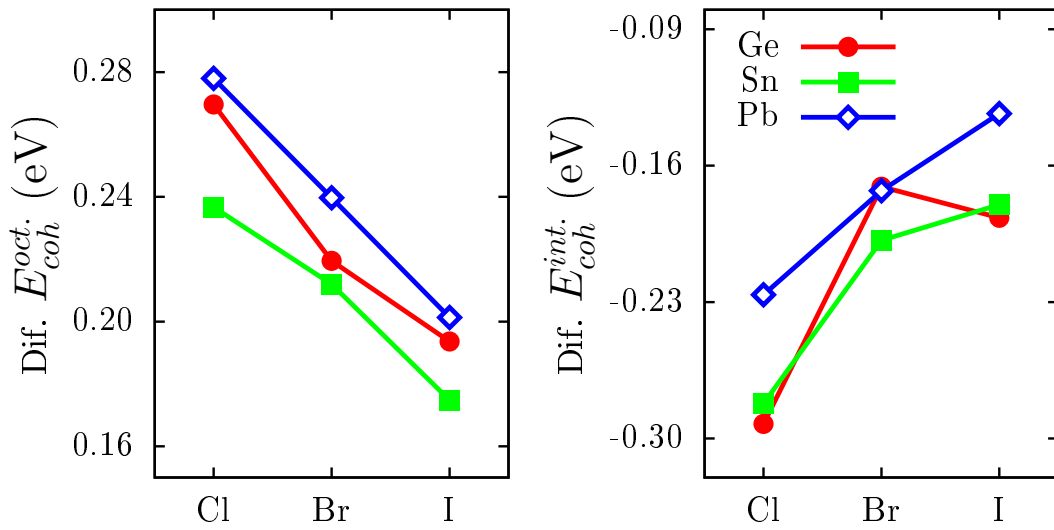


Figura 4.4 – Diferenças de energias $E_i^{2D} - E_i^{3D}$, com $E_i = E_{coh}^{oct.}, E_{coh}^{int.}$, entre perovskitas 3D $MABX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$.

sistema (ver figura 4.4). Essa comparação dá o resultado que perovskitas 2D tem menor energia relativa que as análogas 3D, o que consequentemente faz esse termo $E_{coh}^{int.}$ como responsável pela maior estabilidade dos sistemas 2D.

4.2.3 Análise das Contribuições de Coulomb via Cargas de Bader

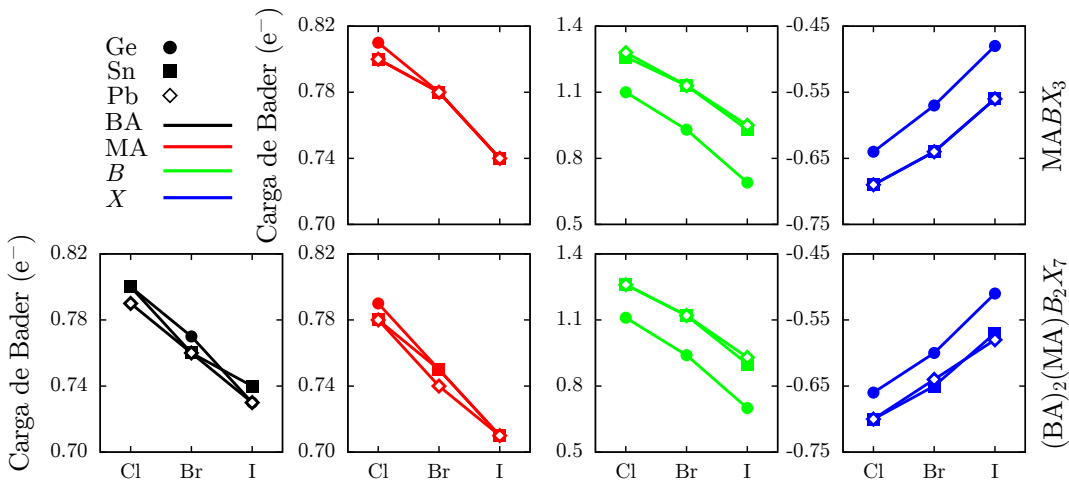


Figura 4.5 – Análise da carga de Bader efetiva para os constituintes das perovskitas 3D $MABX_3$ e 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$.

Seguindo a decomposição da energia de coesão, também performamos uma análise da carga de Bader pra aprofundar o entendimento a respeito de $E_{coh}^{int.}$. Na figura 4.5 mostramos a carga de Bader efetiva para cada constituinte, com os valores totais explicitamente presentes na tabela C.2.

Para ambos os átomos em B e X , nota-se um deslocamento dos materiais à base de Ge em relação aos outros, o que sugere que a menor carga absoluta para esses sistemas leva a menos interações iônicas que materiais com Sn ou Pb. Esse efeito nós atribuímos às maiores distorções JT anteriormente mencionadas para o Ge. Contrastando entre os sistemas 3D e 2D, vemos que a introdução dos espaçadores orgânicos causa mudanças na transferência de carga desses materiais. Como notamos no painel para os elementos em B (verde), valores para sistemas 2D são ora maiores ora menores dependendo da composição estudada. Entretanto, é possível analisar os dois painéis mais à direita da figura 4.5, que mostram a carga de Bader para os átomos em X , e concluir que todas as configurações 2D possuem valores absolutos maiores que para o *bulk*, o que significa que há maiores interações Coulombianas nos sistemas em camadas e elas são responsáveis pela melhor estabilidade.

4.3 Propriedades Eletrônicas

O objetivo de contrastar propriedades das perovskitas 2D e 3D precisava incluir um fator crucial que faz esses materiais amplamente investigados como materiais fotovoltaicos: a eficiência de conversão energética, que é altamente determinada pela estrutura eletrônica e requer uma descrição acurada do *band gap*

Para isso, primeiro analisamos a densidade de estados desses materiais para conhecer as principais contribuições de orbitais atômicos em torno do nível de Fermi e responsáveis por afetar o *band gap*. Então, performamos cálculos de estrutura de banda para identificar o caráter direto ou indireto do *band gap*, em que incluímos correção de spin-órbita em nossas simulações para levar em conta efeitos não homogêneos nas combinações de sítios BX .

Por fim, de modo a obter resultados mais realistas para estimar o PCE desses sistemas, aplicamos um deslocamento rígido no *band gap* do cálculo PBE+D3 ao performar um cálculo PBE+D3+SOC e, acima deste, adicionando a diferença de *band gap* obtida entre as simulações HSE06 e PBE+D3. Este procedimento é realizado de forma a evitar cálculos computacionalmente custosos e ainda obter resultados mais próximos da realidade para estimar o PCE.

4.3.1 Caracterização da Densidade de Estados

As figuras 4.6, 4.7 e 4.8 trazem, respectivamente, a densidade de estados local para as perovskitas 3D e 2D à base de Ge, Sn e Pb. A literatura traz que os fatores que mais influenciam a região próxima ao *band gap* são os orbitais de B e X na banda de valência, e dos átomos B na banda de condução. (UNGER et al., 2017; MENG et al., 2017) Essa tendência é observada nas figuras, uma vez que a linha vermelha da densidade de estados

localizados para os átomos X é o principal contribuinte abaixo do nível de Fermi, enquanto do outro lado, a linha verde para os átomos B é a dominante acima do nível de Fermi.

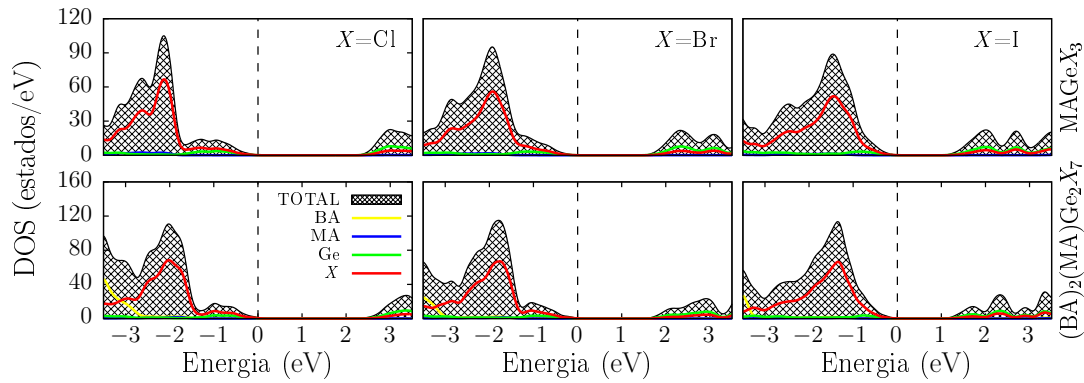


Figura 4.6 – Densidade local de estados obtida para cálculos PBE+D3 para perovskitas 3D MAGeX_3 e 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Ge}_2\text{X}_7$. As linhas tracejadas verticais representam o nível de Fermi, que foi deslocado para 0.

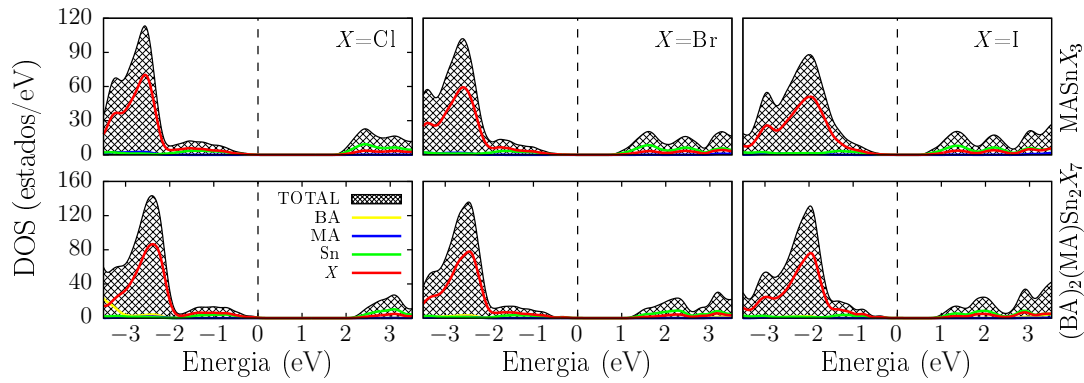


Figura 4.7 – Densidade local de estados obtida para cálculos PBE+D3 para perovskitas 3D MASnX_3 e 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Sn}_2\text{X}_7$. As linhas tracejadas verticais representam o nível de Fermi, que foi deslocado para 0.

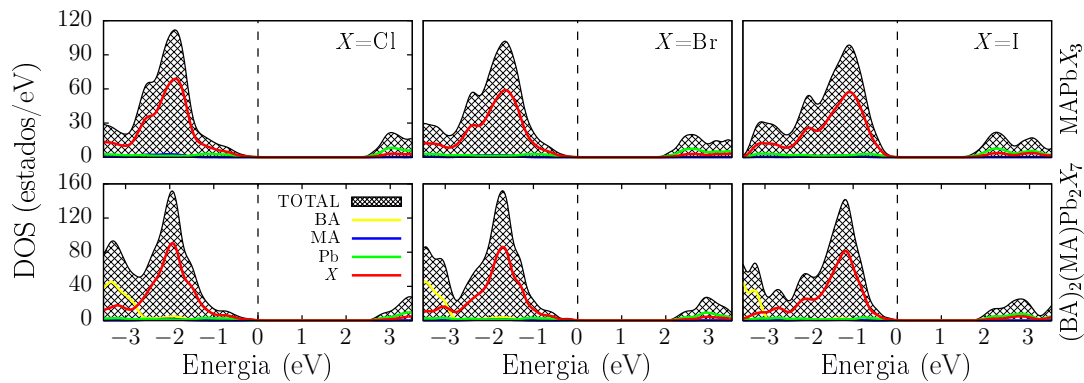


Figura 4.8 – Densidade local de estados obtida para cálculos PBE+D3 para perovskitas 3D MAPbX_3 e 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{X}_7$. As linhas tracejadas verticais representam o nível de Fermi, que foi deslocado para 0.

Além disso, as linhas azuis e amarelas, representando as moléculas orgânicas presentes, apenas possuem contribuições em níveis de energia longe do nível de Fermi, o que sugere que não há influência direta nas propriedades eletrônicas. (PANDEY; JACOBSEN; THYGESEN, 2016; LIU; XIAO; GODDARD, 2016) Claro, como discutido anteriormente, essas moléculas podem ser utilizadas para ajustar o *band gap*, mas essa influência é indireta, gerando deslocamentos e distorções nas estruturas cristalinas, o que resulta em um menor impacto nas propriedades eletrônicas, à exceção dos sistemas com Ge, em que essas distorções são mais fortes.

4.3.2 Efeitos Induzidos do Acoplamento Spin-Órbita nos Estados de Valência

De modo a descrever as bandas eletrônicas dos materiais sem precisar fazer as contas em todos os pontos do sistema, é possível utilizar da propriedade de simetria dos cristais e obter as bandas apenas em alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin de forma que todo o cristal seja compreendido. Para as perovskitas 3D, sua estrutura cúbica leva a uma zona de Brillouin apresentada na figura 4.9, enquanto as perovskitas 2D possuem uma estrutura tetragonal como na figura 4.10.

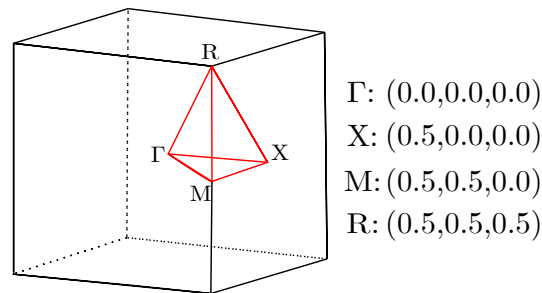


Figura 4.9 – Zona de Brillouin para uma estrutura cúbica com os pontos de alta simetria e suas coordenadas.

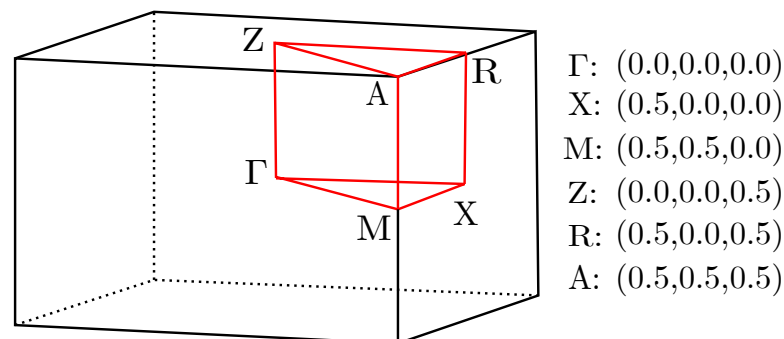


Figura 4.10 – Zona de Brillouin para uma estrutura tetragonal com os pontos de alta simetria e suas coordenadas.

As bandas eletrônicas foram obtidas a partir de cálculos PBE+D3 e PBE+D3+SOC de modo a estudar como o SOC afeta as propriedades eletrônicas. As figuras 4.11, 4.12 e

4.13 trazem os casos para as perovskitas à base de Ge, Sn e Pb, respectivamente, em que se nota a correlação indireta entre o *gap* de energia e o tamanho do ânion (X).

Como esperado da literatura, (AMNUYSWAT; THANOMNGAM, 2018; DAS; LIBERTO; PACCHIONI, 2022) vê-se que o efeito de SOC é maior para as perovskitas à base de Pb. Considerando materiais com germânio, para Cl→I, têm-se 3,31–1,65eV e 3,35–1,66eV para perovskitas 3D e 2D, enquanto para materiais com estanho, os resultados mostram 2,44–0,88eV e 2,83–1,23eV, em que notamos *band gaps* mais elevados para as perovskitas 2D em comparação ao *bulk*. O comportamento enquanto variando o átomo em B mostra uma tendência de diminuir o *band gap* ao aumentar o tamanho de B , à exceção da comparação entre materiais com Sn e Pb, em que Stoumpos e Kanatzidis atribuíram o menor valor do *band gap* com estanho pela instabilidade do par de elétrons Sn^{2+} . (STOUMPOS; KANATZIDIS, 2015)

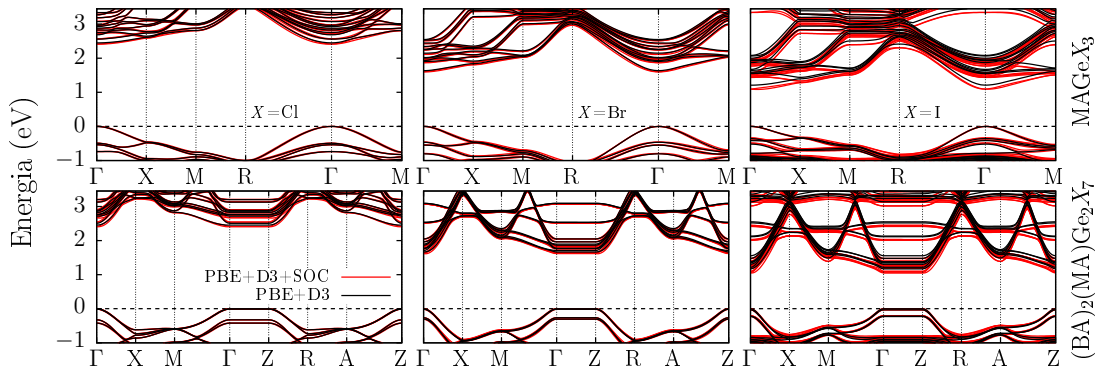


Figura 4.11 – Estruturas de bandas eletrônicas calculadas com aproximações PBE+D3 (preto) e PBE+D3+SOC (vermelho) para perovskitas 3D MAGeX_3 e 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Ge}_2\text{X}_7$.

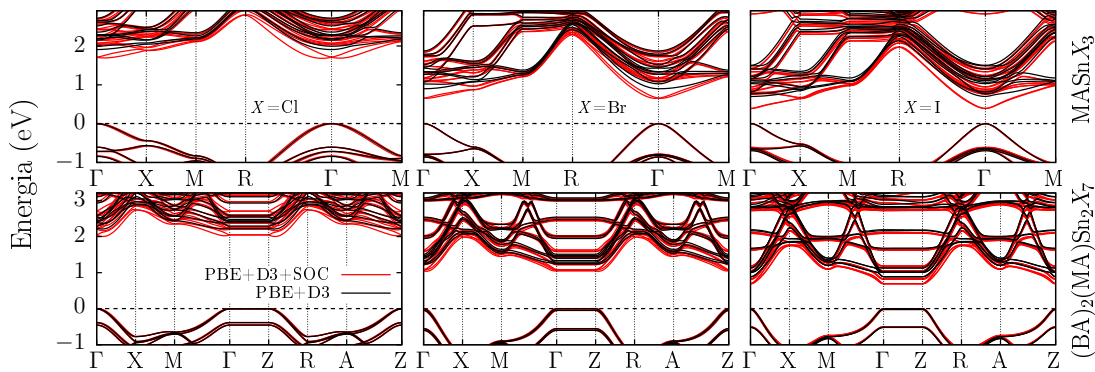


Figura 4.12 – Estruturas de bandas eletrônicas calculadas com aproximações PBE+D3 (preto) e PBE+D3+SOC (vermelho) para perovskitas 3D MASnX_3 e 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Sn}_2\text{X}_7$.

Ao comparar ambas as estruturas, deslocando a VBM de ambas para zero, nota-se que a banda de condução dos materiais 2D começa em valores mais elevados de energia

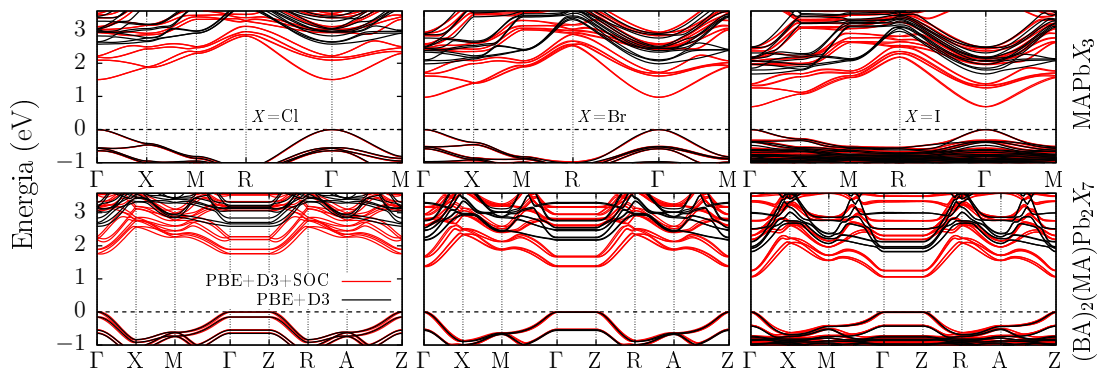


Figura 4.13 – Estruturas de bandas eletrônicas calculadas com aproximações PBE+D3 (preto) e PBE+D3+SOC (vermelho) para perovskitas 3D MAPbX_3 e 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{X}_7$.

que para as 3D (*e.g.*, 2,64 e 2,34 eV, 2,15 e 1,70 eV, 1,70 e 1,30 eV para perovskitas à base de Pb respectivamente com $X = \text{Cl}$, Br, I, enquanto deslocando o máximo da banda de valência a zero). Essa diferença é atribuída ao confinamento quântico que se origina da introdução do espaçador orgânico BA entre camadas de octaedros BX_6 . (CAI *et al.*, 2017; DYKSIK *et al.*, 2021)

Ainda assim, ambas as estruturas mostram um *gap* direto no ponto Γ para cálculos PBE+D3, o que concorda com resultados presentes na literatura. (STOUMPOS; KANATZIDIS, 2015; LI *et al.*, 2019b) Por outro lado para o cálculo PBE+D3+SOC, aparece de um comportamento indireto no *gap* de energia, em que diferenças de 0,03 e 0,04 eV são observadas entre os valores fundamental e direto para materiais 3D e 2D à base de SnCl. Esse comportamento indireto devido à inclusão do efeito SOC pode ser associado a efeitos Rashba, como já discutido por Pham *et al.* (PHAM *et al.*, 2020; ARAUJO *et al.*, 2021)

4.3.3 Correção de Operador Tesoura

O *band gap* é um descritor importante na capacidade de absorção desses compostos. Sabe-se que o funcional de troca e correlação PBE-GGA subestima valores de *band gap* por conta de erros de auto-interação, (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2008; CROWLEY; TAHIR-KHELI; GODDARD, 2016) o que pode levar a estimativas incorretas de PCE. Além disso, o acoplamento spin-órbita teve um grande impacto diminuindo os valores de *gap* principalmente das perovskitas 3D, em que essa diferença chegou a $-1,07$ eV para MAPbCl_3 , mas o impacto também foi significativo para as 2D, atingindo uma variação de $-0,84$ eV para $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{Cl}_7$.

De maneira a obter valores mais acurados para os *band gaps* e procurando evitar cálculos computacionalmente mais custosos de um cálculo completo de bandas eletrônicas com HSE06+SOC, observamos o *gap* apenas no ponto Γ em nível HSE06, obtendo um operador tesoura definido pela diferença entre os *band gaps* em Γ para HSE06 e PBE+D3.

Aplicamos esse deslocamento rígido nos *band gaps* eletrônicos e coeficientes de absorção PBE+D3+SOC.

A figura 4.14 mostra a energia do *band gap* fundamental para os cálculos PBE+D3 (azul), PBE+D3+SOC (vermelho), e HSE06 (verde), em que essas contribuições são utilizadas de forma a obter o valor corrigido PBE+D3+ δ_X (preto). Os valores de *band gap* e variações em relação ao obtido pela aproximação PBE+D3 estão presentes na tabela C.3.

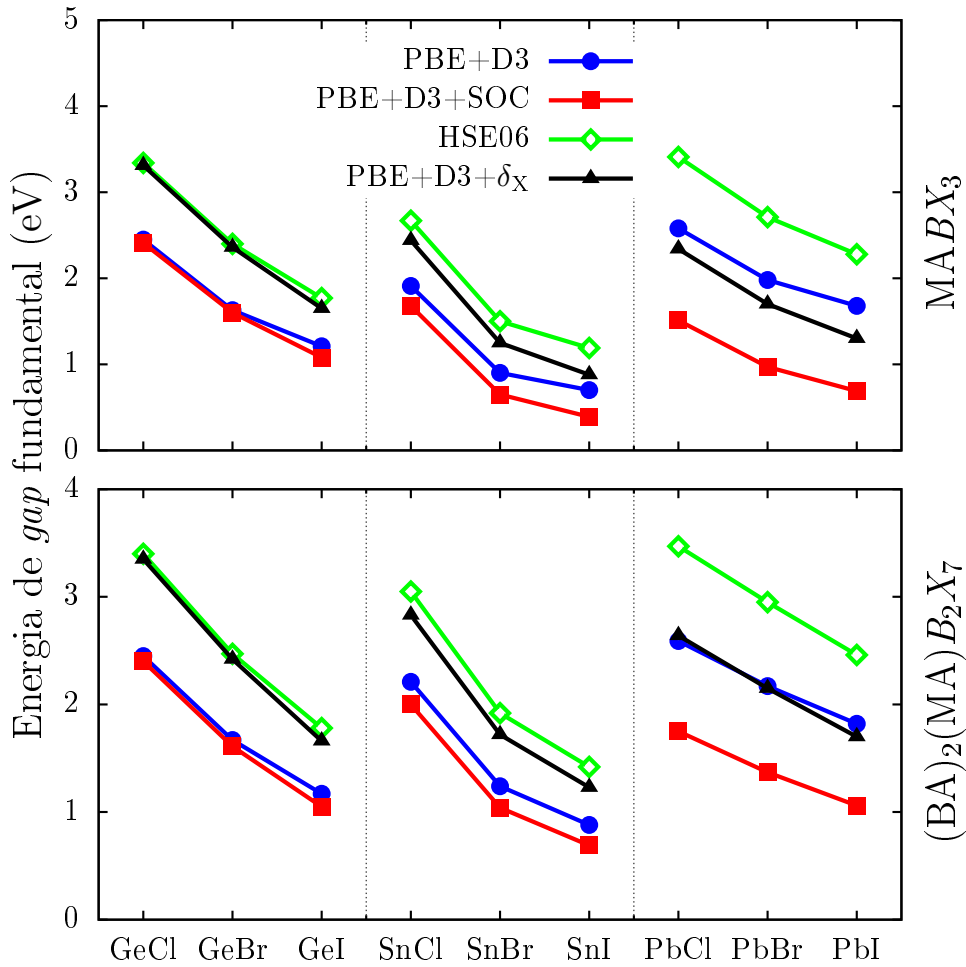


Figura 4.14 – Energias de *band gap* fundamental para perovskitas 3D e 2D obtidas para diferentes aproximações, *e.g.*, PBE+D3, PBE+D3+SOC, HSE06 (cálculo no ponto Γ) e PBE+D3+ δ_X (corrigido com um operador tesoura). $\delta_X = \delta^{\text{SOC}} + \delta^{\text{HSE06}}$ (variações em relação aos valores obtidos com PBE+D3).

Primeiramente, nota-se que o efeito de SOC é bem pequeno nas perovskitas à base de Ge, em que as linhas azul e vermelha estão bem próximas de forma que o valor corrigido E_g é praticamente igual ao calculado por HSE06. Porém, a linha vermelha ainda se afasta da linha azul com o aumento do raio atômico de B , o que também se relaciona com a diferença das linhas verde e preta. Para MAPbI₃, que é uma das perovskitas de haleto de metal mais investigadas, o valor corrigido E_g é de 1,30 eV, o que se compara a valores experimentais entre 1,52–1,56 eV (STOUMPOS; MALLIAKAS; KANATZIDIS,

2013; SCHUSTER et al., 2020). Enquanto há uma variação entre esses resultados, outros dados teóricos obtidos por Ma *et al.* com cálculos usando funcionais híbridos e incluindo correções de SOC têm resultados de 1,17 eV para $\mu = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ (HSE06) e 1,39 eV com $\mu = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$.(MA et al., 2018)

Esta mesma investigação também estudou perovskitas à base de iodo, em que nos concentraremos nos dados para as 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{B}_2\text{I}_7$. Para tal, valores de 1,82, 1,39 e 1,79 eV foram obtidos para cálculos HSE06+SOC com $B = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$, respectivamente.(MA et al., 2018) Por outro lado, neste trabalho encontramos valores de 1,66, 1,23 e 1,70 eV, o que são resultados bastante comparáveis.

4.4 Propriedades Ópticas

O método SLME (do inglês, *spectroscopy limited maximum efficiency*)(YU; ZUNGER, 2012) para estimar o PCE requer a obtenção dos *band gaps* fundamental, óptico, e do coeficiente de absorção. Ambos os *band gaps* definem a fração de recombinação radiativa, fr , que considera a natureza da transição eletrônica fundamental do material. Por outro lado, o coeficiente de absorção descreve a habilidade do material de absorver luz dependendo do fóton incidente, em que para células solares foca-se em energias entre 0–5eV.

O coeficiente de absorção é obtido a partir de uma do tensor dielétrico e com isso, se tem para cada componente espacial. Além disso, na figura 4.15, apresenta-se o coeficiente de absorção total como soma das componentes diagonais xx , yy e zz . Em cada painel é possível comparar o efeito das diferentes estruturas em cálculos PBE+D3+SOC incluindo o deslocamento rígido obtido pelo *band gap* de HSE06.

Primeiro observamos um deslocamento das curvas à esquerda com a redução do raio atômico em X , um comportamento anteriormente visto nos *band gaps* fundamentais, e notado na literatura,(LEGUY et al., 2016; DIAS; LIMA; DA SILVA, 2021) uma vez que a partir deste ponto a absorção do material mostra valores não-nulos. Fixando as espécies X , por outro lado, não se observa um deslocamento semelhante, uma vez que perovskitas à base de Sn não mostram um *band gap* fundamental intermediário entre materiais à base de Ge e Pb. Além disso, se nota como as curvas em vermelho para os materiais 3D estão acima das curvas em azul para as 2D. Assim, espera-se maiores eficiências para os materiais *bulk*, um resultado já estabelecido na literatura.(ZHOU et al., 2019; SCHILEO; GRANCINI, 2020) Considerando isso, combinações SnBr, PbBr e perovskitas à base de I mostram bons sinais para apresentarem PCE maior que as outras combinações baseado em maiores valores de absorção. À exceção da perovskita $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{Br}_7$, esses materiais também apresentam um *band gap* com variações menores que $\pm 0,5 \text{ eV}$ do valor ótimo de Shockley–Queisser (SQ), 1,34 eV.(RÜHLE, 2016a)

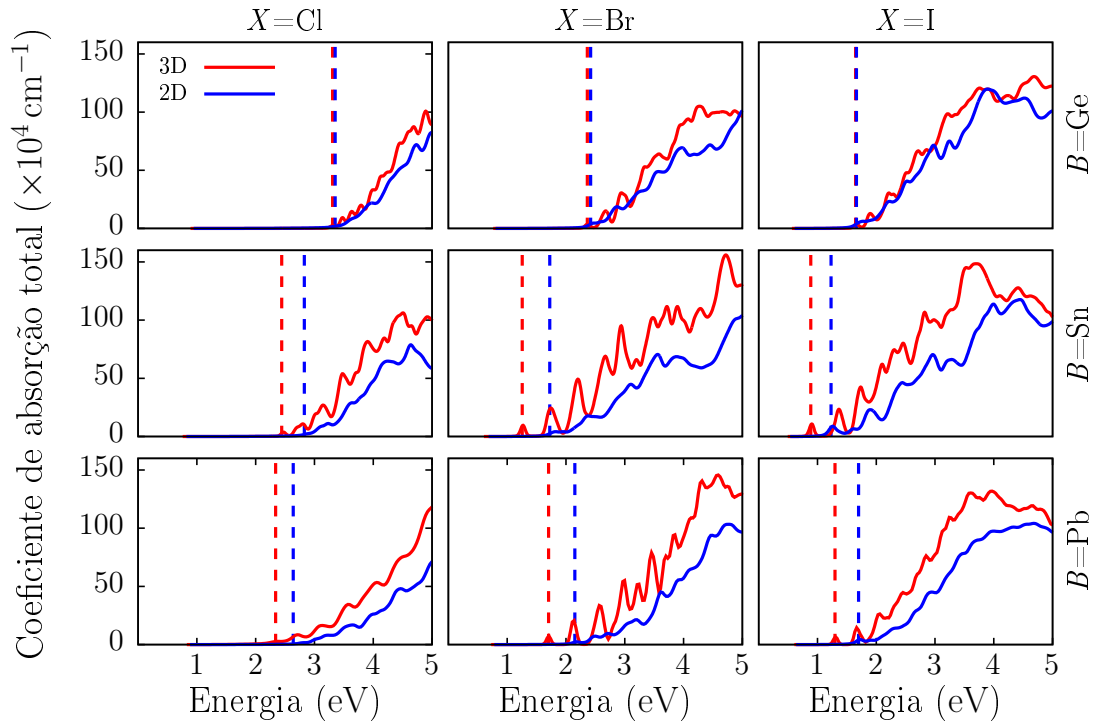


Figura 4.15 – Coeficiente de absorção total calculado com PBE+D3+SOC incluindo um deslocamento rígido com o cálculo HSE06 no ponto de alta simetria Γ . As linhas tracejadas verticais mostram o *band gap* fundamental para ambas as estruturas de perovskitas 3D $MABX_3$ (vermelho) e 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$ (azul).

Os *band gaps* ópticos são obtidos da primeira transição óptica observada na parte imaginária do tensor dielétrico dependente da frequência. Esses valores são particularmente importantes para nossa investigação uma vez que o método SLME para estimar PCE requer obter a fração de recombinação radiativa (fr), que é definida por:

$$fr = e^{-(E^{op}-E_g)/k_B T}, \quad (4.6)$$

em que E^{op} é o *band gap* óptico, E_g é o gap fundamental, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Considerando o efeito Rashba que ocorre quando empregando correções de SOC, obtêm-se *band gaps* fundamentais indiretos para alguns dos materiais simulados, principalmente para as perovskitas 3D $MAGeI_3$ e $MASnCl_3$, e as 2D $(BA)_2(MA)Sn_2X_7$ com $X = Cl, Br$. Para esses sistemas, fr é menor que 1 e conseqüentemente a densidade de corrente é reduzida, o que pode diminuir o PCE previsto pelo método SLME se comparando com o limite de SQ (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961) que apenas considera o *band gap* fundamental.

4.5 Eficiência de Conversão Energética

Para estimar o PCE dos sistemas simulados, consideramos ambos os modelos SLME(YU; ZUNGER, 2012) e de SQ(SHOCKLEY; QUEISSER, 1961). O primeiro é uma generalização do último em que a caracterização do *band gap* como direto ou indireto altera o resultado, e o coeficiente de absorção não é tratado como uma função degrau centrada no *band gap*, esse modelo também apresenta uma dependência do PCE com a espessura do material.

Além disso, o modelo SLME usualmente apresenta resultados menores que o SQ, uma vez que utiliza de considerações mais realistas. Os comportamentos do PCE dos materiais investigados, para o método SLME, variando com a espessura são mostradas na figura 4.16. Valores adicionais de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), fração de recombinação radiativa (fr), fator de preenchimento (FF), espessura ótima do material (Δ) e valores estimados para PCE com modelos SLME(YU; ZUNGER, 2012) e SQ(SHOCKLEY; QUEISSER, 1961) estão incluídos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Máximo PCE obtido para células solares simuladas à base de perovskitas 3D/2D, densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} (W/Vm²), voltagem de circuito aberto, V_{oc} (V), fração de recombinação radiativa, fr , fator de preenchimento FF (%), espessura para eficiência máxima Δ (μm), eficiência de conversão energética obtida pelo método SLME, PCE^{SLME} (%), e obtida no limite de Shockley–Queisser, PCE^{SQ} (%), calculada para $T = 298,15$ K e com a espessura do material variando entre 0 to 20 μm .

BX	Dim.	J_{sc}	V_{oc}	fr	FF	Δ	PCE^{SLME}	PCE^{SQ}
GeCl	3D	7,883	1,982	0,951	93,238	10,621	1,457	2,217
	2D	6,760	1,975	0,844	93,219	8,858	1,244	1,954
GeBr	3D	79,192	2,011	0,925	93,315	20,000	14,855	15,059
	2D	71,051	2,029	0,794	93,362	4,128	13,452	13,923
GeI	3D	236,894	1,349	0,662	90,821	14,469	29,016	29,314
	2D	234,107	1,363	0,829	90,893	3,928	28,984	29,148
SnCl	3D	64,817	2,006	0,300	93,301	18,878	12,125	12,993
	2D	25,675	1,971	0,183	93,205	7,495	4,714	6,129
SnBr	3D	370,420	0,979	0,789	88,235	20,000	31,997	32,219
	2D	212,660	1,418	0,473	91,174	5,611	27,485	27,942
SnI	3D	520,593	0,634	1,000	83,707	20,000	27,629	27,592
	2D	385,001	0,956	1,000	88,021	5,932	32,401	32,410
PbCl	3D	82,797	1,995	1,000	93,273	6,453	15,402	15,548
	2D	44,129	2,012	0,542	93,317	20,000	8,281	9,625
PbBr	3D	191,301	1,398	1,000	91,076	20,000	24,354	28,503
	2D	113,056	1,822	0,767	92,765	9,820	19,101	19,273
PbI	3D	331,678	1,018	1,000	88,580	20,000	29,900	32,357
	2D	223,334	1,396	0,819	91,062	5,691	28,373	28,521

Como discutido para os *band gaps* e coeficiente de absorção para os sistemas

simulados, estimamos um PCE superior a 27% para 8 configurações, ambas as estruturas 3D e 2D das combinações GeI, SnBr, SnI e PbI. Para esses sistemas, observamos na figura 4.16 que há valores de PCE maiores para materiais 2D à base de I, mas isso por conta do alcance da espessura ótima Δ , em que a figura apresenta até 2 μm para considerar a eficiência de células solares menores, e portanto mais baratas. Na verdade, considerando um alcance de Δ até 20 μm , nota-se que, à exceção da combinação SnI, os valores de PCE são maiores para as perovskitas 3D. Entretanto, a espessura ótima para esses materiais é atingida apenas para altos valores ou, em alguns casos, nem é atingida dentro de 20 μm . Assim, deve-se atingir um compromisso entre PCE e custo desses materiais.

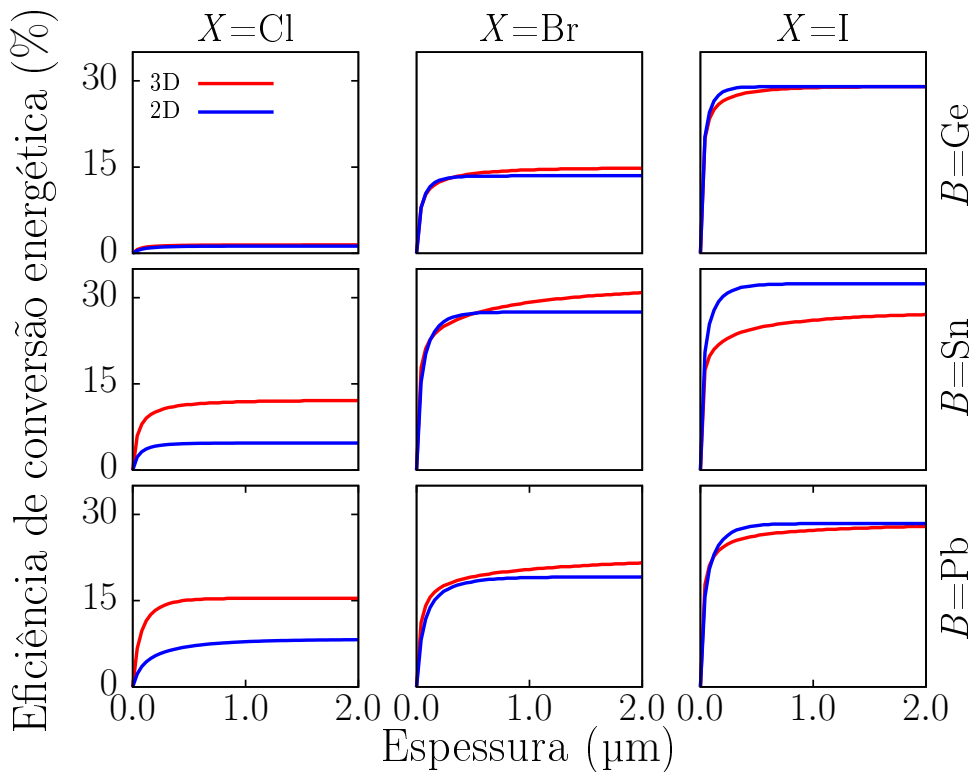


Figura 4.16 – Eficiência de conversão energética calculada a partir do método SLME considerando coeficiente de absorção obtido por PBE+D3+SOC+ δ_{HSE06} em função da espessura da perovskita. As curvas vermelhas (azuis) correspondem aos sistemas 3D (2D).

5 Conclusão

Neste trabalho comparamos as propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas e ópticas de perovskitas 3D $MABX_3$ com perovskitas 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$ a partir de cálculos de primeiros princípios simulando estruturas cristalinas de diferentes composições atômicas, com metais Ge, Sn e Pb e haletos Br, Cl e I. Nossa investigação se baseou em supercélulas cúbicas $2 \times 2 \times 2$ para perovskitas 3D de forma a melhor descrever as distorções e inclinações de octaedros. Para as estruturas 2D, nos baseamos em uma estrutura de perovskita $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$ obtida experimentalmente por Stoumpos *et. al.* (STOUMPOS *et al.*, 2016) e as outras estruturas foram geradas a partir da alteração das espécies atômicas dos octaedros.

A partir do funcional de troca e correlação PBE descrito por Perdew, Burke e Ernzerhof, (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) incluímos a correção para interações de van der Waals de longo alcance proposta por Grimme *et. al.* (GRIMME *et al.*, 2010) para a convergência das estruturas de simulação. Esta correção afeta principalmente a energia total dos materiais, não sendo um fator nas propriedades optoeletrônicas, nas quais incluímos correção de acoplamento *spin*-órbita e consideramos o efeito do funcional híbrido HSE06 para superar os erros de auto-interação ligados ao funcional PBE.

Os valores de *band gaps* obtidos com as correções mencionadas, mais próximos aos resultados experimentais, também possibilitaram estimar a eficiência de conversão energética a partir do método SLME. Este método faz uso de considerações mais realistas que o limite de Shockley–Queisser a partir do uso do coeficiente de absorção e da característica do *band gap* como direto ou indireto. Além disso, consequências animadoras são obtidas em relação aos materiais estudados do ponto de vista de possibilitar teoricamente a substituição das atuais células solares à base de silício.

As propriedades estruturais englobaram principalmente a caracterização dos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos dos sítios *B* e *X*. Notamos como as moléculas orgânicas separadoras tendem a reduzir as distorções internas aos octaedros, um sinal de efeitos Jahn–Teller mais fracos, que estão diretamente correlacionados ao *band gap* e à estabilidade desses sistemas. De maneira complementar, as distorções entre octaedros aumentam com a inclusão das longas moléculas orgânicas em relação às estruturas 3D análogas.

Ao estudar as energias de coesão dos materiais simulados, procuramos entender o fator que traz a melhor estabilidade das perovskitas 2D em relação aos seus análogos 3D. Encontramos que essa diferença vem dos termos relacionados às energias dos octaedros e de interação, esta composta pelas interações entre as moléculas orgânicas e os octaedros.

Além disso, a partir de uma análise de carga de Bader efetiva, observamos maiores valores absolutos para as espécies nos sítios X das perovskitas 2D, o que significa que há mais interações iônicas e elas são responsáveis pela maior estabilidade desses sistemas.

A partir de nossa investigação das propriedades eletrônicas, notamos como os efeitos de SOC afetam de maneira não uniforme os sistemas estudados. Enquanto as perovskitas à base de Ge quase não são afetadas, materiais com Pb mostram redução de aproximadamente 1,00 eV nos *band gaps*. Além disso, essa redução não é a mesma entre estruturas 3D e 2D, em que para isso atribuímos o efeito do confinamento quântico que os espaçadores orgânicos introduzem nas perovskitas *bulk*.

Considerando as implementações de SOC e funcional híbrido para descrever de forma mais acurada os *band gaps*, obtivemos estimativas interessantes para o PCE desses sistemas, atingindo 32,40% para a perovskita 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Sn}_2\text{I}_7$, em que se atacam ambos os problemas de estabilidade e presença de Pb que são os mais preocupantes para esses materiais. A partir desses resultados, podemos sugerir dispositivos livres de chumbo com bom PCE e estabilidade maior que as perovskitas 3D com um futuro promissor em aplicações fotovoltaicas.

Referências

ADAMO, C. et al. Enhanced electrical and magnetic properties in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films deposited on CaTiO_3 -buffered silicon substrates. *APL Mater.*, v. 3, n. 6, p. 062504, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4915486>>. Citado na página 56.

AGBAOYE, R. O. et al. Bandgap correction and spin-orbit coupling induced absorption spectra of dimethylammonium lead iodide for solar cell absorber. *Front. Energy Res.*, Frontiers Media SA, v. 9, dez. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.778865>>. Citado na página 49.

ALMEIDA, P. M. de. *Condicionamento da Energia Solar Fotovoltaica para Sistemas Interligados à Rede Elétrica*. 2011. Acessado em 05 de agosto de 2022. Disponível em: <<https://www.ufjf.br/labsolar/2011/05/26/condicionamento/>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 22.

AMNUYSWAT, K.; THANOMNGAM, P. Roles of spin-orbit coupling in tetragonal hybrid halide perovskite for photovoltaics light-absorber. *Mater. Today: Proc.*, v. 5, n. 7, Part 1, p. 14857–14861, 2018. ISSN 2214-7853. The 3rd International Conference on Applied Physics and Materials Applications (ICAPMA 2017), 31 May–2 June 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785318306977>>. Citado na página 66.

ANTONČÍK, E. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *J. Phys. Chem. Solids*, Elsevier BV, v. 10, n. 4, p. 314–320, ago. 1959. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90007-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90007-1)>. Citado na página 41.

ARAUJO, L. Octavio de et al. Bulk rashba effect splitting and suppression in polymorphs of metal iodine perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 12, n. 30, p. 7245–7251, 2021. PMID: 34313438. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c02048>>. Citado na página 67.

AUSTIN, B. J.; HEINE, V.; SHAM, L. J. General theory of pseudopotentials. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 127, p. 276–282, Jul 1962. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.127.276>>. Citado na página 41.

BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. [S.l.]: Clarendon Press, 1994. (International Series of Monographs on Chemistry). ISBN 9780198558651. Citado na página 45.

BAIKIE, T. et al. A combined single crystal neutron/x-ray diffraction and solid-state nuclear magnetic resonance study of the hybrid perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Br}$ and Cl). *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 9298–9307, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5TA01125F>>. Citado na página 55.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, Dec. 1994. ISSN 0163-1829, 1095-3795. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.50.17953>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 49.

- BUIN, A. et al. Halide-dependent electronic structure of organolead perovskite materials. *Chem. Mater.*, v. 27, n. 12, p. 4405–4412, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01909>>. Citado na página 59.
- BUIN, A. et al. Materials processing routes to trap-free halide perovskites. *Nano Lett.*, American Chemical Society (ACS), v. 14, n. 11, p. 6281–6286, out. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl502612m>>. Citado na página 25.
- CAI, B. et al. Quantum confinement effect of two-dimensional all-inorganic halide perovskites. *Sci. China Mater.*, v. 60, n. 9, p. 811–818, Sep 2017. ISSN 2199-4501. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40843-017-9090-0>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 67.
- CHEN, J. et al. Recent progress in stabilizing hybrid perovskites for solar cell applications. *J. Power Sources*, Elsevier BV, v. 355, p. 98–133, jul. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.025>>. Citado na página 25.
- CHEN, J. et al. Mixed-organic-cation $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ planar perovskite solar cells with 16,48% efficiency via a low-pressure vapor-assisted solution process. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 3, p. 2449–2458, jan. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.6b13410>>. Citado na página 28.
- COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 77, n. 11, p. 115123, Mar. 2008. ISSN 1098-0121, 1550-235X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.77.115123>>. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 67.
- COHEN, B.-E. et al. Dion–jacobson two-dimensional perovskite solar cells based on benzene dimethan ammonium cation. *Nano Lett.*, American Chemical Society (ACS), v. 19, n. 4, p. 2588–2597, mar. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00387>>. Citado na página 28.
- CROWLEY, J. M.; TAHIR-KHELI, J.; GODDARD, W. A. Resolution of the band gap prediction problem for materials design. *J. Phys. Chem. Lett.*, American Chemical Society, v. 7, n. 7, p. 1198–1203, Mar. 2016. ISSN 1948-7185. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02870>>. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 67.
- DAS, T.; LIBERTO, G. D.; PACCHIONI, G. Density functional theory estimate of halide perovskite band gap: When spin orbit coupling helps. *J. Phys. Chem. C*, v. 126, n. 4, p. 2184–2198, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09594>>. Citado na página 66.
- DHANABALAN, B. et al. Directional anisotropy of the vibrational modes in 2d-layered perovskites. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 14, n. 4, p. 4689–4697, abr. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c00435>>. Citado na página 53.
- DIAS, A. C. et al. Excitonic effects on two-dimensional transition-metal dichalcogenide monolayers: Impact on solar cell efficiency. *ACS Appl. Energy Mater.*, American Chemical Society, v. 4, n. 4, p. 3265–3278, Apr. 2021. ISSN 2574-0962, 2574-0962. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03039>>. Citado na página 49.

DIAS, A. C.; LIMA, M. P.; DA SILVA, J. L. F. Role of structural phases and octahedra distortions in the optoelectronic and excitonic properties of CsGeX₃ ($x = \text{Cl, Br, I}$) perovskites. *J. Phys. Chem. C*, American Chemical Society, v. 125, n. 35, p. 19142–19155, Aug. 2021. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05245>>. Citado 4 vezes nas páginas 53, 56, 57 e 69.

DYKSIK, M. et al. Tuning the excitonic properties of the 2d (PEA)₂(MA) _{$n-1$} Pb _{n} I_{3 $n+1$} perovskite family via quantum confinement. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 12, n. 6, p. 1638–1643, 2021. PMID: 33555896. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c03731>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 67.

ESMAP. *Global Solar Atlas 2.0*. Washington, DC: World Bank, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 21.

EXTANCE, A. The reality behind solar power's next star material. *Nature*, Nature, v. 570, p. 429–432, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/d41586-019-01985-y>>. Citado na página 24.

FENG, H.-J. et al. Tunable optical properties and charge separation in CH₃NH₃Sn _{x} Pb_{1- x} I₃/TiO₂-based planar perovskites cells. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 137, n. 25, p. 8227–8236, 2015. PMID: 26011597. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.5b04015>>. Citado na página 55.

FILIP, M. R. et al. Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps. *Nat. Commun.*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 5757, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms6757>>. Citado na página 56.

FROHNA, K. et al. Inversion symmetry and bulk rashba effect in methylammonium lead iodide perovskite single crystals. *Nature Communications*, v. 9, n. 1, p. 1829, May 2018. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-018-04212-w>>. Citado na página 46.

GAO, F. et al. Recent progresses on defect passivation toward efficient perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, v. 10, n. 13, p. 1902650, 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201902650>>. Citado na página 27.

GAO, P.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 2448–2463, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4EE00942H>>. Citado na página 23.

GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.*, American Institute of Physics publishing, v. 132, n. 15, p. 154104, Apr. 2010. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3382344>>. Citado 3 vezes nas páginas 44, 49 e 73.

GRUBOVA, I. Y. et al. Effect of van der waals interactions on the adhesion strength at the interface of the hydroxyapatite–titanium biocomposite: A first-principles study. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 37800–37805, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0RA06006B>>. Citado na página 49.

- HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Comput. Mater. Sci.*, Elsevier BV, v. 36, n. 3, p. 354–360, June 2006. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>>. Citado na página 45.
- HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 57, p. 1169–1177, Jun 1940. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.57.1169>>. Citado na página 41.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *J. Chem. Phys.*, American Institute of Physics publishing, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, May 2003. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1564060>>. Citado na página 49.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, Nov. 1964. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>>. Citado na página 49.
- HORVÁTH, E. et al. Fighting health hazards in lead halide perovskite optoelectronic devices with transparent phosphate salts. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 13, n. 29, p. 33995–34002, 2021. PMID: 34261313. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.0c21137>>. Citado na página 25.
- IMRAN, M. et al. Alloy $\text{CsCd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ perovskite nanocrystals: The role of surface passivation in preserving composition and blue emission. *Chem. Mater.*, American Chemical Society (ACS), v. 32, n. 24, p. 10641–10652, dez. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03825>>. Citado na página 28.
- IRENA. *Renewable Energy Statistics 2021*. Abu Dhabi, 2021. Citado na página 21.
- ISLAM, M. J. et al. Mixed-halide perovskite synthesis by chemical reaction and crystal nucleation under an optical potential. *NPG Asia Mater.*, v. 11, n. 1, p. 31, Jun 2019. ISSN 1884-4057. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41427-019-0131-0>>. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 57.
- IVANOV, S. et al. Temperature-dependent structural and magnetic properties of r_2mmn_06 double perovskites ($R = \text{Dy, Gd}$; $M = \text{Ni, Co}$). *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, v. 29, p. 18581–18592, 11 2018. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 57.
- JEONG, J. et al. Pseudo-halide anion engineering for $\alpha\text{-FAPbI}_3$ perovskite solar cells. *Nature*, v. 592, n. 7854, p. 381–385, Apr 2021. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5>>. Citado na página 24.
- JOKAR, E. et al. Slow surface passivation and crystal relaxation with additives to improve device performance and durability for tin-based perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 2353–2362, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8EE00956B>>. Citado na página 27.
- KNUTSON, J. L.; MARTIN, J. D.; MITZI, D. B. Tuning the band gap in hybrid tin iodide perovskite semiconductors using structural templating. *Inorg. Chem.*, v. 44, n. 13, p. 4699–4705, 2005. PMID: 15962978. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ic050244q>>. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 56.

KOH, T. M. et al. Nanostructuring mixed-dimensional perovskites: A route toward tunable, efficient photovoltaics. *Adv. Mater.*, Wiley, v. 28, n. 19, p. 3653–3661, maio 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201506141>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 26.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, Nov. 1965. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>>. Citado na página 49.

KOJIMA, A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009. PMID: 19366264. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja809598r>>. Citado na página 24.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of *ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, Elsevier BV, v. 6, n. 1, p. 15–50, jul. 1996. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 49.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *Ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, Oct. 1996. ISSN 0163-1829, 1095-3795. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 49.

KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society (APS), v. 47, n. 1, p. 558–561, jan. 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.47.558>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 49.

KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, American Physical Society (APS), v. 49, n. 20, p. 14251–14269, maio 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.49.14251>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 49.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, Jan. 1999. ISSN 0163-1829, 1095-3795. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758>>. Citado na página 49.

KRUKAU, A. V. et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *J. Chem. Phys.*, American Institute of Physics Publishing, v. 125, n. 22, p. 224106, Dec. 2006. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2404663>>. Citado na página 36.

LEGUY, A. M. A. et al. Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 6317–6327, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5NR05435D>>. Citado na página 69.

LEHMANN, F. et al. The phase diagram of a mixed halide (Br, I) hybrid perovskite obtained by synchrotron x-ray diffraction. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 11151–11159, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8RA09398A>>. Citado na página 56.

- LEIJTENS, T. et al. Carrier trapping and recombination: The role of defect physics in enhancing the open circuit voltage of metal halide perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 3472–3481, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6EE01729K>>. Citado na página 25.
- LENTHE, E. v.; BAERENDS, E. J.; SNIJDERS, J. G. Relativistic regular two-component hamiltonians. *J. Chem. Phys.*, v. 99, n. 6, p. 4597–4610, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.466059>>. Citado na página 49.
- LI, L. et al. A potential Sn-based hybrid perovskite ferroelectric semiconductor. *J. Am. Chem. Soc.*, American Chemical Society (ACS), v. 142, n. 3, p. 1159–1163, jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.9b11341>>. Citado na página 53.
- LI, L. et al. Two-dimensional hybrid perovskite-type ferroelectric for highly polarization-sensitive shortwave photodetection. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 141, n. 6, p. 2623–2629, 2019. PMID: 30661350. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.8b12948>>. Citado 3 vezes nas páginas 28, 55 e 57.
- LI, Q. et al. Recent advances in oxidation and degradation mechanisms of ultrathin 2d materials under ambient conditions and their passivation strategies. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 4291–4312, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8TA10306B>>. Citado na página 67.
- LIU, Y.; XIAO, H.; GODDARD, W. A. Two-dimensional halide perovskites: Tuning electronic activities of defects. *Nano Lett.*, American Chemical Society (ACS), v. 16, n. 5, p. 3335–3340, abr. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00964>>. Citado na página 65.
- LUFASO, M. W.; WOODWARD, P. M. Jahn–teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 60, n. 1, p. 10–20, jan. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s0108768103026661>>. Citado na página 56.
- MA, L. et al. Tin and germanium based two-dimensional ruddlesden–popper hybrid perovskites for potential lead-free photovoltaic and photoelectronic applications. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 11314–11319, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8NR03589J>>. Citado na página 69.
- MANSER, J. S.; CHRISTIANS, J. A.; KAMAT, P. V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites. *Chem. Rev.*, v. 116, n. 21, p. 12956–13008, 2016. PMID: 27327168. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00136>>. Citado na página 56.
- MARCHENKO, E. I. et al. Database of two-dimensional hybrid perovskite materials: Open-access collection of crystal structures, band gaps, and atomic partial charges predicted by machine learning. *Chem. Mater.*, v. 32, n. 17, p. 7383–7388, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02290>>. Citado na página 53.
- MASI, S.; GUALDRÓN-REYES, A. F.; MORA-SERÓ, I. Stabilization of black perovskite phase in FAPbI₃ and CsPbI₃. *ACS Energy Letters*, v. 5, n. 6, p. 1974–1985, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c00801>>. Citado na página 25.

- MENG, W. et al. Parity-forbidden transitions and their impact on the optical absorption properties of lead-free metal halide perovskites and double perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 8, n. 13, p. 2999–3007, 2017. PMID: 28604009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01042>>. Citado na página 63.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Cryst.*, International Union of Crystallography, v. 41, n. 3, p. 653–658, May 2008. ISSN 0021–8898. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808012016>>. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 54.
- MOTTI, S. G. et al. Phase segregation in mixed-halide perovskites affects charge-carrier dynamics while preserving mobility. *Nature Commun.*, v. 12, n. 1, p. 6955, Nov 2021. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-021-26930-4>>. Citado na página 25.
- NAGLE-COCCO, L. A. V. et al. Pressure tuning the jahn–teller transition temperature in NaNiO_2 . *Inorg. Chem.*, v. 61, n. 10, p. 4312–4321, 2022. PMID: 35238545. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03345>>. Citado na página 57.
- NREL. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. 2022. Acessado em 05 de agosto de 2022. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev220630.pdf>>. Citado na página 24.
- OZÓRIO, M. S. et al. Novel zero-dimensional lead-free bismuth based perovskites: From synthesis to structural and optoelectronic characterization. *Mater. Adv.*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 9, p. 3439–3448, 2020. ISSN 2633-5409. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/d0ma00791a>>. Citado na página 49.
- OZÓRIO, M. S. et al. The role of the a-cations in the polymorphic stability and optoelectronic properties of lead-free ASnI_3 perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 3, p. 2286–2297, 2021. ISSN 1463-9076, 1463-9084. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/d0cp06090a>>. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 53.
- PANDEY, M.; JACOBSEN, K. W.; THYGESEN, K. S. Band gap tuning and defect tolerance of atomically thin two-dimensional organic–inorganic halide perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 21, p. 4346–4352, out. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b01998>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 65.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, Oct. 1996. ISSN 0031-9007, 1079-7114. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>>. Citado 3 vezes nas páginas 36, 49 e 73.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society (APS), v. 78, n. 7, p. 1396–1396, fev. 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.1396>>. Citado na página 36.
- PHAM, M. T. et al. Origin of rashba spin-orbit coupling in 2d and 3d lead iodide perovskites. *Sci. Rep.*, v. 10, p. 4964, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-020-61768-8>>. Citado na página 67.

PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 116, n. 2, p. 287–294, Oct. 1959. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.116.287>>. Citado na página 41.

QUAN, L. N. et al. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites. *J. Am. Chem. Soc.*, American Chemical Society (ACS), v. 138, n. 8, p. 2649–2655, fev. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.5b11740>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

QUAN, L. N. et al. Tailoring the energy landscape in quasi-2d halide perovskites enables efficient green-light emission. *Nano Lett.*, American Chemical Society (ACS), v. 17, n. 6, p. 3701–3709, maio 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00976>>. Citado na página 27.

RÊGO, C. R. C. et al. Comparative study of van der waals corrections to the bulk properties of graphite. *J. Phys.: Condens. Matter*, Institute of Physics Publishing, v. 27, n. 41, p. 415502, Sept. 2015. ISSN 0953-8984, 1361-648X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/41/415502>>. Citado na página 49.

REN, M. et al. Potential lead toxicity and leakage issues on lead halide perovskite photovoltaics. *J. Hazard. Mater.*, v. 426, p. 127848, 2022. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438942102817X>>. Citado na página 25.

RÜHLE, S. Tabulated values of the shockley–queisser limit for single junction solar cells. *Sol. Energy*, Elsevier BV, v. 130, p. 139–147, June 2016. ISSN 0038-092X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 69.

RÜHLE, S. Tabulated values of the shockley–queisser limit for single junction solar cells. *Sol. Energy*, Elsevier BV, v. 130, p. 139–147, jun. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>>. Citado na página 25.

SALDIVAR-GARCIA, A. J.; LOPEZ, H. F. Temperature effects on the lattice constants and crystal structure of a co-27cr-5mo low-carbon alloy. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, v. 35, n. 8, p. 2517–2523, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11661-006-0232-6>>. Citado na página 56.

SCHILEO, G.; GRANCINI, G. Halide perovskites: Current issues and new strategies to push material and device stability. *J. Phys. Energy*, IOP Publishing, v. 2, n. 2, p. 021005, fev 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab6cc4>>. Citado na página 69.

SCHUSTER, O. et al. Looking beyond the surface: The band gap of bulk methylammonium lead iodide. *Nano Lett.*, v. 20, n. 5, p. 3090–3097, 2020. PMID: 32283026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05068>>. Citado na página 69.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, American Institute of Physics publishing, v. 32, n. 3, p. 510–519, Mar. 1961. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1736034>>. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 71.

SICHERT, J. A. et al. Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets. *Nano Lett.*, American Chemical Society (ACS), v. 15, n. 10, p. 6521–6527, set. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02985>>. Citado na página 27.

- SMITH, I. C. et al. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Wiley, v. 53, n. 42, p. 11232–11235, set. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201406466>>. Citado na página 26.
- SRIKANTH, M.; OZÓRIO, M. S.; DA SILVA, J. L. F. Optical and dielectric properties of lead perovskite and iodoplumbate complexes: An *Ab initio* study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 33, p. 18423–18434, 2020. ISSN 1463-9076, 1463-9084. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/d0cp03512b>>. Citado na página 53.
- STEINER, S. et al. Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ alloys. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 224425, Jun 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.224425>>. Citado na página 46.
- STENBERG, J. *Perovskite solar cells*. Dissertação (Mestrado) — Umeå University, 2017. Disponível em: <<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1117755/FULLTEXT02.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 24.
- STOUMPOS, C. C. et al. Ruddlesden–popper hybrid lead iodide perovskite 2d homologous semiconductors. *Chem. Mater.*, v. 28, n. 8, p. 2852–2867, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00847>>. Citado 5 vezes nas páginas 28, 53, 55, 57 e 73.
- STOUMPOS, C. C.; KANATZIDIS, M. G. The renaissance of halide perovskites and their evolution as emerging semiconductors. *Acc. Chem. Res.*, American Chemical Society, v. 48, n. 10, p. 2791–2802, Sept. 2015. ISSN 0001-4842, 1520-4898. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00229>>. Citado 3 vezes nas páginas 56, 66 e 67.
- STOUMPOS, C. C.; MALLIAKAS, C. D.; KANATZIDIS, M. G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.*, American Chemical Society, v. 52, n. 15, p. 9019–9038, July 2013. ISSN 0020-1669, 1520-510X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ic401215x>>. Citado na página 69.
- STOUMPOS, C. C. et al. Structure–band gap relationships in hexagonal polytypes and low-dimensional structures of hybrid tin iodide perovskites. *Inorg. Chem.*, v. 56, n. 1, p. 56–73, 2017. PMID: 27997156. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02764>>. Citado 3 vezes nas páginas 28, 55 e 57.
- STRAUS, D. B.; KAGAN, C. R. Photophysics of two-dimensional semiconducting organic–inorganic metal-halide perovskites. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 73, n. 1, p. 403–428, 2022. PMID: 35119942. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-082820-015402>>. Citado 3 vezes nas páginas 54, 56 e 57.
- TAI, M. et al. Advances in phase stability of cesium lead halide perovskites. *Solar RRL*, v. 4, n. 12, p. 2000495, 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/solr.202000495>>. Citado na página 25.
- TARGHI, F. F.; JALILI, Y. S.; KANJOURI, F. MAPbI_3 and FAPbI_3 perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties. *Results Phys.*, v. 10, p. 616–627, 2018. ISSN 2211-3797. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379718311811>>. Citado na página 24.

TSAI, H. et al. High-efficiency two-dimensional ruddlesden–popper perovskite solar cells. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 536, n. 7616, p. 312–316, jul. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature18306>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 27.

UNGER, E. L. et al. Roadmap and roadblocks for the band gap tunability of metal halide perovskites. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 11401–11409, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7TA00404D>>. Citado na página 63.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. 1st. ed. [S.l.]: Livraria da Física, 2004. ISBN 978-8-58-832516-6. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 36.

WANG, J. et al. Two-dimensional lead-free halide perovskite materials and devices. *J. Mater. Chem. A*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 41, p. 23563–23576, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c9ta06455a>>. Citado na página 53.

WANG, Z. et al. Efficient ambient-air-stable solar cells with 2d–3d heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites. *Nat. Energy*, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 9, p. 17135, ago. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.135>>. Citado na página 28.

WANG, Z. et al. Stability of perovskite solar cells: A prospective on the substitution of the A cation and X anion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 56, p. 1190–1212, 11 2016. Citado na página 59.

WU, M. et al. Promising photovoltaic and solid-state-lighting materials: two-dimensional ruddlesden–popper type lead-free halide double perovskites $\text{Cs}_{n+1}\text{In}_{n/2}\text{Sb}_{n/2}\text{I}_{3n+1}$ ($n = 3$) and $\text{Cs}_{n+1}\text{In}_{n/2}\text{Sb}_{n/2}\text{Cl}_{3n+1}\text{Cu}_{m/2}\text{Bi}_{m/2}\text{Cl}_{3m+1}$ ($n = 3, m = 1$). *J. Mater. Chem. C*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 6, n. 43, p. 11575–11586, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c8tc03926g>>. Citado na página 27.

XI, J.; LOI, M. A. The fascinating properties of tin-alloyed halide perovskites. *ACS Energy Lett.*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 5, p. 1803–1810, abr. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c00289>>. Citado na página 28.

YAN, J.; SAUNDERS, B. R. Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 43286–43314, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA07064J>>. Citado na página 23.

YANG, J.-J. et al. Spin–orbit coupling is the key to promote asynchronous photoinduced charge transfer of two-dimensional perovskites. *JACS Au*, American Chemical Society (ACS), v. 1, n. 8, p. 1178–1186, jun. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00192>>. Citado na página 49.

YANG, W. S. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 348, n. 6240, p. 1234–1237, maio 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>>. Citado na página 24.

- YU, L.; ZUNGER, A. Identification of potential photovoltaic absorbers based on first-principles spectroscopic screening of materials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, n. 6, p. 068701, Feb. 2012. ISSN 0031-9007, 1079-7114. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.068701>>. Citado 3 vezes nas páginas 28, 69 e 71.
- ZHANG, J. et al. Enlarging photovoltaic effect: combination of classic photoelectric and ferroelectric photovoltaic effects. *Sci. Rep.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 3, n. 1, p. 2109, jul. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep02109>>. Citado na página 25.
- ZHAO, X.-G. et al. Polymorphous nature of cubic halide perovskites. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 101, n. 15, p. 155137, Apr. 2020. ISSN 2469-9950, 2469-9969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.101.155137>>. Citado na página 53.
- ZHENG, X. et al. Improved phase stability of formamidinium lead triiodide perovskite by strain relaxation. *ACS Energy Lett.*, v. 1, n. 5, p. 1014–1020, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00457>>. Citado na página 24.
- ZHOU, D. et al. Perovskite-based solar cells: Materials, methods, and future perspectives. *J. Nanomater.*, Hindawi, v. 2018, p. 8148072, Jan 2018. ISSN 1687-4110. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2018/8148072>>. Citado na página 24.
- ZHOU, W. et al. Electronic and optical absorption properties of organic–inorganic perovskites as influenced by different long-chain diamine molecules: First-principles calculations. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 14718–14726, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9RA03042E>>. Citado na página 69.
- ZHU, M. et al. Interaction engineering in organic–inorganic hybrid perovskite solar cells. *Mater. Horiz.*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 2208–2236, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0MH00745E>>. Citado na página 59.

Apêndices

APÊNDICE A – Testes de Convergência

De forma a realizar os cálculos aqui apresentados, começamos por fazer testes de convergência para as estruturas MAPbI₃ e (BA)₂(MA)Pb₂I₇. Para tal, variamos a malha de pontos \mathbf{k} , em incrementos de 5 \AA^{-3} , para densidades entre 5 e 45 \AA^{-3} (20 e 35 \AA^{-3}) fixando $\text{ENCUT} = 2 \times \text{ENMAX}_{max}$ para a perovskita 3D $1 \times 1 \times 1$ (2D). Além disso, também foi feita uma convergência da energia de corte para a perovskita 3D $1 \times 1 \times 1$, em que se fixou a densidade de pontos $\mathbf{k} = 25 \text{ \AA}^{-3}$ e variou-se um fator multiplicativo f entre 1 e $2,125$, em incrementos de $0,125$, tal que $\text{ENCUT} = f * \text{ENMAX}_{max}$, em que ENMAX_{max} é a maior energia ENMAX entre as espécies atômicas envolvidas.

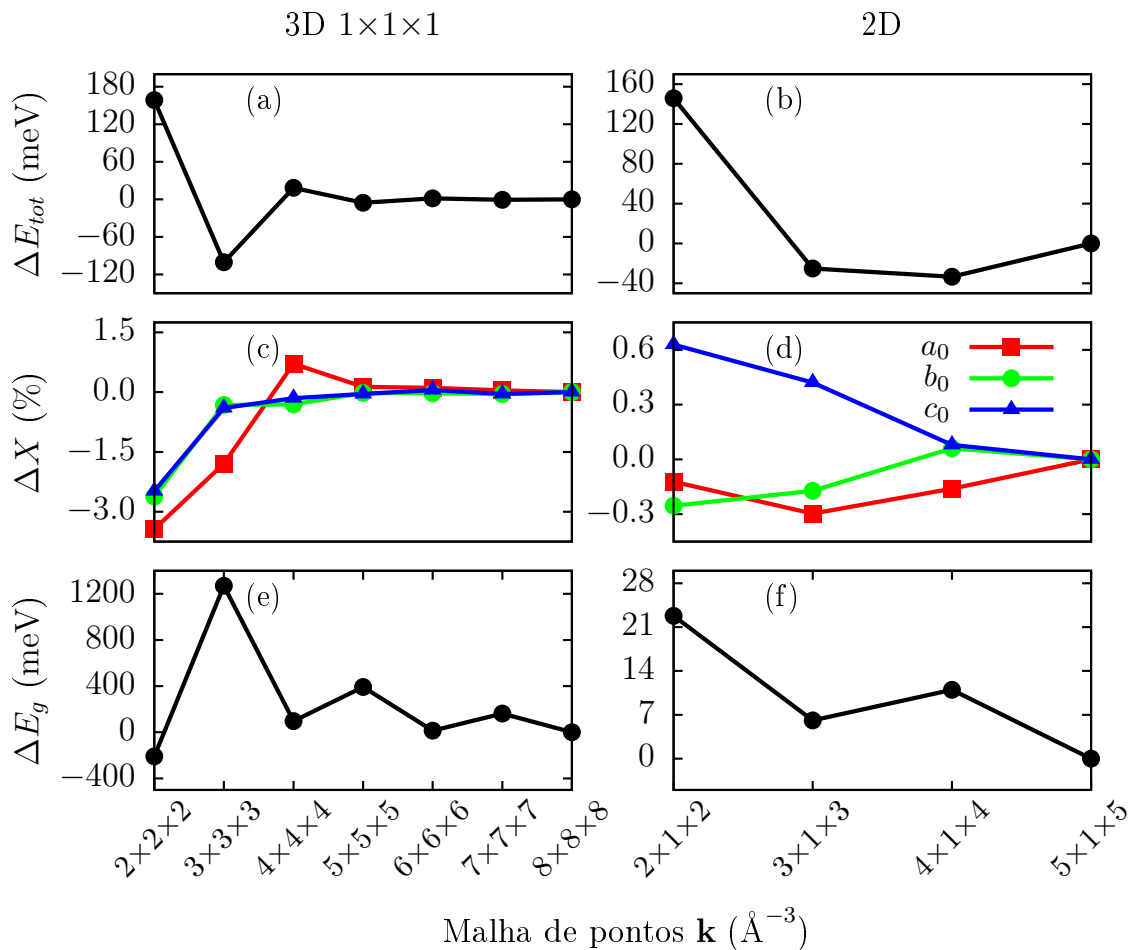


Figura A.1 – Testes de convergência em função da malha de pontos \mathbf{k} . (a,b) Energia total, (c,d) parâmetros de rede e (e,f) *band gap* nas estruturas de MAPbI₃ $1 \times 1 \times 1$ e (BA)₂(MA)Pb₂I₇ relativos aos seus valores da maior densidade de pontos \mathbf{k} mantendo $\text{ENCUT} = 2 \times \text{ENMAX}_{max}$.

Nas figuras A.1 (a,c,e) estudamos a convergência da perovskita MAPbI₃ $1 \times 1 \times 1$

em função da malha de pontos \mathbf{k} observando a energia total, parâmetros de rede e *gap* de energia calculado no ponto de alta simetria Γ , relativos às propriedades observadas para o cálculo com malha $8 \times 8 \times 8$. Para o cálculo de energia total, no painel (a), vê-se que já se pode considerar a convergência para uma malha de $4 \times 4 \times 4$ cuja diferença de energia é inferior a 20 meV em relação à energia para $8 \times 8 \times 8$; por outro lado, essa diferença ainda diminui para uma malha de $5 \times 5 \times 5$, atingindo valor inferior a 6 meV.

No caso dos parâmetros de rede 3D, figura A.1c, de maneira similar se têm pequenas variações a partir de $4 \times 4 \times 4$, em que a maior diferença, para a_0 , é de apenas 0,7% enquanto para os outros parâmetros, é inferior a 0,5%. Mas novamente para uma malha de $5 \times 5 \times 5$ todos os parâmetros de rede tem variações inferiores a 0,2%, trazendo valores mais acurados para a simulação.

Finalmente, para o *gap* calculado no ponto Γ , o comportamento é diferente dos anteriores, uma vez que a diferença em $4 \times 4 \times 4$ é menor que para de $5 \times 5 \times 5$, com valores respectivamente iguais a 96,8 meV e 392,6 meV. Embora haja uma diferença considerável entre esses dois valores, a alta diferença relativa para a malha de $5 \times 5 \times 5$ não é um impedimento para a utilização deste nas simulações, uma vez que traz valores mais acurados para as outras propriedades e a obtenção dos *band gaps* fundamentais é feita a partir de procedimentos mais adequados considerando a diferentes pontos da zona de Brillouin.

As figuras A.1 (b, d, f) trazem os resultados para as perovskitas 2D, em que a quantidade de valores é menor que para MAPbI_3 uma vez que a maior célula unitária 2D leva a cálculos mais custosos. No painel (b), têm-se a convergência de energia total em função das malhas de pontos \mathbf{k} , em que para $3 \times 1 \times 3$ e $4 \times 1 \times 4$ as diferenças chegam a $-25,2$ e $-33,4$ meV respectivamente. Considerando que há 204 átomos na célula unitária, essa diferença de energia não chega nem a 1 meV por átomo, então essa variação é pouco significativa.

A perovskita $(\text{BA})_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ tem uma estrutura tetragonal, com parâmetros $a_0 = 8,87 \text{ \AA}$ e $c_0 = 8,64 \text{ \AA}$ próximos entre si como uma base quadrada e $b_0 = 42,33 \text{ \AA}$ o outro tamanho da célula. Esses valores são os do cristal convergido para densidade de pontos \mathbf{k} igual a 40 \AA^{-3} e as variações relativas dos parâmetros de rede apresentadas na figura A.1d. Os parâmetros relativos aos da malha $5 \times 1 \times 5$ tem variação menor que 1% em todos os pontos; já apresentando diferenças menores de 0,5% a partir de $3 \times 1 \times 3$.

Ao calcular o *gap* de energia como a diferença para o ponto de alta simetria Γ , vê-se que na figura A.1f há um comportamento geral de diminuição do *gap* relativo com o aumento do número de pontos \mathbf{k} . Diferenças de 6,1 e 11 meV encontradas para malhas $3 \times 1 \times 3$ e $4 \times 1 \times 4$ correspondem a valores de *gaps* de energia de 1,845 eV e 1,841 eV.

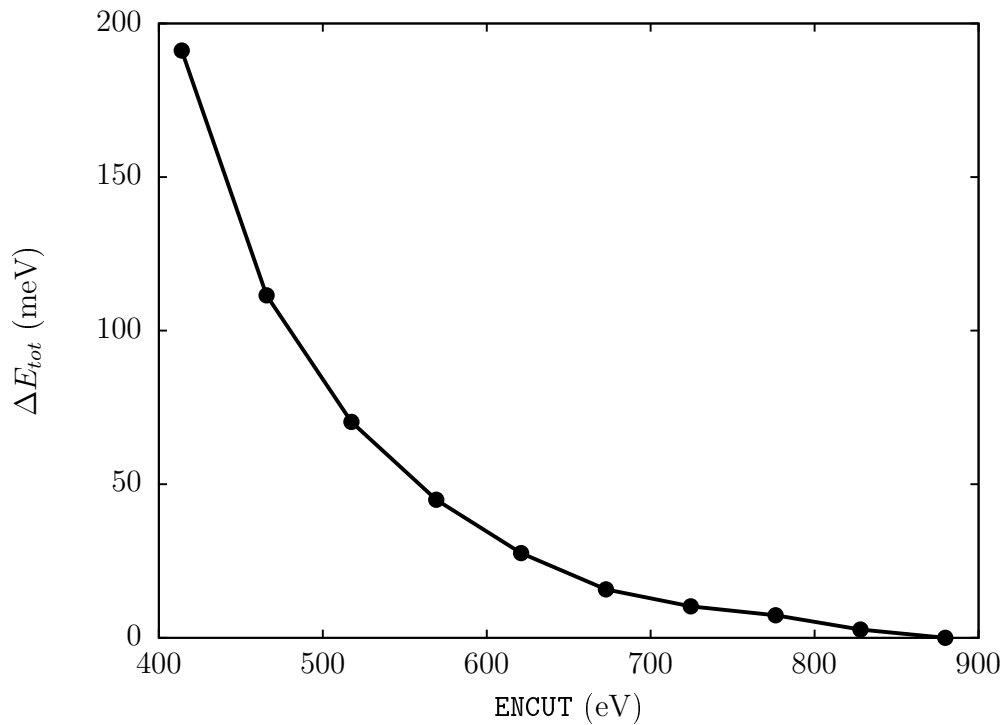


Figura A.2 – Teste de convergência de energia total relativa à energia de corte $ENCUT = 2,125 \times ENMAX_{max}$. A densidade de pontos \mathbf{k} é mantida igual a 25 \AA^{-3} , com uma malha de pontos \mathbf{k} igual a $5 \times 5 \times 5 \text{ \AA}^{-3}$.

Na figura A.2 se apresenta o teste de convergência para a perovskita 3D $1 \times 1 \times 1$ MAPbI_3 se fixando uma malha de pontos \mathbf{k} igual a $5 \times 5 \times 5 \text{ \AA}^{-3}$. O gráfico mostra a diferença de energia em relação à obtida para $ENCUT = 2,125 \times ENMAX_{max}$. Considerando $ENCUT$ maior que 550 eV, a diferença de energia total é menor que 50 meV, enquanto para valores superiores a 650 eV, essa diferença se torna menor que 20 meV.

Ambos valores elevados para malhas de pontos \mathbf{k} e $ENCUT$ levam a cálculos custosos e com grandes requerimentos de memória e durações. Por conta disso, selecionamos uma densidade de pontos \mathbf{k} igual a 30 \AA^{-3} (com malhas de pontos \mathbf{k} de $5 \times 5 \times 5$, $2 \times 2 \times 2$ e $3 \times 1 \times 3$ para estruturas 3D $1 \times 1 \times 1$, 3D $2 \times 2 \times 2$ e 2D) enquanto fixando $ENCUT = 1.5 \times ENMAX_{max}$, ou 631 eV, para relaxar as geometrias.

APÊNDICE B – Histogramas das Propriedades Estruturais Locais

B.1 Volumes Octaédricos

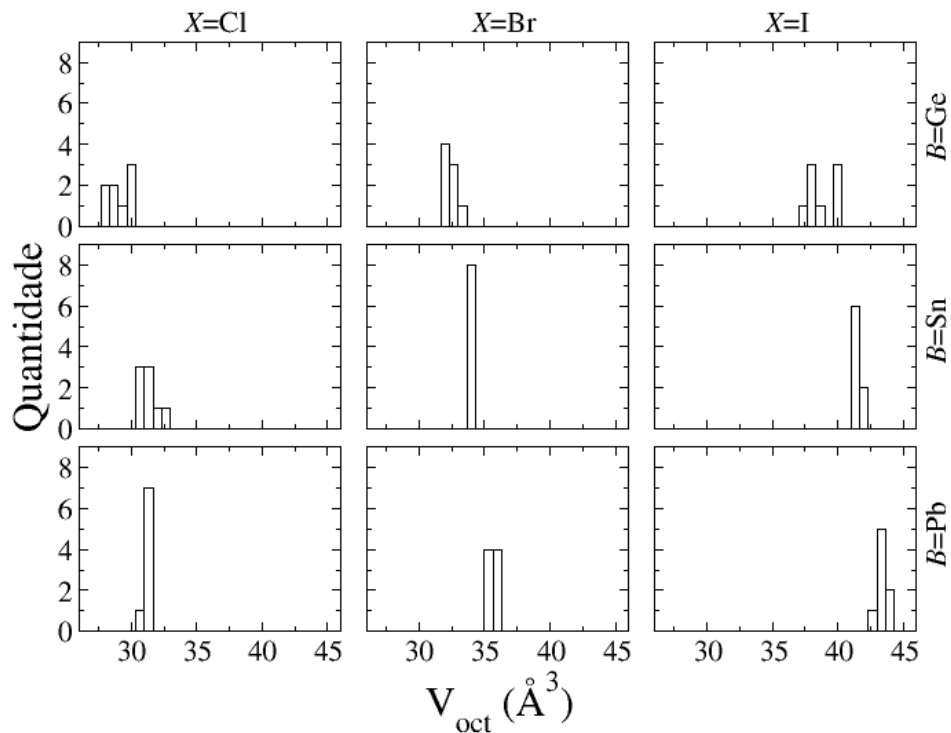


Figura B.1 – Volumes dos octaedros BX_6 para perovskitas 3D $MABX_3$.

A partir das figuras B.1 e B.2, notamos como os volumes dos octaedros aumentam quando o raio atômico dos átomos B e X também aumentam. Comparando ambas as estruturas 3D e 2D, também notamos que os octaedros com Ge têm volumes menores para as perovskitas 2D, resultado da diminuição dos efeitos de Jahn–Teller e os octaedros serem mais regulares para esses sistemas.

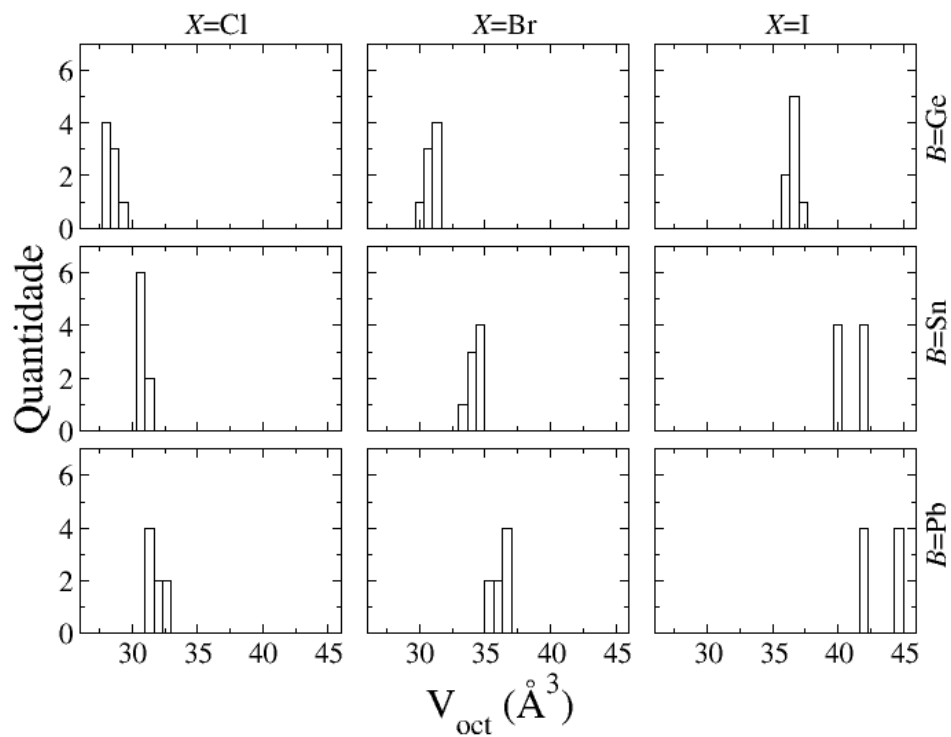


Figura B.2 – Volumes dos octaedros BX_6 para perovskitas 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})B_2X_7$.

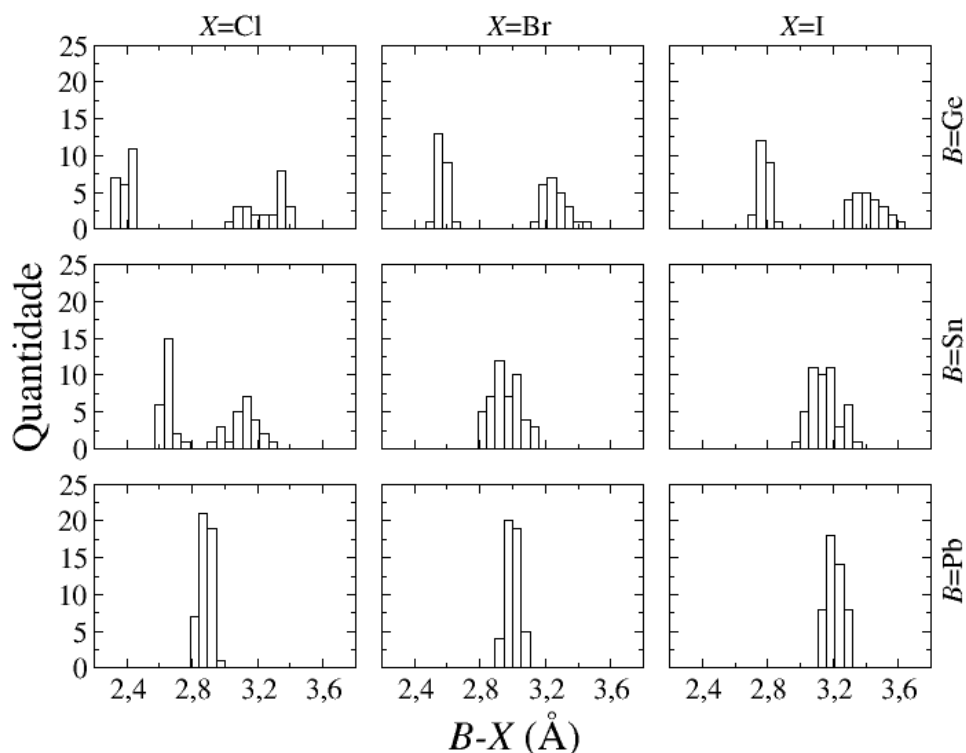
B.2 Comprimentos de Ligação $B-X$ 

Figura B.3 – Comprimentos de ligação $B-X$ para perovskitas 3D $MABX_3$.

Os histogramas presentes nas figuras B.3 e B.4 mostram como os comprimentos de ligação são dispersos em materiais à base de Ge e convergem a um valor médio com o aumento do tamanho do átomo B . A isso se atribui as maiores distorções de Jahn–Teller advindas da inclusão dos átomos de Ge. O principal efeito do aumento do tamanho dos átomos X é apenas aumentar os comprimentos de ligação, mas ao se comparar entre as estruturas 3D e 2D, vê-se que as 2D à base de Ge não possuem agrupamentos de valores, mas sim uma grande variação, o que leva a um entendimento que embora ainda haja distorções nos octaedros desses materiais, elas são reduzidas em comparação aos sistemas *bulk*.

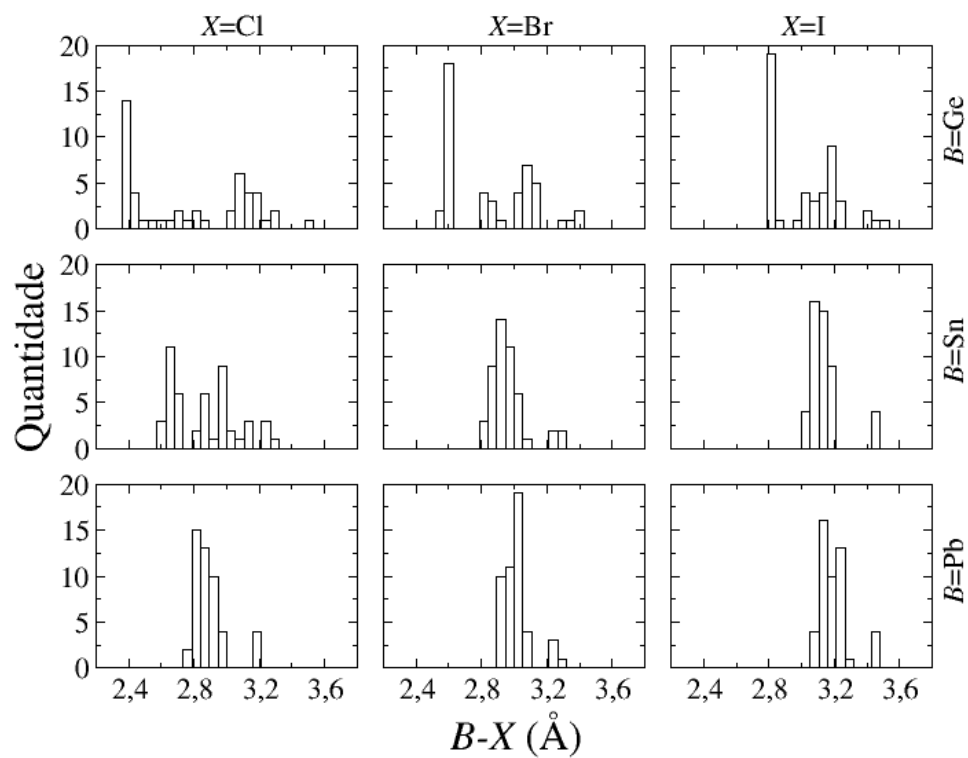


Figura B.4 – Comprimentos de ligação $B-X$ para perovskitas 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$.

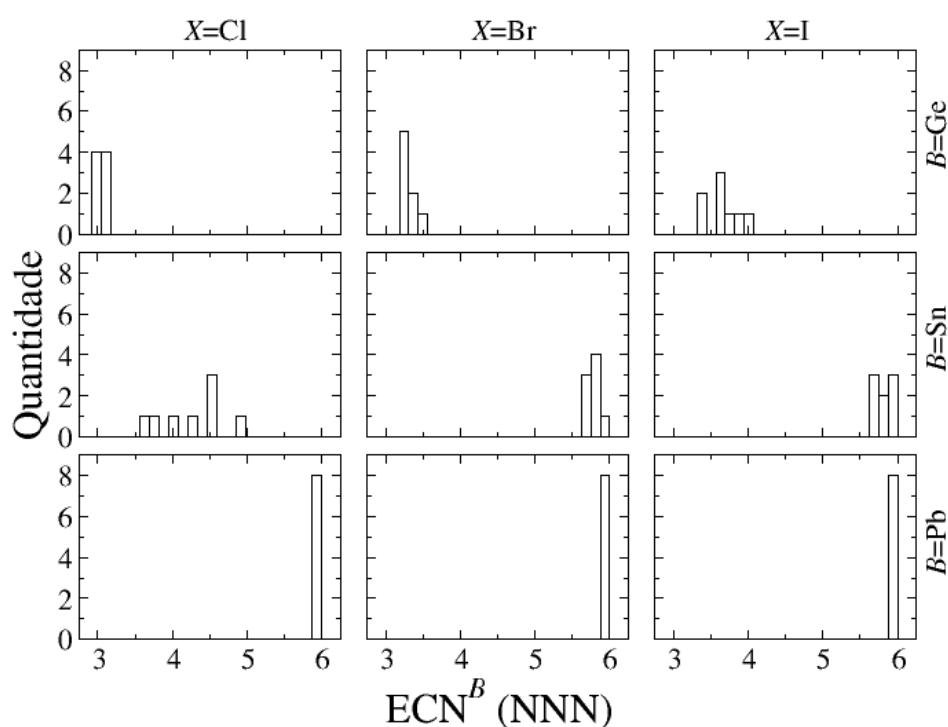
B.3 Números de Coordenação Efetivos do Átomo B 

Figura B.5 – Números de coordenação efetivos do átomo B nos octaedros BX_6 para perovskitas 3D $MABX_3$.

Como discutido para os comprimentos de ligação $B-X$, ECN^B descreve o mesmo comportamento para as distorções octaédricas. As figuras B.5 e B.6 representam o efeito que os espaçadores orgânicos tem ao aumentar o ECN^B das perovskitas *bulk* à base de Ge, mas os octaedros também tendem a serem mais regulares com o aumento do raio das espécies atômicas B e X .

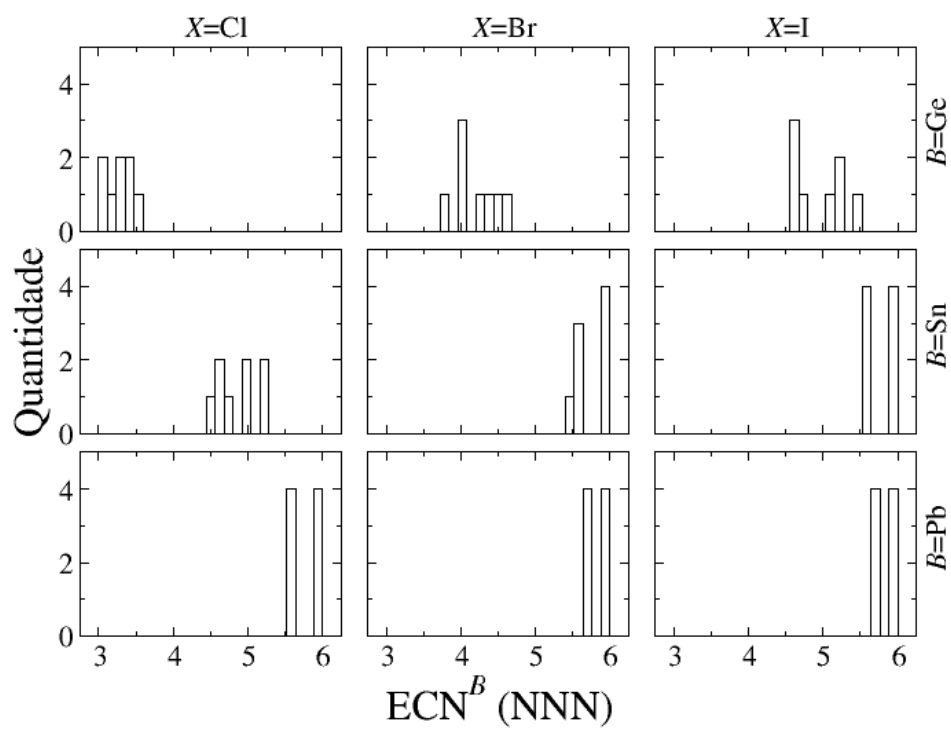


Figura B.6 – Números de coordenação efetivos do átomo B nos octaedros BX_6 para perovskitas 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$.

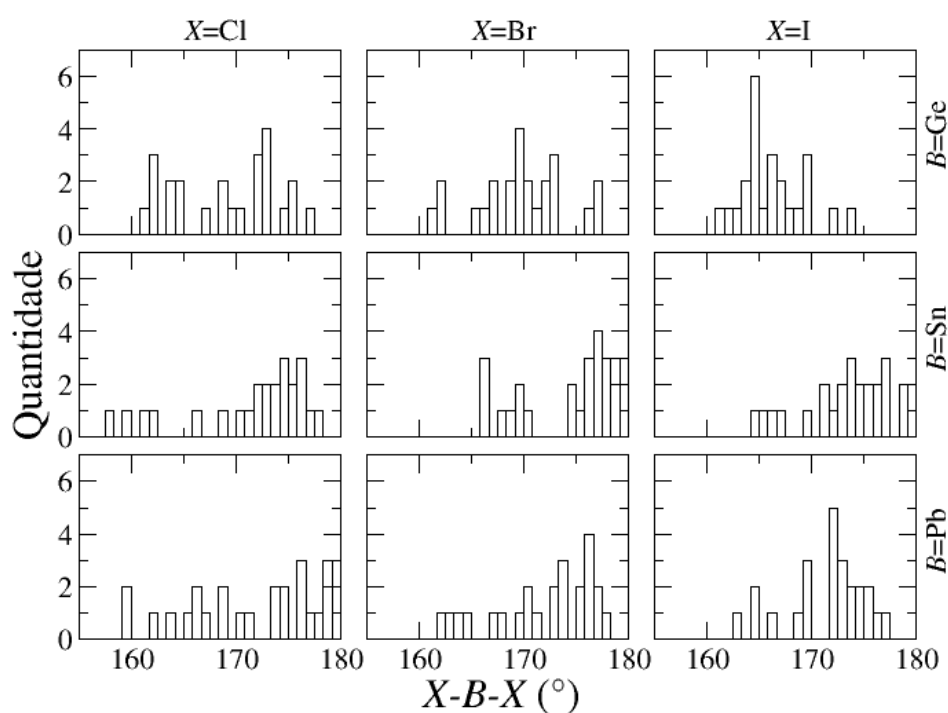
B.4 Ângulos de Ligação XBX 

Figura B.7 – Ângulos entre os átomos $X-B-X$, em lados opostos dos octaedros, para perovskitas 3D $MABX_3$.

Os ângulos entre os átomos $X-B-X$, internos aos octaedros com X em lados opostos, estão presentes nas figuras B.7 e B.8. Nota-se que para as perovskitas 2D, esses valores são maiores que para os materiais *bulk*, o que é outra medida da regularidade dos octaedros por conta da inclusão das moléculas de BA nas perovskitas *bulk* de haleto de metal.

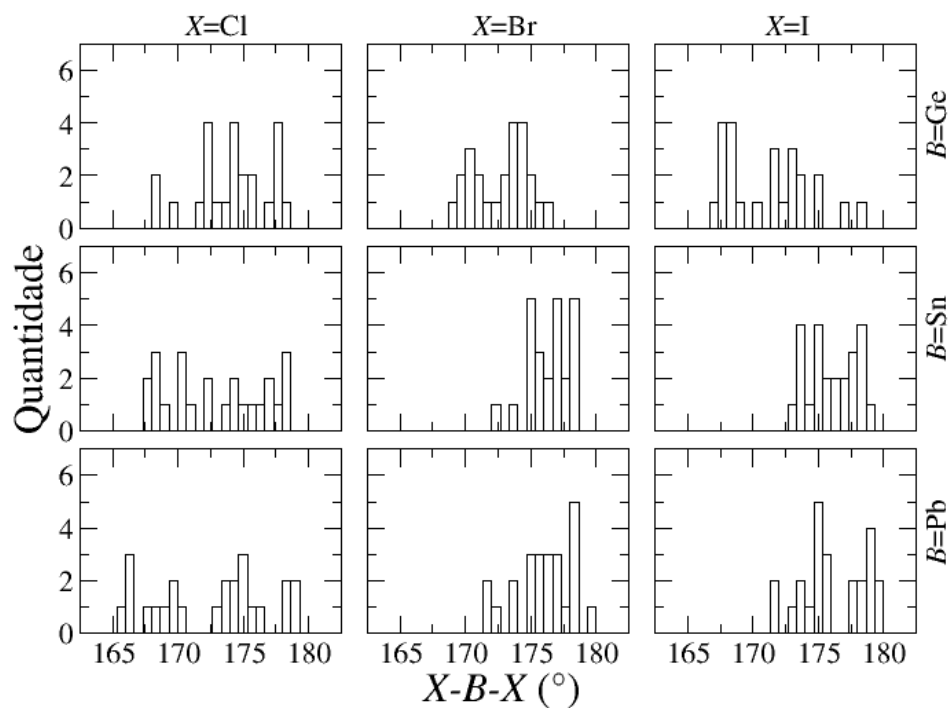


Figura B.8 – Ângulos entre os átomos $X-B-X$, em lados opostos dos octaedros, para perovskitas 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$.

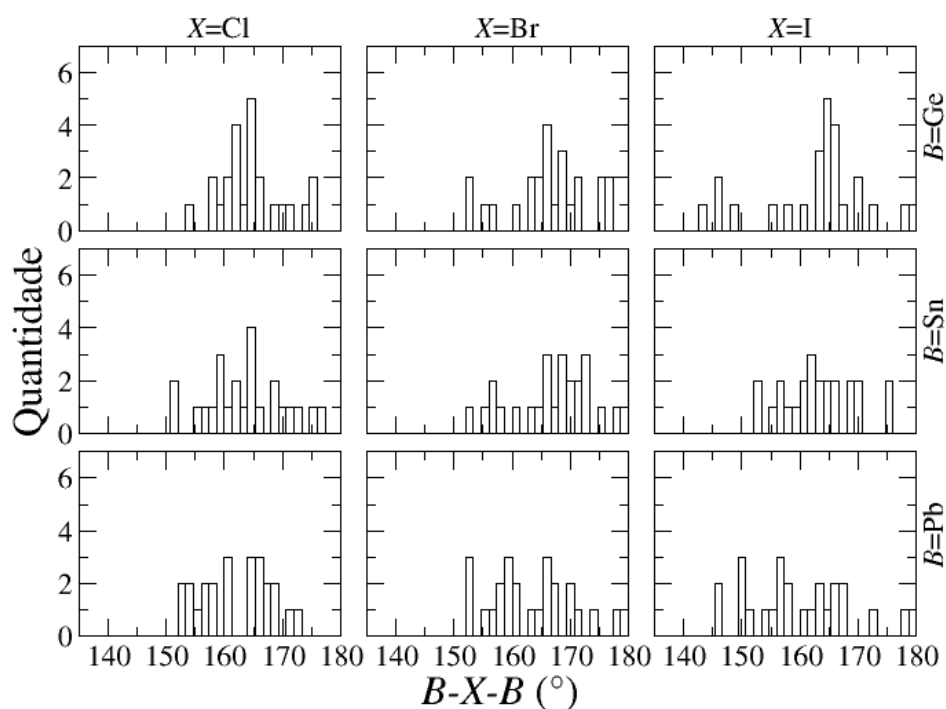
B.5 Ângulos de Ligação BXB 

Figura B.9 – Ângulos entre os átomos $B-X-B$, entre octaedros, para perovskitas 3D $MABX_3$.

Os ângulos entre octaedros são analisados pelas figuras B.9 e B.10. Estruturas *bulk* mostram perovskitas à base de Sn ou Pb com mais valores de ângulos maiores, o que se relaciona a uma maior distorção entre octaedros para perovskitas 2D. Por outro lado, materiais à base de GeI mostram um comportamento contrário com valores menores próximos a 145° para perovskitas 3D, o que diminui a média e faz os valores médios para as 2D serem maiores.

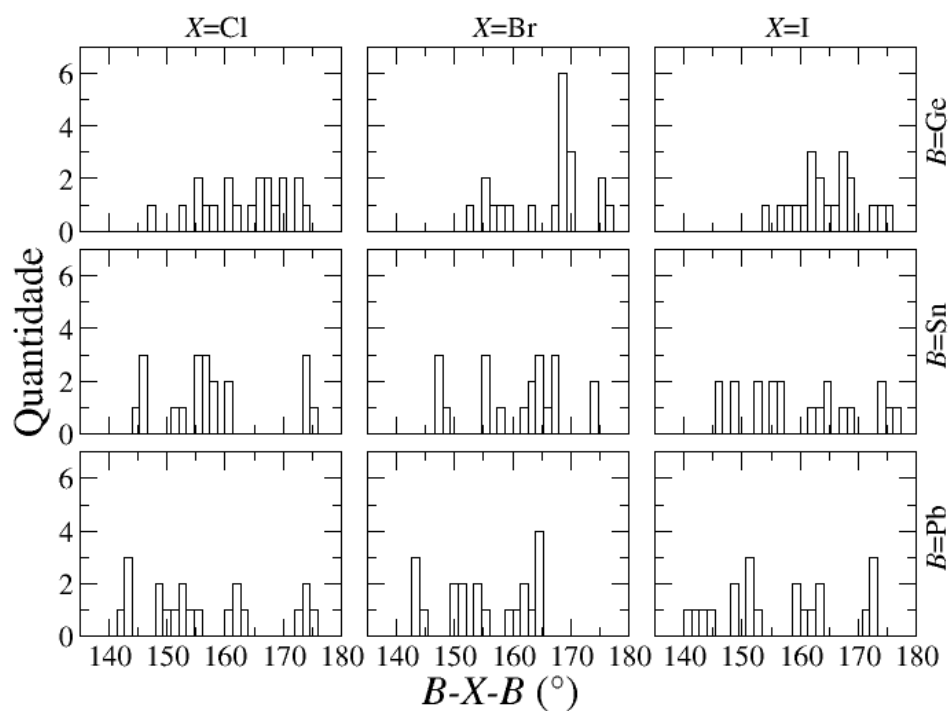


Figura B.10 – Ângulos entre os átomos $B-X-B$, entre octaedros, para perovskitas 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$.

APÊNDICE C – Valores Adicionais

Além das figuras apresentadas no capítulo 4, os dados utilizados para obtê-las estão nas seções a seguir: decomposição da energia de coesão (tabela C.1), cargas de Bader total (tabela C.2), e valores de *band gaps* para as diferentes aproximações utilizadas (tabela C.3).

C.1 Decomposição da Energia de Coesão

Tabela C.1 – Energias de coesão, em eV, para perovskitas 3D e 2D: A energia de coesão total (E_{coh}) é composta pelas energias de coesão dos espaçadores orgânicos (E_{coh}^{BA}), das moléculas orgânicas MA (E_{coh}^{MA}), dos octaedros inorgânicos de haleto de metal ($E_{coh}^{oct.}$), e pelas energias de interação ($E_{coh}^{int.} = E_{tot} - E_{coh}^{BA} - E_{coh}^{MA} - E_{coh}^{oct.}$). A energia de coesão total por átomo (E_{coh}^{atom}) também está presente para comparar entre diferentes estruturas. A primeira coluna indica as espécies atômicas BX .

BX	Dim.	E_{coh}	E_{coh}^{BA}	E_{coh}^{MA}	$E_{coh}^{oct.}$	$E_{coh}^{int.}$	E_{coh}^{atom}
GeCl	3D	-336,96	-	-212,10	-82,60	-42,26	-3,51
	2D	-778,55	-522,89	-105,53	-83,22	-66,90	-3,82
GeBr	3D	-326,78	-	-211,57	-75,05	-40,16	-3,40
	2D	-767,04	-522,81	-105,41	-76,53	-62,29	-3,76
GeI	3D	-314,68	-	-211,07	-67,21	-36,40	-3,28
	2D	-753,05	-522,40	-105,17	-68,64	-56,84	-3,69
SnCl	3D	-336,50	-	-211,88	-84,08	-40,55	-3,51
	2D	-778,76	-523,00	-105,48	-86,07	-64,21	-3,82
SnBr	3D	-326,85	-	-211,18	-77,13	-38,54	-3,40
	2D	-767,68	-523,04	-105,31	-79,14	-60,19	-3,76
SnI	3D	-314,45	-	-210,74	-68,18	-35,54	-3,28
	2D	-752,96	-522,05	-105,03	-70,41	-55,47	-3,69
PbCl	3D	-338,35	-	-211,74	-81,98	-44,63	-3,52
	2D	-780,64	-523,29	-105,48	-82,22	-69,66	-3,83
PbBr	3D	-328,32	-	-211,29	-75,04	-41,99	-3,42
	2D	-769,22	-523,09	-105,28	-75,79	-65,06	-3,77
PbI	3D	-315,71	-	-210,63	-66,86	-38,22	-3,29
	2D	-754,05	-522,11	-105,04	-67,97	-58,93	-3,70

Os valores obtidos a partir da análise de decomposição de energia de coesão estão mostrados na tabela 4.5. A partir da terceira coluna, mostram-se as energias de coesão totais, dos espaçadores orgânicos BA, dos cátions orgânicos entre octaedros MA, dos octaedros inorgânicos BX_6 e das interações.

A partir disto, é possível notar os grandes valores absolutos que as moléculas orgânicas apresentam, mas com pouca variação ao trocar as espécies atômicas B e X . Também é possível comparar as energias de MA entre estruturas, uma vez que as perovskitas 3D possuem o dobro de moléculas MA e essa energia também se mostra cerca de $2\times$ maior que para as perovskitas 2D. Na última coluna ainda se mostram as energias de coesão por átomo, em que se nota a direta correlação entre energia e raio atômico de X , enquanto pouca diferença existe com a variação das espécies B .

C.2 Carga de Bader Total

Tabela C.2 – Carga de Bader, Q_{Bader} , para cada constituinte iônico dos materiais para perovskitas 3D e 2D perovskites, em que $Q_{\text{Bader}}^{\text{BA}}$ é a carga de Bader em todos os átomos que compõem a molécula de BA e analogamente para as moléculas de MA e as espécies atômicas em B e X . A primeira coluna indica as espécies atômicas BX .

BX	Dim.	$Q_{\text{Bader}}^{\text{BA}}$	$Q_{\text{Bader}}^{\text{MA}}$	Q_{Bader}^B	Q_{Bader}^X
GeCl	3D	–	6,46	8,81	–15,28
	2D	6,40	3,14	8,88	–18,42
GeBr	3D	–	6,24	7,46	–13,70
	2D	6,15	3,00	7,53	–16,69
GeI	3D	–	5,89	5,56	–11,45
	2D	5,81	2,83	5,59	–14,23
SnCl	3D	–	6,42	10,12	–16,54
	2D	6,37	3,12	10,11	–19,60
SnBr	3D	–	6,24	9,01	–15,25
	2D	6,11	3,00	8,97	–18,08
SnI	3D	–	5,93	7,41	–13,34
	2D	5,90	2,85	7,23	–15,98
PbCl	3D	–	6,39	10,22	–16,61
	2D	6,33	3,10	10,12	–19,54
PbBr	3D	–	6,20	9,05	–15,25
	2D	6,05	2,98	8,99	–18,02
PbI	3D	–	5,92	7,59	–13,51
	2D	5,86	2,85	7,40	–16,11

A tabela C.2 traz a carga de Bader total encontrada para cada constituinte das perovskitas simuladas. Diferente do apresentado na seção 4.2, aqui estão presentes as somas das cargas obtidas para cada elemento, em que para as moléculas orgânicas, se inclui as contribuições de cada átomo C, N e H que esteja presente em sua estrutura.

Análises a partir dos dados apresentados não podem comparar entre estruturas 3D e 2D por conta da diferença de moléculas orgânicas e até mesmo de átomos X . Assim,

as comparações devem ser limitadas às trocas nos sítios B e X , notando já de início a neutralidade dos materiais uma vez que a soma de todas as contribuições é zero.

Mantendo-se fixo o íon metálico, ambas as estruturas trazem uma diminuição no valor absoluto das contribuições com o aumento do raio atômico, aonde conclui-se que as interações Coulombianas, e consequente estabilidade dos materiais, segue o crescimento do tamanho dos íons X ($\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$).

Por outro lado, ao se fixar os ânions haleto, não há um comportamento uniforme das contribuições, mas sim uma diminuição nos valores absolutos para as moléculas orgânicas e um aumento para as espécies B e X . Seguindo $\text{Ge} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$, o espaço ocupado pelo átomo B aumenta, e assim também espera-se que a carga dentro desse volume seja maior. Finalmente, comparando as cargas em X , observa-se interações mais fortes para átomos maiores, sendo assim a maior estabilidade seria encontrada para as perovskitas à base de PbCl .

C.3 Correções do Band Gap

Tabela C.3 – *Band gaps* eletrônicos fundamentais, em eV, para perovskitas 3D e 2D. Obtivemos os valores para cálculos PBE simples com correção DFT–D3 ($E_g^{\text{PBE+D3}}$), PBE+D3 com correção de SOC ($E_g^{\text{PBE+D3+SOC}}$), e HSE06, em que usamos apenas o ponto de alta simetria Γ (E_g^{HSE06}). A energia de *gap* total é definida como $E_g = E_g^{\text{PBE+D3}} + \delta^{\text{SOC}} + \delta^{\text{HSE06}}$, em que $\delta^{\text{SOC}} = E_g^{\text{PBE+D3+SOC}} - E_g^{\text{PBE+D3}}$ e $\delta^{\text{HSE06}} = E_g^{\text{HSE06}} - E_g^{\text{PBE+D3}}$. O *band gap* óptico também foi incluído na última coluna (E_g^{op}).

BX	Dim.	$E_g^{\text{PBE+D3}}$	$E_g^{\text{PBE+D3+SOC}}$	δ^{SOC}	E_g^{HSE06}	δ^{HSE06}	E_g	E_g^{op}
GeCl	3D	2,4478	2,4122	−0,0356	3,3415	0,8937	3,3059	3,3232
	2D	2,4541	2,4047	−0,0494	3,3991	0,9450	3,3497	3,3497
GeBr	3D	1,6344	1,5984	−0,0360	2,3963	0,7619	2,3603	2,3861
	2D	1,6658	1,6150	−0,0508	2,4675	0,8017	2,4166	2,4166
GeI	3D	1,2088	1,0834	−0,1254	1,7730	0,5642	1,6476	1,6792
	2D	1,1694	1,0501	−0,1193	1,7811	0,6117	1,6618	1,7398
SnCl	3D	1,9082	1,6822	−0,2260	2,6673	0,7591	2,4413	2,4851
	2D	2,2111	2,0039	−0,2072	3,0460	0,8227	2,8266	2,8266
SnBr	3D	0,8985	0,6502	−0,2483	1,5022	0,6037	1,2539	1,2539
	2D	1,2379	1,0368	−0,2011	1,9232	0,6849	1,7217	1,8124
SnI	3D	0,6997	0,3903	−0,3094	1,1930	0,4933	0,8836	0,9020
	2D	0,8822	0,6927	−0,1895	1,4182	0,5360	1,2287	1,2427
PbCl	3D	2,5765	1,5074	−1,0691	3,4064	0,8299	2,3373	2,3373
	2D	2,5898	1,7518	−0,8380	3,4745	0,8847	2,6365	2,6365
PbBr	3D	1,9829	0,9749	−1,0080	2,7110	0,7281	1,7030	1,7030
	2D	2,1672	1,3688	−0,7984	2,9479	0,7807	2,1495	2,1836
PbI	3D	1,6768	0,6910	−0,9858	2,2824	0,6056	1,2966	1,2966
	2D	1,8185	1,0596	−0,7589	2,4562	0,6377	1,6973	1,7143

Os *band gaps* obtidos por diferentes aproximações estão mostrados na tabela C.3. Aqui se nota a correlação indireta entre tamanho dos átomos e *band gap*, à exceção dos materiais com Sn que, por conta de efeitos relativísticos, apresentam valores menores que os esperados.

Os efeitos de SOC se tornam mais intensos para átomos B mais pesados, enquanto a variação encontrada com HSE06 diminui para $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$. O *band gap* óptico, na última coluna, é obtido para a primeira transição óptica permitida no material, observada da contribuição imaginária do tensor dielétrico.

APÊNDICE D – Artigo

Contrasting the Stability, Octahedral Distortions, and Optoelectronic Properties of 3D MABX₃ and 2D (BA)₂(MA)B₂X₇ (B = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br, I) Perovskites.

João G. Danelon,[†] Ramiro M. Santos,[‡] Alexandre C. Dias,^{¶,§} Juarez L. F. Da Silva,[‡] and Matheus P. Lima^{*,†}

[†]*Department of Physics, Federal University of São Carlos, 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brazil*

[‡]*São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, P.O. Box 780, 13560-970, São Carlos, São Paulo, Brazil*

[¶]*Physical Institute and International Center for Physics, University of Brasília, Brasília 70919-970, DF, Brazil*

[§]*Previous address: São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, P.O. Box 780, 13560-970, São Carlos, São Paulo, Brazil*

E-mail: mplima@df.ufscar.br

Abstract

The structural stability and toxic lead are known obstacles to the photovoltaic application of perovskite solar cells (PSCs) with high power conversion efficiencies (PCEs). Herein, we perform a systematic study contrasting structural, energetic, and optoelectronic properties of 3D and 2D perovskites by substituting metal and halide compositions, and estimating the maximum PCE of these systems. Our investigation was performed with *ab initio* density functional theory calculations on both 3D MABX₃ and 2D (BA)₂(MA)B₂X₇ (B = Ge, Sn, Pb, X = Cl, Br, I) structures. Contrasting the stability of 3D and 2D perovskites, we observed that the presence of organic spacers on the 2D structure increases the cation/anion charge separation, which produces stronger Coulomb interactions resulting in better stability. Our PCE estimations had 8 perovskite combinations with values over

27 %, for both 3D and 2D structures with BX = GeI, SnBr, SnI and PbI. Moreover, we also observed an average optimal layer thickness of 5.29 μm (18.62 μm) for 2D (3D) systems, where we can associate this 3.5 ratio to the greater need for material to fabricate the PSCs, which would suggest lower fabrication costs for the 2D perovskites. Furthermore, the PCE estimation for (BA)₂(MA)Sn₂I₇ showed a result of 32.40 %, a higher value than for its 3D analogous MASnI₃ with 27.63 %, and slightly higher than the MAPbI₃ estimate, 29.90 %. The obtained results reinforce the better stability of 2D PSCs and can suggest promising materials with high PCE and without the toxicity of Pb.

Abbreviations

DFT, VASP, PBE, HSE06, SOC, PSC, SQ, SLME, PCE

Keywords

Perovskites, Stability, Optoelectronic, Two-dimensional

1 Introduction

Metal halide perovskites are promising materials investigated in the new third-generation of photovoltaic solar cells.^{1,2} The swift growth in perovskite development has increased device power conversion efficiencies (PCEs) from 3.8%, in 2009,³ to 25.6%, in 2021.⁴ However, despite the encouraging high PCE, perovskite solar cells (PSCs) are damaged by the exposure to external factors such as heat, oxygen and moisture, which create defects and phase segregation on these materials.^{5,6} Furthermore, octahedral tilting cause the cubic black phase to transition to a yellow phase that is unsuitable to photovoltaic applications due to its high band gap value.^{7,8} Moreover, the most efficient materials often have Pb in its composition, what is observed as a major obstacle due their toxicity to be exposed in the environment.^{9,10} Structural instabilities and Pb-toxicity are seen as hurdles to the substitution of Si-based solar cells, but there is still great promise regarding their PCE and lower cost.

Development of 2D perovskites aims to improve the stability of PSCs.^{11,12} These 2D perovskites are obtained by introducing long organic molecules, A' , between n octahedral layers, resulting in a formula $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, where A is a monovalent cation, B is a divalent metal cation and X is a monovalent anion. To investigate the stability difference between 3D and 2D perovskites, Tsai et al. compared devices under light, moisture and heat stress.¹¹ The performed tests clearly show better results for the 2D devices that, under encapsulated conditions and 65 % of relative humidity, had no degradation over 650 h, whereas the 3D counterpart retained just 10 % of its original PCE after 350 h.

The presence of the organic spacers is also

said to restrain the oxidation of Sn^{2+} to Sn^{4+} ,^{13,14} one of the possibilities investigated on the development lead-free perovskites. Jokar et al. associated this effect to the hydrophobic nature of the spacer molecules, preventing the octahedral layers from water molecule exposure and retarding the oxidation of the Sn species.¹³ In bulk devices, however, the oxidation of Sn is another stability problem that decrease the number of possible Pb substitutes and further interfere with the broad implementation of PSCs.

Although spacer molecules increase the systems stability, there is also a quantum confinement effect that occurs from their inclusion.^{15,16} Dyksik et al. used this effect to tune excitonic properties of 2D perovskites where, by increasing the number of octahedral layers, they observed decreasing exciton binding energy and increasing reduced effective mass, in which the bulk limit was already achieved with 3 octahedral layers.¹⁶ The electronic band gap is another property known to change due to quantum confinement, where 2D devices show greater values than their bulk counterparts.^{17,18} As a result of these properties, the solar harvesting efficiency of these materials changes, evincing the role of these spacer molecules as a mechanism of photoconversion.

Current studies are mainly being developed in solar harvesting performance improvement by constructing solar cells with mixed quantities of halide anions,^{19,20} metal cation alloys,^{21,22} or even different combinations on A or A' sites.^{20,23} These investigations are often made with experimental studies, and in that case, there is a gap in need for examinations trying to understand what factors in the better stability of 2D perovskites. Furthermore, apart from Pb- and SnI-based 2D perovskites,²⁴⁻²⁶ few composition engineering options have been tested regarding B and X atom sites, what means a systematic study exploring different B and X compositions is lacking. On that same note, there are no studies comparing analogous 3D and 2D perovskites, which may present interesting knowledge about these

systems.^{22,24} Therefore, a deeper investigation comparing the structural stability and the role of lead substitution in the optoelectronic properties in 2D and 3D perovskites is still needed.

In this work, we made a systematic investigation of the role of different transition metal and halide compositions contrasting perovskites with 2D layered structures and their bulk counterparts, using density functional theory (DFT), to study their structural, energetic and optoelectronic properties. We also performed PCE estimations by making use of the spectroscopy limited maximum efficiency (SLME) method,²⁷ where we included band gap corrections taking into account the HSE06 exchange-correlation functional and spin-orbit coupling effects in order to obtain more accurate PCE evaluations. We note that the better stability in 2D perovskites is due to stronger Coulomb interactions, as the absolute effective charges on the X-sites increase due charge rearrangement, outcome of the inclusion of organic spacers in the bulk structures. Furthermore, from our PCE estimates, we observe that the optimal layer thickness for 2D perovskites is around $3.50\times$ smaller than for 3D perovskites with analogous compositions, which means there is less need for feedstock and lower cost to build these PSCs with 2D perovskites. Moreover, we obtained an outstanding PCE evaluation of 32.40% for $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Sn}_2\text{I}_7$, which is an example of a material without Pb, with better stability and greater PCE than its 3D analogous MASnI_3 (27.63%). Thus, our presented results at atomic resolution help to guide the future generation of Pb-free PSCs with higher structural stability.

2 Theoretical Approach and Computational Details

2.1 Total Energy Calculations

Our first-principles calculations were based on the DFT^{28,29} framework, as implemented

in the Vienna *ab initio* simulation package (VASP),^{30,31} version 5.4.4. The Kohn–Sham (KS) equations were solved using the projector augmented-wave (PAW) method,^{32,33} where the KS states are described by plane-waves. The presence of heavy atoms, such as Pb, in perovskite-based materials demands the addition of spin-orbit coupling (SOC) effects for the valence and conduction states to obtain accurate electronic and optical properties.^{34,35} In this work, we employed the second-variational approach³⁶ and increased the number of valence bands for twice the number of valence electrons, which is required to improve the description of the unoccupied states.³⁷

For the exchange-correlation energy functional, we employed the formulation proposed by Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE).³⁸ It has been known that DFT-PBE has limitations to yield an accurate description of the long-range van der Waals (vdW) interactions.^{39,40} Thus, to improve the description of the vdW interactions, which are crucial for hybrid perovskite materials,^{41,42} we employed the additive pairwise semi-empirical Grimme’s D3 correction.⁴³ Furthermore, it has been well known that PBE underestimates the fundamental band gap due to self-interaction errors.^{44,45} Thus, to improve the description of electronic properties, which play a crucial role in the estimation of the maximum power conversion efficiency (PCE), we employed the range-separated hybrid functional proposed by Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06)⁴⁶ for frozen DFT-PBE+D3 equilibrium structures.

The equilibrium crystal structures were obtained by minimization of the stress tensor and atomic forces using a plane-wave cutoff energy of 631 eV, which is $1.50\times$ greater than ENMAX_{max} (the highest recommended cutoff energy among the selected atomic species) due to the slow convergence of the stress tensor as a function of the number of plane-waves. The equilibrium structures were reached once the atomic forces were smaller than $0.025 \text{ eV}/\text{\AA}$ at each atom using a total energy convergence criteria of 10^{-5} eV for

breaking the KS self-consistent cycle. For the remaining properties, we employed a cutoff energy of 473 eV, i.e., $1.125 \times \text{ENMAX}_{max}$, and the same total energy convergence criteria.

For the Brillouin zone integration, we used a Gaussian smearing of 0.050 eV and \mathbf{k} -meshes of $2 \times 2 \times 2$ for the cubic PbI-based perovskite and $3 \times 1 \times 3$ for the 2D counterpart. To obtain the density of states (DOS) and the optical absorption coefficients, the \mathbf{k} -mesh was increased to twice the above values, whereas for the absorption coefficient calculations, we used a small imaginary shift of 0.050 eV for the Kramers–Kronig transformation.

2.2 Crystal Structure Configurations

In this work, we contrast results for 3D perovskites with their 2D counterparts, changing B and X chemical species. So far, recent theoretical investigations of 3D perovskites demonstrated that the $1 \times 1 \times 1$ cubic unit cell doesn't provide a realistic description when compared with experimental data, once this cell lacks the possibility of geometrical distortions.⁴⁷ Indeed, the X-ray data are a macroscopic average of distorted structures, and a supercell approach with symmetry breaking provides a better description of the electronic properties of these systems.⁴⁸

Figure 1 (a) presents a ball-and-stick representation of the selected 3D perovskites, which have the chemical formula MABX_3 per formula unit, where MA is the methylammonium molecule (CH_3NH_3^+ , see Figure 1 (c)), $B = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{and Pb}$, and $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$. To improve our modeling, based on previous investigation,⁴⁸ we adopt a $2 \times 2 \times 2$ supercell and include geometrical distortions by blurring the X atomic positions with random displacements up to 0.50 Å. Complementary, we rotate the methylammonium molecules to null the electric dipole inside the simulation cell, which was discussed in previous studies.^{42,49}

On the other hand, the 2D perovskites with chemical formula $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{B}_2\text{X}_7$ have the unit cell shown on panel (b) of Figure 1. These

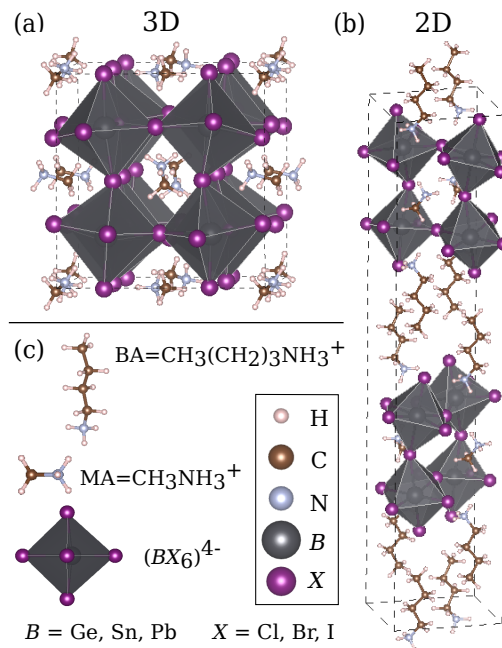


Figure 1 Crystal structures for the selected 3D MAPbI_3 (a) and 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ (b) perovskites. Panel (c) indicates the legend for the chemical species and structures, while the dashed lines indicate the unit cells.

structures are built by stacking perovskite slabs and separating them along the y direction with organic spacer molecules. Also, we have selected the butylammonium molecule ($\text{BA} = \text{CH}_3(\text{NH}_2)_3\text{NH}_3^+$, see Figure 1 (c)) as the organic spacers based on their good prospects for applications in solar cells.^{11,19} The initial structure was selected from the 2D perovskites database result of the work of Marchenko et al.⁵⁰ referring to an experimental structure previously measured by Stoumpos et al.²⁴ As done for the 3D materials, here we also change the divalent metal cations (B) and the halide anion (X) accordingly to the above specified compositions.

3 Results and Discussion

Below, we will report and discuss all results for the 3D and 2D perovskites. As mentioned in the introduction, we have the goal to perform a direct comparison between the

physical-chemical properties of 3D and 2D perovskites, which requires a well defined strategy. Here, we will employ the most important structural, energetic, electronic, and optical properties to reach our goal.

3.1 Lattice and Local Structural Parameters

The equilibrium lattice parameters (a_0 , b_0 , c_0) are summarized in Table 1 along with several local structural parameters (V_{av}^{oct} , ECN_{av}^B , XBX_{av} , BXB_{av}), which were employed to characterize the octahedral tilting distortions. V_{av}^{oct} indicates the average octahedral volume, while ECN_{av}^B is the average effective coordination number of the B sites,⁵¹ which is defined within the supporting information. XBX_{av} and BXB_{av} are the average angles, which are commonly used for characterizing octahedral tilting in halide perovskites.^{52,53}

3.1.1 Equilibrium Lattice Parameters

Except for b_0 of the 2D perovskites (direction perpendicular to the perovskite layers), which is larger than the experimental results, all remaining equilibrium lattice parameters are smaller than the experimental results by less than 3.20%.^{24–26,54–56} However, while a difference close to 7% can be observed for b_0 on $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$ (simulated and experimental values of 42.16 and 39.35 Å),²⁴ the cell volume is only larger by 2.80% as the other lattice constants are compressed.

The present deviations between theoretical and experimental lattice constants can be explained by the well known errors due to the exchange-correlation functional and temperature effects. For example, Lehmann et al.⁵⁷ reported a direct correlation between temperature and lattice constants for orthorhombic, tetragonal and cubic structures of $MAPbI_3$ and $MAPbBr_3$ perovskites. Additional studies obtained the same conclusion as increased atomic vibrations of higher temperatures enlarge bond lengths and as consequence, the crystal size as well.^{53,58}

It is also possible to contrast the lattice parameters in the planar direction between 3D (a_0^{3D} and c_0^{3D}) and 2D (a_0^{2D} and c_0^{2D}) perovskites. Due to the 2×2 and $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ planar reconstructions for 3D and 2D systems, respectively, a_0^{3D} and c_0^{3D} could be compared with $\sqrt{2}a_0^{2D}$ and $\sqrt{2}c_0^{2D}$. Here, it is notable that the lattice parameter variation between 2D and 3D perovskites diminish when increasing atomic radii both on B ($Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$) and X atoms ($Cl \rightarrow Br \rightarrow I$). This behavior can be explained from the octahedral distortions, as discussed below.

The 2D perovskites have a larger unit cell structure in comparison with their 3D counterparts, which allows to incorporate a larger number of cations and metals due the addition of large organic molecules. Furthermore, changing B and X atoms can tune properties, as these cations varying sizes can lead to rotations on the octahedra. These geometrical distortions directly impacts the optoelectronic properties of these perovskites,^{59,60} changing the electronic band gap. As examples of these structural modifications we have the octahedral tilting, the Jahn–Teller (JT) distortions, and cation dislocations.^{48,61}

3.1.2 Octahedra Structural Distortions

The BXB angles between octahedra presented average values close to 160° for simulated materials, which agree with experimental data, where variations are always smaller than $\pm 11^\circ$. However, as shown by Knutson et al. for SnI -based perovskites,⁵² even small changes from the perfect cubic structure, $BXB_{av} = 180^\circ$, can affect optoelectronic properties.

A notable trend is the decreasing in-phase rotation angle to the increasing B -site atom radii. Furthermore, a comparison with available experimental data^{24–26,55} demonstrates a tendency of underestimating BXB_{av} with *ab initio* calculations. We associate this discrepancy again to the finite temperatures adopted in the experiments since the experimental structures are averages

Table 1 Structural parameters for the selected 3D MABX₃ and 2D (BA)₂(MA)B₂X₇ perovskites: Equilibrium lattice constants (a_0, b_0, c_0), equilibrium volumes of the unit cells (V_0), average octahedral volume (V_{av}^{oct}), average effective coordination number for the B species (ECN_{av}^B), and average angles inside (XBX_{av}) and between (BXB_{av}) octahedra. Bold characters indicate the experimental results.

BX	Struct.	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	V_0 (Å ³)	V_{av}^{oct} (Å ³)	ECN_{av}^B (NNN)	XBX_{av} (°)	BXB_{av} (°)
GeCl	3D	11.02	11.19	11.33	1387.78	29.15	3.06	169.11	164.81
	2D	7.98	38.98	7.44	2309.73	28.23	3.28	174.08	163.51
GeBr	3D	11.47	11.70	11.50	1540.49	32.50	3.31	169.75	166.08
	2D	8.18	39.45	7.71	2487.10	30.90	4.16	172.75	165.84
GeI	3D	12.13	12.30	12.21	1819.82	38.78	3.67	166.31	162.35
	2D	8.54	40.72	8.23	2857.44	36.54	4.95	171.24	164.66
SnCl	3D	11.30	11.50	11.35	1473.69	31.33	4.27	171.38	163.68
	2D	8.12	39.51	7.53	2416.87	30.78	4.85	172.97	157.97
SnBr	3D	11.67	11.69	11.78	1603.53	34.02	5.77	174.08	166.26
	2D	8.25	40.21	7.98	2643.10	34.31	5.75	176.37	160.67
SnI	3D	12.38	12.53	12.45	1931.53	41.42	5.82	173.07	163.01
	3D ⁵⁴	12.48	12.56	12.48	1956.54				
	2D	8.74	41.78	8.50	3102.48	41.12	5.80	176.02	160.51
	2D ²⁵	8.86	39.50	8.78	3070.55	40.96	5.89	177.10	168.76
PbCl	3D	11.25	11.47	11.36	1465.56	31.23	5.97	171.14	162.16
	3D ⁵⁵	11.42	11.42	11.42	1492.49	31.09	6.00	180.00	180.00
PbBr	2D	8.06	39.98	7.64	2458.83	31.83	5.79	172.54	156.43
	3D	11.77	11.93	11.88	1666.82	35.62	5.97	171.93	163.01
	3D ⁵⁶	11.86	11.86	11.86					
	2D	8.30	40.59	8.06	2711.36	36.32	5.85	175.96	155.35
PbI	2D ²⁶	8.35	39.14	8.18	2672.04	35.50	5.96	172.45	158.50
	3D	12.47	12.74	12.55	1994.43	43.42	5.95	171.59	159.36
	3D ⁵⁶	12.64	12.64	12.64	2019.76				
2D ²⁴	2D	8.81	42.16	8.64	3205.92	43.38	5.84	176.10	156.65
	2D ²⁴	8.95	39.35	8.86	3118.67	42.36	5.93	177.20	167.15

of XRD measures at non-null temperatures, blurring the atomic positions and decreasing the geometrical distortions.^{53,58} Except for GeI-based compounds, every other combination have higher octahedral tiltings for 2D systems by a few degrees. Again, the bond angle variations are smaller than 8° and may be a source of band gap tuning in those systems.

As reported recently,⁴⁸ the effective coordination number is related to the strength of the JT distortion. For example, perfect octahedra have $ECN_{av}^B = 6$ NNN, and this value decreases for distorted octahedra. Comparing our results with

available experimental data,^{24-26,55} we note a tendency to underestimate the ECN_{av}^B by a few tenths, demonstrating a very good agreement between theory and experiment. On the other hand, except for Pb-based perovskites, a comparison between the 2D and 3D compounds demonstrates higher ECN_{av}^B values for the 2D systems in contrast with their 3D counterparts.

The correction that the organic spacers BA induce on octahedral bond lengths of Ge-based perovskites, as X atoms are now closer to the B species on the center of the octahedra, would mean smaller JT distortions. For example, ECN_{av}^B increases from 3.67

to 4.95NNN for 3D and 2D GeI-based systems, respectively, which is the largest variation obtained from our calculations. In this particular case, we explained that this variation is responsible for increasing the BXB_{av} parameters, which decreases the octahedral tilting. Moreover, the effect of the reduced dimensionality is smaller on Sn and Pb-based perovskites, and to the exception of the SnCl combination, the variations in the ECN_{av}^B are not greater than a few tenths. Thus, the 2D Ge-based perovskites have weaker JT distortions in comparison with their 3D counterparts.

The XBX average bond angle (XBX_{av}), with X on opposite sides of the octahedra, is another measure of the internal octahedral distortions, with a value of 180° for a regular geometry. Again, a comparison with available experimental data shows a variation of a few degrees. However, a comparison between 2D and 3D systems demonstrates XBX angles closer to the regular value for all 2D systems if compared with their 3D counterparts.

3.2 Energetic Stability Analysis

The energetic stability analysis is a challenge in hybrid organic-inorganic perovskites due to the presence of stable organic and inorganic structures, while their intermolecular interactions are weaker. Thus, we employed cohesive energy decomposition to access those information as well as Bader charge analysis to identify the relative magnitude of the Coulomb contributions.

3.2.1 Cohesive Energy Trends

The cohesive energy (E_{coh}) is a good descriptor to access the stability of perovskites, which can be calculated using the following equation,

$$E_{coh} = E_{tot} - \sum_i E_{tot}^i, \quad (1)$$

where E_{tot} is the total energy of the perovskite and E_{tot}^i are the total energies of isolated atoms

i. The sum is performed over all atomic species *i* that compose the perovskite. The results are shown in the top and bottom left panels of Figure 2 for 3D and 2D perovskites, respectively.

It is notable the great influence of the anion on the E_{coh} values as the atom radii increases (Cl→Br→I), i.e., directly increases E_{coh} . This effect is associated with the ionic behavior of the BX bonds, which will weaken for longer bond lengths, resulting in a reduction on the absolute value of E_{coh} . This result is extensively reported in the literature, showing the same behavior of the halide anion in different perovskites.^{62,63} Furthermore, E_{coh} is weakly sensitive to the divalent cation size (Ge, Sn, or Pb), as variations are smaller than 0.50 and 0.30 % for bulk and 2D perovskites, respectively. Between both structures, we note that the curves have the same format, what suggests that further analysis can have comparable results.

3.2.2 Cohesive Energy Decomposition

The 3D and 2D organic-inorganic perovskites have a rich chemical environment, with a variety of intermolecular interactions and bonds, such as hydrogen bonding, halide bonding, ionic bonding, Lewis acid–base interactions, and van der Waals interactions.⁶⁴ However, these different interactions differ in their strengths, and, for a suitable comparison between the stability of 3D and 2D perovskites, it is useful to perform a cohesive energy decomposition, which will provide insights into the interaction between each part of the system and also allow access to the stability factors for organic-inorganic perovskites.

Thus, the cohesive energy is decomposed considering the following contributions: (i) the long organic spacer BA (only present in the 2D structures), (ii) the organic molecule MA, and (iii) the BX_6 inorganic octahedra, in a way that the total energy of the system is described as:

$$E_{tot} = E_{tot}^{BA} + E_{tot}^{MA} + E_{tot}^{oct.} + E_{coh}^{int.} \quad (2)$$

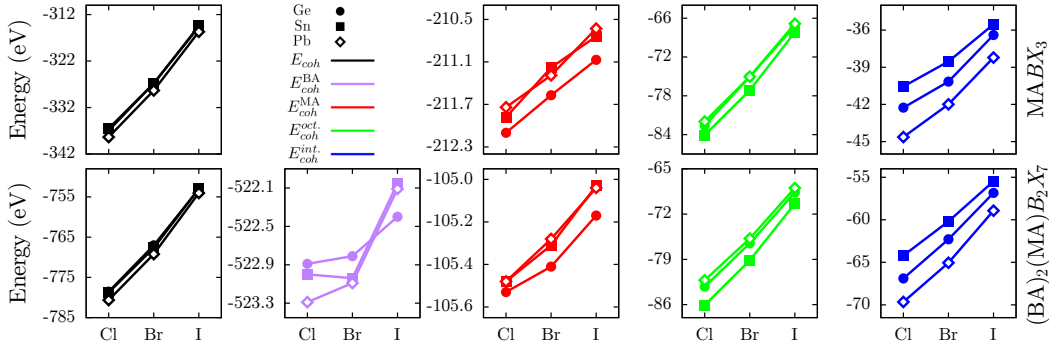


Figure 2 Decomposition of the cohesive energy (E_{coh}) in its contributions (E_{coh}^{BA} , E_{coh}^{MA} , $E_{coh}^{oct.}$, $E_{coh}^{int.}$) for the 3D $MABX_3$ and 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$ perovskites. E_{coh}^{BA} , E_{coh}^{MA} , $E_{coh}^{oct.}$, and $E_{coh}^{int.}$ indicate the organic spacer, organic MA molecule, inorganic frame, and the interaction energy between the molecules and inorganic framework contributions, respectively.

Here, E_{tot}^{BA} , E_{tot}^{MA} , and $E_{tot}^{oct.}$ are the total energies of the spacers, MA cations, and BX_6 octahedra, respectively, whereas we include a interaction energy $E_{coh}^{int.}$ coming from the interaction between all pieces. The total energies (E_{tot}^{BA} , E_{tot}^{MA} and $E_{tot}^{oct.}$) are obtained by removing the other terms from the unit cell and keeping the atoms frozen while applying the same cutoff energy in order to avoid incorrect comparison between terms. $E_{coh}^{int.}$ is obtained from Eq. 2, once all other terms were calculated. As we decompose the total energy of the system, we calculate the cohesive energy for each constituent with Eq. 1 and rewrite Eq. 2 to obtain:

$$E_{coh} = E_{coh}^{BA} + E_{coh}^{MA} + E_{coh}^{oct.} + E_{coh}^{int.}, \quad (3)$$

with each E^j , $j = BA, MA,$ and $oct.$, as the cohesive energies for the constituents.

The contribution of each component is also shown in Figure 2. We found that on the 2D perovskites, E_{coh}^{BA} show values up to $5\times$ greater than the next largest contribution, E_{coh}^{MA} . Furthermore, all values of E_{coh}^{BA} vary up to 1.20 eV, which is a tiny relative variation in comparison to the other decomposition terms. For a fixed anion (Cl, Br, or I) the energy range of E_{coh}^{BA} is even smaller, below 0.50 eV. This is a result of the covalent bonds being dominant in BA spacers. Thus, despite E_{coh}^{BA} dominating the absolute value of the cohesive

energy decomposition, it is almost constant and cannot be responsible for the stability of these 2D perovskites compared to their 3D counterparts.

A similar behavior occurs for MA cations; however, the energy variations are inside an energy window of 1.50 eV (0.50 eV), whereas for a fixed anion, the cohesive energy variation is not greater than 0.50 eV (0.20 eV) for 3D (2D) perovskites. When comparing the absolute values of E_{coh}^{MA} , another observation that could be made is that the energy for 3D perovskites is roughly $2\times$ greater than that of the 2D counterparts, which could be explained by the fact that 3D systems have twice the number of MA molecules. Thus, as occurs for the spacer, E_{coh}^{MA} is almost constant and will apply only a rigid shift on E_{coh} . As the variation of the cohesive energy contribution from the organic molecules (BA and MA) is negligible in the simulated systems, we can attribute the changes in the total cohesive energy to the octahedral and interaction contributions, showed on the four rightmost panels of Figure 2.

Indeed, the contribution $E_{coh}^{oct.}$ shows an energy range around 20 eV, this means a notable sensitivity due to the anion variation (Cl, Br, or I) being the dominating decomposition term for the relative stability. First, we note resemblances in the shape of the E_{coh} and $E_{coh}^{oct.}$ curves as anion size vary

(Cl→Br→I). Such a similar shape indicates the dominance of $E_{coh}^{oct.}$ over other decomposition terms. Furthermore, it presents a higher sensitivity for a fixed anion X compared to E_{coh} , indicating that $E_{coh}^{oct.}$ is more affected by octahedral distortions than E_{coh} , as the B atoms are directly related to JT distortions. Finally, we compare the 3D and 2D systems with the value of $E_{coh}^{oct.}$ per the number of BX atoms present in the unit cell as the number of B and X atoms is not the same for 2D and 3D perovskites. This comparison gives us the knowledge that, for 3D perovskites, the octahedral energies have lower relative values than for the 2D counterparts, which is a result of the lower internal octahedral distortions present in 2D systems, revealed by the angle XBX_{av} (see Table 1).

The interaction energy ($E_{coh}^{int.}$) is also an important piece for the stability of the investigated organic-inorganic perovskites, once it has values varying up to 15 eV (10 eV) for 3D (2D) systems. Also, all curves exhibit a monotonic increasing behavior with the anion size, with a higher sensitivity to the exchange of B species than for other E_{coh} components. The variation reaches 4.08 eV (5.45 eV) for 3D (2D) Cl-based systems and decreases to 2.68 eV (3.46 eV) for I-based materials. We interpret this result considering that the divalent cation mostly affects the JT distortion, indicating that $E_{coh}^{int.}$ is ruled by these internal octahedral distortions. Now, comparing 2D and 3D systems, there is an increase in the number of interactions considering the new relation between the organic spacers and other terms, while the contribution from MA is reduced. From that, we again relied on an energy difference obtained as the interaction energy per number of organic molecules present on the system in question. This comparison gave us the knowledge that 2D perovskites have smaller relative energy than their 3D counterparts, which consequently states that $E_{coh}^{int.}$ is responsible for the higher stability of 2D systems in comparison with 3D ones.

3.2.3 Coulomb Contribution Analysis via Bader Charges

Following the cohesive energy decomposition, we employed the Bader charge analysis to deepen our understanding on the $E_{coh}^{int.}$ contributions. We report the effective Bader charge per material constituent in Figure 3. For both B and X atom panels, we found a displacement between Ge-based materials from the others, which suggests that the absolute charge for these systems would have fewer ionic interactions than Sn- and Pb-based perovskites. This effect we attribute to the higher JT distortions previously mentioned for Ge. Contrasting 3D and 2D systems, we found that the introduction of the organic spacers leads to changes in the charge transference in these materials. As we note on the B panels (green), the values for 2D systems are larger or smaller depending on the studied composition. However, it is possible to analyze the two rightmost panels of Figure 3, which show the Bader charge for the X atoms, and conclude that every 2D system have larger absolute values than for the bulk. Thus, it means a greater cation/anion charge separation resulting in strongest Coulombian interactions on the layered systems and they are responsible for their better stability.

3.3 Electronic Properties

An improved atomistic understanding of the electronic properties difference between the 2D and 3D perovskites is crucial to maximize future photovoltaic applications. To achieve our goal, we first analyze the DOS for these materials to characterize the main contributions near the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) along with the band structure calculations with and without SOC effects for the valence electrons. Lastly, we calculated the PCE for both systems, which can capture the main differences among both 2D and 3D perovskites for photovoltaic applications.

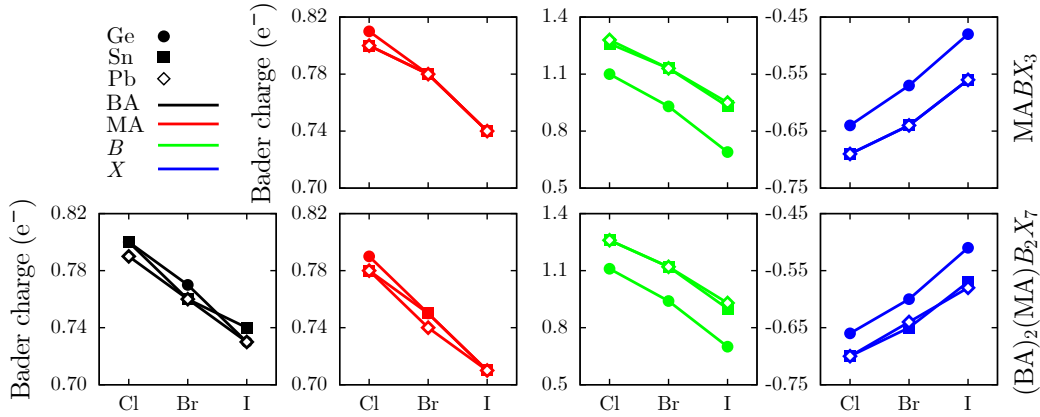


Figure 3 Effective Bader charge analyses for the constituents of the 3D $MABX_3$ and 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$ perovskites.

3.3.1 Density of States Characterization

Figure 4 depicts the DOS for Pb-based 3D and 2D perovskites, while complementary results are reported within the SI. The main contributions that compose the near band gap regions (VBM and CBM) are known to be derived from B - and X -species.^{42,48} Comparing to Figure 4, we note the same behavior as the top contributor near the VBM are the red lines for the halide species and the CBM has greater participation from the metal species. Furthermore, we do not observe large contributions near the band gap regions for both BA and MA organic molecules, which suggests that they do not affect electronic properties directly.^{42,48} As stated on previous sections, there is a correlation between organic molecules size and band gap energy, but that is due to larger organic molecules that induce more distortions on the inorganic octahedra framework, resulting in greater band gap energies. Excepting Ge-based systems that have stronger distortions than materials with other metal compositions,⁴⁸ such indirect relation has a lower impact on the electronic properties if compared to the substitution of B and X species.

3.3.2 The Role of Spin-orbit Coupling

For the present discussion, we selected the Pb-based perovskites due to the largest SOC

effects, as expected from previous results.^{34,35} The band structures were obtained from both PBE+D3 and PBE+D3+SOC calculations, which are shown in Figure 5. We found an indirect correlation between the energy band gap and the anion (X) size. For example, for the Ge-based perovskites (Cl \rightarrow I), we obtained 3.31 to 1.65eV and 3.35 to 1.66eV for 3D and 2D perovskites respectively, whereas for Sn-based materials, our data shows 2.44 to 0.88eV and 2.83 to 1.23eV, where we also note higher band gaps for the layered counterpart compared to the bulk. To the exception of the comparison between Sn and Pb-based materials, where Stoumpos and Kanatzidis attributed the lower value for the tin band gap from the instability of the lone pair of electrons Sn^{2+} ,⁶⁰ the trend while varying B species shows a band gap tendency to decrease while increasing the size of B species.

By comparing between both perovskite structures, shifting the VBM of both to zero energy, we note how the 2D conduction bands begin at higher energy values than those of bulk. For example, 2.64 and 2.34 eV, 2.15 and 1.70 eV, 1.70 and 1.30 eV for Pb-based perovskites with $X = Cl, Br, I$ respectively. That is attributed to the quantum confinement that is originated by including the organic spacer BA between layers of BX_6 octahedra.^{15,16} Even so, both 2D and 3D perovskites show a direct gap for PBE+D3 calculation at Γ , which

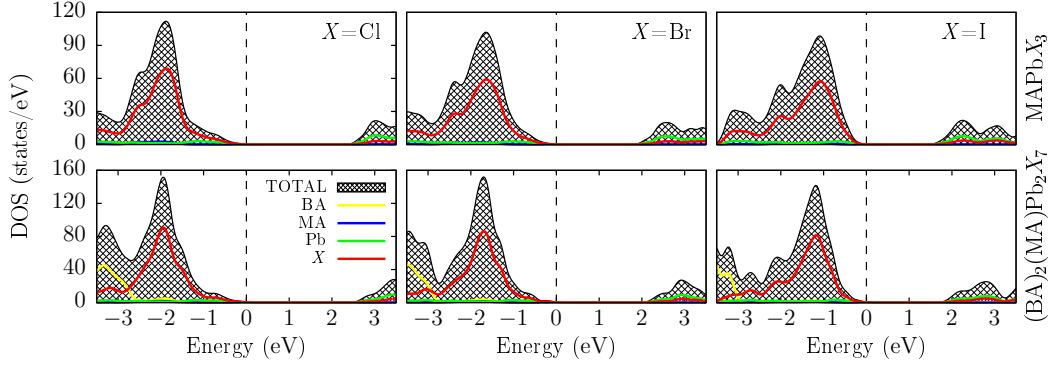


Figure 4 Local density of states obtained by the PBE+D3 calculations for the 3D MAPbX_3 and 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{X}_7$ perovskites. The vertical dashed lines indicate the valence band maximum.

also agrees with previous results.^{60,65} The PBE+D3+SOC calculation, on the other hand, creates an indirect character on the energy gap, as there are differences up to 0.03 and 0.04 eV between fundamental and direct band gaps for SnCl-based 3D and 2D systems, respectively. This indirect character resulting from SOC calculations may be associated with Rashba effects, as discussed by Pham et al.⁶⁶

3.3.3 Scissor Correction Operator

The electronic band gap is the main descriptor employed to select materials for photovoltaic applications. As discussed in the previous section, SOC effects have a great impact on Pb-based perovskites due to the large atomic number of Pb (huge relativistic effects), where they reduce the band gap by 1.07 eV (0.84 eV) for the 3D MAPbCl_3 (2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{Cl}_7$) perovskites. Furthermore, as mentioned, the PBE functional yields underestimated electronic band gaps, which would lead to inaccurate PCE estimates. To obtain improved results, HSE06+SOC calculations could be performed, however, the computational cost would increase substantially, in particular for the perovskites selected for our studies. Thus, to reduce the computational cost, we employed the scissor operator correction (δ_χ) based on the PBE+D3, PBE+D3+SOC, and HSE06 (Γ -point only) calculations to obtain

the electronic band gap at the Γ -point, where $\delta_\chi = E_g^{\text{PBE+D3+SOC}} + E_g^{\text{HSE06}} - 2E_g^{\text{PBE+D3}}$.

Figure 6 show the fundamental band gap energy for PBE+D3 (blue), PBE+D3+SOC (red) and HSE06 (green) approximations, which are used to obtain the corrected value $\text{PBE+D3} + \delta_\chi$ (black). Firstly we note that the effect of SOC is very small on Ge-based perovskites, as blue and red lines are very close, which would make the corrected E_g to be almost equal to the calculated with HSE06. The red line distances itself from the blue one as B atom radii increase, though, which also relates to the difference between green and black lines. For MAPbI_3 , which is one of the most studied metal halide perovskites, the corrected gap had value of 1.30 eV, what would compare to experimental results on the range 1.52 to 1.56 eV.^{67,68} Though there is a variation between these results, other theoretical data obtained by Ma et al. with calculations using hybrid functionals and including SOC corrections present values of 1.17 eV for $\mu = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ (HSE06) and 1.39 eV with $\mu = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$.⁶⁹

That same investigation performed by Ma et al. also considered 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{B}_n\text{I}_{3n+1}$ perovskites with $n = 1 - 4$, where the band gap energy values obtained from HSE06+SOC calculations for $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{B}_2\text{I}_7$ perovskites were equal to 1.82, 1.39 and 1.79 eV with $B = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$, respectively.⁶⁹ In this investigation, where we take into account both HSE06 and

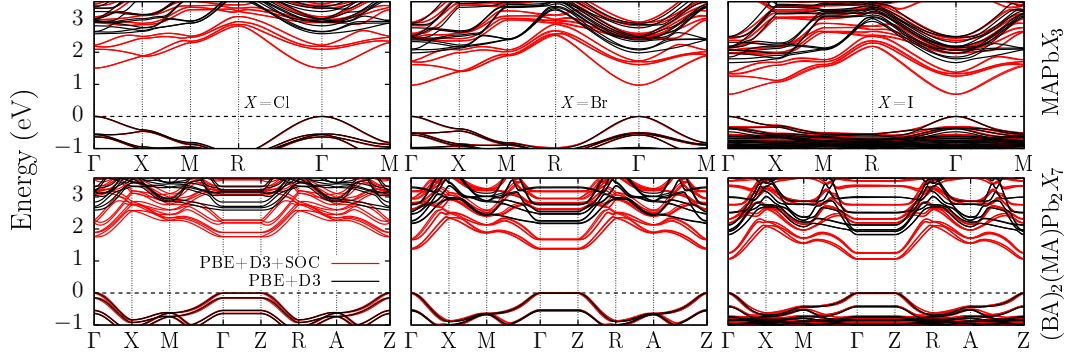


Figure 5 Electronic band structures calculated with the PBE+D3 (solid black line) and PBE+D3+SOC (solid red line) approximations for the 3D MAPbX₃ and 2D (BA)₂(MA)Pb₂X₇ perovskites. The zero energy is located at the valence band maximum.

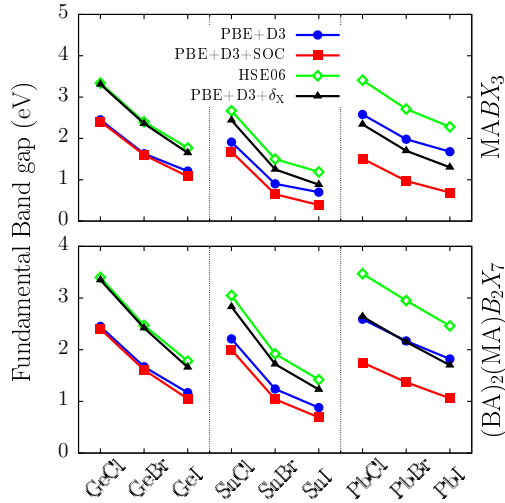


Figure 6 Fundamental band gap energies for 3D and 2D perovskites calculated with different approximations, e.g., PBE+D3, PBE+D3+SOC, HSE06 (Γ -point calculation), and PBE+D3+ δ_χ (corrected by scissor operator). δ_χ indicates the scissor operator, where $\delta_\chi = E_g^{\text{PBE+D3+SOC}} + E_g^{\text{HSE06}} - 2E_g^{\text{PBE+D3}}$.

SOC effects separately, we obtained very close results: 1.66, 1.23 and 1.70 eV.

3.4 Optical Properties

The spectroscopic limited maximum efficiency (SLME)²⁷ model to estimate PCE requires the fundamental electronic band gap, the optical band gap, and the absorption

coefficient. Both band gaps set the radiative recombination fraction (fr), which considers the nature of the fundamental band gap to affect the optical transitions of the material. On the other hand, the absorption coefficient describes the ability of the material to absorb light depending on the incident photon, which in solar cells we focus on energies between 0 to 5eV.

The absorption coefficient is obtained as a manipulation from the dielectric tensor, and by that, it is obtained for each spatial component. Furthermore, on Figure 7, we present the total absorption coefficient as the sum of its diagonal components xx , yy and zz . On each panel we compare the effect on the different structures with PBE+D3+SOC calculations including a rigid shift obtained from HSE06 band gap ($\delta_{\text{HSE06}} = E_g^{\text{HSE06}} - E_g^{\text{PBE+D3}}$). The effect of atomic composition is also observed while keeping B (X) species fixed and comparing horizontal (vertical) panels.

We first observe a redshift when reducing X atomic radii size, a behavior previously seen on the fundamental band gaps, and noted in the literature,^{19,48} as from this point forward the absorption of the material shows non-null values. While fixing the X species, on the other hand, we do not observe a similar shift, since Sn-based perovskites do not show a intermediary fundamental band gap value between Ge and Pb-based

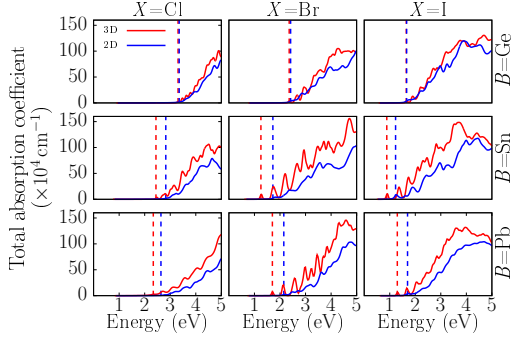


Figure 7 Absorption coefficient calculated with PBE+D3+SOC and with a rigid shift from the HSE06 calculation on the high symmetry Γ -point. The vertical dashed lines indicate the fundamental band gap for both 3D $MABX_3$ (red) and 2D $(BA)_2(MA)B_2X_7$ (blue) perovskites.

systems. Furthermore, it is notable that red curves for the 3D perovskites are above blue ones for the 2D perovskites. Thus, we expect to have greater efficiencies for bulk materials compared to their layered counterparts, a result already established in the literature.^{19,69} Considering that, SnBr, PbBr and I-based perovskites show good signs of higher PCE than other BX combinations, based on greater absorption values. To the exception of $(BA)_2(MA)Pb_2Br_7$, these materials also presented band gap values within the range of ± 0.50 eV from the optimal Shockley–Queisser (SQ) value of 1.34 eV.⁷⁰

The optical band gaps were obtained from the first optical transition observed on the imaginary part of the frequency-dependent dielectric tensor. These values are particularly important in our investigation as the SLME estimation requires obtaining the radiative recombination fraction (fr), which is defined by:

$$fr = e^{-(E^{op} - E_g)/k_B T}, \quad (4)$$

where E^{op} is the optical band gap, E_g is the fundamental band gap, k_B is the Boltzmann constant, and T is the temperature.

Considering the Rashba effect that occurs when employing SOC corrections, we obtain indirect fundamental band gaps for some of the materials studied here, mainly

MAGeI₃ and MASnCl₃ 3D perovskites, and $(BA)_2(MA)Sn_2X_7$ with $X = Cl, Br$ for 2D ones. For these systems, fr is smaller than 1 and consequently the current density is reduced, which could lower the PCE obtained with SLME compared to the Shockley–Queisser (SQ) limit⁷¹ that only considers the fundamental band gap.

3.5 Power Conversion Efficiency

To estimate the PCE of our systems, we considered both SLME²⁷ and SQ⁷¹ models. The former is a generalization of the latter, where the character of the band gap as direct or indirect matters on the output value, and the absorption coefficient is not treated as a step function centered on the band gap; this model also shows a dependence of PCE with material thickness. Furthermore, the SLME model usually presents lower PCE values than SQ since it includes more realistic considerations. The comparisons between the PCE of the investigated materials versus thickness for the SLME approach is shown on Figure 8. Additional values for short-circuit current density (J_{sc}), open circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF), radiative recombination fraction (fr), optimal material thickness (Δ) and values for estimated PCE with SLME²⁷ and SQ⁷¹ models are included in Table S7 on the SI.

As discussed from the band gaps and absorption coefficient, we estimate a PCE higher than 27% for 8 systems, both 3D and 2D structures of GeI, SnBr, SnI and PbI. For these systems, we observe on Figure 8 a higher PCE for 2D I-based perovskites, but this is due to the Δ range, where we show until 2 μm to account for efficiencies of smaller, and therefore cheaper, solar cells. Actually, considering the Δ range until 20 μm and excepting the SnI combination, we note that 3D PCEs are actually greater than for the 2D counterparts. However, the optimal Δ for 3D perovskites only occurs for higher values and, in some cases, the maximum is never reached within the 20 μm . Furthermore, we then achieve a trade-off between PCE and material costs.

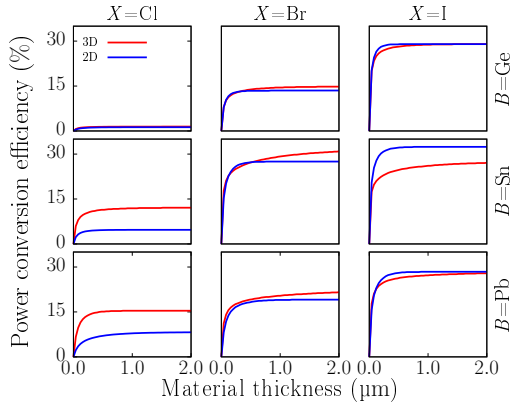


Figure 8 Power conversion efficiency calculated with the SLME framework considering the PBE+D3+SOC+ δ_{HSE06} absorption coefficient as a function of perovskite thickness. The red (blue) curves correspond to the 3D (2D) systems.

4 Insights in the Contrasting Features

In this section, we aim to highlight the main differences encountered between the simulated atomic configurations of 3D and 2D perovskites.

Firstly, from the structural properties perspective, we found that the addition of the organic spacers on bulk framework results in more regular octahedra, reducing the JT effects that are strongly observed on Ge-based 3D materials.⁷² On the other hand, the distortions between octahedra are greater for 2D perovskites, which is directly related to their increased electronic band gaps in comparison with their 3D counterparts.

Furthermore, from the decomposed cohesive energy analysis, we note that both octahedral and interaction energy terms are the ones responsible for the variation on the total cohesive energy. On 3D perovskites, the octahedral energies are smaller than the layered counterparts, a result from the lower internal octahedral distortions of 2D systems. Conversely, the interaction contribution shows smaller values for 2D perovskites, where we relate this to the higher stability of these materials explained by a Bader charge analysis. The inclusion of spacer molecules causes a

rearrangement in charge distribution, where the anion term (X) have larger absolute values for the layered materials, and that relates to the stronger Coulombian interactions responsible for the better stability when compared to bulk perovskites.

Moreover, the comparison between optoelectronic properties of the studied systems takes into account the electronic band gaps calculated from PBE+D3 and corrected with a scissors operator (δ_{χ}) including SOC and HSE06 contributions, independently. Both band gap shifts show higher values for 2D perovskites, eventually leading to fundamental band gaps greater than bulk materials, which we attribute to the quantum confinement effect and higher geometrical distortions.

Lastly, PCE estimates with SLME method including a corrected band gap, demonstrate the highest value for the Pb-free $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Sn}_2\text{I}_7$ 2D perovskite. Moreover, 3D perovskites have maximum PCE layer thickness $3.50\times$ greater than layered ones. The consequence is that 2D perovskites demand much less volume of material to deliver maximum efficiency devices, resulting in reduced fabrication costs. Thus, the advantages of 2D perovskites over their 3D counterparts cover higher structural stability, possibility of high-PCE Pb-free photovoltaic devices, and reduced fabrication costs.

5 Conclusion

With the use of DFT calculations, we performed a systematic study on the effects of metal and halide composition on structural, energetic and optoelectronic properties, as well as on PCE estimates obtained by the SLME method, of 3D MABX_3 and 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{B}_2\text{X}_7$ perovskites, where $B = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ and $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. We mainly note how the organic spacer molecules tend to reduce the octahedral distortions, a sign of smaller JT effects, which are directly correlated to the band gap and the stability of these systems. By studying the cohesive

energies of the simulated perovskites, we look into the factor that is known to give 2D perovskites better stability than their bulk counterparts. We arrive on terms related to the octahedra and the interaction energy, which is composed from the interactions between organic molecules and octahedra. Moreover, from an effective Bader charge analysis, we observe larger absolute values on X-site atoms of 2D perovskites, which means that there are more ionic interactions and those are responsible for the higher stability.

With our electronic properties investigation, we note how SOC differently affects the studied systems. While Ge-based perovskites are barely affected, materials with Pb show band gap values approximately 1.00 eV smaller. Moreover, this reduction is not the same between 3D and 2D structures, where we attribute the difference to the quantum confinement effect that the spacer molecules introduce on bulk perovskites. Considering the implementation of SOC and hybrid functional to accurately describe the band gap, we obtained exciting estimates for the PCE of these systems, achieving 32.40% for the $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Sn}_2\text{I}_7$, where we tackle both stability and Pb problems frequently assumed for the perovskites. From these results, we are able to suggest lead-free devices with good PCE and higher stability than 3D perovskites with promising future in photovoltaic applications.

Acknowledgement The authors gratefully acknowledge support from FAPESP (São Paulo Research Foundation, Grant Number 2017/11631-2 and 2018/21401-7) and Shell and the strategic importance of the support given by ANP (Brazil's National Oil, Natural Gas and Biofuels Agency) through the R&D levy regulation. We thank Prof. Dr. Helena Bragança, from Physics Institute, of University of Brasília, for the assistance with the initial discussions of this work. M. P. Lima gratefully acknowledge financial support from CNPq (Brazilian National Council for Scientific and Technological Development) Grand Number 308752/2020-1. The authors thank the

infrastructure provided to our computer cluster by the Department of Information Technology–Campus São Carlos.

Supporting Information Available

Additional technical details and supporting data are reported within the electronic supporting information, e.g., PAW projectors details, band structure figures with and without SOC, density of states, and optical properties of 3D MABX_3 and 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{B}_2\text{X}_7$ perovskites. Furthermore, additional technical details employed in the calculations are also reported.

References

- (1) Yan, J.; Saunders, B. R. Third-generation Solar Cells: a Review and Comparison of Polymer:Fullerene, Hybrid Polymer and Perovskite Solar Cells. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43286–43314, DOI: [10.1039/C4RA07064J](https://doi.org/10.1039/C4RA07064J).
- (2) Gao, P.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2448–2463, DOI: [10.1039/C4EE00942H](https://doi.org/10.1039/C4EE00942H).
- (3) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051, DOI: [10.1021/ja809598r](https://doi.org/10.1021/ja809598r), PMID: 19366264.
- (4) Jeong, J.; Kim, M.; Seo, J.; Lu, H.; Ahlawat, P.; Mishra, A.; Yang, Y.; Hope, M. A.; Eickemeyer, F. T.; Kim, M.; Yoon, Y. J.; Choi, I. W.; Darwich, B. P.; Choi, S. J.; Jo, Y.; Lee, J. H.; Walker, B.; Zakeeruddin, S. M.; Emsley, L.; Rothlisberger, U.; Hagfeldt, A.; Kim, D. S.; Grätzel, M.; Kim, J. Y. Pseudo-Halide Anion Engineering for α -FAPbI₃ Perovskite Solar Cells.

- Nature* **2021**, *592*, 381–385, DOI: [10.1038/s41586-021-03406-5](https://doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5).
- (5) Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Barker, A. J.; Grancini, G.; Zhang, W.; Ball, J. M.; Kandada, A. R. S.; Snaith, H. J.; Petrozza, A. Carrier Trapping and Recombination: The Role of Defect Physics in Enhancing the Open Circuit Voltage of Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3472–3481, DOI: [10.1039/C6EE01729K](https://doi.org/10.1039/C6EE01729K).
- (6) Motti, S. G.; Patel, J. B.; Oliver, R. D. J.; Snaith, H. J.; Johnston, M. B.; Herz, L. M. Phase Segregation in Mixed-Halide Perovskites Affects Charge-Carrier Dynamics while Preserving Mobility. *Nature Commun.* **2021**, *12*, 6955, DOI: [10.1038/s41467-021-26930-4](https://doi.org/10.1038/s41467-021-26930-4).
- (7) Masi, S.; Gualdrón-Reyes, A. F.; Mora-Seró, I. Stabilization of Black Perovskite Phase in FAPbI₃ and CsPbI₃. *ACS Energy Letters* **2020**, *5*, 1974–1985, DOI: [10.1021/acsenergylett.0c00801](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00801).
- (8) Tai, M.; Lau, C. F. J.; Lin, H.; Wang, Z. Advances in Phase Stability of Cesium Lead Halide Perovskites. *Solar RRL* **2020**, *4*, 2000495, DOI: <https://doi.org/10.1002/solr.202000495>.
- (9) Horváth, E.; Kollár, M.; Andričević, P.; Rossi, L.; Mettan, X.; Forró, L. Fighting Health Hazards in Lead Halide Perovskite Optoelectronic Devices with Transparent Phosphate Salts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 33995–34002, DOI: [10.1021/acsaami.0c21137](https://doi.org/10.1021/acsaami.0c21137), PMID: 34261313.
- (10) Ren, M.; Qian, X.; Chen, Y.; Wang, T.; Zhao, Y. Potential Lead Toxicity and Leakage Issues on Lead Halide Perovskite Photovoltaics. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *426*, 127848, DOI: [10.1016/j.jhazmat.2021.127848](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127848).
- (11) Tsai, H.; Nie, W.; Blancon, J.-C.; Stoumpos, C. C.; Asadpour, R.; Harutyunyan, B.; Neukirch, A. J.; Verduzco, R.; Crochet, J. J.; Tretiak, S.; Pedesseau, L.; Even, J.; Alam, M. A.; Gupta, G.; Lou, J.; Ajayan, P. M.; Bedzyk, M. J.; Kanatzidis, M. G.; Mohite, A. D. High-Efficiency Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells. *Nature* **2016**, *536*, 312–316, DOI: [10.1038/nature18306](https://doi.org/10.1038/nature18306).
- (12) Quan, L. N.; Yuan, M.; Comin, R.; Voznyy, O.; Beauregard, E. M.; Hoogland, S.; Buin, A.; Kirmani, A. R.; Zhao, K.; Amassian, A.; Kim, D. H.; Sargent, E. H. Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2649–2655, DOI: [10.1021/jacs.5b11740](https://doi.org/10.1021/jacs.5b11740).
- (13) Jökar, E.; Chien, C.-H.; Fathi, A.; Rameez, M.; Chang, Y.-H.; Diao, E. W.-G. Slow Surface Passivation and Crystal Relaxation with Additives to Improve Device Performance and Durability for Tin-Based Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 2353–2362, DOI: [10.1039/C8EE00956B](https://doi.org/10.1039/C8EE00956B).
- (14) Gao, F.; Zhao, Y.; Zhang, X.; You, J. Recent Progresses on Defect Passivation toward Efficient Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1902650, DOI: [10.1002/aenm.201902650](https://doi.org/10.1002/aenm.201902650).
- (15) Cai, B.; Li, X.; Gu, Y.; Harb, M.; Li, J.; Xie, M.; Cao, F.; Song, J.; Zhang, S.; Cavallo, L.; Zeng, H. Quantum Confinement Effect of Two-Dimensional All-Inorganic Halide Perovskites. *Sci. China Mater.* **2017**, *60*, 811–818, DOI: [10.1007/s40843-017-9090-0](https://doi.org/10.1007/s40843-017-9090-0).
- (16) Dyksik, M.; Wang, S.; Paritmongkol, W.; Maude, D. K.; Tisdale, W. A.; Baranowski, M.; Plochocka, P. Tuning the Excitonic Properties of the 2D (PEA)₂(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1} Perovskite Family via Quantum Confinement. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1638–1643, DOI: [10.1021/acs.jpcclett.0c03731](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c03731), PMID: 33555896.

- (17) Sichert, J. A.; Tong, Y.; Mutz, N.; Vollmer, M.; Fischer, S.; Milowska, K. Z.; Cortadella, R. G.; Nickel, B.; Cardenas-Daw, C.; Stolarczyk, J. K.; Urban, A. S.; Feldmann, J. Quantum Size Effect in Organometal Halide Perovskite Nanoplatelets. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 6521–6527, DOI: [10.1021/acs.nanolett.5b02985](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02985).
- (18) Quan, L. N.; Zhao, Y.; de Arquer, F. P. G.; Sabatini, R.; Walters, G.; Voznyy, O.; Comin, R.; Li, Y.; Fan, J. Z.; Tan, H.; Pan, J.; Yuan, M.; Bakr, O. M.; Lu, Z.; Kim, D. H.; Sargent, E. H. Tailoring the Energy Landscape in Quasi-2D Halide Perovskites Enables Efficient Green-Light Emission. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 3701–3709, DOI: [10.1021/acs.nanolett.7b00976](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00976).
- (19) Wang, Z.; Lin, Q.; Chmiel, F. P.; Sakai, N.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Efficient Ambient-air-stable Solar Cells with 2D–3D Heterostructured Butylammonium-Caesium-Formamidinium Lead Halide Perovskites. *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17135, DOI: [10.1038/nenergy.2017.135](https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.135).
- (20) Cohen, B.-E.; Li, Y.; Meng, Q.; Etgar, L. Dion–Jacobson Two-Dimensional Perovskite Solar Cells Based on Benzene Dimethan ammonium Cation. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 2588–2597, DOI: [10.1021/acs.nanolett.9b00387](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00387).
- (21) Imran, M.; Ramade, J.; Stasio, F. D.; Franco, M. D.; Buha, J.; Aert, S. V.; Goldoni, L.; Lauciello, S.; Prato, M.; Infante, I.; Bals, S.; Manna, L. Alloy $\text{CsCd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ Perovskite Nanocrystals: The Role of Surface Passivation in Preserving Composition and Blue Emission. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 10641–10652, DOI: [10.1021/acs.chemmater.0c03825](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03825).
- (22) Xi, J.; Loi, M. A. The Fascinating Properties of Tin-Alloyed Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 1803–1810, DOI: [10.1021/acseenergylett.1c00289](https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c00289).
- (23) Chen, J.; Xu, J.; Xiao, L.; Zhang, B.; Dai, S.; Yao, J. Mixed-Organic-Cation $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ Planar Perovskite Solar Cells with 16.48% Efficiency via a Low-Pressure Vapor-Assisted Solution Process. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 2449–2458, DOI: [10.1021/acsami.6b13410](https://doi.org/10.1021/acsami.6b13410).
- (24) Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Clark, D. J.; Young, J.; Rondinelli, J. M.; Jang, J. I.; Hupp, J. T.; Kanatzidis, M. G. Ruddlesden–Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2852–2867, DOI: [10.1021/acs.chemmater.6b00847](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00847).
- (25) Stoumpos, C. C.; Mao, L.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Structure–Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 56–73, DOI: [10.1021/acs.inorgchem.6b02764](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02764), PMID: 27997156.
- (26) Li, L.; Liu, X.; Li, Y.; Xu, Z.; Wu, Z.; Han, S.; Tao, K.; Hong, M.; Luo, J.; Sun, Z. Two-Dimensional Hybrid Perovskite-Type Ferroelectric for Highly Polarization-Sensitive Shortwave Photodetection. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2623–2629, DOI: [10.1021/jacs.8b12948](https://doi.org/10.1021/jacs.8b12948), PMID: 30661350.
- (27) Yu, L.; Zunger, A. Identification of Potential Photovoltaic Absorbers Based on First-principles Spectroscopic Screening of Materials. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 068701, DOI: [10.1103/physrevlett.108.068701](https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.068701).
- (28) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*,

- B864–B871, DOI: [10.1103/physrev.136.b864](https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864).
- (29) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138, DOI: [10.1103/physrev.140.a1133](https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133).
- (30) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab initio* Molecular Dynamics for Open-shell Transition Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 13115–13118, DOI: [10.1103/physrevb.48.13115](https://doi.org/10.1103/physrevb.48.13115).
- (31) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab initio* Total-energy Calculations Using a Plane-wave Basis set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186, DOI: [10.1103/physrevb.54.11169](https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169).
- (32) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979, DOI: [10.1103/physrevb.50.17953](https://doi.org/10.1103/physrevb.50.17953).
- (33) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775, DOI: [10.1103/physrevb.59.1758](https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758).
- (34) Agbaoye, R. O.; Bolarinwa, S.; Akiode, K. O.; Adekoya-Olowofela, A. A.; Habeeb, L. M.; Balogun, O. M.; Adebambo, P. O.; Kenmoe, S.; Adebayo, G. A. Bandgap Correction and Spin-Orbit Coupling Induced Absorption Spectra of Dimethylammonium Lead Iodide for Solar Cell Absorber. *Front. Energy Res.* **2021**, *9*, DOI: [10.3389/fenrg.2021.778865](https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.778865).
- (35) Yang, J.-J.; Chen, W.-K.; Liu, X.-Y.; Fang, W.-H.; Cui, G. Spin-Orbit Coupling Is the Key to Promote Asynchronous Photoinduced Charge Transfer of Two-Dimensional Perovskites. *JACS Au* **2021**, *1*, 1178–1186, DOI: [10.1021/jacsau.1c00192](https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00192).
- (36) Lenthe, E. v.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic Regular Two-Component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610, DOI: [10.1063/1.466059](https://doi.org/10.1063/1.466059).
- (37) Dias, A. C.; Bragança, H.; de Mendonça, J. P. A.; Da Silva, J. L. F. Excitonic Effects on Two-dimensional Transition-metal Dichalcogenide Monolayers: Impact on Solar Cell Efficiency. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 3265–3278, DOI: [10.1021/acsaem.0c03039](https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03039).
- (38) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868, DOI: [10.1103/physrevlett.77.3865](https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865).
- (39) Rêgo, C. R. C.; Oliveira, L. N.; Tereshchuk, P.; F. Da Silva, J. L. Comparative Study of van der Waals Corrections to the Bulk Properties of Graphite. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 415502, DOI: [10.1088/0953-8984/27/41/415502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/41/415502).
- (40) Grubova, I. Y.; Surmeneva, M. A.; Surmenev, R. A.; Neyts, E. C. Effect of van der Waals Interactions on the Adhesion Strength at the Interface of the Hydroxyapatite–Titanium Biocomposite: A First-Principles Study. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 37800–37805, DOI: [10.1039/D0RA06006B](https://doi.org/10.1039/D0RA06006B).
- (41) Ozório, M. S.; Oliveira, W. X. C.; Silveira, J. F. R. V.; Nogueira, A. F.; Da Silva, J. L. F. Novel Zero-dimensional Lead-free Bismuth Based Perovskites: From Synthesis to Structural and Optoelectronic Characterization. *Mater. Adv.* **2020**, *1*, 3439–3448, DOI: [10.1039/d0ma00791a](https://doi.org/10.1039/d0ma00791a).
- (42) Ozório, M. S.; Srikanth, M.; Besse, R.; Da Silva, J. L. F. The Role of the A-Cations in the Polymorphic Stability and Optoelectronic Properties of Lead-free ASnI₃ Perovskites. *Phys. Chem.*

- Chem. Phys.* **2021**, *23*, 2286–2297, DOI: [10.1039/d0cp06090a](https://doi.org/10.1039/d0cp06090a).
- (43) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate *ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104, DOI: [10.1063/1.3382344](https://doi.org/10.1063/1.3382344).
- (44) Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. Fractional Charge Perspective on the Band gap in Density-functional Theory. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 115123, DOI: [10.1103/physrevb.77.115123](https://doi.org/10.1103/physrevb.77.115123).
- (45) Crowley, J. M.; Tahir-Kheli, J.; Goddard, W. A. Resolution of the Band Gap Prediction Problem for Materials Design. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1198–1203, DOI: [10.1021/acs.jpcclett.5b02870](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02870).
- (46) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207–8215, DOI: [10.1063/1.1564060](https://doi.org/10.1063/1.1564060).
- (47) Zhao, X.-G.; Dalpian, G. M.; Wang, Z.; Zunger, A. Polymorphous Nature of Cubic Halide Perovskites. *Phys. Rev. B* **2020**, *101*, 155137, DOI: [10.1103/physrevb.101.155137](https://doi.org/10.1103/physrevb.101.155137).
- (48) Dias, A. C.; Lima, M. P.; Da Silva, J. L. F. Role of Structural Phases and Octahedra Distortions in the Optoelectronic and Excitonic Properties of CsGeX₃ (X = Cl, Br, I) Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 19142–19155, DOI: [10.1021/acs.jpcc.1c05245](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05245).
- (49) Srikanth, M.; Ozório, M. S.; Da Silva, J. L. F. Optical and Dielectric Properties of Lead Perovskite and Iodoplumbate Complexes: An *Ab initio* Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 18423–18434, DOI: [10.1039/d0cp03512b](https://doi.org/10.1039/d0cp03512b).
- (50) Marchenko, E. I.; Fateev, S. A.; Petrov, A. A.; Korolev, V. V.; Mitrofanov, A.; Petrov, A. V.; Goodilin, E. A.; Tarasov, A. B. Database of Two-Dimensional Hybrid Perovskite Materials: Open-Access Collection of Crystal Structures, Band Gaps, and Atomic Partial Charges Predicted by Machine Learning. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 7383–7388, DOI: [10.1021/acs.chemmater.0c02290](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02290).
- (51) Momma, K.; Izumi, F. VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis. *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 653–658, DOI: [10.1107/s0021889808012016](https://doi.org/10.1107/s0021889808012016).
- (52) Knutson, J. L.; Martin, J. D.; Mitzi, D. B. Tuning the Band Gap in Hybrid Tin Iodide Perovskite Semiconductors Using Structural Templating. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4699–4705, DOI: [10.1021/ic050244q](https://doi.org/10.1021/ic050244q), PMID: 15962978.
- (53) Straus, D. B.; Kagan, C. R. Photophysics of Two-Dimensional Semiconducting Organic–Inorganic Metal-Halide Perovskites. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2022**, *73*, 403–428, DOI: [10.1146/annurev-physchem-082820-015402](https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-082820-015402), PMID: 35119942.
- (54) Feng, H.-J.; Paudel, T. R.; Tsymbal, E. Y.; Zeng, X. C. Tunable Optical Properties and Charge Separation in CH₃NH₃Sn_xPb_{1-x}I₃/TiO₂-Based Planar Perovskites Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8227–8236, DOI: [10.1021/jacs.5b04015](https://doi.org/10.1021/jacs.5b04015), PMID: 26011597.
- (55) Islam, M. J.; Yuyama, K.-i.; Takahashi, K.; Nakamura, T.; Konishi, K.; Biju, V. Mixed-Halide Perovskite Synthesis by Chemical Reaction and Crystal Nucleation under an Optical Potential. *NPG Asia Mater.* **2019**, *11*, 31, DOI: [10.1038/s41427-019-0131-0](https://doi.org/10.1038/s41427-019-0131-0).

- (56) Baikie, T.; Barrow, N. S.; Fang, Y.; Keenan, P. J.; Slater, P. R.; Piltz, R. O.; Gutmann, M.; Mhaisalkar, S. G.; White, T. J. A Combined Single Crystal Neutron/X-ray Diffraction and Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of the Hybrid Perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Br}$ and Cl). *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9298–9307, DOI: [10.1039/C5TA01125F](https://doi.org/10.1039/C5TA01125F).
- (57) Lehmann, F.; Franz, A.; Töbrens, D. M.; Levchenko, S.; Unold, T.; Taubert, A.; Schorr, S. The Phase Diagram of a Mixed Halide (Br, I) Hybrid Perovskite Obtained by Synchrotron X-ray Diffraction. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 11151–11159, DOI: [10.1039/C8RA09398A](https://doi.org/10.1039/C8RA09398A).
- (58) Ivanov, S.; Andersson, M.; Cedervall, J.; Lewin, E.; Sahlberg, M.; Bazuev, G.; Nordblad, P.; Mathieu, R. Temperature-Dependent Structural and Magnetic Properties of R_2MMnO_6 Double Perovskites ($R = \text{Dy}, \text{Gd}$; $M = \text{Ni}, \text{Co}$). *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29*, 18581–18592, DOI: [10.1007/s10854-018-9976-1](https://doi.org/10.1007/s10854-018-9976-1).
- (59) Filip, M. R.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J.; Giustino, F. Steric Engineering of Metal-Halide Perovskites with Tunable Optical Band Gaps. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5757, DOI: [10.1038/ncomms6757](https://doi.org/10.1038/ncomms6757).
- (60) Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2791–2802, DOI: [10.1021/acs.accounts.5b00229](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00229).
- (61) Lufaso, M. W.; Woodward, P. M. Jahn–Teller Distortions, Cation Ordering and Octahedral Tilting in Perovskites. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2004**, *60*, 10–20, DOI: [10.1107/s0108768103026661](https://doi.org/10.1107/s0108768103026661).
- (62) Buin, A.; Comin, R.; Xu, J.; Ip, A. H.; Sargent, E. H. Halide-Dependent Electronic Structure of Organolead Perovskite Materials. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4405–4412, DOI: [10.1021/acs.chemmater.5b01909](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01909).
- (63) Wang, Z.; Shi, Z.; Li, T.; Chen, Y.; Huang, W. Stability of Perovskite Solar Cells: A Prospective on the Substitution of the A Cation and X Anion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *56*, 1190–1212, DOI: [10.1002/anie.201603694](https://doi.org/10.1002/anie.201603694).
- (64) Zhu, M.; Li, C.; Li, B.; Zhang, J.; Sun, Y.; Guo, W.; Zhou, Z.; Pang, S.; Yan, Y. Interaction Engineering in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 2208–2236, DOI: [10.1039/D0MH00745E](https://doi.org/10.1039/D0MH00745E).
- (65) Li, Q.; Zhou, Q.; Shi, L.; Chen, Q.; Wang, J. Recent Advances in Oxidation and Degradation Mechanisms of Ultrathin 2D Materials under Ambient Conditions and Their Passivation Strategies. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 4291–4312, DOI: [10.1039/C8TA10306B](https://doi.org/10.1039/C8TA10306B).
- (66) Pham, M. T.; Amerling, E.; Luong, H. M.; Pham, H. T.; Larsen, G. K.; Whittaker-Brooks, L.; Nguyen, T. D. Origin of Rashba Spin-Orbit Coupling in 2D and 3D Lead Iodide Perovskites. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 4964, DOI: [10.1038/s41598-020-61768-8](https://doi.org/10.1038/s41598-020-61768-8).
- (67) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites With Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9019–9038, DOI: [10.1021/ic401215x](https://doi.org/10.1021/ic401215x).
- (68) Schuster, O.; Wientjes, P.; Shrestha, S.; Levchuk, I.; Sytnyk, M.; Matt, G. J.; Osvet, A.; Batentschuk, M.; Heiss, W.; Brabec, C. J.; Fauster, T.; Niesner, D. Looking beyond the Surface: The Band Gap of Bulk Methylammonium Lead Iodide. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 3090–3097,

DOI: [10.1021/acs.nanolett.9b05068](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05068),
PMID: 32283026.

- (69) Ma, L.; Ju, M.-G.; Dai, J.; Zeng, X. C. Tin and Germanium Based Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Hybrid Perovskites for Potential Lead-Free Photovoltaic and Photoelectronic Applications. *Nanoscale* **2018**, *10*, 11314–11319, DOI: [10.1039/C8NR03589J](https://doi.org/10.1039/C8NR03589J).
- (70) Rühle, S. Tabulated Values of the Shockley–Queisser Limit for Single Junction Solar Cells. *Sol. Energy* **2016**, *130*, 139–147, DOI: [10.1016/j.solener.2016.02.015](https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015).
- (71) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519, DOI: [10.1063/1.1736034](https://doi.org/10.1063/1.1736034).
- (72) Dias, A. C.; Qu, F.; Azevedo, D. L.; Fu, J. Band Structure of Monolayer Transition-metal Dichalcogenides and Topological Properties of Their Nanoribbons: Next-Nearest-Neighbor Hopping. *Phys. Rev. B* **2018**, *98*, 075202, DOI: [10.1103/physrevb.98.075202](https://doi.org/10.1103/physrevb.98.075202).

Graphical TOC Entry

