

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física



Tese

**Estudo das Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas de Perovskitas
Ecológicas de Haleto com Baixa Dimensionalidade**

Jônatas Favotto Dalmedico

Pelotas, 2025

Jônatas Favotto Dalmedico

**Estudo das Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas de Perovskitas
Ecológicas de Haleto com Baixa Dimensionalidade**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física do Instituto de Física e Matemática da
Universidade Federal de Pelotas, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski
Coorientador: Prof. Dr. Diego Guedes-Sobrinho

Pelotas, 2025

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

D148e Dalmedico, Jônatas Favotto

Estudo das propriedades estruturais e optoeletrônicas de perovskitas ecológicas de haleto com baixa dimensionalidade [recurso eletrônico] / Jônatas Favotto Dalmedico ; Maurício Jeomar Piotrowski, orientador ; Diego Guedes-Sobrinho, coorientador. — Pelotas, 2025.
197 f.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. DFT. 2. Perovskitas. 3. Propriedades ópticas. 4. Éxcitons. 5. Tight-Binding. I. Piotrowski, Maurício Jeomar, orient. II. Guedes-Sobrinho, Diego, coorient. III. Título.

CDD 620.11295

Jônatas Favotto Dalmedico

**Estudo das Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas de Perovskitas
Ecológicas de Haleto com Baixa Dimensionalidade**

Tese de Doutorado aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 17 de julho de 2025

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **MAURICIO JEOMAR PIOTROWSKI**
Data: 18/07/2025 17:44:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski (Orientador)
Doutor em Física pela Universidade Federal de Santa Maria

Documento assinado digitalmente
 **LUIS ANTONIO CABRAL**
Data: 19/07/2025 13:40:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luís Antônio Cabral
Doutor em Física pela Universidade Federal de São Carlos

Documento assinado digitalmente
 **RODRIGO MICHELIN IOST**
Data: 19/07/2025 17:12:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodrigo Michelin Iost
Doutor em Química pela Universidade de São Paulo

Documento assinado digitalmente
 **SERGIO DA SILVA CAVA**
Data: 21/07/2025 07:35:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

À ciência mundial e à procura incessante por novos materiais inteligentes, fontes de energia limpa e ecologicamente corretas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, à minha família, e a todas as pessoas que me apoiaram nessa jornada; à minha namorada e amor que me apoiou a todo momento. Agradeço igualmente aos meus orientadores, Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski e Prof. Dr. Diego Guedes-Sobrinho, pelo auxílio indispensável, pois sem eles nada seria possível. Suas correções precisas, críticas imparciais e honestidade intelectual foram fundamentais. Enxergaram um diamante nesta pedra bruta e iniciaram, com paciência, sua lapidação.

A meus colegas e amigos, que, quiça imperceptivelmente, me inspiraram nos dias mais sombrios e guiando-me rumo à luz do conhecimento. Esta jornada de muitos desafios e conquistas não seria a mesma sendo desacompanhado.

Gostaria de agradecer o financiamento da CAPES pela bolsa de doutorado, e o apoio das agências de fomento FAPERGS, FAPDF e CNPq. Parte das simulações foi realizada nos supercomputadores HoreKa (financiado pelo Ministério Federal de Educação e Pesquisa da Alemanha) e Salpeter (Universidade de Brasília). Agradeço também à infraestrutura do Departamento de Física da UFPel e ao Programa de Pós-Graduação em Física da mesma instituição, destacando a parceria com a UFPR, UnB e o Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

Por fim, demonstro meu reconhecimento a todas as pessoas e organizações que, direta ou indiretamente, contribuíram para este manuscrito.

RESUMO

DALMEDICO, Jônatas Favotto. **Estudo das Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas de Perovskitas Ecológicas de Haleto com Baixa Dimensionalidade**. Orientador: Maurício Jeomar Piotrowski. 2025. 197 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

As Perovskitas de Haleto de Metal Híbridas (MHPs) bidimensionais (2D), nas últimas décadas, acenderam como semicondutores promissores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Apesar da alta compatibilidade com o meio ambiente e excelente estabilidade termodinâmica, o emprego do chumbo (Pb) como metal base apresenta riscos para o meio ambiente e a vida humana. Buscando transpor essa barreira à comercialização, este trabalho explora o impacto de metais (B) e haleto (X) alternativos (B = Ge ou Sn; X = Br ou I), na estrutura inorgânica, sobre as propriedades estrutural e optoeletrônica. Os sistemas investigados são as MHPs 2D da família Ruddlesden-Popper, $\text{BA}_2\text{MA}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ (de 1 até 5 camadas), e a perovskita 3D bulk $(\text{MA})\text{BX}_3$ (onde BA = butilamônio e MA = metilamônio), empregando uma metodologia *ab initio* com correções de spin-órbita (SOC), quasipartícula DFT-1/2 e forças de van der Waals (D3). Resultados preliminares indicaram como o raio iônico pode induzir anisotropia nas distorções internas e externas das redes orgânica e inorgânica. Da mesma forma, os espaçadores BA afetaram a distorção local e a energia de *gap* do sistema. Em seguida, analisamos as propriedades excitônicas e de resposta óptica do sistema BA_2SnI_4 , utilizando um protocolo computacional capaz de integrar abordagens *ab initio* e semi-empírica. Aplicamos um fluxo de cálculo computacional robusto e econômico, o qual combina funções de Wannier maximamente localizadas via o método *tight-binding* (MLWF-TB), descrevendo os estados eletrônicos no escopo da aproximação de partícula independente (IPA) e da equação de Bethe-Salpeter (BSE). Tudo isso mantendo o mesmo protocolo *ab initio* e suas correções. A análise revelou que substituir Pb por Sn aprimorou as propriedades excitônicas e a eficiência de extração de carga, demonstrando que a perovskita BA_2SnI_4 é um material fotovoltaico promissor, capaz de atingir até 25% de eficiência de potência de conversão (PCE) em filmes ultrafinos com espessura inferior a $0,25\ \mu\text{m}$. Além disso, em comparação com o IPA, a predição via BSE revelou um *red-shift* na absorção óptica, estendendo o intervalo de resposta ao espectro visível. O protocolo empregado promove uma caracterização profunda de perovskitas 2D, preparando o caminho para alternativas ecologicamente corretas e aptas a substituir eficientemente o Pb por materiais sustentáveis. Todavia, apesar das características vantajosas dessas perovskitas, são necessários desenvolvimentos mais aprofundados para favorecer sua produção e aprimorar sua estabilidade de performance.

Palavras-chave: DFT; Perovskitas; Propriedades Ópticas; Éxcitons; Tight-Binding.

ABSTRACT

DALMEDICO, Jônatas Favotto. **Structural and Optoelectronic Properties of Environmentally Friendly Low-Dimensional Metal Halide Perovskites**. Advisor: Maurício Jeomar Piotrowski. 2025. 197 f. Thesis (Doctorate in Physics) – Department of Physics, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

In recent decades, Low-dimensional (2D) hybrid metal halide perovskites (MHPs) have emerged as promising semiconductors for next-generation photovoltaics. Despite their high environmental compatibility and excellent thermodynamic stability, lead-base materials represent significant risks to both the environment and human health. To overcome this barrier to commercialization, this work analyses the impact of alternative inorganic lattice BX-based compositions ($B = \text{Ge or Sn}$; $X = \text{Br or I}$) on structural and optoelectronic properties. The investigated systems encompasses 2D Ruddlesden-Popper MHPs, $\text{BA}_2\text{MA}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ (for 1 to 5 layers), and the 3D bulk $(\text{MA})\text{BX}_3$ (where $\text{BA} = \text{butylammonium}$ and $\text{MA} = \text{methylammonium}$), employing ab initio calculations with spin-orbit coupling (SOC), quasiparticle DFT-1/2, and van der Waals corrections (D3). Preliminary results unveil how ionic radii induce anisotropy internal and external distortions within the organic and inorganic lattices. Similarly, BA spacers influenced local distortion and widens band gaps. We then analyzed the excitonic and optical response properties of BA_2SnI_4 using a computational protocol integrating ab initio and semi-empirical approaches. A robust yet cost-effective workflow was employed, combining maximally localized Wannier functions via the tight-binding method (MLWF-TB) to describe electronic states within the independent particle approximation (IPA) and Bethe-Salpeter equation (BSE) frameworks, while maintaining the same ab initio protocol and corrections. Our findings reveal that replacing Pb with Sn enhances excitonic properties and charge extraction efficiency, positioning BA_2SnI_4 as a promising photovoltaic material capable of achieving power conversion efficiency (PCE) values near 25% in ultrathin films ($< 0,25 \mu\text{m}$). Compared to IPA, BSE predictions revealed a red-shift in optical absorption, extending the spectral response further into the visible spectrum. This protocol enables a characterization of 2D perovskites, paving the way for eco-friendly alternatives to Pb-based materials. However, despite these advantageous features, further work is required to resolve manufacturing issues and enhance performance stability.

Keywords: DFT; Perovskites; Optical Properties; Excitons; Tight-Binding Method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	(a) Destaque, na tabela periódica, para os elementos que compõem os diferentes tipos de perovskitas de haleto, com as siglas "h." e "m." indicando, respectivamente, os elementos haleto e metálicos. (b) Principais MHPs (perovskitas híbridas de haleto metálico), incluindo estruturas baseadas em chumbo (Pb) e alternativas livres de chumbo (<i>lead-free</i>), localizadas na região de estabilidade (em verde) conforme os critérios dos fatores de tolerância (t) e de octaedro (μ). (c) Representação esquemática da dimensionalidade das perovskitas, desde estruturas tridimensionais (3D) até zero-dimensionais (0D), evidenciando os componentes orgânicos (esferas e cilindros verdes) e inorgânicos (octaedros em rosa). (d) Esquema da célula unitária típica de uma perovskita tridimensional com fórmula geral ABX_3 . . .	18
Figura 2	Levantamento do volume de publicações sobre perovskitas nos séculos XX e XXI, levando em consideração artigos científicos e livros indexados no site <i>Google Scholar</i> , plataforma especializada em literatura acadêmica.	19
Figura 3	Uma representação da MHP 2D contendo as camadas orgânica e inorgânica (a). Em (b), há um esquema de deslocamento entre camadas inorgânicas consecutivas e o espaço de fase resultante. O deslocamento, de até $1/2$ célula unitária nas direções a e b , ocorre no plano equatorial, perpendicular à direção $\langle 100 \rangle$ e pode formar os espaços de fase, como as estruturas Ruddlesden-Popper (c), Dion Jacobson (d) e Cátions Alternados (e).	21
Figura 4	(a) Arquiteturas típicas de células solares de perovskita (PSCs) empregadas atualmente; (b) Representação atômica de cátions orgânicos comumente utilizados nas MHPs, como metilamônio (MA) e butilamônio (BA); (c) Exemplos de distorções estruturais abordadas neste trabalho, incluindo uma estrutura idealizada (platônica), isenta de distorções.	22
Figura 5	Variedade de dispositivos utilizados em células fotovoltaicas ao longo das quatro gerações tecnológicas. Destacam-se as arquiteturas baseadas em Si e perovskitas, especialmente na terceira geração. Alguns dispositivos possuem seus respectivos valores de PCE indicados entre parênteses.	24
Figura 6	Uma representação do ciclo autoconsistente proposto pelos autores Kohn-Sham para resolver a equação de Schrödinger.	49
Figura 7	Uma representação das gerações de funcionais de troca e correlação através da escada de Jacó.	50

Figura 8	Formação dos orbitais do PAW. A função real $ \psi\rangle$ (<i>all-electron-AE</i>) é uma mistura das regiões intersticiais em cinza e de caroço em azul. O método traça uma pseudofunção de onda (PS) cinza sobre todo o sistema e subtrai a pseudofunção de onda de caroço (PS-LCAO) em cinza, somando com uma função real de caroço (AE-LCAO) em azul. O termo LCAO significa orbital de base atômica localizada - ou do inglês <i>Localized atomic basis orbital</i> (Larsen et al., 2009).	70
Figura 9	Representação unidimensional das integrais de dois centros ($V(ss\sigma)$, $V(sp\sigma)$, $V(pp\sigma)$ e $V(pp\pi)$) para as funções de onda relativa aos orbitais atômicas s e p . Os dois centros se localizam sobre a origem e no ponto $\mathbf{R}$ do eixo x	74
Figura 10	Curva de variação de energia de estado fundamental do éxciton conforme o aumento de precisão da densidade da malha de pontos $\mathbf{k}$	89
Figura 11	Curva de variação de energia de estado fundamental do éxciton conforme o aumento do intervalo de energia de fóton, o qual define a quantidade de intervalos de valência e condução.	90
Figura 12	Optimização do parâmetro de corte CUT (u.a.) da correção de quase-partícula DFT-1/2. Para cada composição 3D (MABX_3), há uma comparação entre dois protocolos com o objetivo de também comparar o protocolo padrão PBE com e sem a adição da correção SOC.	93
Figura 13	Uma comparação do comportamento da precisão da DOS frente à amostragem de malhas para pontos $\mathbf{k}$. Em (a), encontramos a DOS total do sistema, a qual desacoplamos em (b) os estados VBM e CBM; em (c) e (d) separamos entre DOS orgânica e inorgânica.	94
Figura 14	Densidade de estados do sistema MHP: comparação (a) da DOS total (Total) com a DOS de ambas as camadas orgânica (Org.) e inorgânica (Inorg.), complementada pela análise dos estados presentes em cada parte na forma de densidade de estados projetados (PDOS) em (b) e (c). Finalmente, encontramos em (d) as contribuições majoritárias para o VBM e CBM. Em (e), encontramos um teste de precisão com a comparação ao passar da metodologia <i>ab initio</i> para semi-empírico.	95
Figura 15	Propostas para caminho de simetria na BZ para a EBS considerando (a) inicialmente mais precisão e (b) uma versão simplificada.	96
Figura 16	Proposta inicial para caminho de pontos $\mathbf{k}$ para a estrutura de bandas calculada pelo protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2.	96
Figura 17	Proposta simplificada para caminho de pontos $\mathbf{k}$ para a estrutura de bandas calculada pelo protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2.	97
Figura 18	Teste de precisão da descrição da estrutura de bandas frente algumas propostas de malha de pontos $\mathbf{k}$	97
Figura 19	Uma comparação de descrição de estrutura de bandas eletrônica entre <i>ab initio</i> e semi-empírico.	98

Figura 20	Perovskitas de haleto híbridas estudadas e divididas em quatro composições. As combinações de metal com haletos são BX = GeBr, Gel, SnBr e SnI. O quadro esquerdo contém as supercélulas das estruturas 2D. Já o quadro da direita representa a estrutura 3D que foi ampliada, para melhor visualização, da célula unitária padrão encontrada na Figura 1(d).	104
Figura 21	Análise de espessura de camada para os sistemas 2D de família BX. As camadas estudadas são (a) a camada inorgânica L , a qual é dividida entre (b) interface l_{int} e (c) caroço l_{core} , e (d) a camada orgânica l_{org} . Em (e), encontramos um esquema ilustrativo dessas divisões e subclassificações.	108
Figura 22	Análise de distorção envolvendo as distâncias de ligação B–X dentro de um j -ésimo octaedro O_j de todas as composições. Em (a), encontramos valores de distorção de distância de ligação Δd nas regiões de caroço e interface. Adicionamos em (b) uma ilustração do octaedro, assim como o plano equatorial (equa.) e a direção apical (api.). Finalmente, os gráficos (b-c) e (e-f) contêm valores de distância de ligação d_{BX} das regiões caroço l_{core} e interface l_{int} , respectivamente, em equa. e api.	110
Figura 23	Uma análise de variância do ângulo de ligação σ^2 dos ângulos internos θ_{XBX} (θ_i para $i = 1$ até 12) de um j -ésimo octaedro O_j de todas as composições. Em (a), a figura descreve valores de σ^2 nas camadas caroço l_{core} e interface l_{int} . Já em (b), encontramos uma ilustração de todos os θ_{XBX} englobando o plano equatorial e a direção apical.	112
Figura 24	Análise dos ângulos de desvio de ligação entre octaedros θ_{BXB} (distorção externa) para todas as composições 2D e 3D. Dividimos os valores de máximo e mínimo entre duas categorias. A primeira é a direção apical (api.) encontrada em (a-b), enquanto que dados no plano equatorial (equa.) estão em (c-d). Em (e), há um esquema que contextualiza a colheita de dados. Finalmente, a linha cinza, para 180° , sinaliza uma rede de octaedros sem distorções, i.e., uma rede platônica.	115
Figura 25	Grau de penetração Δz do espaçador BA medido nas fronteiras (a) superior e (b) inferior entre l_{org} e l_{int} . Em (c) temos uma ilustração do Δz para uma composição 2D.	116
Figura 26	Entalpias de formação (ΔH_f) para todas as composições 2D e 3D em função do número de camadas.	118
Figura 27	Energias de ligação alternativas para todas as composições 2D ($n = 1, 2, 3, 4$ e 5) e 3D (∞) em (a-e) e (f), respectivamente. Os marcadores estrela roxa e diamante azul claro representam as energias de ligação dos cátions BA e MA.	121

Figura 28	Análise de energias de <i>gap</i> E_g para todas as composições 2D e 3D de todas as famílias estudadas. Uma caracterização geral das famílias se encontra em (a), para o protocolo PBE-1/2+D3+SOC, junto de alguns dados experimentais (estes são detalhados nas Tabelas 22, 23, 24 e 25). Em (b), considerando a composição 3D MASn_2I_3 , há um esquema do efeito que cada protocolo exerceu sobre os orbitais de CBM (LUMO) e VBM (HOMO), e os átomos mais relevantes para tal. Os valores de E_g se encontram em (c-f), mostrando numericamente um variação em função da quantidade de camadas empilhadas n e o protocolo empregado, por família baseada em BX.	123
Figura 29	MHP 2D RP BA_2SnI_4 escolhida para uma análises mais aprofundada: (a) sua célula unitária e (b) caracterização das camadas orgânica (l_{org}) e inorgânica (L).	129
Figura 30	Estrutura eletrônica da MHP 2D RP BA_2SnI_4 calculada através do protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2: (a) estrutura de bandas e (b) densidade de estados projetada. O nível de Fermi foi definido para 0 eV.	130
Figura 31	Estrutura eletrônica de bandas para o caminho de simetria inicial: utilizamos o protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2 e indicamos valores de operador de spin S_z com cores sobre as bandas. VBM ajustado para 0,0 eV.	131
Figura 32	Estrutura eletrônica de bandas para o caminho de simetria simplificado: utilizamos o protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2 e indicamos valores de operador de spin S_z com cores sobre as bandas. VBM ajustado para 0,0 eV.	132
Figura 33	Aqui mostramos (a) a localização da estrutura de bandas excitônica nas proximidades da CBM e (b) suas bandas na íntegra obtidas via MLWF-TB+BSE com dados baseados no protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2.	133
Figura 34	Resposta da função dielétrica ao longo das direções x , y e z . Cada seção mostra uma comparação entre as abordagens IPA e BSE para as partes real (a, c, e, g, i, k) e imaginária (b, d, f, h, j, l). A energia de <i>gap</i> e excitônica de estado fundamental foram inseridas como linhas tracejadas verticais, respectivamente.	136
Figura 35	Em ordem alfabética encontramos as propriedades ópticas: (a) coeficiente de absorção (α_i), (b) índice de refração (n_i), (c) coeficiente de reflectividade (R_i), (d) coeficiente de extinção (κ_i), (e) função de perda de energia (L_i) e (f) a força do oscilador (F_i), os quais se enquadram dentro do espectro visível. Consideramos uma incidência sobre (x - y) e perpendicular (z) ao plano da perovskita 2D RP BA_2SnI_4 . Os resultados apresentam as abordagens IPA (linhas sólidas) e BSE (linhas tracejadas) e consideram a incidência nas direções x (azul), y (vermelho) e z (verde). Linhas tracejadas verticais indicam respectivamente, da esquerda para a direita, as energias fundamental excitônica (E_{gs}) e de <i>gap</i> (E_g).	138

Figura 36	PCE calculado via SLME para a perovskita BA_2SnI_4 utilizando as abordagens IPA e BSE em função da espessura da MHP.	140
Figura 37	Representação da construção de pseudofunção de onda $\tilde{\phi}(r)$ e pseudopotencial iônico $\tilde{V}^{ion}(r)$, partido inicialmente de uma função de onda $\Psi(r)$ e um potencial nuclear $V^{nuc}(r)$ (Kaxiras and Joannopoulos, 2019). A área em rosa corresponde à região do caroço limitada pelo raio de corte r_c a qual recebe a aproximação de caroço congelado. Nela, o potencial se comporta como a curva $-\tilde{Z}^V e^2/r$, onde $\tilde{Z}^V$ representa a carga de valência do átomo (ou uma carga iônica correspondente a um íon composto por um núcleo e os seus elétrons de caroço).	192
Figura 38	Ilustração de todos os orbitais $\psi_n(r)$ encontrados no átomo isolado de platina (Pt) no estado fundamental. Resultados galgados via DFT-LDA para estados 5d ($\sum_{n=1}^9 \psi_{5d^n}$) e 6s (ψ_{6s^1}) ocupados na razão de 9:10 e 1:2, respectivamente. O raio de corte r_c em Bohr separa os elétrons de caroço e valência em duas regiões: oscilante ($0 \leq r < r_c$) e suavemente contínua ($r_c \leq r < \infty$).	195

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Perovskitas Híbridas Halogenadas	17
1.2	Células solares baseadas em Perovskitas	22
1.3	Confinamentos Quântico e Dielétrico em Perovskitas Bidimensionais	26
1.4	Cátions Orgânicos MA e BA	26
1.5	Perovskitas Baseadas em Pb e a Alternativa Ecológica	28
1.6	Causas e Consequências das Distorções de Rede	32
1.7	Objetivos de estudo	34
2	METODOLOGIA	36
2.1	Problema de Muitos Corpos	36
2.1.1	Hamiltoniano de muitos corpos	37
2.1.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	39
2.1.3	Problema de estrutura eletrônica	40
2.2	Métodos baseados em função de onda	41
2.2.1	O Método Hartree-Fock	41
2.3	Método baseado em densidade eletrônica	42
2.3.1	Teoria do Funcional de Densidade	43
2.3.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn	43
2.3.3	Método das Equações de Kohn-Sham	47
2.4	Funcionais de troca e correlação	49
2.4.1	Aproximação de Densidade Local	50
2.4.2	Aproximação de Gradiente Generalizado	51
2.5	Correções de van der Waals na Energia Total	54
2.6	Formulação Relativística das Equações de Kohn-Sham	57
2.6.1	Acoplamento Spin-Órbita	57
2.6.2	Equação escalar-relativística e acoplamento spin-órbita	57
2.7	Correção no Cálculo de Bandas de Energia: DFT-1/2	58
2.7.1	Energia de <i>gap</i> em um sistema interagente	59
2.7.2	Energia de <i>gap</i> no método KS	59
2.7.3	DFT-1/2: um ajuste local	61
2.8	Funções de Base	64
2.8.1	Teorema de Bloch	64
2.8.2	Cálculos periódicos e não-periódicos	65
2.8.3	Células unitárias no espaço real	65
2.8.4	Células unitárias no espaço recíproco	66
2.8.5	A zona de Brillouin	67
2.9	Método Projetor de Ondas Aumentado (PAW)	68
2.10	Método <i>Tight-binding</i>	71
2.10.1	Formalismo e a combinação linear de orbitais atômicos - LCAO	71
2.10.2	<i>Tight-binding</i> semi-empírico	72
2.11	Equação Dielétrica	74
2.12	Formulação da Eficiência do Potencial de Conversão Solar - PCE	77

3	DETALHES COMPUTACIONAIS	80
3.1	Parâmetros de cálculos e testes de convergência	81
3.1.1	Definindo a energia de corte E_{cut}	82
3.1.2	Critérios de convergência eletrônica $E_{\text{diff}}^{\text{ele}}$ e iônica $E_{\text{diff}}^{\text{ion}}$	83
3.1.3	Escolha da malha de pontos $\mathbf{k}$	85
3.1.4	Testes para um cálculo semi-empírico mais eficiente	87
3.2	Cálculos Semi-Empíricos	90
3.3	Análises de resultados	91
3.3.1	Análise estrutural	91
3.3.2	Análise optoeletrônica	92
3.3.3	Análise de densidade de estados	93
3.3.4	Estrutura eletrônica de bandas	94
3.3.5	Análise energética	98
3.3.6	Parâmetros para a Eficiência do Potencial de conversão - PCE	103
4	PEROVSKITAS 2D E 3D	104
4.1	Sistemas de Perovskitas estudados e suas respectivas configurações atômicas	104
4.2	Otimização e Análise Estrutural	105
4.2.1	Parâmetros de rede	105
4.2.2	Espessura das camadas presentes em perovskitas 2D	105
4.2.3	Distorções na camada inorgânica	106
4.2.4	Distâncias de ligação metal-halogênio	108
4.2.5	Variância dos ângulos de ligação internos do octaedro	112
4.2.6	Deformação do ângulo BXB de ligação externo entre octaedros	113
4.2.7	Grau de penetração do espaçador BA	116
4.3	Análise Energética de Estabilidade de MHPs	118
4.3.1	Entalpia de formação	118
4.3.2	Energia de coesão	119
4.4	Análise Eletrônica das Energias de <i>gap</i>	122
4.5	Conclusões Preliminares	128
5	APLICAÇÕES OPTOELETRÔNICAS DA PEROVSKITA BA_2SnI_4	129
5.1	Uma visão geral e motivação	129
5.2	Densidade de Estados	130
5.3	Estrutura de Bandas Eletrônicas	130
5.4	Propriedades Excitônicas	132
5.5	Variação da Massa Efetiva: IPA vs. BSE	135
5.6	Função Dielétrica	135
5.7	Principais Propriedades Ópticas	137
5.8	Predição da Eficiência do Potencial de Conversão	139
5.9	Conclusões Preliminares	140
6	CONCLUSÃO	142
6.1	Perspectivas Futuras	144
	REFERÊNCIAS	145
	APÊNDICE A MÉTODOS DE FABRICAÇÃO PARA MHPS	184

APÊNDICE B	O MÉTODO APROXIMATIVO DE HARTREE	186
APÊNDICE C	MÉTODO APROXIMATIVO DE THOMAS E FERMI	188
APÊNDICE D	REDES CRISTALINAS DE BRAVAIS	189
APÊNDICE E	PSEUDOPOTENCIAIS (PPS)	191
APÊNDICE F	MÉTODO DE ONDAS PLANAS AUMENTADAS (APW)	194
APÊNDICE G	TEOREMA DE FORÇA PARA DESLOCAMENTO NUCLEAR .	196

1 INTRODUÇÃO

1.1 Perovskitas Híbridas Halogenadas

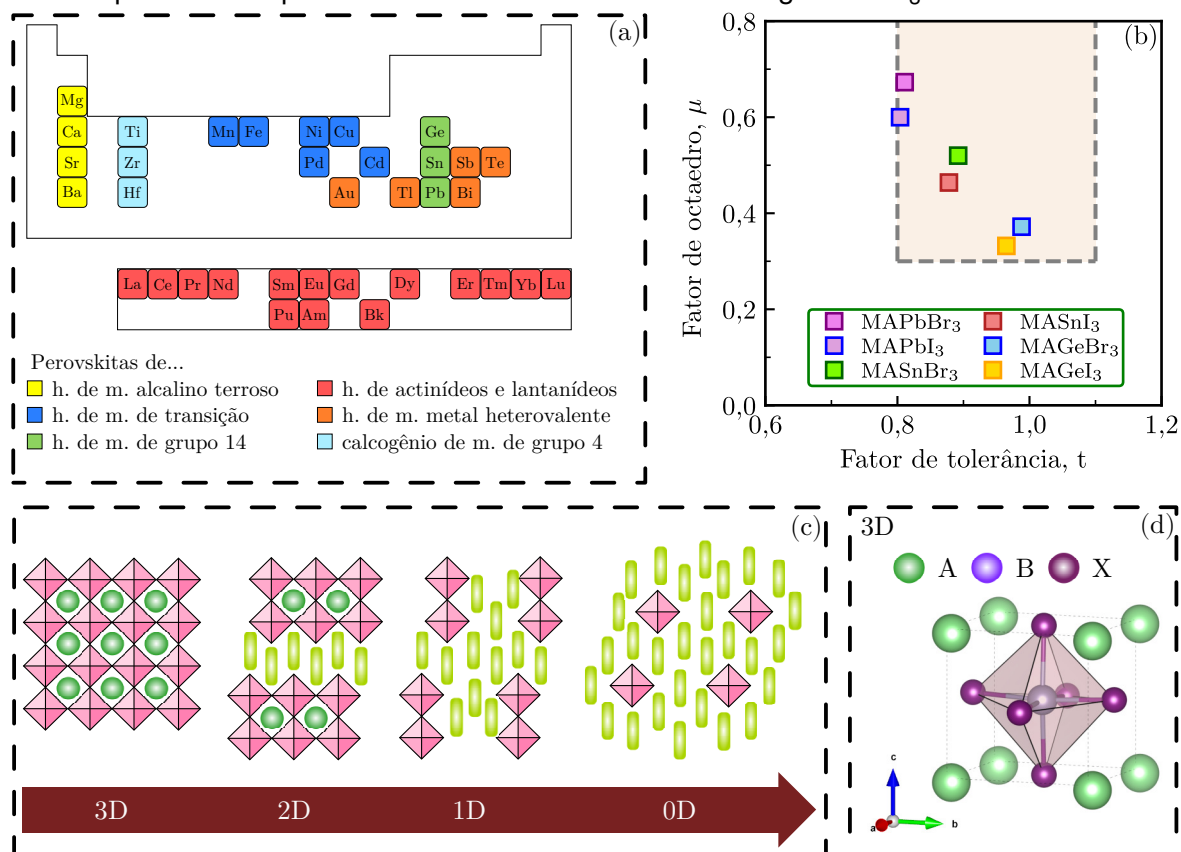
Em meados do século XIX, o geólogo prussiano Gustav Rose descobriu o composto mineral CaTiO_3 , após uma incursão nos montes Urais, batizando-o de perovskita em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexsevich von Petrovski (Galasso, 1969; Tilley, 2016). A estrutura cristalina do composto CaTiO_3 possui fórmula ABX_3 e pode ser encontrada nas formas cúbica, tetragonal e ortorrômbica (Galasso, 1969), caracterizada por interações predominantemente iônicas, com diferenciação entre os papéis dos íons A, B e X (Galasso, 2013). A dinâmica dessa estrutura conferiu propriedades semicondutoras ao material e possibilitou a sua aplicação em dispositivos. Na década de 1940, a perovskita BaTiO_3 receberam os holofotes por causa das suas promissoras propriedades dielétricas e ferroelétricas na aplicação como capacitores e transdutores (Tilley, 2016). Por essa razão, esses materiais promissores ainda chamam a atenção para o desenvolvimento de novos dispositivos fotovoltaicos e optoeletrônicos (Hao et al., 2014; Blancon et al., 2020; Berger et al., 2022; Lekesi et al., 2022).

A flexibilidade composicional das perovskitas possibilita a criação de várias categorias e fases complexas. A Figura 1(a) mostra os grupos baseados nos elementos do grupo 14, nos metais alcalinos terrosos, lantanídeos e actinídeos, heterovalentes, metais de transição e nos calcogênios (Hoeﬂer et al., 2017). Essa diversidade composicional impulsionou uma ampla gama de estudos e investigações da comunidade científica. A Figura 2 ilustra a tendência crescente de publicações envolvendo perovskitas desde 1900. As pesquisas voltadas para esse material aumentaram significativamente no início do século XXI, principalmente por causa das perovskitas híbridas halogenadas com metal¹ (MHPs), que revelaram um salto de eficiência fotovoltaica em pouco tempo. A quantidade de artigos publicados nos últimos três anos já supera o total de publicações da década anterior. Portanto, trata-se de um material ecologicamente correto e promissor na produção de energia limpa.

Um dos primeiros avanços na compreensão das perovskitas foi atrelar a estabilidade do sistema de fórmula ABX_3 (chamado de 3D) ao fator de tolerância (t) de Goldschmidt (Goldschmidt, 1926). De formulação simples e empírica ($t = (r_A + r_X)/(\sqrt{2}(r_B + r_X))$), t utiliza os raios iônicos dos sítios A (r_A), B (r_B) e X (r_X), onde $t = 1$ significa uma estrutura cúbica ideal. Em MHPs, valores no intervalo de estabilidade $0,8 \sim 1,1$ configuram uma estrutura estável (Zhao and Zhu, 2016; Hodges et al.,

¹Termo originário do inglês, *metal halide perovskite* - MHP.

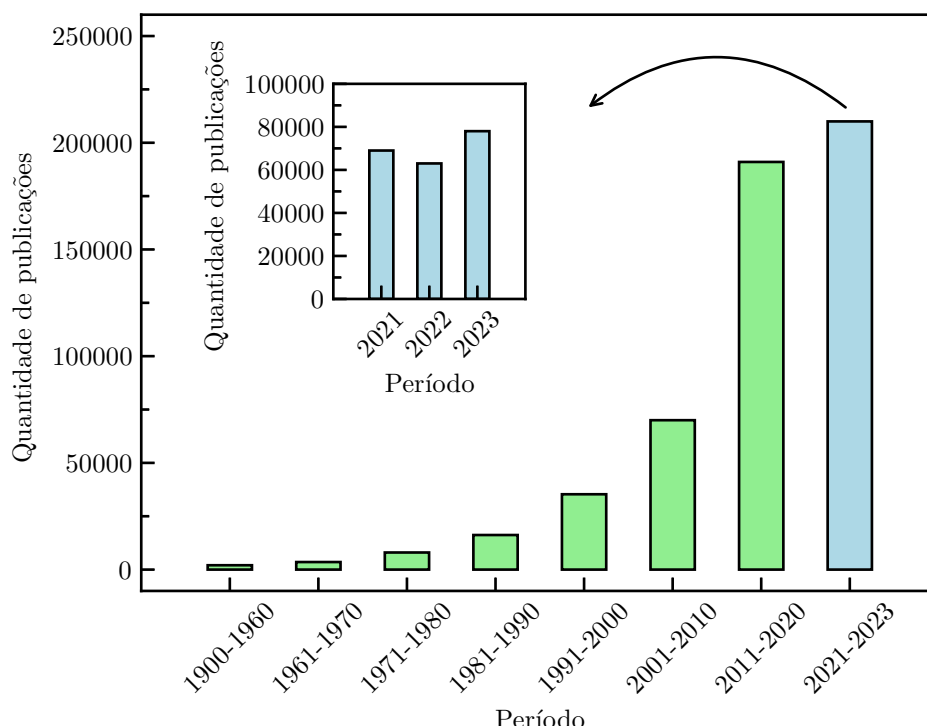
Figura 1 – (a) Destaque, na tabela periódica, para os elementos que compõem os diferentes tipos de perovskitas de haleto, com as siglas "h." e "m." indicando, respectivamente, os elementos haleto e metálicos. (b) Principais MHPs (perovskitas híbridas de haleto metálico), incluindo estruturas baseadas em chumbo (Pb) e alternativas livres de chumbo (*lead-free*), localizadas na região de estabilidade (em verde) conforme os critérios dos fatores de tolerância (t) e de octaedro (μ). (c) Representação esquemática da dimensionalidade das perovskitas, desde estruturas tridimensionais (3D) até zero-dimensionais (0D), evidenciando os componentes orgânicos (esferas e cilindros verdes) e inorgânicos (octaedros em rosa). (d) Esquema da célula unitária típica de uma perovskita tridimensional com fórmula geral ABX_3 .



Fonte: Autoria própria e adaptado de Hoefler et al. e Zhou et al..

2019). Os demais valores de tolerância, tanto para $t < 0,8$ quanto $t > 1,1$, ocasionam na formação de fases não-perovskitas e desfavoravelmente instáveis (Li et al., 2015c). Próximo do limite inferior ($t = 0,8$), um fator t baixo proporciona a formação de uma estrutura de fase ortorrômbica, enquanto torna-se hexagonal ao aproximar-se do limite superior ($t = 1,1$), como é o caso de CsPbI₃ e FAPbI₃ respectivamente (Li et al., 2015c). Todavia, há algumas limitações atreladas a essa metodologia. Dentre elas estão a padronização de valores fixos que consideram compostos ideais com ocupação total dos sítios A, B e X (Sato et al., 2016), e ao método escolhido para os valores dos raios iônicos, derivando da tabela de Shannon ou outras referências alternativas (Straus et al., 2020). Como alternativa, o fator de octaedro (μ) de Li (Li et al., 2008) também contribui para o mapeamento estrutural e relaciona os raios iônicos do cátion B e do

Figura 2 – Levantamento do volume de publicações sobre perovskitas nos séculos XX e XXI, levando em consideração artigos científicos e livros indexados no site *Google Scholar*, plataforma especializada em literatura acadêmica.



Fonte: Autoria própria.

ânion X. Em sua formulação $\mu = r_B/r_X$, um valor de μ abaixo do limite de 0,3 aponta para uma não formação do material. Todavia, esse limite inferior é conservador e outras citações consideram o valor 0,414 como sendo mais adequado (Li et al., 2008; Turnley et al., 2024). Logo, na Figura 1(b), ambos os fatores t e μ se complementam e são capazes de prever a estabilidade das perovskitas do grupo MHP. Os valores de tolerância consideram perovskitas 3D empregando cátions MA e revelam que as composições contendo B = Pb, Ge e Sn e X = I e Br podem ser formados. Portanto, MHPs são estruturas passíveis de formação mesmo apresentando átomos de raio iônico diferentes.

A estrutura de MHPs permite uma grande versatilidade, possibilitando a sua síntese em várias dimensões, de 3D até 0D, como exemplo na Figura 1(c). Dimensões 3D acomodam na cavidade cuboctaédrica do sítio A um íon complexo contendo cátions tais quais o metilamônio ($MA^+ = CH_3NH_3^+$) e o formamidínio ($FA^+ = NH_2CHNH_2^+$). A sua composição mais comum combina os elementos do grupo 14 Ge^{+2} , Sn^{+2} e Pb^{+2} para o metal B, e os elementos Cl^- , Br^- e I^- para haleto (ou halogênio)² X (Tilley, 2016). Um

²Neste trabalho, os termos "haleto" e "halogênio" serão utilizados de forma intercambiável para se referir ao ânion X. Ambos são equivalentes e amplamente empregados nas áreas de física e química computacionais.

modelo representativo da estrutura 3D ABX_3 se encontra na Figura 1(d). Além disso, as fases 2D³ são compostas por camadas planares que possuem uma parte orgânica e outra inorgânica, e exibem muitas possibilidades de fases estrutural e composicional. O resultado é o surgimento de novas e promissoras propriedades (Blancon et al., 2020). Em particular, a família de orientação $\langle 100 \rangle$ é a mais utilizada e possui duas importantes camadas, vistas na Figura 3(a). A primeira camada é inorgânica e compõe-se de um conjunto de n camadas de octaedros empilhadas, enquanto que a segunda é baseada em cátions orgânicos de cadeia longa hidrofóbicos (espaçadores) ao longo da direção $\langle 100 \rangle$. A sua fórmula química é $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ e apresenta os mesmos cátions e ânions que a estrutura 3D, porém a adição do cátion espaçador monovalente A'^+ representa o cátion orgânico monovalente atuando como espaçador. A presença desse cátion orgânico adicional contribui para a estabilização da estrutura cristalina por meio de interações de van der Waals (Mao et al., 2018b), conferindo maior tolerância à presença de componentes orgânicos, maior estabilidade térmica e química, além de propriedades optoeletrônicas aprimoradas e maior estabilidade térmica e química da estrutura cristalina para células solares (Mao et al., 2018b; Blancon et al., 2020).

Dentre as MHPs 2D há um conjunto de configurações estruturais classificadas pelo deslocamento entre camadas inorgânicas consecutivas, conforme representadas na Figura 3(b) (Blancon et al., 2020). Esse deslocamento (ou espaço de fase⁴) ocorre no plano equatorial e pode atingir até $1/2$ célula unitária nos vetores x e y . Já as Figuras 3(c-e) apresentam as fases estruturais com espaço de fase nulo (0, 0), alternado (0, $1/2$) ou ($1/2$, 0), e total ($1/2$, $1/2$), respectivamente, descrevendo as famílias Dion Jacobson (DJ) (Mao et al., 2018a), Cátions Alternados (*Alternating Cation* - ACI) (Soe et al., 2017) e Ruddlesden-Popper (RP) (Stoumpos et al., 2016).

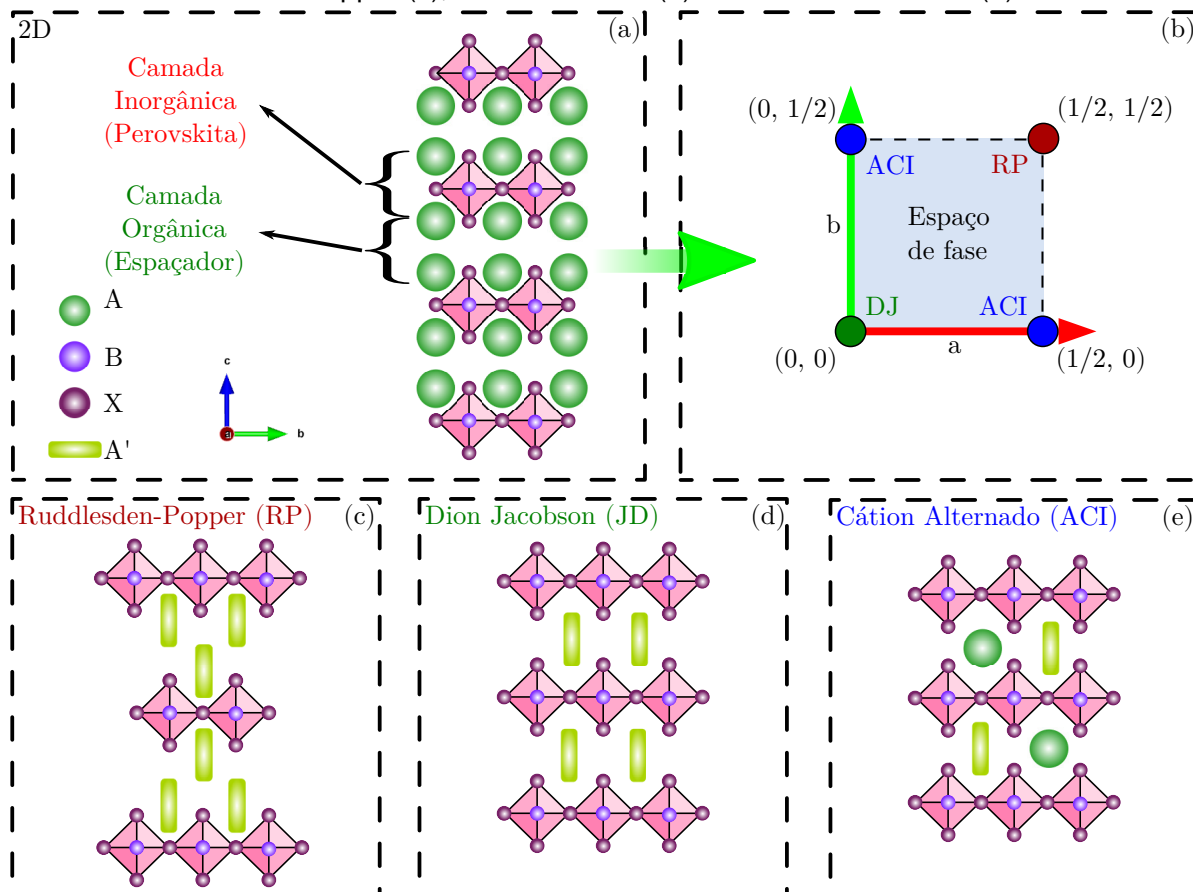
MHPs 2D-RP possuem uma síntese relativamente fácil a baixas temperaturas através de métodos de deposição como *spin coating* (Edri et al., 2013; Chen et al., 2015c; Wang et al., 2015) ou *drop casting* (Li et al., 2015b). Dentre os pontos fortes dessa síntese estão o uso de elementos químicos abundantes e de baixo custo e a possibilidade de controlar as propriedades físico-estruturais por meio do ajuste estequiométrico (Blancon et al., 2020). Em geral, MHPs 2D e 3D de sistemas BX incluem o cátion $A = MA$ junto a chumbo e iodo (PbI_3) (Stoumpos et al., 2016; Soe et al., 2017; Mao et al., 2018a), estanho e iodo (SnI_3) (Mitzi et al., 1994) ou chumbo e bromo ($PbBr_3$) (Li et al., 2017). A preferência por compostos à base de chumbo decorre de sua maior eficiência na conversão fotovoltaica (Kim et al., 2018).

As próximas seções aprofundam cada aspecto da MHP de família RP, sua dimensionalidade e suas vantagens e limitações para aplicação tecnológica. Observa-se

³Uma observação fundamental: o termo "2D" refere-se exclusivamente à camada inorgânica. A estrutura como um todo é tridimensionalmente periódica, razão pela qual é tecnicamente mais apropriado o uso da designação "quase-2D" ("quasi-2D").

⁴No contexto de MHPs, "espaço de fase" refere-se ao deslocamento vetorial relativo entre camadas.

Figura 3 – Uma representação da MHP 2D contendo as camadas orgânica e inorgânica (a). Em (b), há um esquema de deslocamento entre camadas inorgânicas consecutivas e o espaço de fase resultante. O deslocamento, de até $1/2$ célula unitária nas direções a e b , ocorre no plano equatorial, perpendicular à direção $\langle 100 \rangle$ e pode formar os espaços de fase, como as estruturas Ruddlesden-Popper (c), Dion Jacobson (d) e Cátions Alternados (e).



Fonte: Adaptado de Blancon et al..

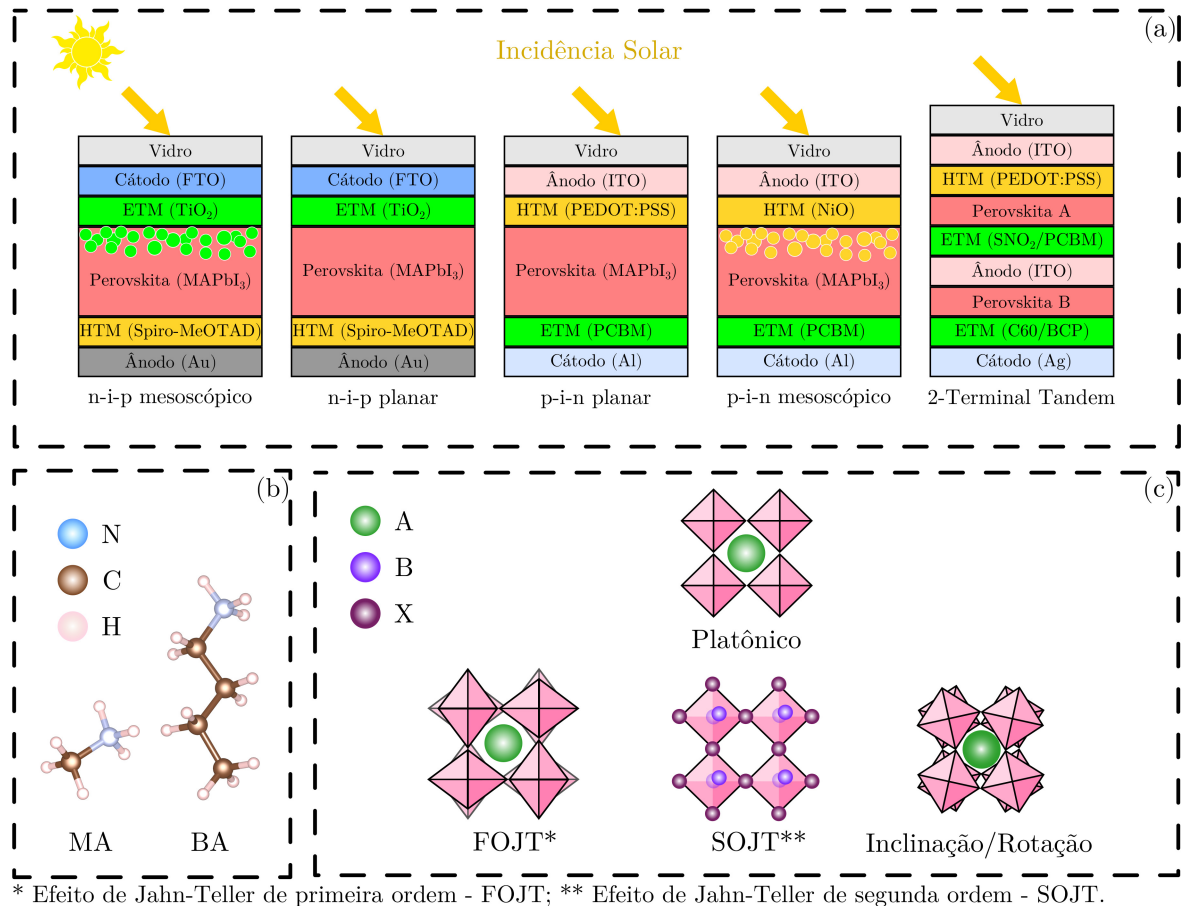
também que o emprego de Pb já se consolidou por razões de maior eficiência do dispositivo (Kim et al., 2018), porém ele apresenta problemas de baixa estabilidade (Eperon et al., 2017) e risco de contaminação pós-degradação (Babayigit et al., 2016), os quais representam uma barreira para sua comercialização (Snaith, 2018). Nesse contexto, a solução é desenvolver composições *lead-free*⁵ de baixo custo de produção e ecologicamente corretas (Berger et al., 2022), as quais ainda precisam ter seu potencial explorado para células solares fotovoltaicas mais eficientes (Giustino and Snaith, 2016). Por fim, a última seção mostra os objetivos de pesquisa e se concentra apenas nas perovskitas de haleto híbridas (ou híbridas de haleto de metal) baseadas em elementos do grupo 14.

⁵Adjetivo do inglês que denomina compostos e materiais cuja composição não contém chumbo.

1.2 Células solares baseadas em Perovskitas

A Figura 4(a) ilustra as arquiteturas mais empregadas de células solares baseadas em MHPs, típicas da terceira geração de tecnologias fotovoltaicas. São apresentadas quatro configurações convencionais (Song et al., 2016; Ansari et al., 2018; Ali et al., 2020) seguidas de um dispositivo que combina perovskitas 2D/3D (Eperon et al., 2016; Kumar et al., 2021). No Apêndice A reportamos outros fatores e detalhes sobre métodos de fabricação empregando MHPs.

Figura 4 – (a) Arquiteturas típicas de células solares de perovskita (PSCs) empregadas atualmente; (b) Representação atômica de cátions orgânicos comumente utilizados nas MHPs, como metilamônio (MA) e butilamônio (BA); (c) Exemplos de distorções estruturais abordadas neste trabalho, incluindo uma estrutura idealizada (platônica), isenta de distorções.



Fonte: Adaptado de Song et al.; Eperon et al. e Tilley.

Um dos principais limites teóricos na produção de células solares é o estabelecido por Shockley e Queisser (Shockley and Queisser, 1961). Ele revela um intervalo de espectro de luz ótimo para um melhor desempenho de conversão e abrange uma energia de *gap* entre 0,9 ~ 1,6 eV, resultando em uma eficiência de conversão de

potência (PCE⁶) de pouco mais de 30% (Rühle, 2016). Na última década, as células solares baseadas em silício (Si) monocristalino atingiram uma eficiência próxima dos 26% (Masuko et al., 2014; Andreani et al., 2019) e correspondem a maior parcela do mercado (mais de 90%). Todavia, o processo de produção é complexo, lento e requer altas temperaturas (até 1150 °C) além de envolver um considerável gasto de energia (Ranjan et al., 2011).

MHPs baseadas em chumbo têm sido extensivamente investigadas para aplicações em células solares de perovskitas (PSC⁷), representantes da terceira geração de células solares da Figura 5, demonstrando avanços significativos na sua comercialização apesar de problemas relativos à sua toxicidade e estabilidade (Mitzi, 1996; Soe et al., 2017; Guedes-Sobrinho et al., 2019; Blancon et al., 2020; Rahil et al., 2022; Guedes-Sobrinho et al., 2023). O PCE desses dispositivos à base de chumbo alcança 25 % (Jeong et al., 2021) para 3D e 17 % (Wu et al., 2019) para 2D, correspondendo aos dispositivos baseados em silício (26 % (Masuko et al., 2014; Andreani et al., 2018)) e apresentando assim uma performance promissora quando misturando heteroestruturas 2D/3D (23 % (Jeon et al., 2018)) e/ou *tandem* Pb-Sn (>29 % (Liu et al., 2025)). Todavia, a toxicidade do chumbo e os impactos ambientais demandam a substituição por metais como o estanho (Jung et al., 2016; Hoefler et al., 2017; Cao and Yan, 2021) que apresenta propriedades optoeletrônicas semelhantes (Noel et al., 2014; Li et al., 2022).

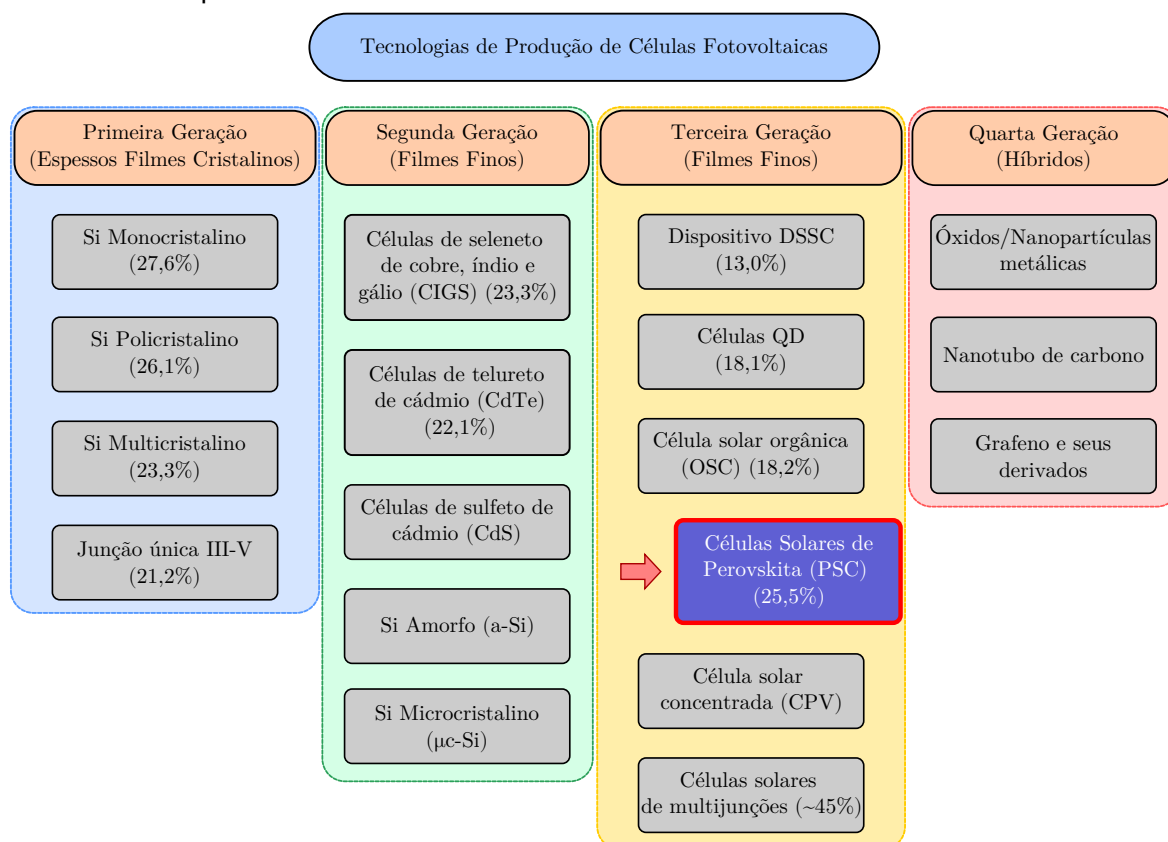
Apesar das vantagens eletrônicas, as MHPs 3D, especialmente as baseadas em Pb, apresentam limitações na área de estabilidade (Zhang et al., 2019; Kim and Seok, 2020), vida útil (Kim et al., 2017; Uddin et al., 2019), oxidação (Uddin et al., 2019) no contato com moléculas como H₂O (Yang et al., 2015a) e O₂ (Aristidou et al., 2015), umidade do ar (Yang et al., 2015a; Wang et al., 2017) e altas temperaturas (Conings et al., 2015; Sutanto et al., 2020), contribuindo para o mecanismo de degradação. Isso afeta a estabilidade termodinâmica, propriedades optoeletrônicas, performance fotovoltaica e durabilidade do dispositivo (Babayigit et al., 2016). Além disso, um dos principais entraves para a industrialização e comercialização de MHPs com Pb é a toxicidade e o risco ambiental (Yu et al., 2020), principalmente em caso de descarte inadequado ou degradação em ambientes úmidos.

Como alternativa viável, MHPs 2D têm se mostrado promissoras como materiais de baixa dimensionalidade para a comercialização da nova geração de dispositivos fotovoltaicos em razão do aprimoramento de suas características optoeletrônicas e estabilidade quando comparados ao análogo 3D (Jung et al., 2016; Etgar, 2018; Soe et al., 2018). Desses fatores, destacam-se a estabilidade termodinâmica (Kim et al., 2012; Zhou et al., 2014; Tavakoli et al., 2018; Zheng et al., 2020; Kim et al., 2022;

⁶Termo originário da língua inglesa, *power conversion efficiency* - PCE, o qual avalia a capacidade efetiva de conversão de energia solar incidente em energia elétrica. Tudo isso munido do efeito fotovoltaico.

⁷Sigla do inglês, *perovskite solar cell* - PSC.

Figura 5 – Variedade de dispositivos utilizados em células fotovoltaicas ao longo das quatro gerações tecnológicas. Destacam-se as arquiteturas baseadas em Si e perovskitas, especialmente na terceira geração. Alguns dispositivos possuem seus respectivos valores de PCE indicados entre parênteses.



Fonte: Figuras baseadas nos autores Pastuszak and Węgierek.

Quan et al., 2016) e resistência à umidade (Smith et al., 2014; Cao et al., 2015a; Tsai et al., 2016). As MHPs 2D têm mostrado maior estabilidade ambiental e resistência à umidade graças à presença de cátions espaçadores volumosos, como butilamônio, que criam estruturas tipo Ruddlesden-Popper (Blancon et al., 2020).

MHPs 2D são vantajosas pois combinam as melhores características de semicondutores 3D e 2D (Blancon et al., 2020; Soe et al., 2018), acarretando em propriedades optoeletrônicas promissoras, incluindo uma absorção de luz eficiente, maior tolerância a defeitos e éxcitons fortemente ligados que podem ser ajustados via engenharia de estrutura (n camadas e cátions orgânicos) para favorecer o transporte de carga (Kumar et al., 2021); sendo então empregadas na fabricação de novos semicondutores (Blancon et al., 2018; Wu et al., 2019; Liu et al., 2019b; Cohen et al., 2019; Bati et al., 2020) para dispositivos de conversão de energia solar nas últimas décadas (Kim et al., 2012; Zhou et al., 2014; Tavakoli et al., 2018; Zheng et al., 2020; Kim et al., 2022). Apesar desse cenário favorável, ainda há desafios a serem vencidos. Decerto, precisamos expandir o conhecimento sobre as características estruturais e o efeito de perturbações

externas sobre os filmes sintetizados de MHPs, em particular tentando incrementar seu PCE, por meio de controle estrutural e otimização eletrônica.

Em especial, as MHPs 2D RP baseadas em Pb, Sn e Ge vem chamando a atenção devido à elevada capacidade de ajuste estrutural e eletrônico (Mitzi et al., 2001; Mitzi, 2004; Takahashi et al., 2007), permitindo a engenharia de banda, mobilidade e estabilidade. Nessa direção, MHPs RP com espaçador butilamônio ($\text{BA} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$), visto na Figura 4(b), atingiram uma eficiência de $\sim 17\%$ (Zhang et al., 2017; Wu et al., 2019; Liang et al., 2020), considerando variações relativas à arquitetura escolhida. Por outro lado, MHPs 2D RP baseadas em estanho contendo BA revelaram um PCE significativamente mais baixo de $\sim 2,5\%$ (Cao et al., 2017). Essa redução alarmante de eficiência deve-se à oxidação do Sn (Konstantakou and Stergiopoulos, 2017), precursores contendo impurezas (Kerner et al., 2022), cristalização descontrolada (Chen et al., 2015b), e/ou filme de baixa qualidade (Zhou et al., 2014; Wang et al., 2014), afetando diretamente as propriedades optoeletrônicas. Sn é uma alternativa promissora ao Pb e requer maior investigação para transpor o desafio do controle da oxidação e desenvolver arquiteturas otimizadas capazes de explorar todo o potencial de PSCs baseados em Sn (Abate, 2017; Liang and Gao, 2017).

O comportamento optoeletrônico em perovskitas 2D é altamente ajustável pela engenharia química das camadas orgânica e inorgânica (Wu et al., 2021), controlando diretamente parâmetros chave como energia de *gap*, absorção de luz e energia de ligação excitônica (Mitzi, 2001). Esses impactos vêm dos confinamentos dielétrico e quântico, os quais determinam a formação e estabilidade de éxcitons (Even et al., 2014; Blancon et al., 2018), além de influenciar diretamente a eficiência da dissociação de cargas para o transporte em dispositivos (Wu et al., 2022). Aliás, essa estrutura quase-poço quântico das perovskitas 2D configura camadas inorgânica e orgânica atuando como poços de potencial e barreiras dielétricas, o que gera grande energia de ligação excitônica e anisotropia de transporte (Wu et al., 2021). Propriedades óptica e eletrônica são igualmente influenciadas por fatores estruturais como heterogeneidades locais de fase, distorção de octaedro, espessura de camada, interações orgânico-inorgânicas e ambiente dielétrico, todos os quais causam quebra de simetria e alteram o ambiente dielétrica (Kang and Wang, 2017; Raja et al., 2019); alterando assim a cristalização do filme, o que modifica a spintrônica e as propriedades optoeletrônicas do material (Blancon et al., 2020). Por isso, é crítico entender a engenharia do filme e o comportamento optoeletrônico para aprimorar a produção e comercialização de PSCs. Exceto por estudos recentes (Chen et al., 2021; Li et al., 2023; Silveira et al., 2024), as propriedades excitônicas e outras características físicas de MHPs 2D ainda são pouco exploradas e necessitam maiores investigações.

Portanto, mesmo se tratando de um material que demanda maior escalabilidade industrial, MHPs tem potencial para atingir a estabilidade e durabilidade de PVs de

Si com menor custo de produção e várias outras vantagens mencionadas. Além do mais, uma proposta inovadora em estágio inicial revelou a possibilidade de reciclagem e rejuvenescimento de PSCs utilizando água e solventes de baixo custo (Xiao et al., 2025), o que abre a possibilidade futura de reduzir o custo da eletricidade e proporcionar uma produção sustentável.

1.3 Confinamentos Quântico e Dielétrico em Perovskitas Bidimensionais

Como mencionado anteriormente, as MHPs 2D consistem em camadas inorgânicas de espessura n separadas por camadas de espaçadores orgânicos. Essa configuração provoca confinamentos quânticos que restringem os portadores de carga (elétrons e buracos) no interior das camadas inorgânicas de octaedros BX_6 . O forte confinamento quântico influencia as propriedades físicas na forma de (i) abertura da energia de *gap*, relativa ao análogo 3D, conforme a espessura das camadas reduz com n (Tanaka and Kondo, 2003); causando também (ii) elevação da energia de ligação excitônica devido ao aprimoramento das interações coulombianas (Blancon et al., 2018); e (iii) a ocorrência de transporte de cargas anisotrópico, em virtude da redução da mobilidade na direção perpendicular às camadas orgânicas (Tu et al., 2018; Milot et al., 2016)

Adicionalmente, o efeito de confinamento dielétrico surge da diferença significativa entre as constantes dielétricas das camadas orgânica e inorgânica na direção de empilhamento da MHP 2D. Enquanto as camadas orgânicas apresentam constantes dielétricas no intervalo de $\epsilon = 2$ a 3, as inorgânicas variam entre $\epsilon = 6$ e 10 (Blancon et al., 2018; Traore et al., 2018; Tanaka and Kondo, 2003), afetando diretamente as propriedades optoeletrônicas do sistema. Entre as principais consequências desse confinamento temos (i) a amplificação da atração coulombiana elétrons-buracos (Blancon et al., 2018), (ii) a supressão da geração de cargas livres (Blancon et al., 2017), e (iii) uma resposta óptica anisotrópica, com a presença de éxcitons *bright* nos planos inorgânicos (Liu et al., 2019a; Guo et al., 2018)

1.4 Cátions Orgânicos MA e BA

Os cátions orgânicos possuem dinâmica estrutural ou rotacional dependente da temperatura. O cátion MA da Figura 4(b), sob aumento de temperatura, apresenta um crescente movimento dinâmico e não coordenado no interior das gaiolas cuboctaédricas⁸ (Mattoni et al., 2015; Carignano et al., 2015; Fridriksson et al., 2020), o que induz mais distorção e maior quebra de simetria da camada de octaedros BX_6 (Mattoni et al.,

⁸O termo indica as cavidades formadas pela rede inorgânica nas perovskitas 3D; em perovskitas 2D, essa cavidade pode ser encontrada, porém a estrutura se difere ao incluir camadas inorgânicas com espaçadores.

2015). Portanto, cátions A são sensíveis a temperatura, o que pode estar relacionado à distorções e inclinação (*tilting*) dos octaedros (Barman et al., 2003; Billing and Lemmerer, 2008; Tilley, 2016; Spanopoulos et al., 2019) o que é agravado na transição de altas para baixas temperaturas.

No contexto de MHPs 2D, a presença do espaçador BA, da Figura 4(b), tende a causar uma mudança de orientação da rede inorgânica adjacente devido à perda de simetria (transição de fase a baixa temperatura). Isso pode configurar uma restrição conformacional dos *moieties*⁹ orgânicos (Soe et al., 2019), porém o cátion BA limita o rearranjo da rede por suas interações com os haletos das ligações B–X dos octaedros adjacentes, resultando em uma redução na liberdade de rotação do cátion MA (Fridriksson et al., 2020) e penetração do espaçador sobre essa região (Guedes-Sobrinho et al., 2023).

Contudo, é sob condições de temperatura ambiente que temos a oportunidade de controlar a fase local dos grãos cristalinos¹⁰ da perovskita (Leng et al., 2018); por isso as sínteses de MHPs são tão promissoras ao possuir a possibilidade de execução à temperatura ambiente. Essa modalidade de sintetização permite certa estabilidade de fases metaestáveis ou coexistência de múltiplas fases, especialmente em filmes finos de MHPs (Liu et al., 2018; Blancon et al., 2020). Em especial, a rigidez da rede afeta a propensão do sistema a distorções na célula unitária, influenciando diretamente a estabilidade, mobilidade de carga e propriedades excitônicas do sistema (Leng et al., 2018; Blancon et al., 2020). O conhecimento ainda é limitado sobre a física por trás de como a rigidez da rede e a dinâmica estrutural impactam nas propriedades de MHPs 2D, especialmente em regimes de múltiplas camadas $n > 1$. Todavia, já foi revelada a presença de flutuações de campo local induzidas pela orientação de cátions MA e BA (Guedes-Sobrinho et al., 2023), o que afeta o potencial local e o ambiente dielétrico da rede, influenciando propriedades excitônicas e eletrônicas de MHPs 2D e se mostra um fator vital para otimizar esse material. As propriedades estruturais e eletrônicas sofrem um impacto direto desses momentos de dipolo, modificando a largura da energia de *gap* e na resposta do material à absorção do fóton, modificando os confinamentos dielétrico¹¹ e quântico¹² do sistema. A interação cátion-orgânico e suas flutuações podem de fato afetar o *gap* indiretamente via distorções estruturais ou modulação de

⁹Substantivo plural do inglês, *moiety*, que significa uma parte ou metade de uma molécula; uma referência aos cátions MA e BA que contêm um amônio $[\text{NH}_4^+]$.

¹⁰Grão cristalino é um termo utilizado na cristalografia e é um conceito vital para a compreensão dos portadores de carga e difusão em PSC baseada em MHPs policristalinas (Chu et al., 2017; Cho et al., 2022).

¹¹O confinamento dielétrico surge da disparidade de constantes dielétricas entre camadas orgânica ($\approx 1 - 3$) e inorgânica (> 5), promovendo barreiras para separação de cargas e éxcitons fortemente ligados.

¹²Em perovskitas 2D o confinamento quântico decorre da limitação dimensional da rede inorgânica. Geralmente < 10 nm para $n = 1$ ou 2.

campo elétrico interno (*Stark effect*¹³) (Walters et al., 2018).

A busca de uma predição precisa através do uso de modelos de primeiros princípios para dinâmicas estruturais de MHPs 2D é um desafio (Blancon et al., 2020; Guedes-Sobrinho et al., 2023). Mesmo havendo uma semelhança com outros materiais 2D como o grafeno, perovskitas 2D apresentam uma dinâmica estrutural distinta, fortemente influenciada pelas interações orgânico-inorgânicas e pela natureza híbrida do material. A interação orgânica-inorgânica é responsável por impactar na estabilidade de fase, orientação dos domínios, localização de estados eletrônicos e dinâmica de acoplamento elétron-fônon (Kang and Wang, 2017; Ni et al., 2017; Hong et al., 2020; Guedes-Sobrinho et al., 2023); por exemplo, há a formação de ligações de hidrogênio entre cátion A' e halogênio apical X que podem causar distorções na rede de octaedros inorgânicos (Billing and Lemmerer, 2008). As análises precisam focar nos impactos da composição e dinâmica estrutural (Yin et al., 2018; Raja et al., 2019), a interação entre o *moiety* orgânico e a parte inorgânica (Todd et al., 2019) e perturbações externas sobre a estrutura de fase como temperatura (transições ortorrômbica-tetragonal-cúbica), pressão (indução de transições de fase eletrônica e estrutural) e ambiente químico (ação da umidade na forma de hidratação reversível) (Billing and Lemmerer, 2008; Pradeesh et al., 2012; Berry et al., 2015) sobre as propriedades físicas do sistema.

1.5 Perovskitas Baseadas em Pb e a Alternativa Ecológica

Pontos fortes e fracos das PSCs baseadas em Pb:

Desde o final da década de 2000, MHPs baseadas em Pb assumiram um papel de protagonismo no desenvolvimento de materiais fotovoltaicos (Kojima et al., 2009; Pradeesh et al., 2012; Cao et al., 2015a; Yin et al., 2018; Todd et al., 2019; Guedes-Sobrinho et al., 2019; Li et al., 2020b; Octavio de Araujo et al., 2021; Adnan and Prakash, 2021; Guedes-Sobrinho et al., 2023), concorrendo com as células solares de Si (Masuko et al., 2014; Andreani et al., 2019; Li et al., 2020a; Jeong et al., 2021; Energy, 2024) como potenciais substitutas. A presença do Pb nas MHPs contribui para propriedades optoeletrônicas superiores como *gap* direto ideal, forte absorção na região do espectro visível e altos tempos de vida dos portadores de carga, o que resulta em eficiências fotovoltaicas elevadas (Kim et al., 2018). As eficiências laboratoriais atingidas por essas PSCs são próximas a 25% (Jeong et al., 2021; Energy, 2024), comparáveis aos dispositivos baseados em silício cristalino de alta performance, que apresentam recordes próximos a 26%; permitindo atingir energias de *gap* teórico, dependendo da metodologia *ab initio* empregada, e experimental de 1,50~1,66 eV (Octavio de Araujo et al., 2021) e ≈1,55 eV (Leguy et al., 2016; Jiang et al., 2017), respectivamente, para a

¹³O termo descreve a separação e mudanças nos níveis de energia de átomos e moléculas frente à presença de um campo elétrico (Stark, 1914).

MHP 3D MAPbI₃.

Em contrapartida, a natureza hidrofílica dessas MHPs, baixa resistência à umidade e às altas temperaturas ainda são um obstáculo a sua comercialização (Phuong et al., 2016; Han et al., 2020; Yeom et al., 2020; Yu et al., 2020), pois, nessas condições, a decomposição térmica e/ou por hidrólise leva à formação de PbI₂ e à desorganização da estrutura da perovskita (Li and Liu, 2017; Li et al., 2020b; Arobi et al., 2021). A consequência é a queda de eficiência e vida útil da PSC (Kim et al., 2017; Guan et al., 2020), como é o caso da MHP 3D FAPbI₃ (Koh et al., 2013; Yang et al., 2015c), além do risco de contaminação do meio ambiente por causa da toxicidade do Pb. Íons de Pb²⁺ podem se complexar com ânions (como NO₃⁻ ou Cl⁻) na água de chuva caso ocorra uma possível ruptura desse encapsulamento, reforçando a necessidade de substituição desse metal (Hao et al., 2014; Noel et al., 2014; Krishnamoorthy et al., 2015). O seu vazamento pode contaminar o solo, plantas e animais e, indiretamente, humanos, causando envenenamento por chumbo que pode levar, mesmo sendo casos raros em contextos ambientais urbanos, ao coma ou até a morte (CDC, 2024; IHME, 2024). Todavia, como já mencionado anteriormente, fatores como a engenharia do dispositivo (Zhou et al., 2014), o controle da cristalização do filme (Chen et al., 2015b) e o encapsulamento da perovskita (Smith et al., 2014; Weerasinghe et al., 2015; Tsai et al., 2016; Uddin et al., 2019; Ma et al., 2022) podem contornar essas desvantagens e conter uma possível contaminação.

Alternativas para o problema ecológico do Pb:

A comunidade científica apresenta esforços no desenvolvimento de alternativas às MHPs baseadas em Pb, buscando superar os desafios relacionados à toxicidade ambiental e à instabilidade estrutural. Sn²⁺ (Mitzi et al., 1994; Hao et al., 2014; Noel et al., 2014; Cao et al., 2017; Wang et al., 2020; Gill et al., 2022; Li et al., 2022; Javed et al., 2023) e Ge²⁺ (Krishnamoorthy et al., 2015; Ma et al., 2018; Chang et al., 2019; Gill et al., 2022; Li et al., 2022; Morteza Najarian et al., 2023) são alternativas isoeletrônicas ao Pb²⁺ em estruturas perovskitas, pois também pertencem ao grupo 14 e podem ocupar o sítio B na estrutura ABX₃. Todavia, Sn²⁺ pode sofrer rápida oxidação para Sn⁴⁺, prejudicando a estabilidade (Konstantakou and Stergiopoulos, 2017); enquanto que para o Ge²⁺ a instabilidade é mais severa e exige um controle rigoroso das condições sintéticas (Chiara et al., 2021).

Outra opção é adotar arquiteturas bidimensionais (2D Ruddlesden-Popper) para contornar o problema de estabilidade termodinâmica frente a estímulos externos como umidade (Smith et al., 2014; Spanopoulos et al., 2019; Ghimire and Klinke, 2021), porém, com o ponto negativo de reduzir a mobilidade de portadores, aumentar o *gap* e prejudicar o PCE (Tsai et al., 2016) (o tipo de fabricação é um fator decisivo e impacta diretamente o PCE do dispositivo PSC, como mencionado no Apêndice A). Apesar das limitações no PCE, perovskitas 2D oferecem uma promissora combinação de estabi-

lidade aprimorada e propriedades optoeletrônicas derivadas tanto de perovskitas 3D quanto de semicondutores moleculares orgânicos bidimensionais (Blancon et al., 2020). PSCs 2D têm maior resistência à umidade (Chu et al., 2017; Spanopoulos et al., 2019) e à medida que o número de camadas inorgânicas (n) aumenta, em perovskitas 2D tipo Ruddlesden-Popper, ocorre uma diminuição do confinamento quântico, resultando em valores de *gap* óptico cada vez mais próximos aos observados em perovskitas 3D (Guedes-Sobrinho et al., 2023). A estrutura das perovskitas 2D é fortemente dependente da composição química (Saparov and Mitzi, 2016), especialmente dos cátions orgânicos espaçadores, bem como das condições de síntese, influenciando diretamente propriedades como energia de *gap* (Mao et al., 2018b), forte anisotropia (Ishihara et al., 1990; Danelon et al., 2024), estabilidade e comportamento excitônico (Fieramosca et al., 2019).

Perovskitas ecológicas:

Nas últimas décadas, publicações da literatura vem investigando MHPs 3D ecológicas ao substituir o Pb pelos metais Sn (Noel et al., 2014; Hao et al., 2014; Cao and Yan, 2021) e Ge (Stoumpos et al., 2015; Krishnamoorthy et al., 2015). Esses metais possuem propriedades optoeletrônicas semelhantes, apesar de apresentarem um mecanismo de degradação distinto e mais acelerado, em comparação ao Pb (Noel et al., 2014; Chiara et al., 2021), o que tornou mais relevante a busca por aprimorar a estabilidade (Hoefler et al., 2017). Todavia, Sn e Ge, diferentemente do Pb, apresentam menor toxicidade ambiental quando considerados seus compostos típicos empregados em perovskitas (Babayigit et al., 2016; Chiara et al., 2021), embora certos subprodutos da degradação, como o HI, possam ser nocivos. Apesar disso, há uma crescente preocupação com o produto da degradação das PSCs baseadas em Sn (Babayigit et al., 2016). Durante a degradação de PSCs à base de Sn, pode haver formação de ácido iodídrico HI, o que acidifica o meio e pode agravar os efeitos corrosivos ou tóxicos. Em algumas condições, isso pode representar um risco toxicológico superior ao de compostos de Pb, apesar da menor toxicidade do Sn.

Em especial, o Sn possui um orbital de valência s^{214} e raio iônico muito próximos do Pb (Chen et al., 2015b; Fabini et al., 2020; Li et al., 2022; Swift and Lyons, 2023), além de igualmente sofrer modificações nas suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas pela interação com o cátion A e ânion X (Hoefler et al., 2017). Já o Ge, em comparação ao Pb e Sn, possui caráter mais covalente e eletronegativo, com um menor raio iônico em comparação com o Pb (próximo de $1,6\times$) (Shannon, 1976; Chen et al., 2015b; Morteza Najarian et al., 2023), o que afeta a ligação Ge–X e pode modificar as

¹⁴Esse orbital s^2 é denominado no inglês como *lone electron pairs* e se refere a pares de elétrons não ligantes que permanecem localizados em um átomo. Em compostos de metais do grupo 14 - como Pb^{2+} , Sn^{2+} e Ge^{2+} - o par de elétrons do orbital ns^2 pode atuar como um *lone electron pair* estereoativamente ativo, ou seja, pode causar distorções na geometria da rede cristalina quando não é perfeitamente esférico e interage assimetricamente com o ambiente cristalino.

propriedades ópticas e estruturais da perovskita. O Ge, em contraste, é um elemento abundante e apresenta o menor risco ao meio ambiente, embora seja propenso à oxidação quando em contato com o ar (Chiara et al., 2021). A oxidação é proeminente, dificulta a sua síntese e limita a sua investigação (Krishnamoorthy et al., 2015; Stoumpos et al., 2015). A maior tendência à oxidação do Ge, especialmente para o estado Ge^{4+} , está relacionada à menor estabilização do par de elétrons s^2 em comparação com o Pb, um reflexo da menor manifestação do efeito do par inerte em elementos mais leves, classificando o Ge como o mais reativo (Stoumpos et al., 2015; Hoefler et al., 2017) e podendo apresentar propriedades magnéticas emergentes, como o ferromagnetismo, em certas composições dopadas ou sob condições específicas (Chang et al., 2019)

A troca do átomo de Pb pelo Ge causa um aumento da energia de *gap* devido a ação conjunta dos seguintes fatores: (i) menor raio iônico do Ge^{2+} que reduz o volume da célula unitária e altera o ângulo de ligação B–X–B; (ii) a sua maior eletronegatividade e caráter covalente afetando a dispersão e o alinhamento dos orbitais de banda de valência e condução; (iii) e o seu orbital $4s^2$ que apresenta menor contribuição relativística e menor delocalização do que o orbital $6s^2$ do Pb^{2+} , resultando em um topo da banda de valência (VBM) mais profundo e uma energia de *gap* mais larga. Tais variações ainda são sensíveis à interação com o cátion A (Stoumpos et al., 2015; Chang et al., 2019) e com forte dependência da escolha do elemento químico que ocupa a posição de ânion X (Tang et al., 2009; Page et al., 2016; Bernasconi and Malavasi, 2017; Bernasconi et al., 2018; Chiara et al., 2021), afetando a distorção da rede cristalina, a hibridização dos orbitais dos elementos B e X e a largura da energia de *gap* e a sua natureza direta ou indireta.

Tendo em mente os prós e contras de ambos os candidatos, a comunidade científica enxerga o Sn como o melhor substituto atual para o futuro das PSCs (Abate, 2017; Liang and Gao, 2017). Embora o cátion Ge^{2+} apresente desafios quanto à sua oxidação espontânea para Ge^{4+} , estratégias recentes de síntese têm demonstrado que perovskitas baseadas em Ge podem exibir estabilidade aprimorada quando incorporadas em arquiteturas 2D ou em ligas com outros metais, como Pb ou Sn (Chiara et al., 2021; Babaei et al., 2022). A engenharia dessas ligas (2D/3D) (Eperon et al., 2016; Chiara et al., 2021), assim como de estruturas mistas Ge–Pb (Yang et al., 2021) e Ge–Sn (Azizman et al., 2023), visa explorar sinergias entre estabilidade, absorção óptica e alinhamento de bandas.

Cálculos teóricos já revelaram que MHPs 2D baseadas em GeBr, GeI, SnBr e SnI apresentam uma energia de *gap* promissora para aplicações fotovoltaicas (Danelon et al., 2024). Todavia, a estabilidade térmica, ambiental e à umidade dessas composições ainda sejam questões críticas.

1.6 Causas e Consequências das Distorções de Rede

Distorções via efeitos de Jahn-Teller:

Vários fatores internos e externos podem causar mudanças nas propriedades de estruturas cristalinas. Uma delas é o chamado efeito de Jahn-Teller (JT) - ou distorção de octaedro - e pode ser classificado entre JT de primeira (FOJT¹⁵) e segunda ordens (SOJT¹⁶), que estão esquematizados na Figura 4(c). FOJT causa uma deformação (na forma de alongamento ou encurtamento) do octaedro como um sinal de busca de mais estabilidade. Essa nova forma do octaedro BX₆ distorcido, encurtando (alongando) quatro ligações B–X sobre o plano equatorial e alongando (encurtando) outras duas apicais, resulta na remoção da degenerescência de orbitais parcialmente ocupados. No tocante às MHPs, tanto 3D quanto 2D, JT exerce um efeito indireto sobre os metais cuja a contribuição para a energia de *gap* é significativa. Os orbitais de condução *p* do haleto (ânion X) e *s/p* do metal (cátion B) sofrem redução de degenerescência, modificando as propriedades ópticas do sistema. Dentre ambos os casos, o alongamento do octaedro é o mais comum, o qual reduz a simetria da célula unitária para tetragonal ou ortorrômbica (Zhou et al., 2011; Tilley, 2016).

Por outro lado, o efeito SOJT ocorre quando há uma mistura de orbitais de estado localizado no interior da valência (principalmente o orbital *s* do cátion B (Fabini et al., 2020; Li et al., 2022; Swift and Lyons, 2023)) e de estado fundamental, reduzindo assim a energia do estado fundamental do sistema (Pearson, 1983; Halasyamani, 2004; Fabini et al., 2016). Em perovskitas, a consequência é o deslocamento do cátion B para fora do centro do octaedro (comportamento não centro-simétrico), resultando em uma mudança de simetria. Globalmente, o deslocamento ocorre em todos os metais identicamente, possivelmente causando pequenas interações com os cátions orgânicos. Esse comportamento interativo com os cátions altera as propriedades estruturais e dielétricas, onde o deslocamento do cátion B rompe a centro-simetria, gerando momentos de dipolo localizados que podem interagir com o cátion A (especialmente se ele for polar ou assimétrico, como o MA⁺) (Tilley, 2016; Li et al., 2017; Chang et al., 2019).

Outrossim, ambas as distorções de FOJT e SOJT se mostram sensíveis ao ambiente químico ao seu redor, de modo que as perovskitas podem retornar à estrutura simetricamente cúbica à altas temperatura e pressão. Em conjunto com os cátions orgânicos, as distorções de JT podem alterar a largura da energia de *gap*, geralmente estreitando as bandas e modificando a sobreposição de orbitais, além de distorções estruturais (Umebayashi et al., 2003). Portanto, comparando estruturas platônicas¹⁷ e aquelas contendo distorções, estas apresentaram bandas de valência e condução com

¹⁵Sigla do inglês, *first-order Jahn-Teller effect*.

¹⁶Sigla do inglês, *second-order Jahn-Teller effect*.

¹⁷O termo platônico significa uma estrutura perfeitamente simétrica e sem distorções.

menor dispersão ou deslocadas em energia em relação ao nível de Fermi (Umebayashi et al., 2003) como consequência das distorções providenciadas pelos efeitos FOJT e SOJT. O que mostra a sua relevância tanto no estudo das propriedades estruturais quanto eletrônicas do sistema.

Inclinação e rotação de octaedros:

Octaedros de MHPs 2D e 3D compartilham vértices entre si por toda a sua rede cristalina. Os ânions haletos X localizados nos vértices compartilhados permitem graus de liberdade para rotações e inclinações dos octaedros BX_6 (Glazer, 1972), devido à flexibilidade angular das ligações B–X–B. Essas distorções recorrentes podem resultar de tensões internas associadas a desajustes estéricos no reticulado cristalino, como no caso de um fator de tolerância de Goldschmidt diferente de 1 ($t \neq 1$), indicando desproporção entre os tamanhos dos íons A, B e X, ou estarem correlacionadas com deslocamentos fora do centro do cátion B induzidos por efeitos como o SOJT (Lee et al., 2016). Portanto, a inclinação dos octaedros, Figura 4(c), pode ser entendida como uma resposta estrutural às forças internas e interações iônicas no reticulado, assim como compensação pela ocupação ineficiente da cavidade cuboctaédrica pelo cátion A, visando a minimização da energia livre do sistema (Glazer et al., 1993; Tilley, 2016).

As rotações e inclinações dos octaedros BX_6 ocorrem de forma cooperativa entre unidades vizinhas, podendo ser em fase ou fora de fase¹⁸, conforme a classificação proposta por Glazer (Glazer, 1972). Em muitos casos, encontramos estresses oriundos de (I) estresses originados de anisotropias nos parâmetros de rede ou tensões epitaxiais (Lee et al., 2016), ou (II) substituição dos cátions A e B por elementos de raio iônicos diferentes (Prasanna et al., 2017), especialmente nas regiões de interface, como em filmes finos ou heteroestruturas, onde octaedros BX_6 estão em contato com outras fases (orgânicas ou inorgânicas) (Tilley, 2016), resultando em alterações estruturais locais que impactam fortemente propriedades ópticas, eletrônicas e de transporte (Prasanna et al., 2017).

Efeito de raio iônico:

O raio iônico é um fator importante, no tocante aos sítios A, B e X, para a formação dos octaedros (visto anteriormente com os fatores μ e t na Figura 1(b)) e na presença de distorções estruturais (na Figura 4(c)), como as induzidas por efeitos de Jahn-Teller (particularmente em cátions B com configurações eletrônicas degeneradas), ou por rotação e inclinação de octaedros resultantes de desajustes estéricos nos sítios A, B e X (Li et al., 2022). Especialmente em rotações/deslocamento de cátions, a influência do raio iônico é mais aparente ao substituir Pb por Ge (Li et al., 2022; Morteza Najarian et al., 2023), o que reduz o raio efetivo de B da perovskita, o fator de tolerância e tende a favorecer distorções estruturais (inclusive de tipo pseudo-Jahn-Teller em Ge^{2+} e Sn^{2+}).

¹⁸Os termos fase e fora de fase se referem a um padrão de repetição na mesma e oposta direções, respectivamente.

A substituição de Pb^{2+} por cátions do grupo 14, como Ge^{2+} e Sn^{2+} , pode intensificar a atividade estereoquímica do par s^2 não-ligante devido à maior contribuição do orbital s ao estado fundamental. Esse fenômeno, associado ao efeito pseudo-Jahn-Teller, pode induzir distorções na rede e impactar propriedades optoeletrônicas (Hoeffler et al., 2017; Li et al., 2022). Todavia, outros estudos apontam para estratégias capazes de suprimir a atividade estereoquímica do par s^2 , minimizando a hibridização com orbitais do haleto e, assim, reduzindo distorções estruturais. A introdução de cátions orgânicos capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com os ânions haleto pode reduzir a hibridização dos orbitais s^2 do cátion B com orbitais p dos haletos, mitigando distorções estruturais e favorecendo o transporte de portadores de carga (Morteza Najarian et al., 2023).

1.7 Objetivos de estudo

A presente pesquisa contribui para a investigação, desenvolvimento e caracterização de materiais optoeletrônicos e, ao fazê-lo, combina cálculos teóricos computacionais de primeiros princípios (*ab initio*) e semi-empíricos em duas etapas. Inicialmente, as análises são via a metodologia da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e buscam investigar as propriedades eletrônicas, de estabilidade termodinâmicas e estruturais de perovskitas de haleto híbridas. Já a última etapa foca em um candidato 2D da etapa anterior, integrando as abordagens *ab initio* e semi-empírica, na predição de suas propriedades optoeletrônicas como candidato à aplicação como dispositivo fotovoltaico. A análise segue o escopo da Aproximação da Partícula Independente (IPA) e da Equação de Bethe-Salpeter (BSE).

Etapa 01

A etapa inicial constitui a base do presente trabalho. As MHPs escolhidas são de família RP com fórmula química $\text{A}'_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ para 2D e ABX_3 para 3D (*bulk*), onde os cátions monovalentes são o metilamônio ($\text{A} = \text{MA}$) e o espaçador butilamônio ($\text{A}' = \text{BA}$). As composições de MHP 2D geradas para $n = 1$ até 5 camadas e seus análogos 3D são objeto de caracterização, os quais queremos compreender a influência do raio iônico e das distorções estruturais sobre as propriedades eletrônicas, como a energia de *gap*, a delocalização dos estados de fronteira e a estabilidade térmica e eletrônica dos sistemas.

Já os objetivos secundários, e não menos importantes, são:

- Investigação da relação entre propriedades estruturais e eletrônicas quanto ao motivo estrutural inorgânico (octaedros $\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$);
- Avaliar o impacto do emprego dos metais $\text{B} = \text{Ge}$ e Sn , ecologicamente corretos, visando substituição do chumbo (Pb);

- Observar a mudança de haletos $X=\text{Br}$ e I sobre todas as propriedades;
- Detalhamento do efeito de interação entre cátions orgânicos (espaçador e aquele presente dentro das cavidades cuboctaédricas) sobre a deformação estrutural da cadeia inorgânica;
- Avaliar o efeito do empilhamento de camadas sobre as propriedades eletrônicas de todas as composições através da energia de *gap*;
- Busca de um protocolo de cálculo que melhor descreva as propriedades dos sistemas compatíveis com aqueles encontrados na literatura.

Etapas 02

Tendo em mente a importância dos éxcitons na caracterização do comportamento óptico de um sistema, esse estudo foca na quantificação da energia de ligação excitônica, examinando a resposta óptica linear através de um espectro de absorção na MHP BA_2SnI_4 . Isso é essencial para alcançar uma separação de carga ótima e dispositivos optoeletrônicos baseados em perovskitas. A proposta se apoia na premissa de dispositivos ecologicamente corretos livres de chumbo.

Dentre alguns objetivos secundários, encontramos:

- Análise eletrônica por meio da densidade de estados (DOS) e da estrutura de bandas: maiores contribuidores nos estados do topo da banda de valência (VBM) e fundo da banda de condução (CBM);
- Função dielétrica no espectro de luz visível e seus tensores;
- Eficiência do potencial de conversão solar (PCE) e seus fundamentos;
- Coeficiente de absorção do sistema frente ao espectro de luz visível;
- Índice de refração do sistema frente ao espectro de luz visível;
- Coeficiente de Reflexão do sistema frente ao espectro de luz visível;
- PCE em função da espessura da MHP 2D;
- Comparação dos resultados obtidos IPA vs. BSE.

2 METODOLOGIA

2.1 Problema de Muitos Corpos

As propriedades da matéria dependem majoritariamente da estrutura eletrônica, a qual emerge das interações entre elétrons e núcleos atômicos, o que as tornam fascinantes e direcionam o foco para cálculos de estrutura eletrônica desses materiais. Todavia, foi apenas com o desenvolvimento da mecânica quântica que os sistemas atomísticos puderam ser melhor compreendidos. A sua base teórica só foi possível após o desenvolvimento da física moderna, a qual apresentou importantes avanços na direção de compreender o comportamento da matéria e da luz em estudos e experimentos como, por exemplo, no problema da radiação de corpo negro de Planck, o efeito fotoelétrico de Einstein, o modelo atômico de Bohr, o conceito de comprimento de onda associado a uma partícula material proposto por de Broglie, e outros (McMahon, 2005; Kaxiras, 2003).

Esses e outros avanços culminaram no desenvolvimento da equação de Schrödinger para a aplicação em sistemas multieletrônicos e poliatômicos, como os encontrados em sistemas moleculares e sólidos cristalinos. Por meio de sua resolução é possível extrair as propriedades da matéria, com foco na estrutura eletrônica, ao considerar um sistema contendo um conjunto de núcleos e elétrons que interagem via forças coulombianas. Todavia, por se tratar de um sistema de muitos corpos, torna-se inviável obter uma solução exata, exceto para sistemas extremamente simples, demandando então aproximações como, por exemplo, a aproximação de Born-Oppenheimer, a qual realiza o desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear (Kohanoff, 2006). Todavia, apesar dessa aproximação poder tratar a transição radiativa com correções adequadas, ela é incapaz de descrever o acoplamento não-adiabático entre estados eletrônicos e vibracionais, efeitos relativísticos, a energia cinética nuclear, e outros.

Assim, desacoplados os graus de liberdade eletrônicos dos nucleares, as aproximações mais utilizadas para resolver o problema de muitos corpos na equação de Schrödinger eletrônica (problema de estrutura eletrônica) são baseados na função de onda e na densidade eletrônica. Essa seção aborda os métodos mais destacados que derivaram dessas aproximações mencionadas. No entanto, primeiramente vamos descrever o Hamiltoniano, a aproximação de Born-Oppenheimer e o problema de estrutura eletrônica como fundamento para descrever os métodos baseados em função de onda (Hartree e Hartree-Fock) e densidade eletrônica (Teoria do Funcional de Densidade - DFT). Os demais tópicos do capítulo se aprofundam em DFT (seus funcionais e correções), pois nas últimas décadas essa ferramenta tem angariado um comprovado destaque no cálculo da estrutura eletrônica da matéria condensada pela

sua vantagem computacional¹ sobre os métodos Hartree e Hartree-Fock (Kohanoff, 2006).

2.1.1 Hamiltoniano de muitos corpos

Inicialmente, por questões de simplificação, trataremos do problema não relativístico, enquanto que o problema relativístico será tratado posteriormente. Nesse contexto, levando em conta que as perovskitas são cristais cuja descrição deve ser feita em nível quântico, a equação fundamental que governa um sistema quântico é a equação de Schrödinger dependente do tempo, onde a função de onda de muitos corpos para N elétrons e M núcleos é $\Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}; t) \equiv \Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)$, e deve respeitar a simetria estatística fermiônica/bosônica. Assumindo que o Hamiltoniano não depende explicitamente do tempo, é possível aplicar o método de separação de variáveis:

$$\Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}; t) = \psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})e^{-i(E/\hbar)t}, \quad (1)$$

onde E é a energia total do sistema.

Porém, é preciso fazer algumas considerações que viabilizem escrever o problema para estados estacionários. Sendo assim, a generalização da equação de Schrödinger para muitos corpos, assumindo potenciais independentes do tempo, leva à seguinte forma para o sistema total

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}; t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}; t) + \hat{V}(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}; t) \Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}; t). \quad (2)$$

Considerando um caso onde os potenciais são independentes do tempo para $\hat{V}(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}; t) = \hat{V}(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})$, e utilizando o método de separação de variáveis, o Hamiltoniano do sistema também será independente do tempo e a solução da equação de Schrödinger será o produto de duas funções, sendo uma delas dependente apenas do tempo e a outra das posições $\mathbf{R}_\alpha$ e $\mathbf{r}_i$:

$$\Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}; t) = \psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})f(t). \quad (3)$$

A solução da parte temporal é

$$f(t) = e^{-Et/\hbar}, \quad (4)$$

enquanto que a parte espacial constitui a equação de Schrödinger independente do

¹Comparativamente, considerando um mesmo sistema, a DFT tem a vantagem de proporcionar um melhor custo-benefício. Todavia, ao adicionarmos outros métodos corretivos, a DFT também pode apresentar um inviável alto custo computacional. Portanto, a metodologia deve ser implementada de modo inteligente.

tempo

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E\psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}). \quad (5)$$

Assim, considerando $Z_\alpha e$ e M_α como a carga e a massa nuclear e m e e a massa e carga eletrônica, respectivamente, o Hamiltoniano de um sistema composto de elétrons e núcleos será

$$\begin{aligned} \hat{H}(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) = & \hat{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{e-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \\ & + \hat{V}_{e-e}(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{n-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\}). \end{aligned} \quad (6)$$

O primeiro termo da Equação (6) é o operador de energia cinética de M núcleos,

$$\hat{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{(-i\hbar\nabla_{\mathbf{R}_\alpha})^2}{2M_\alpha}, \quad (7)$$

onde $\nabla_{\mathbf{R}_\alpha} = \partial/\partial\mathbf{R}_\alpha$. O segundo termo da equação é o operador de energia cinética de N elétrons,

$$\hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_i})^2}{2m}. \quad (8)$$

O terceiro termo é o potencial que age sobre os elétrons devido aos M núcleos,

$$\hat{V}_{e-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}. \quad (9)$$

onde ϵ_0 representa a permissividade do vácuo. O quarto termo corresponde à interação elétron-elétron, evitando duplicações nos somatórios simétricos $i < j$,

$$\hat{V}_{e-e}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (10)$$

E o último termo compreende a interação núcleo-núcleo,

$$\hat{V}_{n-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha<\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (11)$$

A função de onda de muitos corpos deve respeitar a estatística quântica: ser antissimétrica sob troca de elétrons (férmions) e, para núcleos (bósons ou férmions), a simetria depende do *spin* nuclear, embora, com frequência, os núcleos sejam tratados como partículas clássicas ou distinguíveis. Isso torna a equação de Schrödinger impossível de se resolver analiticamente, a não ser em casos muito específicos como o

átomo de hidrogênio; e essa dificuldade cresce exponencialmente com N e a presença de correlações eletrônicas. A origem do problema está associada a dois fatores relevantes. Inicialmente temos um sistema de muitos corpos e, por fim, a ação da interação Coulombiana entre elétrons que termina por impossibilitar a separação de variáveis na equação de Schrödinger. Uma saída para isso é o emprego de métodos aproximativos, sendo que primeiramente consideraremos a aproximação de Born-Oppenheimer (Born and Oppenheimer, 1927; Martin, 2004).

2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) (Born and Oppenheimer, 1927; Szabo and Ostlund, 1996; Martin, 2004; Kohanoff, 2006) propõe particionar a função de onda do sistema entre ondas eletrônicas e nucleares através de um desacoplamento adiabático. Devido à razão de massas entre núcleos e elétrons (tipicamente da ordem de 1836), assume-se que os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons. Isso permite tratar o movimento eletrônico separadamente, como se os núcleos estivessem fixos em um dado instante (desacoplamento adiabático). *A priori*, podemos tratar a função de onda eletrônica como solução de uma equação de Schrödinger estacionária, com os núcleos mantidos fixos em suas posições. Como resultado, temos a separação do Hamiltoniano em uma parte eletrônica e outra nuclear, em que a função de onda possui a seguinte forma:

$$\Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \psi_e(\{\mathbf{R}_\alpha^p\}, \{\mathbf{r}_i\})\psi_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (12)$$

onde o termo $\psi_e(\{\mathbf{R}_\alpha^p\}, \{\mathbf{r}_i\})$ compete uma função de onda para os elétrons com coordenadas eletrônicas e nucleares, onde as coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}_\alpha^p\}$ apresentam uma dependência paramétrica. Isso se deve ao fato da função de onda eletrônica ser função das coordenadas nucleares, enquanto que a função de onda nuclear $\psi_n(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ depende apenas das coordenadas nucleares. O operador Hamiltoniano do sistema será uma soma entre a parte nuclear e eletrônica descrevendo o movimento de N elétrons e M núcleos:

$$\hat{H}(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \hat{H}_e(\{\mathbf{R}_\alpha^p\}, \{\mathbf{r}_i\}) + \hat{H}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}). \quad (13)$$

Assim, podemos escrever a equação de onda eletrônica

$$\hat{H}_e\psi_e(\{\mathbf{R}_\alpha^p\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E_e\psi_e(\{\mathbf{R}_\alpha^p\}, \{\mathbf{r}_i\}), \quad (14)$$

e seu Hamiltoniano será $\hat{H}_e(\{\mathbf{R}_\alpha^p\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{e-n}(\{\mathbf{R}_\alpha^p\}, \{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{e-e}(\{\mathbf{r}_i\})$. Essa equação de Schrödinger descreve o movimento eletrônico. Por outro lado, a equação

de onda nuclear será

$$\hat{H}_n \psi_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_n \psi_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (15)$$

onde seu Hamiltoniano será $\hat{H}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \hat{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{n-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\})$. Essa equação descreve os modos vibracionais e rotacionais das posições relativas dos núcleos no potencial efetivo gerado pelos elétrons. O Hamiltoniano eletrônico resultado da aproximação de Born-Oppenheimer pode ser escrito de modo que $\hat{H}_e = H_{BO}$, assim

$$H_{BO} = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar \nabla_{\mathbf{r}_i})^2}{2m} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}. \quad (16)$$

Já o Hamiltoniano nuclear apresenta a forma

$$H_n = \sum_{\alpha=1}^M \frac{(-i\hbar \nabla_{\mathbf{R}_\alpha})^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha<\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (17)$$

A formulação apresentada, como qualquer aproximação, contém limitações. Além de não considerar efeitos relativísticos e limitar a energia cinética do sistema apenas aos elétrons, a aproximação BO assume que os elétrons permanecem no mesmo estado quântico (geralmente o fundamental) correspondente à configuração nuclear em cada instante, não permitindo transições não-adiabáticas entre diferentes estados eletrônicos. A energia do estado m pode variar, porém o elétron não muda de estado. Isso significa que a metodologia também ignora a possibilidade de uma transição não radiativa entre estados eletrônicos distintos.

Mesmo com a aproximação BO, a solução da Equação (14) ainda é impossível. Devido ao termo de interação elétron-elétron $\hat{V}_{e-e}$, a equação eletrônica (16 permanece um problema de muitos corpos, cuja solução exata é inviável para sistemas com muitos elétrons e que, se ignorado, resumiria às somas de Hamiltonianos de um elétron (Fazzio et al., 2004; Thijssen, 2007).

Como vimos, a aproximação BO desacopla as coordenadas de elétrons e núcleos resultando nas duas Equações (14) e (15), mas ainda não resolve o problema da estrutura eletrônica. Na próxima seção veremos que tal solução pode ser aproximada pelos métodos baseados em função de onda e densidade eletrônica.

2.1.3 Problema de estrutura eletrônica

Para extrairmos as propriedades eletrônicas, energéticas e outras, presentes no sistema atômico, convém utilizarmos a equação eletrônica desacoplada obtida via aproximação BO. Por outro lado, a Equação (14) representa um problema de estrutura eletrônica que impossibilita encontrar uma solução analítica (Tsuneda, 2014), a não ser que o sistema seja simples tal qual o átomo de hidrogênio ou seus análogos (Szabo

and Ostlund, 1996; Tsuneda, 2014).

Resolver esse problema significa explorar métodos de solução da equação de Schrödinger eletrônica que nos permitem estudar a estrutura eletrônica. Esses métodos podem ser classificados em duas categorias: aqueles baseados em função de onda multieletrônica (Hartree e Hartree-Fock), e aqueles baseados na densidade eletrônica (Thomas e Fermi, e consequentemente, a DFT).

Todavia, cabe uma observação as soluções apresentadas. Por definição, a DFT de Kohn-Sham reformula o problema da estrutura eletrônica usando a densidade como variável fundamental e é obtida a partir de orbitais de um sistema auxiliar de partículas não interagentes, o que não implica dependência direta da função de onda real multieletrônica. No corpo desta tese, discorreremos que o ferramental escolhido para os cálculos resolve o problema de estrutura eletrônica como tal.

2.2 Métodos baseados em função de onda

2.2.1 O Método Hartree-Fock

O método Hartree, mencionado no Apêndice B, propôs uma solução numérica auto-consistente que simplifica o problema eletrônico de muitos corpos. Essa simplificação consiste em aproximar o problema de muitos elétrons por um conjunto de equações de partícula única, onde cada elétron sente um potencial médio devido aos demais. Todavia, a solução se mostrou imprecisa, pois o método ignora a troca e a correlação do sistema. Em 1930, um físico soviético aperfeiçoou o método Hartree (Fock, 1930). Vladimir A. Fock corrigiu os orbitais monoelétrônicos de Hartree da Equação (176) ao substituir o produto por um único determinante de Slater. Dessa maneira, o método era capaz de resgatar a antissimetria da função de onda e considerar a natureza fermiônica dos elétrons, os quais obedecem ao princípio de exclusão de Pauli (resultando na interação de troca), o que foi antes negligenciado por Hartree.

Reescrevendo a Equação (176),

$$\Psi_{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (18)$$

considerando um fator $1/\sqrt{N!}$ de normalização. Outra peculiaridade, acrescentada por Fock nos orbitais monoelétrônicos de Hartree-Fock (HF), foi opção de considerar a contribuição de *spin* σ (agora *spin*-orbitais de HF). Cada uma das $\psi_i(\mathbf{r}_j)$ da determinante

de Slater na Equação (18) compõe a forma:

$$\psi_i(\mathbf{r}_j, \sigma) = \sum_{\sigma} \psi_{\sigma,i}(\mathbf{r}_j) \cdot \chi(\sigma), \quad (19)$$

onde $\chi(\sigma)$ é a função de *spin* α ou β , descrevendo uma expansão em base de *spin* usando combinação linear de funções monoelétrônicas pelas autofunções de *spin* dos elétrons do sistema. Contudo, dependendo da aproximação adotada (HF restrito ou irrestrito), o spin pode ser tratado de forma explícita ou simplificada.

Reescrevendo então a energia total da Equação (177), obtemos

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_e | \Psi_{HF} \rangle = \langle \Psi_{HF} | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + V_{ext} | \Psi_{HF} \rangle. \quad (20)$$

Aplicando novamente o método variacional para minimizar essa energia, encontramos a equação de HF ou de orbitais monoelétrônicos de HF:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{eff}^{HF}(\mathbf{r}_i) \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (21)$$

Note que a diferença em relação a Equação (178) está no potencial efetivo de HF $\hat{V}_{eff}^{HF}$ que corrige o problema da auto-interação eletrônica causado pelo desacoplamento entre funções de elétron não interagentes. O termo de Fock representa a correção de troca, que surge da imposição da antissimetria da função de onda e elimina parcialmente os efeitos de auto-interação presentes no potencial de Hartree. Portanto, o potencial efetivo passa a ser $\hat{V}_{eff}^{HF} = V_{ext} + \hat{V}_{HF}$.

A solução do método HF descreve com boa precisão sistemas moleculares simples, mas falha para metais de transição ou átomos mais pesados e na descrição de forças fracas. O método é limitado e não leva em consideração a correlação entre elétrons. HF descreve os elétrons como partículas independentes em um campo médio quântico, negligenciando correlações dinâmicas além da troca. Em outras palavras, a função de onda de um elétron é afetada pela presença dos demais através do potencial efetivo, incentivando o desenvolvimento de métodos corretivos pós-Hartree-Fock. Esses métodos aproximativos tentam corrigir essa falha, porém são caros e demandam muito tempo computacional (Kohanoff, 2006).

2.3 Método baseado em densidade eletrônica

Diferentemente dos métodos baseados diretamente na função de onda, os métodos baseados na densidade eletrônica, como a DFT, reformulam o problema de muitos elétrons em termos de um sistema auxiliar de partículas independentes, cuja densidade eletrônica coincide com a densidade eletrônica do sistema real interagente (Kohanoff, 2006). A DFT permite, em princípio, descrever de forma mais completa os efeitos de

correlação eletrônica por meio do funcional de troca e correlação, o que representa uma vantagem sobre os métodos de Hartree e Hartree-Fock, que negligenciam ou tratam parcialmente esses efeitos. No entanto, a acurácia da DFT depende diretamente da qualidade das aproximações adotadas para esse funcional (Tsuneda, 2014). A aproximação de Thomas-Fermi, discutida no Apêndice C, representa uma contribuição histórica importante para a formulação da DFT, por introduzir a ideia de funcional da densidade. No entanto, a DFT moderna, baseada nas equações de Kohn-Sham, supera as limitações da aproximação de Thomas-Fermi ao introduzir um sistema auxiliar de partículas independentes para tratar com maior precisão a energia cinética eletrônica.

2.3.1 Teoria do Funcional de Densidade

A DFT oferece uma abordagem alternativa que contorna diversas limitações dos métodos de Hartree, Hartree-Fock e Thomas-Fermi, especialmente no que diz respeito à descrição da correlação eletrônica, à eliminação do erro de auto-interação e ao melhor equilíbrio entre precisão e custo computacional. E a sua fundamentação teórica respeita um arcabouço baseado nos teoremas descritos em duas etapas. Primeiro com a parceria dos físicos austríaco W. Kohn com o francês P. C. Hohenberg (Hohenberg and Kohn, 1964) e, posteriormente, com Sham (Kohn and Sham, 1965).

Por ora, adotaremos a notação através das unidades atômicas por questões de conveniência. Assim, as unidades de comprimento e energia passam a ser dadas em Bohr ($1 \text{ Bohr} = 0,529177$) e em Hartree (onde $1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Rydberg}$ e -1 Rydberg é a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio), respectivamente. Adotamos também o sistema eletrostático como gaussiano ($4\pi\epsilon_0 = 1$) e, com valor unitário, o módulo da carga do elétron (e), a massa do elétron (m) e a constante de Planck ($\hbar$) (Zettili, 2001; Kohanoff, 2006). Os orbitais de Kohn-Sham podem ser interpretados como estados de energia ocupados ou desocupados em um sistema auxiliar de partículas não interagentes. Contudo, os níveis de energia resultantes não correspondem necessariamente aos níveis excitacionais do sistema físico real, exceto sob condições específicas, como no caso do HOMO que pode estar relacionado ao potencial de ionização.

2.3.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) constituem a base da DFT (Hohenberg and Kohn, 1964; Kutzelnigg, 2006). **1º Teorema:** *O potencial externo V_{ext} de um sistema eletrônico determina univocamente a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, e vice-versa, havendo então uma relação de correspondência de um para um entre ambos.*

Demonstração: Inicialmente suponhamos o contrário, ao assumir que a relação entre densidade eletrônica e potencial externo não é unívoca de tal forma que dois

potenciais externos V_{ext} e V'_{ext} resultem na mesma densidade eletrônica do estado fundamental ρ_0 . Cada um desses potenciais resulta em uma função de onda de estado fundamental (Φ , Φ') e uma energia igualmente de estado fundamental (E_0 , E'_0), portanto seus respectivos Hamiltonianos ($\hat{H}$, $\hat{H}'$) se diferem apenas por esses potenciais, assim

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + V_{ext}, \quad (22)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + V'_{ext}. \quad (23)$$

Então, o valor esperado dos Hamiltonianos fornecem as energias de estado fundamental

$$E_0 = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle, \quad (24)$$

$$E'_0 = \langle \Phi' | \hat{H}' | \Phi' \rangle. \quad (25)$$

Aplicando o princípio variacional no valor esperado E_0 ao utilizar, como chute inicial, Φ' associado ao Hamiltoniano $\hat{H}'$, encontramos a desigualdade:

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Phi' | \hat{H} | \Phi' \rangle = \langle \Phi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | \hat{H}' | \Phi' \rangle = \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (26)$$

para o outro valor esperado, E'_0 , fazemos o oposto ao considerar Φ associado ao Hamiltoniano $\hat{H}$, temos então a outra desigualdade:

$$\begin{aligned} E'_0 &< \langle \Phi | \hat{H}' | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{H}' - \hat{H} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (27)$$

Ao somarmos essas duas Equações (26) e (27) encontramos uma contradição onde $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$ o que representa um absurdo matemático. Portanto, concluímos que estados fundamentais diferentes ($\Phi \neq \Phi'$) resultam em densidades eletrônicas diferentes ($\rho \neq \rho'$) e, por sua vez, potenciais externos diferentes ($V_{ext} \neq V'_{ext}$) correspondem a densidades eletrônicas diferentes, confirmando a relação unívoca entre o potencial externo e a densidade eletrônica.

Baseada na univocidade da densidade com o estado fundamental, o primeiro teorema permite uma expansão conceitual, onde o valor esperado de qualquer operador $\hat{O}$ no estado fundamental corresponde a um observável O que também é um funcional

da densidade, assim:

$$O[\rho] = \langle \Phi[\rho] | \hat{O} | \Phi[\rho] \rangle. \quad (28)$$

Com isso, é esperado que a energia do estado fundamental também seja funcional da densidade eletrônica.

O funcional universal F_{HK} é um termo do valor esperado da energia de um sistema multieletrônico E_{HK} para um determinado potencial externo V_{ext} ,

$$E_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Phi[\rho(\mathbf{r})] | \hat{T}_S + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}) | \Phi[\rho(\mathbf{r})] \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (29)$$

onde,

$$F_{HK}(\mathbf{r}) = \langle \Phi[\rho(\mathbf{r})] | \hat{T}_S + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}) | \Phi[\rho(\mathbf{r})] \rangle. \quad (30)$$

O funcional universal da Equação (30) merece atenção e possui a formulação:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho], \quad (31)$$

onde encontramos, da esquerda para a direita, a energia cinética exata do sistema interagente e a interação coulombiana clássica.

2º Teorema: *A energia de estado fundamental do sistema E_0 é o mínimo do funcional de energia total $E[\rho]$ do sistema eletrônico, desde que a densidade eletrônica seja a correta $\rho_0(\mathbf{r})$. Caso contrário ($\rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$), a densidade escolhida não resultará em E_0 .*

Demonstração: Pelo princípio variacional, podemos minimizar a energia do sistema, desde que obedeça a condição de minimização,

$$E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0(\mathbf{r})] \equiv E_0. \quad (32)$$

Nela, podemos escrever a energia associada à uma densidade $\rho(\mathbf{r})$ qualquer,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}, \quad (33)$$

enquanto que, escrevermos a energia do estado fundamental associada à densidade eletrônica correta $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}. \quad (34)$$

O funcional universal em ambas as equações, nesse contexto, será o mesmo ($F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})]$). Em seguida, calculando a diferença entre as energias (33) e

(34), chegamos a:

$$E[\rho(\mathbf{r})] - E[\rho_0(\mathbf{r})] = \int [\rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})]d^3\mathbf{r} \geq 0, \quad (35)$$

que obedece a mesma condição de contorno citada anteriormente em (32). Esse resultado demonstra a validade do teorema ao provar que a energia será a do estado fundamental apenas para $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

Através das condições demonstradas anteriormente e da Equação (28), podemos aplicar o método variacional no valor esperado do Hamiltoniano eletrônico de BO em (16) e encontrar a menor energia do sistema pela expressão:

$$E_0 = \min \langle \Phi[\rho] | \hat{H}_e | \Phi[\rho] \rangle, \quad (36)$$

que respeita a normalização da densidade eletrônica $\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) = N$ para um total de N elétrons no sistema. A Equação (36) é então a minimização do funcional de energia total e pode ser resolvida por meio de multiplicadores de Lagrange. A sua solução toma a forma:

$$\delta \left[E_{HK}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) - N \right) \right] = 0, \quad (37)$$

onde

$$\frac{\delta E_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (38)$$

para o multiplicador de Lagrange μ que impõe a conservação do número de partículas. A sua condição variacional é:

$$\frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu, \quad (39)$$

sendo válido somente se $\rho(\mathbf{r})$ for N -representável.

Com a solução, podemos escrever a equação de energia do sistema no estado fundamental como:

$$\begin{aligned} E_{HK}[\rho(\mathbf{r})] &= F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d(\mathbf{r})d(\mathbf{r}') + G_{HK}[\mathbf{r}]. \end{aligned} \quad (40)$$

Todavia, os teoremas de HK não dão a tão esperada forma para o funcional de energia dependente da densidade eletrônica. O papel desses teoremas é apenas demonstrar que tal funcional tem fundamento. Porém, o funcional tomará forma apenas

através das equações de Kohn-Sham presentes na próxima seção.

2.3.3 Método das Equações de Kohn-Sham

O esquema criado pelos físicos W. Kohn e L. J. Sham (KS) (Kohn and Sham, 1965) tem por objetivo trazer os preceitos de HK para uma formulação prática e autoconsistente do problema de N -corpos, além de incluir os efeitos de troca e correlação via um termo funcional $E_{xc}[\rho]$, cuja forma exata não é conhecida (Wolfram Koch, 2001). Os autores KS descrevem a solução autoconsistente através de três equações centrais as quais são a definição de uma densidade eletrônica como soma dos orbitais ocupados, a equação do tipo de Schrödinger de átomo único (ou orbital de KS) e o potencial efetivo de KS, aplicando o conceito de um gás de elétrons não interagente.

Antes de tudo, KS propuseram um funcional de energia para o sistema como

$$E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \hat{T}_S(\rho(\mathbf{r})) \rangle + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d(\mathbf{r})d(\mathbf{r}'), \quad (41)$$

para um funcional de energia universal da Equação (40) definido como $G_{HK} \rightarrow G_{KS} \equiv \langle \hat{T}_S(\rho(\mathbf{r})) \rangle + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Esse funcional de energia tem o objetivo de englobar no funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ todas as contribuições ainda desconhecidas.

Nessa Equação (41) de energia total encontramos, da esquerda para a direita, a energia cinética $\hat{T}_S$ do sistema não-interagente (todavia, com a mesma densidade de um sistema interagente), a interação coulombiana clássica e o termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Esse último termo é aquele que contribui menos para a energia total, porém, não menos importante, engloba as interações eletrônicas de troca e correlação (antes parcialmente ou não incluídas pelos métodos de Hartree, Hartree-Fock e Thomas-Fermi). Não só isso, mas esse termo busca corrigir o problema de autointeração eletrônica (mencionado antes em Hartree e Thomas-Fermi), embora nem todas as aproximações de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ o façam de forma satisfatória, e contabiliza a diferença na energia cinética que há entre os sistemas interagente e não-interagente.

Aplicando o teorema variacional de HK mencionado na seção anterior na Equação (41), obtemos

$$\delta \left[E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right) \right] = 0. \quad (42)$$

Simplificando a equação acima, chegamos a

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left[\frac{\delta \langle \hat{T}_S[\rho(\mathbf{r})] \rangle}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d(\mathbf{r}') - \mu \right] d(\mathbf{r}) = 0, \quad (43)$$

para o termo de troca e correlação, temos

$$\hat{V}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (44)$$

Esse Hamiltoniano de KS possui uma energia cinética

$$\langle \hat{T}_S[\rho(\mathbf{r})] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*[\rho(\mathbf{r})] \nabla^2 \psi_i[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (45)$$

e recebe a densidade de carga eletrônica não-interagente como

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}). \quad (46)$$

E o resultado da minimização (42) é o conjunto de equações de elétron único ou de orbitais de KS (as equações de Kohn-Sham) para $i = 1, 2, \dots$:

$$\hat{H}_{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (47)$$

onde os orbitais $\{\psi_i\}$ são denominados orbitais de KS e ϵ_i são os autovalores de KS. A soma dessas funções de onda de átomo único ψ_i , que descreve o estado fundamental, corresponde a uma densidade exatamente igual à densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes. E, por fim, na Equação (47), o potencial efetivo do sistema é dado por

$$V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \sum \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (48)$$

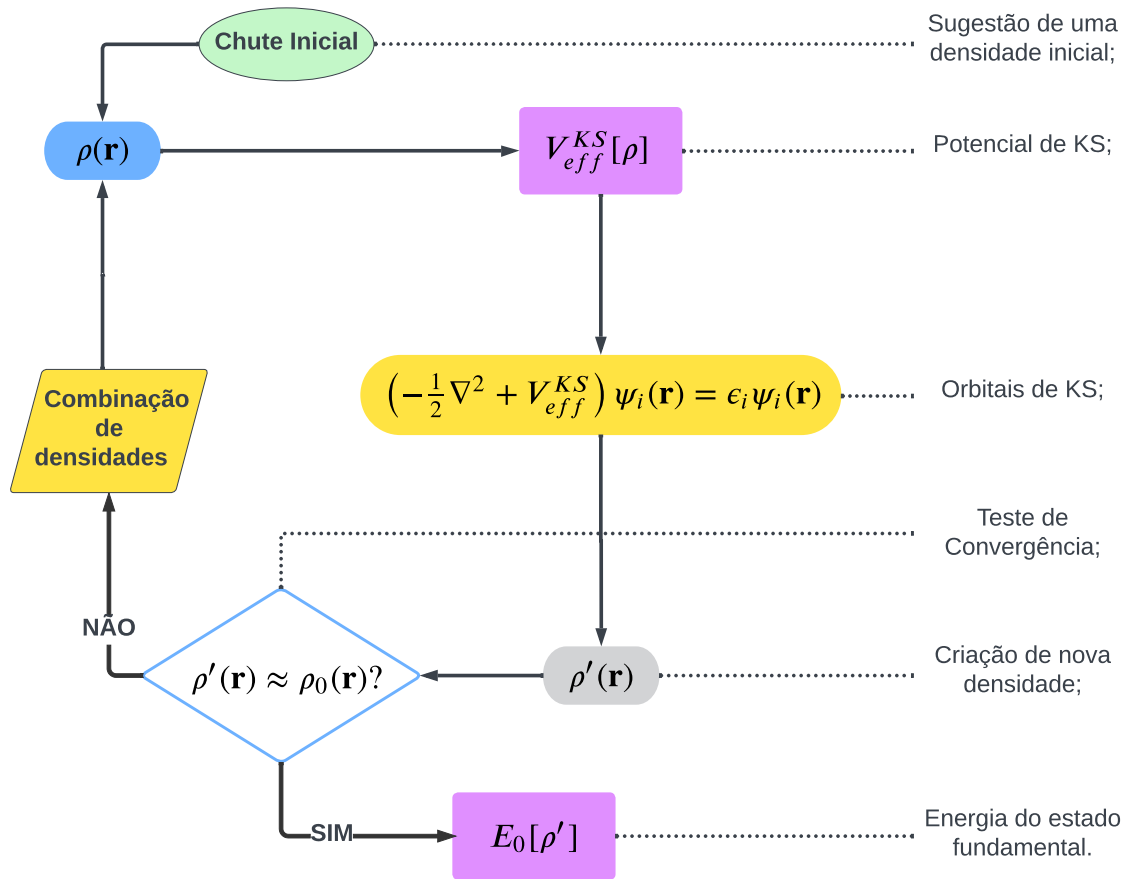
Essas equações juntas do primeiro teorema atestam que o potencial efetivo de KS é construído de forma a reproduzir a densidade eletrônica do sistema interagente, conforme exigido pelo primeiro teorema de HK. Portanto, os autores realizam o processo de solução dessas equações pelo método autoconsistente, mostrado no fluxograma da Figura 6.

O procedimento final do ciclo autoconsistente é calcular a energia total do estado fundamental após a convergência da densidade eletrônica ser atingida. A sua formulação segue abaixo

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}') + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (49)$$

O termo funcional de troca e correlação da equação anterior merece um adendo. E_{xc} não possui uma formulação exata e demandou ao longo do tempo uma série de

Figura 6 – Uma representação do ciclo autoconsistente proposto pelos autores Kohn-Sham para resolver a equação de Schrödinger.



Fonte: Autoria própria.

aproximações, algumas das quais serão mencionadas na próxima seção.

2.4 Funcionais de troca e correlação

A seção anterior introduziu o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ nas Equações (49) e (48), que foi introduzido por KS inicialmente como uma aproximação de densidade local (LDA) (Kohn and Sham, 1965). Todavia, devido a sua natureza limitada na descrição não local, outros funcionais foram desenvolvidos posteriormente como a aproximação de gradiente generalizado (GGA) (Langreth and Perdew, 1980) e uma gama de outros funcionais ilustrados na Figura 7 pela escada de Jacó. O alvo dessa seção é mostrar a GGA empregada neste trabalho ao citar brevemente o seu predecessor, a LDA.

Figura 7 – Uma representação das gerações de funcionais de troca e correlação através da escada de Jacó.



Fonte: Adaptada da ilustração criada por Perdew (Perdew and Schmidt, 2001).

2.4.1 Aproximação de Densidade Local

Nos trabalhos originais propositivos da DFT, Kohn e Sham (Kohn and Sham, 1965) empregaram a aproximação de densidade local (LDA) como aproximação prática para $E_{xc}[\rho]$ de formulação

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (50)$$

Nela encontramos a energia de troca e correlação por elétron $\epsilon_{xc}[\rho]^{LDA}$ presente em um gás de elétrons homogêneo, usado como modelo local para descrever sistemas com densidade não homogênea. Essa energia ϵ_{xc}^{LDA} pode ser separada em energia de troca e energia de correlação e em função de uma densidade $\rho(\mathbf{r})$ oriunda de um gás de elétrons homogêneo

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{LDA}(\rho(\mathbf{r})). \quad (51)$$

A energia de troca por elétron para um gás de elétrons homogêneo é derivada a partir de considerações baseadas no método de Hartree-Fock (Ashcroft and Mermin, 2011) e

é dada por:

$$\epsilon_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}. \quad (52)$$

A forma exata da energia de correlação é desconhecida mesmo para o gás homogêneo, mas pode ser aproximada com alta precisão por métodos numéricos, como o Monte Carlo de tempo real (Ceperley-Alder) (Ceperley and Alder, 1980). Vamos citar uma das mais utilizadas (Vosko et al., 1980) cuja sua formulação é

$$\epsilon_c^{LDA} = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \operatorname{arctg} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2X_0)}{Q} \operatorname{arctg} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}, \quad (53)$$

apresentando os termos $x = (3/(4\pi\rho))^{1/6}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$, $A = 0,0621814$, e os parâmetros de ajuste x_0 , b , c são $-0,409285$, $13,0720$ e $42,7198$.

O método aproxima a densidade eletrônica para um comportamento constante (Wolfram Koch, 2001), sendo ideal para sólidos cujas densidades possuem variação suave. Como ponto forte, a LDA promove bons resultados de geometria molecular e frequências vibracionais, a despeito de superestimar a energia total do sistema (Jones and Gunnarsson, 1989). Todavia, a solução se torna inconsistente quando o sistema apresenta variações abruptas na sua densidade (Martin, 2004).

Alguns pontos negativos da LDA são (i) erros na descrição da densidade eletrônica dos íons oriunda da subestimação das barreiras de transferência eletrônica, o que leva a valores não realistas de cargas parciais como carga de Bader, Hirshfeld, etc.; (ii) problemas na consideração de efeitos de longo alcance no potencial de troca e correlação; (iii) efeito da autointeração que afeta a carga de íons; (iv) superestima a ligação, ou seja, fornece energia de ligação mais negativas; (v) a tendência de sobreligação (*overbinding*) é característica; e (v) uma energia de *gap* subestimado (Kohanoff, 2006). Em suma, o presente método não é satisfatório quando tenta descrever um sistema com variações de densidades eletrônicas complexas (Wolfram Koch, 2001), como visto nas MHPs. Para esse fim, subiremos mais um degrau na escada de Jacó (Figura 7) e escolheremos funcionais da família GGA.

2.4.2 Aproximação de Gradiente Generalizado

O próximo passo natural no aprimoramento da DFT foi o aperfeiçoamento da LDA. Sua formulação parte da suposição de uma densidade eletrônica localmente homogênea, como no gás de elétrons uniforme, mas o funcional de Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) melhora essa descrição ao incluir variações da

densidade em torno de cada ponto do espaço, criando assim uma nova família de funcionais (Langreth and Perdew, 1980; Langreth and Mehl, 1983; Becke, 1988; Perdew et al., 1992). Com a inclusão não somente da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ local em um ponto $\mathbf{r}$, mas também complementando-a com o gradiente da densidade de carga $\nabla\rho(\mathbf{r})$, o GGA apresentou uma formulação geral da seguinte forma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (54)$$

onde a melhor escolha para o termo $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ ainda é debatida. Além disso, o GGA pode ser dividido na soma de dois funcionais (Wolfram Koch, 2001)

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] + E_c^{GGA}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (55)$$

"O funcional GGA de troca pode ser escrito de forma geral como uma modificação do funcional LDA, multiplicando-se por um fator de realce $F_x(s)$ em função do gradiente reduzido s "

$$E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \int \rho^{4/3} F_x(s) d(\mathbf{r}), \quad (56)$$

onde

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F}, \quad (57)$$

para $k_F = \rho^{1/3}$.

A família de funcionais GGA se diferem quanto ao tratamento dos termos $F_x(s)$ e s . O funcional de troca desenvolvido por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996) descreve o coeficiente como

$$F_x(s)^{PBE} = F_x(s)^{LDA} \left[1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / (48\pi^2 \kappa)} \right], \quad (58)$$

onde temos as constantes $\mu = 0,21951$ e $\kappa = 0,804$, e o coeficiente adimensional do funcional LDA

$$F_x(s)^{LDA} = 3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (59)$$

Quanto ao funcional de correlação $E_c^{GGA}[\rho]$ da Equação (55), o funcional PBE o descreve como

$$E_c^{PBE}[\rho, \zeta, t] = E_c^{PW-LDA}[\rho] + \int \rho H[\rho, \zeta, t] d(\mathbf{r}), \quad (60)$$

onde encontramos o funcional de spin $\zeta = \frac{\rho^{(\uparrow)} - \rho^{(\downarrow)}}{\rho^{(\uparrow)} + \rho^{(\downarrow)}}$ contendo um termo do funcional

PW-LDA (Perdew et al., 1992)

$$E_c^{PW-LDA}[\rho] = -2a \int \rho(1 - \alpha r_s) d(\mathbf{r}) \ln \left[1 + \frac{1}{2a(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right], \quad (61)$$

para os parâmetros $a = 0,031097$, $\alpha = 0,21370$, $\beta_1 = 7,5957$, $\beta_2 = 3,5876$, $\beta_3 = 1,6382$ e $\beta_4 = 0,49294$.

Já os outros termos da Equação (60) são

$$H[\rho, \zeta, t] = \gamma \phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t'^2 \left(\frac{1 + At'^2}{1 + At'^2 + A^2 t'^4} \right) \right], \quad (62)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(-\frac{\bar{E}_c^{PW-LDA}[\rho]}{\gamma \phi^2 \rho} \right) - 1 \right], \quad (63)$$

$$\phi = \frac{1}{2} [(1 - \zeta)^{2/3} + (1 + \zeta)^{2/3}], \quad (64)$$

para os parâmetros $\gamma = 0,031091$ e $\beta = 0,066725$.

Em suma, o funcional GGA-PBE mantém a filosofia construtiva da LDA, mas incorpora correções de gradiente para tratar regiões de densidade não homogênea com maior precisão. Tal funcional foi desenvolvido como uma versão mais eficiente, compacta e numericamente estável do PW91, com desempenho comparável em diversas propriedades estruturais e energéticas (Perdew et al., 1992). Já em comparação com o LDA, há uma melhoria na descrição da energia total e de ligação do sistema assim como das distâncias e ângulos de ligação (Perdew et al., 1992; Kohanoff, 2006). A energia de *gap* é melhor descrita, porém ainda subestimada em semicondutores. O erro estimado se mostra maior para orbitais *sp* (Borlido et al., 2020), justamente aqueles que mais contribuem para energias de *gap* em MHPs. Essa e outras complicações na descrição do nosso sistema serão discutidas posteriormente em outras seções, para as quais introduziremos métodos corretivos que buscam superar esses pontos fracos do PBE, tornando-o ainda mais atrativo para os cálculos.

Em relação à escada de Jacó, para os funcionais GGA existem ainda os funcionais PW91 (Perdew and Wang, 1992) e aquele para sólidos, o PBEsol (Perdew et al., 2008). Subindo outro degrau, encontramos os meta-GGAs que incluem Laplacianos como o HLE17 (Verma and Truhlar, 2017). Os funcionais híbridos ocupam o patamar seguinte com o HSE06 (Krukau et al., 2006), seguidos pelos não-locais. Todavia, quanto mais alto o degrau, maior é a precisão e também mais custoso computacionalmente, o que pode torna inviável a sua aplicação em sistemas complexos. Daí vem a atratividade em criar protocolos de cálculo empregando o PBE com correções.

2.5 Correções de van der Waals na Energia Total

A DFT não inclui descrições de van der Waals (vdW), as quais são interações de dispersão que representam um fator determinante dependendo do sistema estudado. Diferentes das ligações químicas convencionais, aquelas de vdW apresentam interações fracas, de caráter secundário, entre moléculas ou átomos, que não envolvem compartilhamento ou transferência de elétrons, diferentemente das ligações químicas covalentes ou iônicas. Essas interações incluem forças dipolo-dipolo, dipolo induzido e forças de dispersão de London, sendo todas de natureza não covalente (William D. Callister and Rethwish, 1997), dentre as quais envolvem forças de atração e repulsão (Muller, 1994).

No caso das perovskitas estudadas nessa tese, em que há cátions orgânicos e halogênios altamente reativos, as forças de London têm um papel importante na distorção do sistema. A origem das forças de dispersão de London reside nas correlações instantâneas entre flutuações da densidade eletrônica de dois fragmentos neutros, gerando dipolos instantâneos e induzidos que se atraem mutuamente. E essa interação ocorre pela variação das densidades eletrônicas de ambos os fragmentos, criando um efeito de correlação eletrônica de longo alcance, o qual não é adequadamente descrito por funcionais locais (LDA) ou semi-locais (GGA), que são construídos com base em densidades eletrônicas homogêneas e, portanto, não capturam correlações não-locais (Kohanoff, 2006).

O protocolo padrão para cálculos *ab initio* não considera efeitos de correlação eletrônica de longo alcance (Grimme, 2004). Embora o funcional PBE seja amplamente utilizado, ele não descreve de forma adequada interações de dispersão, sendo necessário o uso de correções adicionais, como os métodos DFT-D (Grimme, 2004). Para corrigir a descrição dessas interações de vdW dispersivas, Stefan Grimme iniciou em 2004 o desenvolvimento de métodos empíricos de correção de dispersão conhecidos como DFT-D, que são distintos dos funcionais não locais da família vdW-DF (Grimme, 2004), introduzindo o efeito de correlação eletrônica entre átomos e moléculas. O método vem recebendo atualizações com frequências e disponibiliza as versões DFT-D (Grimme, 2004), DFT-D2 (Grimme, 2006), DFT-D3 (Grimme et al., 2010, 2016) e DFT-D4 (Caldeweyher et al., 2019, 2020).

Todavia, essa família de correções de vdW não é a única encontrada na literatura. Outras correções denominadas também dispersivas podem ser aplicadas em cálculos numéricos baseados em DFT. Algumas das mais famosas são a DFT-D3(BJ) (o vdW-D3 amortecido de Becke e Johnson) (Grimme et al., 2011), os modelos XMD (método de Becke e Johnson que inclui interações de dispersão e momento de dipolo entre a troca e o buraco) (Becke and Johnson, 2005), seguido do método TS-vdW (Tkatchenko and Scheffler, 2009).

Em especial, temos interesse nas correções DFT-D3 (Grimme et al., 2010, 2016), que denominaremos somente de D3, a qual teve seu desenvolvimento focado em diminuir o empirismo e aproveitar parâmetros já empregados no ciclo autoconsistente do método Kohn-Sham. A correção D3 propõe uma descrição consistente de todos os elementos químicos relevantes, podendo computar energia de dispersão quase exata para sistemas não periódicos (moléculas) e periódicos (cadeias não metálicas). Dentre outras vantagens, a correção utiliza o número de coordenação e o raio de corte para calcular o coeficiente de dispersão. Todo esse arcabouço resulta também em uma melhor acurácia nos cálculos.

O método consiste na introdução do termo de energia de correção de dispersão E_{disp} na energia total ou de campo médio E_{DFT}

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp}^{D3}, \quad (65)$$

onde essa correção de dispersão é descrita pela equação

$$E_{disp}^{D3} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R^n} f_{dmp}^{(n)}(R). \quad (66)$$

Essa formulação compete todos os pares de átomos A e B do sistema (como uma interação dipolo-dipolo ou dueto atômico), empregando um coeficiente de dispersão C_n^{AB} de n -ésima ordem de distância intermolecular R_{AB} . Diferente dos métodos anteriores D e D2, aqui o fator de escalonamento global s_n é ajustável para $n > 6$ para garantir a exatidão assintótica. As ordens $n = 6$ e $n = 8$ são a escolha inicial por padrão na maioria das funções ($s_6 = 1$), pois ela permite um decaimento assintótico correto da energia de dispersão.

O coeficiente de dispersão de ordem $n = 6$ tem a formulação

$$C_6^{AB}(CN^A, CN^B) = \frac{\sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} C_{6,ref}^{AB}(CN_i^A, CN_j^B) L_{ij}}{\sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} L_{ij}}, \quad (67)$$

onde

$$L_{ij} = e^{-4[(CN^A - CN_i^A)^2 + (CN^B - CN_j^B)^2]}, \quad (68)$$

e é calculado geometricamente pelo número de coordenação fracionado CN^A para um átomo A

$$CN^A = \sum_{B \neq A}^{N_{at}} \frac{1}{1 + e^{-16(4(R_{A,cov} + R_{B,cov})/(3R_{AB}) - 1)}}, \quad (69)$$

onde $R_{A,cov}$ descreve o raio covalente do átomo A , $R_{B,cov}$ igualmente se refere ao átomo B . Já o termo de dispersão de referência $C_{6,ref}^{AB}$ vem da expressão de Casimir-Polder

modificada (Grimme et al., 2016):

$$\begin{aligned}
 C_{6,ref}^{AB}(CN^A, CN^B) &= \frac{3}{\pi} \int_{-\infty}^0 \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega \\
 &= \frac{3}{\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{1}{m} \left[\alpha^{A_m H_n}(i\omega) - \frac{n}{2} \alpha^{H_2}(i\omega) \right] \times \frac{1}{k} \left[\alpha^{B_k H_l}(i\omega) - \frac{l}{2} \alpha^{H_2}(i\omega) \right] d\omega,
 \end{aligned} \tag{70}$$

onde encontramos os compostos de referência $A_m H_n$ e $B_k H_l$ com os átomos A e B possuindo seus números de coordenação CN. O termo contendo $\alpha(i\omega)$ representa a polarizabilidade de dipolo média em uma frequência imaginária ω , enquanto m, n, k, l são os fatores estequiométricos.

A ordem $n = 8$ compõe uma interação dipolo-tetrapolo e seu coeficiente C_8^{AB} é encontrado a partir da baixa ordem C_6^{AB} , assim como outras ordens $n > 6$. Assim,

$$C_8^{AB} = 3C_6^{AB} \sqrt{Q^A Q^B}, \tag{71}$$

para

$$Q^A = s_{42} \sqrt{Z^A} \frac{\langle r^4 \rangle^A}{\langle r^2 \rangle^A}. \tag{72}$$

Nessa equação podemos ver os valores esperados de multipolo $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^2 \rangle$ derivados das densidades atômicas, o fator dependente da carga nuclear *ad hoc* $\sqrt{Z^A}$ que garante uma interação consistente com elementos mais pesados.

A função de amortecimento consiste em um conjunto de funções $f_{dmp}^{(n)}$ que determinam um alcance para a correção de dispersão. Baseando-se nos autores Chai e Head-Gordon (Chai and Head-Gordon, 2008), as funções são

$$f_{dmp}^{(n)}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(R_{AB}/(s_r^{(n)} R_0^{AB}))^{-\alpha_n}}, \tag{73}$$

apresentando um fator de escalonamento dependente da ordem $s_r^{(n)}$ ao aplicar o raio de corte R_0^{AB} .

Apesar da existência de uma versão mais recente, o DFT-D4 (Caldeweyher et al., 2019), adotaremos no presente trabalho a versão DFT-D3 como protocolo padrão. Não somente pela mais baixa demanda computacional, mas também, pelo fato de que encontramos esse mesmo modelo dispersivo em diversos trabalhos, como veremos na seção de resultados, o que viabiliza a comparação. Outrossim, a diferença de precisão entre ambas as versões é relativamente pequena em muitos sistemas, com desvios médios relativos de aproximadamente 3,8% (DFT-D4) e 4,7% (DFT-D3), o que justifica o uso do DFT-D3 como abordagem padrão neste trabalho.

2.6 Formulação Relativística das Equações de Kohn-Sham

A energia de *gap* é uma propriedade muito importante para perovskitas híbridas, quanto ao seu comportamento fotovoltaico, e para melhor descrevê-la faz-se necessária a inclusão das correções do acoplamento de spin-órbita (ou *Spin-Orbit Coupling* - SOC) (Blume and Watson, 1962). O termo de SOC, de origem relativística, descreve a interação entre o momento angular orbital e o momento de spin dos elétrons, sendo especialmente relevante em materiais contendo elementos pesados. Em perovskitas híbridas, o SOC modifica significativamente a estrutura de bandas, impactando diretamente propriedades ópticas e eletrônicas, como o bandgap.

A introdução da relatividade na DFT (via Dirac-Kohn-Sham) trata de problemas como a presença de estados de energia negativa, resolvidos formalmente via projeções ou pseudopotenciais, e da necessidade de descrever efeitos spin-órbita, que exigem um formalismo não colinear quando o spin se acopla ao momento orbital em diferentes direções (Bjorken and Drell, 1965). Tratar esses sistemas é possível via a inclusão de efeitos relativísticos na equação de KS que permitem estudar o comportamento das bandas de energia de átomos mais pesados e com maior facilidade (Martin, 2004), pois nos sistemas de perovskitas estudados aqui encontramos átomos pesados na camada inorgânica (*Ge*, *Sn*, *Br* e *I*).

2.6.1 Acoplamento Spin-Órbita

Conforme escrito anteriormente, o acoplamento spin-órbita (SOC) nada mais é que um efeito relativístico resultante da interação entre o spin dos elétrons e o seu movimento ao redor do núcleo. Esse movimento sobre um campo elétrico finito resulta na mudança nas bandas de energia dos elétrons (Filip, 2002). O campo elétrico é gerado pelo núcleo carregado positivamente e origina um acoplamento entre o campo magnético e o dipolo magnético causado pelo spin do elétron. O acoplamento spin-órbita resulta da transformação do campo elétrico nuclear em um campo magnético no referencial do elétron em movimento, gerando o termo de acoplamento SOC no Hamiltoniano efetivo.

2.6.2 Equação escalar-relativística e acoplamento spin-órbita

Encontrar uma solução precisa para a equação relativística de Dirac é muito difícil e a dificuldade não é apenas matemática ou numérica, mas também decorre do fato de que a equação de Dirac completa envolve quatro componentes espinoriais, o que dobra a dimensionalidade do problema em relação à equação de Schrödinger. Além disso, o tratamento de potenciais não esfericamente simétricos ou que incluem muitos elétrons (com interação) agrava ainda mais o problema. Vários autores apresentaram métodos aproximativos para resolver essa equação (Rosicky et al., 1976; Koelling and Harmon,

1977; Wood and Boring, 1978; Takeda, 1978; MacDonald et al., 1980). Algumas dessas aproximações desconsideram inicialmente os efeitos do acoplamento spin-órbita no Hamiltoniano radial escalar-relativístico, devido à dificuldade numérica e convergência, reintroduzindo esse termo posteriormente como uma correção perturbativa.

Uma das soluções possíveis surge da derivação da equação de Dirac pela aplicação da aproximação de movimento lento (*Foldy-Wouthuysen transformation*) (Foldy and Wouthuysen, 1950). Dessa forma, o termo de SOC aparece naturalmente na forma de

$$\hat{H}_{SOC} = \frac{1}{2M^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (74)$$

onde a equação declara o momento angular do elétron $\mathbf{L}$ caracterizando o campo magnético $\mathbf{B}$ e o vetor de *spin* do elétron $\mathbf{S}$. Todavia, o termo de spin-órbita tem sua origem próxima ao núcleo, onde apresenta influência de um forte potencial²; o que significa que elétrons de caroço precisam ser descritos incluindo SOC, pois dessa forma podemos obter uma densidade de carga mais adequada no ciclo autoconsistente (Koelling and Harmon, 1977). Enquanto que podemos simplificar o tratamento dos elétrons de valência sem utilizar o SOC. Essa correção afeta diretamente a energia de *gap* ao gerar a separação de bandas associadas a diferentes estados de momento angular total j . O fenômeno descrito em conjunto a quebra da simetria de inversão espacial leva o nome de *Rashbah Splitting* e também pode ocorrer em perovskitas (Mosconi et al., 2017; Todd et al., 2019; Octavio de Araujo et al., 2021).

2.7 Correção no Cálculo de Bandas de Energia: DFT-1/2

A DFT é uma teoria de natureza exata se, e somente se, houver conhecimento do funcional de troca e correlação exato. Na prática, conforme visto nas seções anteriores, não é o caso, pois não se sabe a forma exata desse funcional, o que acarreta em imprecisões como o problema do *gap* subestimado pelo uso de funcionais de natureza semi-local (GGA). A presente seção visa contextualizar esse problema à luz do cálculo de bandas de energia para a obtenção do *gap* de energia para MHPs, mostrando uma alternativa para uma maior precisão nos resultados, o método quasipartícula DFT-1/2 (Ferreira et al., 2008, 2011).

As aproximações LDA e GGA presentes na DFT, para funcionais de troca-correlação, conseguem reproduzir com boa acurácia as propriedades do estado fundamental, porém, isso não ocorre para propriedades de excitação, como a energia de *gap* fundamental, que tende a ser subestimado em cálculos com funcionais locais ou semi-locais (Jones and Gunnarsson, 1989; Hedin, 1999). Essa discrepância também afeta propriedades ópticas, já que a precisão no cálculo do *gap* é fundamental para a

²O potencial é dependente do *spin* e, quando se aproxima do núcleo para $r \rightarrow 0$, se torna $V \rightarrow -Ze^2/r$ sem apresentar divergência (Koelling and Harmon, 1977).

descrição correta das transições eletrônicas induzidas por luz. Diversas metodologias além do DFT padrão têm sido propostas para corrigir o erro na previsão do *gap*, como a correção da autointeração (SIC, self-interaction correction) (Perdew and Zunger, 1981) e o método de troca projetada (screened-exchange LDA, ou sX-LDA) (Asahi et al., 1999). Embora mais precisas, essas abordagens são computacionalmente mais custosas, o que limita sua aplicação a sistemas de maior complexidade estrutural ou número de átomos.

2.7.1 Energia de *gap* em um sistema interagente

Em um sistema interagente, a energia de *gap* fundamental³ de um semiconductor é a diferença entre energias oriundas de estados excitados de elétron único pertencentes a estados de energias diferentes e que se diferem monotonicamente por um elétron (Sham, 1966), i.e., a diferença de energia entre um estado eletrônico e o seguinte, ou entre um estado eletrônico e o anterior.

A energia de *gap* fundamental de um semiconductor é definida como a diferença entre a energia de ionização (I) e a afinidade eletrônica (A) do sistema, que corresponde à diferença entre energias totais de estados com $N \pm 1$ elétrons. Em contraste, o *gap* de Kohn-Sham obtido diretamente das bandas eletrônicas é geralmente menor, devido à ausência de descontinuidade do potencial de troca-correlação e assume o valor de diferença entre os níveis de mais baixa energia da banda de condução ϵ_c e mais alta energia da banda de valência ϵ_v (Sham and Schlüter, 1985):

$$\epsilon_g = \epsilon_c - \epsilon_v = (E_0^{N+1} - E_0^N) - (E_0^N - E_0^{N-1}), \quad (75)$$

para um potencial químico à temperatura zero de $\nu = (\epsilon_c + \epsilon_v)/2$. E_0^M é a energia total de uma M -ésima partícula no estado fundamental (onde $M = N + 1$ ou $M = N - 1$), com E_0^N descrevendo uma N -ésima partícula de um estado também fundamental, mas isolante.

2.7.2 Energia de *gap* no método KS

O método KS descreve uma energia de *gap* fundamental E_g como a diferença entre o potencial de ionização $I(N)$ e a afinidade eletrônica $A(N)$ para um sistema de N elétrons (Perdew and Zunger, 1981; Perdew and Levy, 1983):

$$E_g = I(N) - A(N), \quad (76)$$

onde $I(N)$ e $A(N)$ são diferenças entre estados fracamente ligados sem e com a adição de um elétron no estado fundamental, i.e., $I(N) = E_0^{N-1} - E_0^N$ e $A(N) = E_0^N -$

³*gap* fundamental, por definição, não considera interações elétron-buraco entre duas partículas que não interagem entre si.

E_0^{N+1} (Perdew and Zunger, 1981; Sham and Schlüter, 1983; Engel, 2011). Em especial, E_0^N representa a energia total do sistema com N elétrons no estado fundamental. E, apresentando uma descrição diferente da daquela dentro do sistema de KS não-interagente, $I(N)$ e $A(N)$ são propriedades de sistemas reais interagentes.

No sistema de KS, a energia de *gap* (ϵ_g) define a diferença entre o autovalor do orbital desocupado de menor energia (LUMO) e o orbital ocupado de maior energia (HOMO), ou seja,

$$\epsilon_g = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}. \quad (77)$$

Esta quantidade, porém, não equivale ao *gap* fundamental real do sistema interagente. Ambos os orbitais da Equação (76) podem ser expressos de forma exata em termos do potencial químico

$$E_g = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \{ \mu(N + \eta) - \mu(N - \eta) \}, \quad (78)$$

aplicando a densidade eletrônica de estado fundamental para o número inteiro de elétron $N \pm \eta$. Podemos aplicar as Equações (31) e (38) em (78) e encontrar

$$\begin{aligned} E_g &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left\{ \left. \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N+\eta} - \left. \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N-\eta} \right\} \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left\{ \left[\left. \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N+\eta} - \left. \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N-\eta} \right] + \left[\left. \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N+\eta} - \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N-\eta} \right] \right\} \\ &= \epsilon_g + \Delta_{xc}. \end{aligned} \quad (79)$$

O primeiro termo ϵ_g do lado direito da equação acima contém a variação de energia cinética entre os orbitais ocupado de maior energia e desocupado de menor energia (a energia de *gap* de um sistema interagente). Já o segundo termo Δ_{xc} é uma contribuição do funcional de troca e correlação. Em outras palavras, a energia de *gap* total será uma diferença entre os orbitais máximo ocupado (banda de valência - VBM) e mínimo desocupado (banda de condução - CBM) com a adição de Δ_{xc} :

$$E_g = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO} + \Delta_{xc}. \quad (80)$$

A contribuição Δ_{xc} é comumente ignorada, principalmente em funcionais cuja sua aproximação não descreve descontinuidade potencial, assim como aqueles LDA e GGA-PBE, resultando em autovalores ϵ_{HOMO} (VBM) não correspondentes ao $I(N)$, a não ser que o funcional seja exato (o que não é o caso dos funcionais locais e semi-locais). A prática demonstra que os funcionais de troca e correlação GGA apre-

sentam VBM superestimados por causa da descontinuidade derivativa também no termo cinético (Sham and Schlüter, 1985; Engel, 2011). O resultado é a chamada desigualdade de Perdew-Levy (Perdew et al., 1982), indicando que $\epsilon_{HOMO} > -I$ ou uma típica subestimação da energia de ionização.

Em suma, KS não é uma boa aproximação para o *gap* fundamental, porém pode apresentar uma boa aproximação para um *gap* óptico (Baerends et al., 2013). O seu valor é pequeno por causa da diferença de estabilização entre os orbitais ocupado e desocupado, causado pelo buraco de troca e correlação. Portanto, esse modelo elétron-buraco não é corretamente representado por KS.

2.7.3 DFT-1/2: um ajuste local

O método DFT-1/2, proposto por Ferreira, Marques e Teles (2008) (Ferreira et al., 2008, 2011), é uma abordagem de correção semiempírica que busca compensar o erro da autointeração presente em funcionais locais e semi-locais da DFT. Inspirado no conceito da correção de Koopmans, o DFT-1/2 aplica uma potencial de correção no orbital do átomo que mais contribui para o topo da banda de valência (VBM), simulando a remoção de meia carga eletrônica. Essa técnica tem se mostrado eficaz para melhorar o valor do *gap* eletrônico em uma ampla gama de semicondutores e perovskitas de haleto, com custo computacional semelhante ao de um cálculo GGA padrão.

O primeiro passo é aplicar o teorema de Janak (Janak, 1978) que descreve a derivada da energia total E pela ocupação do α -ésimo orbital ϵ_α relativa à Equação (47) do elétron único:

$$\frac{\partial E}{\partial f_\alpha} = \epsilon_\alpha(f_\alpha), \quad (81)$$

o qual nos retorna um autovalor de energia ϵ_α . $f_\alpha = 1(0)$ significa um estado fundamental neutro que é totalmente ocupado (desocupado) por um elétron. A integração da equação anterior resulta na energia total $E(1)$ e $E(0)$, que conecta as energias dos estados fundamentais para $\alpha + 1$ e α , respectivamente:

$$E(1) - E(0) = \int_0^1 \epsilon_\alpha(f_\alpha) df_\alpha. \quad (82)$$

Essa fórmula (82) aproxima a energia de remoção de um elétron:

$$E_{b_\alpha} = \int_0^1 \epsilon_\alpha(f_\alpha) df_\alpha \approx \epsilon_\alpha(1/2) \approx \epsilon_\alpha(1) + \frac{1}{2}[\epsilon_\alpha(0) - \epsilon_\alpha(1)], \quad (83)$$

que representa o estado de transição de Slater-Janak (Slater and Wood, 1970; Janak, 1978), mas o valor $\epsilon_\alpha(1/2)$ é apenas uma estimativa. A ocupação fracionária não representa um sistema físico real, mas sim uma construção útil para aproximações.

Segundo o teorema de Hellmann-Feynman (Feynman, 1939; Hellmann, 1941), a

derivada do autovalor de KS da Equação (82) pela ocupação do α -ésimo orbital f_α tem forma

$$\frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial f_\alpha} = \frac{\partial}{\partial f_\alpha} \langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\alpha | \frac{\partial \hat{H}}{\partial f_\alpha} | \psi_\alpha \rangle = 2S_\alpha, \quad (84)$$

e nos retorna a autoenergia S_α definida por

$$S_\alpha = \int \rho_\alpha(\mathbf{r}) V_{S_\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (85)$$

onde ambas densidade eletrônica e potencial de autoenergia pertencem ao mesmo α -ésimo estado de partícula única de KS. No DFT-1/2, esse potencial V_{S_α} é empírico e local, aplicando apenas ao orbital de valência. E a formulação de autoenergia aqui apresentada não tem qualquer relação com aquela formulada pelo método GW (Filhais et al., 2003), a qual é calculada através de equações de Dyson, é não-local e dependente da frequência, e representa o efeito de correlações dinâmicas entre elétrons.

Em sistemas sólidos ou cristalinos, o método busca perturbar o orbital de maior energia de valência, pois o objetivo é reduzir/eliminar a influência da carga localizada (autoenergia). Assim, podemos aplicar o teorema de Janak e a ocupação parcial de Slater na construção do termo perturbativo

$$V_{S_\alpha}(\mathbf{r}) = V(f_\alpha = 1, (\mathbf{r})) - V(f_\alpha = 1/2, (\mathbf{r})). \quad (86)$$

Nessa expressão, Ferreira e coautores (Ferreira et al., 2008) demonstram que V_{S_α} é a diferença entre os potenciais de elétron único neutro $V(1, (\mathbf{r}))$ e aquele parcialmente ionizado $V(1/2, (\mathbf{r}))$, resultado da ionização parcial do α -ésimo orbital ($f_\alpha = 1 \rightarrow 1/2$).

Esse potencial de autoenergia é revelado apenas para o orbital do topo da valência e precisa respeitar o alcance apenas do átomo do qual é originário. Se essa condição for ignorada para sistemas sólidos, a perturbação alcançaria os demais átomos do sistema antes de cair até o valor zero, ocasionando assim em erro. Portanto, é vital que V_{S_α} tenha sua calda aparada para não influenciar os átomos vizinhos (Ribeiro Jr et al., 2009).

O aparo do potencial de autoenergia possui forma esférica e é submisso à uma função de corte dada por

$$\Theta(n, CUT, \mathbf{r}) = \begin{cases} [1 - (\frac{r}{CUT})^n]^3, & r \leq CUT \\ 0, & r > CUT, \end{cases}$$

onde temos uma função degrau Θ dependente do raio de corte da autoenergia CUT e um fator de resolução n . Essa função explora a melhor relação de benefício entre E_g e CUT para resolver o problema de energia de *gap*. A procura por um valor ótimo

deve respeitar um intervalo entre 0 e a distância de ligação desse átomo com os seus vizinhos, todavia, o valor não deve exceder nenhum parâmetro de rede. Outrossim, esse método é indicado apenas para corrigir a ionização de orbitais para o fim de ajustar a E_g , portanto, não é indicado para cálculos de energia total ou de relaxamento estrutural (Ribeiro Jr et al., 2009). A razão é que o termo de correção não é variacional, ou seja, não deriva de um funcional de energia bem definido; então ele viola as condições de consistência energética e não deve ser usado fora do cálculo de *gaps* eletrônicos. Uma alternativa para corrigir a energia de *gap* é empregar um funcional híbrido, descartando também sua aplicação em relaxamentos estruturais, porém, devido ao seu alto custo computacional.

Em seguida, adicionamos os potenciais aparados pelo método DFT-1/2 $V_{S_\alpha}^{aparado}$ nos sítios atômicos relevantes (que contém os orbitais do topo de valência). A solução das equações de átomo único desses átomos resultará nos autovalores ϵ_α de valência corretos e podem servir de chute inicial para o ciclo autoconsistente de KS, da Figura 6, ou para calcular a energia de *gap* através da Equação (80) (claro que ignorando o termo Δ_{xc}). Finalmente, a equação do potencial aparado de autoenergia é

$$V_{S_\alpha}^{aparado}(\mathbf{r}) = V_{S_\alpha} \Theta(n, CUT, \mathbf{r}). \quad (87)$$

Alguns trabalhos vem empregando o método de correção DFT-1/2 em vários sistemas de perovskitas de haleto híbridas o que resulta em boas predições para as propriedades eletrônicas (Tao et al., 2017; Guedes-Sobrinho et al., 2019; Valadares et al., 2020; Octavio de Araujo et al., 2021; Traore et al., 2022; Guedes-Sobrinho et al., 2023). Alguns o citam como uma abordagem alternativa e menos custosa computacionalmente em comparação à outros métodos como o GW (Tao et al., 2017); outros estudam as propriedades optoeletrônicas de perovskitas mistas e as comparam com dados experimentais (Guedes-Sobrinho et al., 2019); um bom desempenho em previsão de *gaps* em perovskitas híbridas, por exemplo, devido à localização do orbital de valência (tipicamente em haletos) (Guedes-Sobrinho et al., 2023; Silveira et al., 2024); há análises de supressão e separação de Rashba⁴ em perovskitas polimórficas e o seu efeito na energia de *gap* (Octavio de Araujo et al., 2021); e, recentemente, uma investigação do efeito de momentos de dipolo da interação entre parcelas orgânica de perovskitas 2D e quasi-2D sobre as propriedades eletrônicas (Guedes-Sobrinho et al., 2023).

⁴Originário do inglês *Rashba splitting effect* que significa um efeito de quebra de degenerescência de spin nas bandas mais próximas do nível de Fermi (mais alta valência e mais baixa condução), consequência de uma forte contribuição de SOC e quebra de simetria no cristal (Mosconi et al., 2017).

2.8 Funções de Base

A solução para o problema de estrutura eletrônica de sistemas periódicos se tornou prático e passivo de uma implementação matemática - via DFT - nas últimas décadas. A sua aplicação no espaço de Hilbert só foi possível após a formulação das equações de KS e avanços no desenvolvimento de novos funcionais de troca-correlação e funções de base. Os funcionais de troca e correlação já foram tratados anteriormente e, agora, nessa seção, discorreremos sobre as funções de base escolhidas para implementação dos protocolos para perovskitas.

Em geral, calcular computacionalmente uma fase sólida condensada é impossível pois contém uma quantidade infinita de átomos. Isso demandaria uma alocação de memória infinita, o que é impraticável na vida real. A solução desse empecilho consiste em simplificar o problema através de condições periódicas de contorno, onde um gigantesco condensado é reduzido a uma fração mínima e unitária. No caso de sólidos cristalinos, os átomos se distribuem em uma rede de Bravais, a qual tem cada um dos seus pontos de rede em conjunto representados por uma célula unitária (Kohanoff, 2006; Ashcroft and Mermin, 2011). A célula unitária que descreve a menor divisão do sistema é denominada célula primitiva e contém um conjunto de átomos da base (Kohanoff, 2006; Ashcroft and Mermin, 2011). Portanto, a rede de Bravais descreve a repetição periódica do sistema, enquanto as funções de base são utilizadas para expandir as funções de onda dos elétrons nesse ambiente periódico.

A presente Tese utiliza as funções de base com funções de ondas planas (PW), mais precisamente o método projetor de ondas planas aumentadas (PAW) (Blöchl, 1994) que será discutido posteriormente. O ponto forte desse grupo está na sua acurácia e flexibilidade; mais econômica ao utilizar menos funções para atingir a convergência, em comparação com outras funções base (Kohanoff, 2006).

A formulação do PAW só foi possível graças ao teorema escrito pelo físico suíço Félix Bloch em 1929 (Bloch, 1929). O teorema de Bloch estabelece que, em um potencial periódico, as soluções da equação de Schrödinger podem ser escritas como produtos de uma fase complexa com uma função periódica, independentemente da escolha da célula unitária. Agora discorreremos sobre tal teorema na próxima sub-seção.

2.8.1 Teorema de Bloch

O teorema auxilia na solução da equação de Schrödinger em cristais periódicos ao expandir periodicamente a função de onda eletrônica $\Psi_{n\mathbf{k}}$ através do produto dessa função eletrônica em um potencial periódico e uma fase imaginária,

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (88)$$

em um potencial periódico $v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ com $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, um vetor de onda

$\mathbf{k}$ confinado na primeira zona de Brillouin e em todo $\mathbf{R}$ na rede de Bravais. O vetor unitário $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ então desloca a função de onda que assume a forma

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (89)$$

de modo que a densidade de probabilidade $|\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ se manterá exatamente a mesma. Nas próximas seções abordaremos como o método PAW é aplicado e em quais critérios técnicos o cálculo periódico é fundamentado.

2.8.2 Cálculos periódicos e não-periódicos

A física do estado sólido define um cristal como um acúmulo estável de uma unidade de átomos ou grupo de átomos que, com a adição de mais e mais dessas unidades idênticas em um arranjo periódico tridimensional, reflete em uma solução numérica (KITTEL, 2006). Cada uma dessas unidades recebe o nome de base e são associados à rede cristalina tridimensional. A rede então descreve a unidade através de vetores de translação $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$, mantendo as mesmas conformações atômicas ao ser transladado do referencial no ponto $\mathbf{r}$ para o $\mathbf{r}'$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3, \quad (90)$$

onde números inteiros quaisquer representam as constantes u_1 , u_2 e u_3 . Quando dois pontos quaisquer $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$ satisfazem essas constantes para um número inteiro igual a "1", então a rede cristalina é denominada primitiva (KITTEL, 2006). Nela, os vetores primitivos de translação $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ definem os eixos cristalinos de um paralelepípedo primitivo.

A base da estrutura cristalina pode conter em seu interior um ou mais átomos e é associada a cada ponto da rede cristalina primitiva. Um átomo i pertencente a uma determinada base possui uma posição $\mathbf{r}_i$ que é associada a um ponto dessa rede e é dada por $\mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a} + y_i\mathbf{b} + z_i\mathbf{c}$, onde a origem do sistema de coordenadas é um ponto da rede cristalina de tal forma que suas coordenadas devem respeitar as condições $0 \leq x_i \leq 1$, y_i e $z_i \leq 1$ (KITTEL, 2006).

2.8.3 Células unitárias no espaço real

Os eixos primitivos a , b e c definem um paralelepípedo chamado célula primitiva que é um tipo de célula unitária. Essa célula possui o menor volume possível, dado por $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$, e mantém sempre a mesma quantidade de átomos (KITTEL, 2006). No contexto de redes cristalinas tridimensionais, encontradas no Apêndice D, cada célula primitiva corresponde a um ponto da rede cristalina e o compartilha com outras oito células - com exceção daquela hexagonal - de modo que $8 \times 1/8 = 1$ (KITTEL, 2006).

2.8.4 Células unitárias no espaço recíproco

A rede recíproca possui um papel importante no estudo analítico das estruturas periódicas, pois as ondas planas, resultantes de seu conjunto de vetores de onda $\mathbf{k}$, possuem a mesma natureza periódica de uma rede de Bravais (Ashcroft and Mermin, 2011). A relação entre as redes real e recíproca (também denominada rede direta) possui uma formulação analítica

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (91)$$

onde o vetor recíproco $\mathbf{k}$ pertencente à rede de pontos $\mathbf{R}$ de Bravais para qualquer $\mathbf{r}$. Podemos caracterizar uma rede recíproca como um conjunto de vetores de onda $\mathbf{k}$ quando trabalhamos na fatoração do lado esquerdo da Equação (91) anterior,

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1, \quad (92)$$

para todos os pontos $\mathbf{R}$ da rede de Bravais (Ashcroft and Mermin, 2011).

A prova da Equação (92) confere um algoritmo que explicita a rede recíproca. Nela, parametrizamos os vetores primitivos da rede recíproca $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ e $\mathbf{b}_3$, a partir do conjunto de vetores primitivos $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ da rede direta (Bravais)

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (93)$$

O conjunto de vetores $\mathbf{b}_i$ precisa satisfazer a condição $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, de modo que o resultado seja os vetores primitivos da rede recíproca. O delta de Kronecker resulta em

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j; \\ 1, & i = j. \end{cases}$$

Logo, podemos escrever qualquer vetor $\mathbf{G}$ como a combinação linear dos vetores primitivos $\mathbf{b}_i$

$$\mathbf{G} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3, \quad (94)$$

somente se $\mathbf{R}$ for qualquer vetor da rede direta e para números inteiros k_i . Dessa forma, podemos definir a rede recíproca como o conjunto de vetores $\mathbf{G}$ que satisfazem:

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1, \quad \forall \mathbf{R} \in \text{rede direta}, \quad (95)$$

sendo que os vetores $\mathbf{G}$ são vetores da rede recíproca e não da função de onda diretamente.

A descrição do espaço irreduzível nos dois espaços possui uma tendência natural para formular $|\mathbf{b}_i| = 2\pi/a$ para os vetores da célula primitiva no espaço recíproco, onde

é dado $|\mathbf{a}_i| = a$ no espaço direto. Na prática da DFT aplicada, existe uma relação inversamente proporcional entre as dimensões da célula unitária nos espaços real e recíproco. Uma célula unitária grande no espaço real implica em uma célula pequena no espaço recíproco (Sholl and Steckel, 2009), devido à transformada de Fourier.

2.8.5 A zona de Brillouin

A rede recíproca possui uma célula primitiva, assim como seu análogo na rede direta, denominada primeira zona de Brillouin (BZ), cujo volume é dado por $\Omega_{\mathbf{R}} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = (2\pi)^3/\Omega$ (Kohanoff, 2006). A primeira BZ é uma célula primitiva de Wigner-Seitz (Wigner, 1927; Ashcroft and Mermin, 2011) e abrange um conjunto de vetores $\mathbf{k}$ mais próximos do ponto de rede central formando uma região convexa centrada na origem, limitada pelos planos de Bragg mais próximos, com geometria que depende da simetria do sistema cristalino. Os seis lados desse paralelepípedo contêm vetores que não cortam qualquer plano de Bragg. Podemos expandir essa célula primitiva para a segunda e a terceira BZ ao juntar um conjunto de vetores que cortam um ou mais planos de Bragg (Kohanoff, 2006; Ashcroft and Mermin, 2011).

A solução da equação de Schrödinger também é possível no espaço recíproco através do teorema de Bloch para (88) calculado independentemente por ponto $\mathbf{k}$. Por exemplo, a formulação proporcionada pelas ondas planas de Bloch possibilita uma solução numérica mais simples (Sholl and Steckel, 2009). A função potencial periódica $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ passa a ser escrita no espaço recíproco

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (96)$$

descrita pelo vetor $\mathbf{G}$ de tal forma que $\mathbf{G} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi k_i$ (Sholl and Steckel, 2009; KITTEL, 2006; Ashcroft and Mermin, 2011). A equação de onda plana no espaço de pontos $\mathbf{k}$ é dada pela introdução da Equação (96) em (88)

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (97)$$

A soma do lado direito da equação (97) varreria uma quantidade infinita de possíveis valores de $\mathbf{G}$ se não fosse por uma energia de corte E_{cut} . As soluções de Schrödinger contêm uma parte energética de natureza cinética e é esperado que aquelas de menor energia sejam as mais desejadas. Dessa forma, a soma da solução é truncada para apenas uma quantidade finita de soluções com energias cinéticas menores que um determinado valor de corte

$$E_{cut} > \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (98)$$

Após essa consideração do valor de corte para a energia, a Equação (97) passa a ser

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{\frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 < E_{cut}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (99)$$

para diferentes valores de $\mathbf{k}$.

A simetria cristalina presente na integração da BZ (devido a ondas planas simétricas) possibilita reduzir essa operação à zona de Brillouin irredutível (IBZ). Computacionalmente, um dos métodos empregados para a integração é aquele de ponto especial (*special-point scheme*) (Chadi and Cohen, 1973; Baldereschi, 1973). O seu objetivo é gerar um conjunto de pontos para uma acurácia ajustável e possibilita calcular quantidades tais quais a densidade de carga e de estados, matriz de elementos, etc. Um vasto e finito conjunto de N pontos requer uma aproximação da integral para uma soma onde cada ponto $\mathbf{k}_i$ apresenta seu peso α_i , assim

$$\frac{1}{\Omega_{\mathbf{R}}} \int_{BZ} \Rightarrow \sum_{i=1}^N \alpha_i. \quad (100)$$

O método de ponto especial possibilita o desenvolvimento de fórmulas de interpolação e novos esquemas para maior acurácia. O presente trabalho emprega apenas a primeira BZ com o esquema de Monkhorst-Pack (MP) (Monkhorst and Pack, 1976) na determinação da malha da rede recíproca. Os pontos $\mathbf{k}$ da malha obedecem a formulação

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i + 1}{2N_i} \mathbf{b}_i, \quad (101)$$

para uma quantidade n_i de divisões iguais composta por números inteiros $n_i = 1, 2, 3, \dots, N_i$. O esquema MP converge mais rapidamente desde que a simetria do sistema seja mantida, pois essa simetria mantém a periodicidade da função de onda (onda plana) que se propaga no interior da BZ.

2.9 Método Projetor de Ondas Aumentado (PAW)

Optamos pela solução das equações de estado de Kohn-Sham através do método *all-electron* denominado Projetor de Ondas Aumentado (PAW) (Blöchl, 1994), empregado nas funções de base. Embora o método PAW permita, em princípio, a reconstrução exata da função de onda total (valência + caroço), sua implementação emprega a aproximação de caroço congelado, tratando explicitamente apenas os elétrons de valência. A parte inorgânica das perovskitas, diferente da parcela orgânica, apresenta uma combinação dos átomos metálicos Ge e Sn com os halogênios I e Br . O elevado número atômico desses átomos demandaria uma alta quantidade de

ondas planas para descrever os seus elétrons de caroço, pois a presença de uma elevada energia cinética nessa região causa uma grande oscilação nas funções de onda, demandando excesso de memória e CPU⁵. O problema está no comportamento altamente oscilatório das funções de onda próximo ao núcleo, que exigiria muitas componentes de onda plana para descrever com precisão. O PAW nos permite descrever o problema ao generalizar os pseudopotenciais (PPs), visto no Apêndice E, e métodos do tipo LAPW (Blöchl, 1994; Kresse and Joubert, 1999; Rostgaard, 2009), mantendo a informação do caroço em um formalismo mais rigoroso.

Em comparação aos outros métodos APW, encontrados no Apêndice F, o operador transformação $\hat{\mathcal{T}}$ é um dos diferenciais do PAW, desenvolvido em 1994 pelo físico alemão Peter E. Blöchl (Blöchl, 1994). O operador $\hat{\mathcal{T}}$ permite reconstruir a função de onda real de Kohn-Sham a partir de uma função auxiliar suave

$$|\psi_n\rangle = \hat{\mathcal{T}}|\tilde{\psi}_n\rangle. \quad (102)$$

Podemos expressar o funcional de energia em termos de funções de onda auxiliares e aplicar o princípio variacional na Equação (178), o que resulta em

$$\hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{H} \hat{\mathcal{T}}|\tilde{\psi}_n\rangle = \epsilon_n \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{\mathcal{T}}|\tilde{\psi}_n\rangle. \quad (103)$$

O operador transformação $\hat{\mathcal{T}}$ soma contribuições locais $\hat{\mathcal{T}}_a$ de um total de A átomos e deve modificar apenas a região de caroço, próxima ao núcleo do a -ésimo átomo

$$\hat{\mathcal{T}} = 1 + \sum_a \hat{\mathcal{T}}_a, \quad (104)$$

de forma que não haja superposição da esfera aumentada (região de caroço) em um raio de corte r_c^a definido por átomo a ($|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a| < r_c^a$). Dentro dessa região, a função real $\psi_n(\mathbf{r})$ sofre uma expansão em ondas parciais ϕ_i^a (correspondente às ondas parciais suaves $\tilde{\phi}_i^a$ associadas a cada átomo a) para um determinado i -ésimo elétron. Todavia, fora dessa esfera aumentada, para todos os átomos a ($\forall a$), as funções auxiliares são idênticas

$$\phi_i^a(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r}), \text{ para a região } r > r_c^a, \quad (105)$$

enquanto que $\hat{\mathcal{T}}$ não tem efeito algum para $r > r_c^a$ ($\hat{\mathcal{T}} = 0$).

Através da relação de completeza $\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle\langle\tilde{p}_i^a|$ (onde $\tilde{p}_i^a$ são funções projetoras duais),

⁵Termo originário do Inglês *Central Processing Unit*, usualmente empregado para designar o processador, é um dispositivo localizado no interior de um computador e destinado a performar funções básicas em aritmética, lógica, assim como dados de entrada e saída de programas (Kuck, 1978).

o PAW define uma igualdade para cada região. A primeira assume a forma

$$\hat{\mathcal{T}}_a = \sum_i \hat{\mathcal{T}}_a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a| = \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a|, \quad (106)$$

dentro da esfera aumentada (caroço), onde temos exclusivamente as funções projetoras $\tilde{p}_i^a$.

Na região intersticial, onde se encontram os elétrons de valência, a forma do operador muda para

$$\hat{\mathcal{T}}_a = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a|, \quad (107)$$

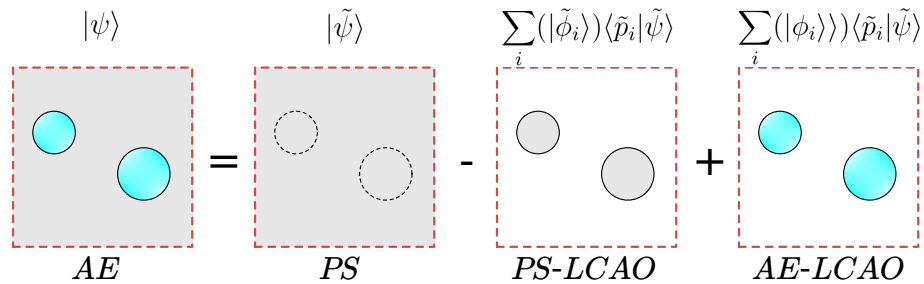
para $|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle = 0$ (seguindo o padrão das regiões assintóticas apresentadas anteriormente pelos métodos APW e LAPW).

Em suma, a função de onda real de KS assume a forma

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) + (\phi_i^a(\mathbf{r}) - \tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (108)$$

onde $|\tilde{\psi}_n\rangle$ é obtida na solução das Equações (103) de KS transformadas.

Figura 8 – Formação dos orbitais do PAW. A função real $|\psi\rangle$ (*all-electron-AE*) é uma mistura das regiões intersticiais em cinza e de caroço em azul. O método traça uma pseudofunção de onda (PS) cinza sobre todo o sistema e subtrai a pseudofunção de onda de caroço (PS-LCAO) em cinza, somando com uma função real de caroço (AE-LCAO) em azul. O termo LCAO significa orbital de base atômica localizada - ou do inglês *Localized atomic basis orbital* (Larsen et al., 2009).



Fonte: Autoria própria.

Em síntese, a função de onda real de Kohn-Sham pode ser decomposta em contribuições distintas associadas à região de caroço (esfera aumentada) e à região intersticial (Blöchl et al., 2003). Essa separação permite uma descrição eficiente e precisa da estrutura eletrônica, ao empregar ondas parciais para os elétrons fortemente ligados próximos ao núcleo, e funções suaves de base tipo ondas planas na região interatômica. Na Figura 8, a função de onda real é dividida em duas partes, possibilitando utilizar uma aproximação linear para o caroço através de uma expansão em ondas parciais suaves. Esse tratamento da esfera aumentada (caroço) acompanha

a conhecida aproximação de caroço congelado, mantendo assim uma boa precisão de descrição das propriedades do caroço densamente povoado nas proximidades de cada átomo a . Acerca da região intersticial, onde ocorrem as ligações químicas, as ondas parciais se comportam em pé de igualdade com a função de onda real. Daí vem o emprego de pseudofunções de onda do método PP para os elétrons de valência. Esse tratamento apresenta uma expansão de funções de ondas auxiliares de alcance limitado pela energia de corte de PWs. Essa limitação de alcance é única por espécie atômica, assim como o raio de corte r_c^a .

A cerca dos potenciais empregados pelo método PAW, eles possibilitam um cálculo barato e mais preciso que pseudopotenciais *ultrasofts* (USPPs) para energias de corte menores (Kresse and Joubert, 1999). O ponto forte do PAW está em seu raio de corte menor e a reconstrução da função de onda de valência com caráter exato, além de manter uma boa precisão para energias de corte baixas (< 400 eV).

Tendo esse fato em mente, efetuamos cálculos com as funções de base PAW, ao utilizar o pacote VASP, devido a sua superioridade, maior precisão em altas energia e para propriedades de estado fundamental. Esses e outros detalhes computacionais serão descritos em detalhes em uma próxima seção, na caracterização de MHPs.

2.10 Método *Tight-binding*

2.10.1 Formalismo e a combinação linear de orbitais atômicos - LCAO

O método *Tight-binding* (TB), fundamentado na ideia de que os elétrons em sólidos cristalinos podem ser descritos como ligeiramente delocalizados a partir de seus estados atômicos, foi desenvolvido a partir das soluções de Bloch para a equação de Schrödinger em potenciais periódicos (Bloch, 1929), sendo formalizado nas décadas seguintes. A sua aplicação consiste na expansão dos estados eletrônicos dos sólidos cristalinos em combinações lineares de orbitais atômicos⁶ (LCAO) dos átomos que compõe a sua rede. O método permite descrever, com boa aproximação, os estados eletrônicos ocupados e os primeiros desocupados (próximos à borda da banda de condução), especialmente em semicondutores e isolantes, desde que a base utilizada represente adequadamente os orbitais relevantes. O alvo de aplicação é em materiais semicondutores, dos quais a MHP faz parte, onde a distribuição eletrônica não é tão localizada e apresenta uma baixa superposição entre elétrons de valência de átomos vizinhos.

Consideramos um cristal possuindo um átomo por célula unitária, buscando uma notação simplista, povoada por orbitais atômicos $\phi_i(\mathbf{r})$ de estado i e energia E_i . Similarmente, uma célula adjacente $\mathbf{t}_m$ recebe os mesmos orbitais $\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m)$, possibilitando

⁶Do inglês, *Linear Combinations of Atomic Orbitals* - LCAO

escrever a soma de vetores de onda $\mathbf{k}$ de Bloch

$$\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_m} \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m), \quad (109)$$

onde N é número de células unitárias que compõem o cristal. A expansão desses vetores $\mathbf{k}$ na soma de Bloch tem forma

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_i c_i(\mathbf{k}) \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (110)$$

onde os coeficientes $c_i(\mathbf{k})$ são determinados via método variacional. Através da combinação das equações de elétron único de Schrödinger, a expansão da Equação (110) e o método variacional, podemos encontrar os autovalores e autovetores do sólido cristalino pelo determinante abaixo

$$\det [M_{ij}(\mathbf{k}) - E S_{ij}(\mathbf{k})] = 0, \quad (111)$$

onde $M_{ij}(\mathbf{k})$ representa os elementos da integral de transferência (*hopping*) de elétrons entre diferentes átomos da mesma rede cristalina; enquanto que $S_{ij}(\mathbf{k})$ descreve os elementos da integral da matriz de sobreposição (*overlap*) de orbitais. A descrição desses elementos segue abaixo.

$$M_{ij}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle, \quad (112)$$

$$S_{ij}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle. \quad (113)$$

a matriz (112) possui solução numérica, porém o método TB é empregado semi-empiricamente, o qual veremos a seguir.

2.10.2 *Tight-binding* semi-empírico

Em uma aproximação simplificada, pode-se considerar que os orbitais atômicos são ortogonais, resultando numa matriz de sobreposição $S_{ij} = \delta_{ij}$. No entanto, em materiais covalentes ou com orbitais estendidos, como semicondutores e perovskitas, os elementos de sobreposição podem ter papel relevante e não devem ser negligenciados. Dessa forma, estimamos a matriz Hamiltoniana como

$$M_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{t}_m, \mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_n - \mathbf{t}_m)} \langle \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) | H | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) \rangle. \quad (114)$$

Em uma abordagem semi-empírica, a energia potencial do sólido toma a forma de uma soma de potenciais simetricamente esféricos $V_a(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n)$ e centrados sobre posições

na rede. Portanto o Hamiltoniano passa a ser

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{t}_n} V_a(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n). \quad (115)$$

A matriz de elementos (114) combinados com o Hamiltoniano toma a seguinte forma

$$M_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_a(\mathbf{r}) + V'(\mathbf{r}) \right] \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) d\mathbf{r}, \quad (116)$$

cujos termos descrevem o volume da célula unitária no espaço recíproco ($d\mathbf{r}$), a soma de todos os potenciais atômicos do sólido ($V'(\mathbf{r})$), não considerando a contribuição do átomo na origem ($V_a(\mathbf{r})$).

Algumas aproximações são necessárias para tornar esse Hamiltoniano palpável. Inicialmente, consideremos que os orbitais atômicos $\phi_i(\mathbf{r})$ são autofunções de H com energia E_i e são assumidamente orbitais atômicos localizados e ortonormais. Por causa da invariância translacional de H podemos desconsiderar a divisão por N e considerar $\mathbf{t}_m = 0$. Desconsideramos também o termo $\mathbf{t}_n = 0$, pois a calda das autofunções são constantes ao se estenderem sobre as regiões dos vizinhos adjacentes. Os demais termos ($\mathbf{t}_n \neq 0$) podem ser limitados apenas a uma quantidade mínima de células unitárias vizinhas. Para essa simplificação, o método TB adota a aproximação de dois centros. A matriz Hamiltoniana passa a ser

$$M_{ij}(\mathbf{k}) = E_i \delta_{ij} + \sum_{\mathbf{t}_I} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_I} \int \phi_i^* V_a(\mathbf{r} - \mathbf{t}_I) \psi_j(\mathbf{r} - \mathbf{t}_I) d\mathbf{r}, \quad (117)$$

onde a $\mathbf{t}_I$ indica uma soma sobre os primeiros vizinhos.

A aproximação de dois centros (Slater and Koster, 1954) expressa as integrais em termos com um baixo número de parâmetros, os quais são avaliados semi-empiricamente. A Tabela 1 escreve expressões de integrais de dois centros conforme os orbitais de tipo s e p . Essas integrais consideram uma distância $\mathbf{R}$ entre dois centros iônicos e são denominadas $V(ss\sigma)$, $V(sp\sigma)$, $V(pp\sigma)$ e $V(pp\pi)$, e são ilustradas na Figura 9. A notação empregada especifica o momento angular dos pares de orbitais combinados s e p e o tipo de quantização da ligação química entre os dois centros entre σ , π , δ , e outros.

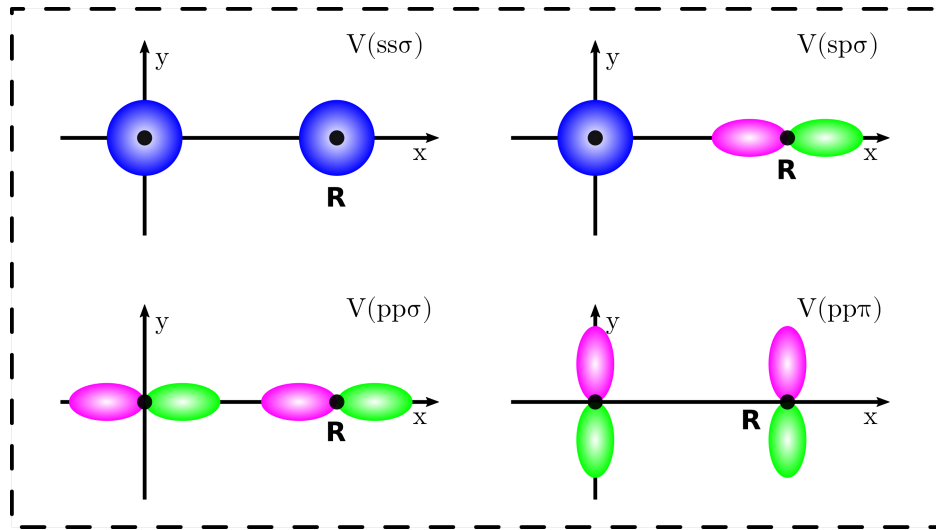
Uma representação alternativa dos estados de Bloch é baseada em funções localizadas espacialmente conhecidas como Funções de Wannier (WFs). Essa descrição é periódica no espaço recíproco e é função de $\mathbf{k}$ para um $\mathbf{r}$ fixado. Podemos escrever as WFs por uma expansão da serie de Fourier em ondas planas, a qual depende de $\mathbf{r}$ e do vetor posição $\mathbf{R}$ que é expandido em função de cada $\mathbf{k}$. A expansão assume a forma $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ e garante a ortogonalidade das WFs para todo i , cujo $\mathbf{R}$ forma um conjunto ortonormal. A transformação dos estados de Bloch em funções de Wannier

Tabela 1 – Expressões de integrais de interação entre orbitais atômicos $\phi_i(\mathbf{r})$ e $\psi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ de tipo s , p_x , p_y , e p_z da aproximação de dois centros (Slater and Koster, 1954; Grosso and Parravicini, 2000). Os potenciais são simetricamente esféricos.

$$\begin{aligned} \int \phi_s^*(\mathbf{r}) V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} &= V(ss\sigma) \\ \int \phi_s^*(\mathbf{r}) V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} &= l_x V(sp\sigma) \\ \int \phi_x^*(\mathbf{r}) V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} &= l_x^2 V(pp\sigma) + (1 - l_x^2) V(pp\pi) \\ \int \phi_x^*(\mathbf{r}) V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} &= l_x l_y [V(pp\sigma) + V(pp\pi)] \\ \int \phi_x^*(\mathbf{r}) V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} &= l_x l_z [V(pp\sigma) + V(pp\pi)] \end{aligned}$$

Fonte: Adaptado de

Figura 9 – Representação unidimensional das integrais de dois centros ($V(ss\sigma)$, $V(sp\sigma)$, $V(pp\sigma)$ e $V(pp\pi)$) para as funções de onda relativa aos orbitais atômicos s e p . Os dois centros se localizam sobre a origem e no ponto $\mathbf{R}$ do eixo x .



Fonte: Adaptado de Grosso and Parravicini (Grosso and Parravicini, 2000).

localizadas permite representar com alta fidelidade as bandas eletrônicas incluídas na base de projeção. Este procedimento, conhecido como wannierização, permite construir Hamiltonianos TB realistas a partir de cálculos *ab initio*, com aplicações em semicondutores, isolantes e sistemas com localização eletrônica. A aplicação do método TB combinado com WFs é particularmente relevante para o estudo de perovskitas híbridas de haleto, permitindo a análise de defeitos, estados localizados, dopagem eletrônica e fenômenos de transporte relacionados à teoria de doadores e receptores (Filip et al., 2015; Lee-Hand et al., 2021).

2.11 Equação Dielétrica

A predição de propriedades ópticas vem das partes real ($\varepsilon_{1,\alpha,\beta}$) e ($\varepsilon_{2,\alpha,\beta}$) imaginária do tensor dielétrica, as quais são declaradas inicialmente no escopo da aproximação

de partícula independente⁷ (IPA) a seguir

$$\varepsilon_{1,\alpha,\beta}^{IPA}(\omega) = \delta_{\alpha,\beta} + \frac{4\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k},c,v} \frac{\langle c, \mathbf{k} | P_{\alpha} | v, \mathbf{k} \rangle \langle v, \mathbf{k} | P_{\beta} | c, \mathbf{k} \rangle}{(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}})^2} \frac{(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}}) - \hbar\omega}{[\hbar\omega - (E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}})]^2 + \eta^2}, \quad (118)$$

$$\varepsilon_{2,\alpha,\beta}^{IPA}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k},c,v} \frac{\langle c, \mathbf{k} | P_{\alpha} | v, \mathbf{k} \rangle \langle v, \mathbf{k} | P_{\beta} | c, \mathbf{k} \rangle}{(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}})^2} \frac{\eta}{[\hbar\omega - (E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}})]^2 + \eta^2}, \quad (119)$$

aplicando o volume de célula unitária Ω , um número $N_{\mathbf{k}}$ total de pontos $\mathbf{k}$ na integração da BZ, uma frequência de fóton incidente ω , estados de condução c e valência v , um parâmetro η para suavizar a função dielétrica; o operador $h = \alpha, \beta$ indica a direção de incidência da luz pelos tensores x , y , ou z e P_h define a interação luz-matéria como um operador dado por

$$P_h = \frac{\partial H(\mathbf{k})}{\partial k_h}. \quad (120)$$

A partir das partes $\varepsilon_{1,\alpha,\beta}(\omega) = n_{\alpha,\beta}^2(\omega) - \kappa_{\alpha,\beta}^2(\omega)$ e $\varepsilon_{2,\alpha,\beta}(\omega) = 2n_{\alpha,\beta}^2(\omega)\kappa_{\alpha,\beta}^2(\omega)$ da função dielétrica, derivamos o índice de refração abaixo:

$$n_{\alpha,\beta}(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_{1,\alpha,\beta}^2(\omega) + \varepsilon_{2,\alpha,\beta}^2(\omega)} + \varepsilon_{1,\alpha,\beta}(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (121)$$

e o coeficiente de extinção

$$\kappa_{\alpha,\beta}(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_{1,\alpha,\beta}^2(\omega) + \varepsilon_{2,\alpha,\beta}^2(\omega)} - \varepsilon_{1,\alpha,\beta}(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (122)$$

O coeficiente de absorção, $A_{\alpha,\beta}(\omega)$, é uma expressão derivada da constante dielétrica como

$$A_{\alpha,\beta}(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \left[\sqrt{\varepsilon_{1,\alpha,\beta}^2(\omega) + \varepsilon_{2,\alpha,\beta}^2(\omega)} - \varepsilon_{1,\alpha,\beta}(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (123)$$

também considerando a velocidade da luz c . Por último, o acoplamento do índice de refração em conjunto com o coeficiente de extinção resulta na refletividade

$$R_{\alpha,\beta}(\omega) = \frac{(n_{\alpha,\beta}(\omega) - 1)^2 + \kappa_{\alpha,\beta}^2(\omega)}{(n_{\alpha,\beta}(\omega) + 1)^2 + \kappa_{\alpha,\beta}^2(\omega)}. \quad (124)$$

⁷Do inglês, *Independent Particle Approximation*.

E a função de perda de energia se define por:

$$L_{\alpha,\beta}(\omega) = \frac{\varepsilon_{2,\alpha,\beta}}{\varepsilon_{1,\alpha,\beta}^2 + \varepsilon_{2,\alpha,\beta}^2}. \quad (125)$$

As propriedades ópticas e excitônicas - BSE - como um problema de dois corpos (Rohlfing and Louie, 2000; Onida et al., 2002) começa ao considerarmos um Hamiltoniano excitônico

$$H_{exc} = H_e + H_h + V(\mathbf{Q}), \quad (126)$$

dividido em partes, denominadas Hamiltonianos de partícula única de elétron H_e e de buraco H_h , e uma interação elétron-buraco coulombiana $V(\mathbf{Q})$ que assume a formulação de potencial de Coulomb desprotegido (*bare Coulomb potential*), V3D, descrita como

$$V(\mathbf{Q}) = \frac{e^2}{2\Omega\varepsilon_0\mathbf{Q}^2}, \quad (127)$$

enquanto descrevendo o fator de tolerância para evitar divergência quando $\mathbf{Q} \rightarrow 0$ as $V(|\mathbf{Q}| < \mathbf{Q}_{tol})$, para $\mathbf{Q}_{tol} = 0.001$. O potencial V3D também muda em função da abordagem BSE, a qual inclui um termo de troca BSE e passa a ser chamado de potencial de Coulomb de triagem (Blase et al., 2020). A formulação torna-se $W = W_d + W_x$ devido a indistinguibilidade dos elétrons, onde os termos de interação direta W_d e de troca W_x descrevem as interações dos estados de buraco e elétron e suas excitações (Rohlfing and Louie, 2000).

Para obter a expansão de estados excitônicos, definimos a função de onda excitônica como uma combinação linear do produto entre as funções de onda de partícula única de elétron e buraco:

$$\Psi_{exc}(\mathbf{Q}) = \sum_{c,v,\mathbf{Q}} A_{c,v,\mathbf{k},\mathbf{Q}} (|c, \mathbf{k} + \mathbf{Q}\rangle \otimes |v, \mathbf{k}\rangle). \quad (128)$$

definindo $\mathbf{Q}$ como o momento do éxciton, c como a banda de condução com momento $\mathbf{k}+\mathbf{Q}$, e v sendo a banda de valência de momento $\mathbf{k}$. A equação de Bethe-Salpeter, através da aproximação de Tamm-Dancoff⁸ (TDA), é obtida diretamente pela projeção do Hamiltoniano excitônico na função de onda excitônica mostrada na Equação (128), como vemos em

$$(E_{c,\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - E_{v,\mathbf{k}})A_{c,v,\mathbf{k},\mathbf{Q}} + \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}',c',v'} W_{(\mathbf{k},c,v)(\mathbf{k}',c',v')\mathbf{Q}} A_{c',v',\mathbf{k}',\mathbf{Q}}^2 = E_{\mathbf{Q}}^n A_{c,v,\mathbf{k},\mathbf{Q}}^n, \quad (129)$$

⁸Do inglês, *Tamm-Dancoff approximation*.

apresentando uma função de onda excitônica de autovetor $A_{c,v,\mathbf{k}}$ e autovalor $E_{\mathbf{Q}}^n$ de um estado excitônico n de momento $\mathbf{Q}$. TDA descarta o acoplamento entre os termos de emissão e absorção. A primeira parte da expressão demarca a diferença de energia de partícula única entre os estados de valência e condução, seguido pelo termo de interação de muitos corpos contendo interações direta e de troca. A partir desse formalismo, reescrevemos os tensores dielétricos das Equações (118) e (119) como

$$\varepsilon_{1,\alpha,\beta}^{BSE}(\omega) = \delta_{\alpha,\beta} + \frac{4\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}}} \sum_{c,v,\mathbf{k}} \sum_{c',v',\mathbf{k}'} \frac{A_{c,v,\mathbf{k},0}^n \langle c, \mathbf{k} | P_{\alpha} | v, \mathbf{k} \rangle A_{c',v',\mathbf{k}',0}^{n*} \langle v', \mathbf{k}' | P_{\beta} | c', \mathbf{k}' \rangle}{(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}})(E_{c',\mathbf{k}'} - E_{v',\mathbf{k}'})} \frac{E_0^n - \hbar\omega}{(\hbar\omega - E_0^n)^2 + \eta^2}, \quad (130)$$

$$\varepsilon_{2,\alpha,\beta}^{BSE}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega N_{\mathbf{k}}} \sum_{c,v,\mathbf{k}} \sum_{c',v',\mathbf{k}'} \frac{A_{c,v,\mathbf{k},0}^n \langle c, \mathbf{k} | P_{\alpha} | v, \mathbf{k} \rangle A_{c',v',\mathbf{k}',0}^{n*} \langle v', \mathbf{k}' | P_{\beta} | c', \mathbf{k}' \rangle}{(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}})(E_{c',\mathbf{k}'} - E_{v',\mathbf{k}'})} \frac{\eta}{(\hbar\omega - E_0^n)^2 + \eta^2}, \quad (131)$$

para uma energia excitônica direta E_0^n do estado n .

Outra propriedade importante é o cálculo do tempo de vida radiativa do éxciton, $\tau_{\alpha,\beta}^n$, de um estado excitado n e tensores α e β como a expressão (Spataru et al., 2005)

$$\tau_{\alpha,\beta}^n = \frac{3c^2 \hbar^3 N_{\mathbf{k}}}{4\chi(E_0^n)^3} \sum_{c,v,\mathbf{k}} \sum_{c',v',\mathbf{k}'} \frac{(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}})(E_{c',\mathbf{k}'} - E_{v',\mathbf{k}'})}{A_{c,v,\mathbf{k},0}^n \langle c, \mathbf{k} | P_{\alpha} | v, \mathbf{k} \rangle A_{c',v',\mathbf{k}',0}^{n*} \langle v', \mathbf{k}' | P_{\beta} | c', \mathbf{k}' \rangle}, \quad (132)$$

em que consideramos $\chi = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c \approx 1/137$, c a velocidade da luz, E_0^n a energia do estado excitônico n , e $N_{\mathbf{k}}$ o total de pontos $\mathbf{k}$.

2.12 Formulação da Eficiência do Potencial de Conversão Solar - PCE

Estimamos o PCE a partir de uma MHP utilizando as aproximações limite de Shockley-Queisser⁹ (SQL) (Shockley and Queisser, 1961) e limite de espectroscopia de eficiência máxima¹⁰ (SLME) (Yu and Zunger, 2012).

$$PCE = \frac{P_{PV}}{P_{solar}}, \quad (133)$$

onde o aparelho fotovoltaico possui as densidades de potência máxima de saída P_{PV} e

⁹Do inglês, *Shockley-Queisser limit*.

¹⁰Do inglês, *Spectroscopy Limit Maximum Efficiency*.

de entrada P_{solar}

$$P_{solar} = \int_0^{\infty} P(E) dE, \quad (134)$$

o qual define o fluxo de energia solar $P(E)$ como o padrão de espectro de luz solar AM15G (ASTM-G173-03, 2012) para conversão fotovoltaica. Para a máxima densidade de potência de saída, descrevemos o produto

$$P_{PV} = J(V_{max})V_{max} \quad (135)$$

como maximização do ideal $J - V$, característico de uma célula solar iluminada para uma voltagem V_{max} , resultante de uma máxima densidade de potencial de saída. Então, J se torna

$$J(V) = J_{sc} - \frac{J_{c0}}{fr} [\exp(eV/k_B T) - 1], \quad (136)$$

onde $k_B T$, e e T representam respectivamente constante de Boltzmann, carga elementar e a temperatura de trabalho da célula solar. A densidade de corrente de curto circuito J_{sc} é a expressão abaixo

$$J_{sc} = e \int_0^{\infty} a(E) \frac{P(E)}{E} dE, \quad (137)$$

considerando uma célula solar absorvendo um número de fótons no espectro solar, definindo a absorbância $a(E)$ como a taxa entre potencial de luz solar absorvida e incidida. A condição de balanço equaliza a proporção de emissão-absorção de fótons e nos permite calcular a média de densidade de corrente J_0 como

$$J_0 = e\pi \int_0^{\infty} a(E) \Phi_{bb}(E) E dE, \quad (138)$$

onde

$$\Phi_{bb}(E) = \frac{2E^2}{h^3 v_c^2} \left(e^{\frac{E}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}, \quad (139)$$

h é a constante de Plank e v_c é a velocidade da luz. Além disso, essa definição assume a célula como anexada ao dissipador ideal de calor, e que a temperatura ambiente é a mesma na superfície da célula solar. Por esse motivo, o ambiente em derredor se comporta como um corpo negro a temperatura T .

O SQL define a absorbância $a(E)$ como uma função degrau de Heaviside e assume como perfeitos o revestimento antirreflexivo e a superfície traseira reflexiva. Partindo desse princípio, o dispositivo fotovoltaico absorverá todos os fótons com energia maior ou igual à energia *gap* (E_g). Ademais, a aproximação exibe apenas uma recombinação

reativa ($fr = 1$), embora negligencie a recombinação não reativa devido a E_g (Huldt, 1971; Green, 1984).

Uma alternativa ao SQL, SLME apresenta uma métrica de triagem mais prática de forma a demandar mais variáveis além da energia de *gap* (Bercx et al., 2018). Sua absorbância $a(E)$ muda da função degrau de Heaviside para uma nova formulação $a(E) = 1 - e^{-2A(\omega)\Delta}$, onde $E = \hbar\omega$, Δ é a espessura da MHP, e $A(\omega) = A(\omega)_{x,x} + A(\omega)_{y,y} + A(\omega)_{z,z}$ é a absorbância total. SLME também considera a recombinação não radiativa ao aplicar um fator de Boltzmann sobre a fração de recombinação radiativa (Yu and Zunger, 2012) como $fr = e^{-\delta/k_B T}$. No presente trabalho, o termo δ abrange duas definições. Primeiro, no escopo da IPA, $\delta = E_{op} - E_g$ considerando energias de *gap* óptico (E_{op}) e fundamental (E_g); segundo, no escopo do BSE, $\delta = E_{br} - E_{gs}$ indicando os estados de éxciton *bright* (E_{br}) e fundamental do éxciton (E_{gs}).

Todavia, o estado *bright* nem sempre será necessariamente o estado fundamental do éxciton. Isso implica no E_{gs} referindo-se apenas ao menor estado excitônico permitido por simetria, ou o *gap* fundamental do material. Dessa forma, o δ representa uma energia de ligação do éxciton escrito como

$$\delta = E_{op} - E_g = E_{br} - E_{gs}. \quad (140)$$

Quando $E_{op} \approx E_{br}$, temos a energia da primeira transição óptica permitida (*bright*). Por outro lado, $E_g \approx E_{gs}$ resulta no *gap* eletrônico fundamental, ou energia do estado excitônico ligado mais profundo.

3 DETALHES COMPUTACIONAIS

Realizamos cálculos de primeiros princípios via DFT para MHPs 2D ou quasi-2D e 3D de constituição $BA_2MA_{n-1}M_nX_{3n+1}$ e $(MA)BX_3$, respectivamente, e de motivo estrutural tetragonal. A análise abrangeu quatro grupos principais que foram otimizados com uma quantidade de camadas definida e discorreremos mais na próxima seção sobre suas estruturas. Esses grupos abrangem as combinações BX, onde temos os metais de pós-transição $B = \text{Ge, Sn}$ e os halogênios (haleto) $X = \text{Br, I}$.

Os protocolos de otimização das perovskitas possuem tratamento relativístico incorporado nos potenciais de pseudopotencial para os elétrons do caroço e escalar relativísticas para a valência (Koelling and Harmon, 1977) e contemplam uma abordagem generalizada semilocalmente para o funcional de troca e correlação (GGA) (Langreth and Perdew, 1980) segundo o método de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996). Utilizamos o pacote *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) (Kresse and Hafner, 1993; Kresse and Furthmüller, 1996) para resolver as equações de KS que implementa o projetor de ondas aumentadas (PAW) (Blöchl, 1994; Blöchl et al., 2003; Kresse and Joubert, 1999) na função base.

O cálculo de energia na integração da zona de Brillouin utilizou a energia de corte para ondas planas (PW) de 500 eV fundamentada pelos testes da seção 3.1.1. O método PAW trata os caroços e a região intersticial podendo ou não incluir o acoplamento de spin-órbita (SOC) nos elétrons de valência. A configuração dos estados de valência são: H ($1s^1$), C ($2s^2, 2p^2$), N ($2s^2, 2p^3$), Ge ($3d^{10}, 4s^2, 4p^2$), Sn ($4d^{10}, 5s^2, 5p^2$), Br ($4s^2, 4p^5$) e I ($5s^2, 5p^5$).

Todas as composições analisadas e suas derivadas assumiram a mesma energia de corte como critério de convergência, assim como as forças de Hellmann-Feynman (Feynman, 1939; Hellmann, 1941) convergiram ao atingir um valor menor que 0,010 eV/Å para todos os átomos e a convergência para a energia total de $1,0 \times 10^{-6}$ eV. Os testes de convergência de ambos os critérios podem ser visto na seção 3.1.2. Aplicamos uma função *smearing* gaussiana de 0,010 eV para uma melhor convergência iônica. Tendo em vista a importância das ligações fracas, não químicas, entre os espaçadores e cátions orgânicos sobre a estrutura inorgânica, as interações de van der Waals (vdW) foram incluídas nos cálculos de otimização através da correção D3 (Grimme et al., 2010, 2016).

Em todas as composições estudadas, o método Monkhorst-Pack descreveu a ZB ao otimizar a malha de pontos $\mathbf{k}$ do espaço recíproco sem apresentar dispersão de estados eletrônicos. Dessa forma, aplicamos a malha 4x4x3 em células primitivas de fases tetragonal e ortorrômbica da MHP 2D/quasi-2D e 8x8x8 para a cúbica 3D. A

escolha dessas configurações de malha é justificada pelos testes de convergência da seção 3.1.3.

A análise de banda de energia seguiu uma sequência rigorosa de protocolos inicialmente com o padrão PBE e adicionando correções tais quais a D3, SOC e DFT-1/2 (Ferreira et al., 2008, 2011). Tal feito não seria possível se não fosse pelo emprego do DFT-VASP oriundo do *Workflow Active Node* (WaNo), disponibilizado pelo *workflow Simstack* (Rêgo, 2021; Rêgo et al., 2022; Schaarschmidt et al., 2022). O referido pacote proporcionou uma redução na complexidade do volume de cálculos implementados. Os protocolos simplificados resultaram em um melhor monitoramento das diferentes configurações estruturais e suas rotinas derivadas com diversas camadas, economizando o tempo de máquina e trabalho.

Construímos um Hamiltoniano TB (MLWF-TB) baseado em MLWFs¹ utilizando Wannier90 (Mostofi et al., 2008). O procedimento funcionou como um passo de pós-processamento dando continuidade ao cálculo *ab initio*, onde o Hamiltoniano KS foi projetado em base MLWF. Para a wannierização, consideramos os orbitais projetados *s* e *p* para Sn e I e apenas *p* para representar C e N; enquanto foram incorporados dados prévios do VASP. Todas as projeções incluíram espiniores.

Finalmente, utilizamos o pacote WanTiBEXOS (Dias et al., 2023) na predição de propriedades ópticas e excitônicas via equação de Bethe-Salpeter (Salpeter and Bethe, 1951) munida da aproximação de Tamm-Dancoff (TDA), incorporando efeitos excitônicos descritos pela formulação *Bare Coulomb Potential* (V3D) sem incluir *screening* estático e performando cálculos de eficiência da PSC. Os estados de partícula única de elétron e buraco foram descritos pelo Hamiltoniano MLWF-TB, fundamentados pelo protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2. A equação de Bethe-Salpeter foi resolvida através de uma malha de pontos $\mathbf{k}$ $11 \times 11 \times 6$, a qual corresponde a uma densidade de 90 pontos- $\mathbf{k}/\text{\AA}^{-3}$, definida pelos testes na seção 3.1.4; enquanto considerando 6 e 2 estados do topo da valência e do fundo da condução, respectivamente, embasado nos testes da seção 3.1.4, os quais se mostraram suficientes na descrição do coeficiente de absorção sob o espectro de emissão de luz solar (0,5 eV até 4,0 eV) (ASTM-G173-03, 2012). A predição de propriedades ópticas se baseia nas partes real e imaginária da função dielétrica. O coeficiente de absorção e outras propriedades são frutos da função dielétrica.

3.1 Parâmetros de cálculos e testes de convergência

Os cálculos computacionais contêm parâmetros adequados para os sistemas estudados, apresentados na seção anterior, e que foram escolhidos a partir de testes de

¹Do inglês, *Maximally Localized Wannier Functions*, utilizado no Wannier90 na escrita do Hamiltoniano TB.

convergência. A seguir, encontramos uma discussão breve sobre esses testes, onde variamos um desses parâmetros por vez e consideramos a variação de propriedades energéticas e estruturais como a energia relativa total (E_{tot}), a distância de ligação metal-haleto (d_{B-X}) e outros. Discorreremos sobre as composições 2D (3D) contendo as espécies mais pesadas, $B = \text{Sn}$ e $X = \text{I}$, para $n = 2$ ($n = \infty$), pois os demais sistemas possuem um comportamento similar quanto ao empilhamento de camadas. A composição com $n = 1$ camada é a exceção ao apresentar apenas um plano de octaedros sem cátions orgânicos MA. A cerca das outras composições ($n > 1$), temos a mesma completeza estrutural munida de ambos os cátions orgânicos MA e espaçador BA, independente da quantidade de camadas empilhadas.

3.1.1 Definindo a energia de corte E_{cut}

Como vimos anteriormente, extraímos as propriedades do sistema através de uma base de ondas planas geradas dentro da célula unitária. O *software* VASP, então, utiliza o teorema de Bloch na replicação dessa célula unitária em todas as direções, iniciando o cálculo da DFT e o ciclo autoconsistente. Todavia, o referido processo pode demandar grande volume de memória computacional na expansão dessas ondas planas pelo espaço, assim, demandando um processo de otimização. Daí, entram em ação os testes de convergência, para buscar um valor de energia mínima o suficiente para manter a precisão do sistema sem demandar gastos extravagantes e desnecessários de energia, tempo de máquina e memória física do computador. Essa energia E_{cut} , chamamos de energia de corte² e limita as funções de onda expandidas no cálculo, ao mesmo tempo que possibilita ao pesquisador utilizar esse parâmetro para os outros sistemas.

Os presentes testes utilizam as perovskitas 3D e 2D da mesma família RP e sistema, baseada em Sn e I, cujas fórmulas são $(\text{MA})\text{SnI}_3$ e $\text{BA}_2\text{Sn}_2\text{I}_7$, respectivamente. Inicialmente, testamos valores abrangendo um intervalo entre 200 e 800 eV conforme as Tabelas 2 e 3. Os testes apresentaram como melhor resultado a mesma energia de corte de 500 eV para ambos os sistemas 2D e 3D, observando que essa foi a menor energia de corte que proporcionou bons valores de precisão.

Nas tabelas encontramos as seguintes propriedades em função do parâmetro testado: energia relativa total E_{tot}^{rel} , gap de energia E_{gap} , distância de ligação d_{B-X} no plano equatorial e na direção apical, distorção da distância de ligação Δd , ângulo B–X–B entre distâncias de ligação θ_{B-X-B} no plano equatorial e na direção apical, e variância do ângulo de ligação σ^2 . A definição dessas propriedades estruturais estão na seção 3.3.1.

Algumas observações são necessária para melhor entendimento das análises. O termo E_{tot}^{rel} se refere a diferença em relação à estrutura mais estável. No caso, é a

²Termo encontrado no inglês como *Energy Cutoff* - E_{cut} .

Tabela 2 – Testes de convergência preliminares para energia de corte E_{cut} (eV) abrangendo um intervalo entre 200 e 800 eV para um sistema 3D.

Composição 3D MASnI_3 , protocolo PBE.								
E_{cut} (eV)	$E_{\text{tot}}^{\text{rel}}$ (eV)	E_{gap} (eV)	d_{B-X} Equa. (Å)	d_{B-X} Api. (Å)	Δd (10^{-3}Å)	θ_{B-X-B} Equa. ($^\circ$)	θ_{B-X-B} Api. ($^\circ$)	σ^2 ($^\circ$)
200	28,35	0,01	2,59 - 5,13	2,83 - 2,83	83,24	109,65 - 130,33	107,48 - 107,48	1401,60
250	9,99	0,13	2,80 - 3,41	2,93 - 2,93	4,26	125,75 - 132,46	117,64 - 117,64	1200,00
300	3,70	1,46	2,96 - 3,06	3,08 - 3,08	0,32	139,90 - 142,75	140,10 - 140,10	1005,20
350	1,00	0,66	2,98 - 3,00	3,01 - 3,09	0,16	171,84 - 172,88	166,05 - 166,05	54,66
400	0,27	0,91	3,00 - 3,19	3,08 - 3,15	0,39	172,48 - 172,79	172,94 - 172,94	16,51
450	0,07	1,03	2,99 - 3,31	3,11 - 3,24	1,05	171,73 - 172,48	171,62 - 171,62	18,47
500	0,0	1,13	2,95 - 3,46	3,10 - 3,33	2,63	170,11 - 170,75	170,61 - 170,61	26,33
550	-0,02	1,15	2,95 - 3,49	3,09 - 3,35	2,99	169,78 - 170,39	170,05 - 170,05	28,55
600	-0,03	1,16	2,95 - 3,51	3,10 - 3,35	3,18	169,34 - 170,68	169,29 - 169,29	29,99
650	-0,03	1,18	2,94 - 3,53	3,10 - 3,36	3,41	169,22 - 170,61	169,14 - 169,14	30,84
700	-0,03	1,20	2,94 - 3,55	3,09 - 3,39	3,93	168,90 - 170,29	168,99 - 168,99	32,96
750	-0,04	1,19	2,94 - 3,54	3,09 - 3,39	3,71	168,82 - 170,65	168,51 - 168,51	32,85
800	-0,04	1,22	2,93 - 3,58	3,08 - 3,42	4,45	168,52 - 170,15	168,85 - 168,85	34,59

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 – Testes de convergência preliminares para energia de corte E_{cut} (eV) abrangendo um intervalo entre 200 e 800 eV para um sistema 2D.

Composição 2D $\text{BA}_2\text{Sn}_2\text{I}_7$, protocolo PBE.								
E_{cut} (eV)	$E_{\text{tot}}^{\text{rel}}$ (eV)	E_{gap} (eV)	d_{B-X} Equa. (Å)	d_{B-X} Api. (Å)	Δd (10^{-3}Å)	θ_{B-X-B} Equa. ($^\circ$)	θ_{B-X-B} Api. ($^\circ$)	σ^2 ($^\circ$)
200	254,36	0,08	2,52 - 3,27	2,51 - 2,88	9,18	123,44 - 148,17	100,80 - 146,71	859,3
250	102,00	1,06	2,71 - 2,88	2,79 - 3,14	2,21	132,80 - 149,44	132,06 - 140,89	878,8
300	38,18	1,41	2,82 - 3,09	2,91 - 2,99	0,99	144,27 - 153,04	101,33 - 151,85	1061,9
350	11,66	0,82	2,96 - 3,02	2,95 - 3,05	0,14	144,76 - 174,08	142,59 - 156,16	36,28
400	3,46	1,00	3,03 - 3,15	3,01 - 3,15	0,15	148,95 - 178,53	152,04 - 161,31	3,37
450	0,92	1,16	3,08 - 3,22	3,05 - 3,21	0,24	151,17 - 178,88	155,45 - 164,12	2,00
500	0,00	1,24	3,09 - 3,29	3,06 - 3,25	0,48	151,69 - 179,03	157,14 - 165,73	2,28
550	-0,19	1,28	3,07 - 3,35	3,07 - 3,26	0,79	151,11 - 179,65	157,39 - 166,29	2,75
600	-0,34	1,31	3,06 - 3,40	3,08 - 3,28	1,14	150,81 - 179,40	158,21 - 166,61	3,89
650	-0,40	1,32	3,06 - 3,42	3,08 - 3,28	1,31	150,67 - 179,62	158,00 - 166,75	4,16
700	-0,46	1,35	3,05 - 3,46	3,08 - 3,29	1,72	150,27 - 179,67	158,60 - 167,31	5,38
750	-0,48	1,35	3,04 - 3,48	3,08 - 3,29	1,88	150,72 - 179,79	158,25 - 167,57	5,71
800	-0,50	1,36	3,03 - 3,50	3,08 - 3,30	2,08	150,04 - 179,69	158,52 - 167,62	6,33

Fonte: Autoria própria

energia de 500 eV. Quanto ao E_{gap} , observamos composições apresentando *gaps* de natureza direta e indireta. Todavia, não houve diferenças significativas ($< 1\%$) entre seus valores, independente da escolha para funcional ou correções empregadas. Portanto, consideramos o *gap* como direto em todos os sistemas.

3.1.2 Critérios de convergência eletrônica $E_{\text{diff}}^{\text{ele}}$ e iônica $E_{\text{diff}}^{\text{ion}}$

Outro parâmetro vital é aquele que controla a precisão do ciclo-autoconsistente no relaxamento dos graus de liberdade eletrônicos. Esse critério de convergência compara os valores de energia total atual com aquela do ciclo anterior, gerando uma tolerância. Essa diferença de energia é denominada $E_{\text{diff}}^{\text{ele}}$. Quando o $E_{\text{diff}}^{\text{ele}}$ atinge essa tolerância

desejada, o ciclo então é terminado.

Buscando um parâmetro de tolerância ótima, testamos os sistemas 2D e 3D em uma variação de precisão de 10^{-8} até 10^{-1} eV. As Tabelas 4 e 5 mostram o resultado dos testes, onde ambas revelam uma tolerância aceitável a partir de 10^{-6} eV.

Tabela 4 – Testes de convergência eletrônica $E_{\text{diff}}^{\text{ele}}$ para MHPs 3D dentro da variação de 10^{-8} até 10^{-1} eV.

Composição 3D MASnI_3 , protocolo PBE: $E_{\text{diff}}^{\text{ele}} (10^{-x} \text{ eV})$.								
x	$E_{\text{tot}}^{\text{rel}}$ (eV)	E_{gap} (eV)	d_{B-X} Equa. (Å)	d_{B-X} Api. (Å)	Δd (10^{-3} Å)	θ_{B-X-B} Equa. ($^\circ$)	θ_{B-X-B} Api. ($^\circ$)	σ^2 ($^\circ$)
1	0,016	1,09	2,96 - 3,41	3,11 - 3,27	1,98	169,97 - 171,62	169,94 - 169,94	25,61
2	0,015	1,09	2,95 - 3,41	3,14 - 3,14	2,04	169,81 - 171,32	169,90 - 169,90	26,40
3	0,016	1,08	2,96 - 3,41	3,13 - 3,27	1,87	169,49 - 171,52	169,84 - 169,84	26,83
4	0,015	1,09	2,96 - 3,42	3,12 - 3,29	2,10	169,65 - 171,24	169,67 - 169,67	27,37
5	0,015	1,10	2,96 - 3,43	3,11 - 3,30	2,22	170,00 - 171,12	169,61 - 169,61	27,12
6	0,000	1,13	2,95 - 3,46	3,10 - 3,33	2,62	170,11 - 170,75	170,61 - 170,61	26,33
7	0,015	1,09	2,96 - 3,42	3,12 - 3,29	2,00	170,01 - 171,29	169,58 - 169,58	26,88
8	0,015	1,09	2,96 - 3,43	3,11 - 3,30	2,19	169,77 - 171,15	169,78 - 169,78	27,12

Fonte: Autoria própria

Tabela 5 – Testes de convergência eletrônica $E_{\text{diff}}^{\text{ele}}$ para MHPs 2D dentro da variação de 10^{-8} até 10^{-1} eV.

2D $\text{BA}_2\text{Sn}_2\text{I}_7$ composição, PBE: $E_{\text{diff}}^{\text{ele}} (-10^x)$.								
x	$E_{\text{tot}}^{\text{rel}}$ (eV)	E_{gap} (eV)	d_{B-X} Equa. (Å)	d_{B-X} Api. (Å)	Δd (10^{-3} Å)	θ_{B-X-B} Equa. ($^\circ$)	θ_{B-X-B} Api. ($^\circ$)	σ^2 ($^\circ$)
1	0,18	2,57	3,10 - 3,29	3,06 - 3,24	0,51	150,22 - 178,70	154,71 - 164,46	1,75
2	0,16	1,22	3,10 - 3,29	3,06 - 3,24	0,48	150,32 - 178,76	154,82 - 164,64	1,74
3	0,18	1,23	3,11 - 3,27	3,06 - 3,23	0,39	150,31 - 178,73	154,15 - 164,63	1,68
4	0,16	1,25	3,10 - 3,28	3,06 - 3,25	0,47	150,34 - 178,80	155,08 - 164,80	1,81
5	0,15	1,25	3,10 - 3,29	3,07 - 3,25	0,51	150,52 - 178,87	155,23 - 164,88	1,90
6	0,00	1,24	3,09 - 3,29	3,06 - 3,25	0,48	151,69 - 179,03	157,14 - 165,73	2,28
7	0,14	1,26	3,11 - 3,29	3,07 - 3,25	0,50	150,63 - 178,65	155,65 - 164,64	2,04
8	0,15	1,25	3,10 - 3,29	3,07 - 3,25	0,52	150,49 - 178,88	155,26 - 164,81	1,94

Fonte: Autoria própria

Após a otimização eletrônica do sistema, ocorre a relaxação das forças que envolvem os íons através do cálculo do critério de convergência relacionado ao valor máximo da força residual atuando sobre os átomos $E_{\text{diff}}^{\text{ion}}$. Quando a força residual, encontradas no Apêndice G, atinge um valor menor que um fator de tolerância, então o cálculo é encerrado. Caso contrário, um novo relaxamento eletrônico tem início, seguido de mais um ciclo iônico. Esse procedimento prossegue até que o critério $E_{\text{diff}}^{\text{ion}}$ seja atingido. O resultado desse teste, como visto nas Tabelas 6 e 7, foi para 0,01 eV/Å.

A definição desses parâmetros de convergência é essencial para a determinação coerente das propriedades do sistema calculado e, finalmente, nos permite utilizar esses parâmetros para todos os cálculos das demais composições existentes por sistema. Maiores detalhes sobre essas e outras composições de perovskitas serão

Tabela 6 – Testes de convergência iônica $E_{\text{diff}}^{\text{ion}}$ para 3D MHP dentro da variação de 0,1 até 0,00001 eV/Å.

Composição 3D MASnI ₃ , protocolo PBE: $E_{\text{diff}}^{\text{ion}}(x)$ eV/Å.								
x (eV/Å)	$E_{\text{tot}}^{\text{rel}}$ (eV)	E_{gap} (eV)	d_{B-X} Equa. (Å)	d_{B-X} Api. (Å)	Δd (10 ⁻³ Å)	θ_{B-X-B} Equa. (°)	θ_{B-X-B} Api. (°)	σ^2 (° ²)
-0,10000	0,02	1,08	3,00 - 3,35	3,16 - 3,20	1,09	167,69 - 172,20	172,33 - 172,33	25,51
-0,01000	0,00	1,13	2,95 - 3,46	3,10 - 3,33	2,63	170,11 - 170,75	170,61 - 170,61	26,33
-0,00100	0,00	1,10	2,96 - 3,43	3,11 - 3,30	2,19	170,06 - 171,14	169,97 - 169,97	26,50
-0,00010	0,01	1,46	2,95 - 3,44	3,10 - 3,32	2,42	169,83 - 170,35	170,59 - 170,59	27,35
-0,00001	0,01	1,11	2,95 - 3,44	3,10 - 3,32	2,42	169,84 - 170,35	170,60 - 170,60	27,34

Fonte: Autoria própria

Tabela 7 – Testes de convergência iônica $E_{\text{diff}}^{\text{ion}}$ para 2D MHP dentro da variação de 0,1 até 0,00001 eV/Å.

Composição 2D BA ₂ Sn ₂ I ₇ , protocolo PBE: $E_{\text{diff}}^{\text{ion}}(x)$ eV/Å.								
x (eV/Å)	$E_{\text{tot}}^{\text{rel}}$ (eV)	E_{gap} (eV)	d_{B-X} Equa. (Å)	d_{B-X} Api. (Å)	Δd (10 ⁻³ Å)	θ_{B-X-B} Equa. (°)	θ_{B-X-B} Api. (°)	σ^2 (° ²)
-0,10000	0,21	1,22	3,11 - 3,25	3,06 - 3,24	0,32	150,51 - 178,40	153,25 - 163,60	2,25
-0,01000	0,00	1,24	3,09 - 3,29	3,06 - 3,25	0,48	151,69 - 179,03	157,14 - 165,73	2,28
-0,00100	0,00	1,24	3,10 - 3,29	3,06 - 3,24	0,47	150,50 - 178,40	153,25 - 163,60	2,34
-0,00010	0,00	1,24	3,10 - 3,29	3,06 - 3,24	0,46	151,25 - 178,54	157,37 - 165,00	2,28
-0,00001	0,00	1,24	3,10 - 3,29	3,06 - 3,24	0,46	151,25 - 178,54	157,37 - 165,00	2,28

Fonte: Autoria própria

abordados nas próximas seções. Por ora, só nos resta discorrer sobre o último e não menos importante parâmetro de convergência: os pontos **k**.

3.1.3 Escolha da malha de pontos **k**

A escolha da malha de pontos **k** é essencial para a amostragem adequada da zona de Brillouin no espaço recíproco, particularmente para sistemas periódicos em que se deseja determinar com precisão propriedades eletrônicas e estruturais, porém, precisa ser feita com cautela. Ao mesmo tempo que a quantidade de pontos precisa ser o suficiente para uma boa precisão, ela não pode ser grande a ponto de inviabilizar os cálculos, pois demandaria um alto custo computacional. Outra questão importantíssima está na densidade da malha, que depende do tamanho da célula unitária. Quanto maior a célula no espaço real (ou seja, menor a célula no espaço recíproco), menos pontos **k** são necessários. Por essa razão selecionamos menos pontos **k** na direção *c* da perovskita 2D, onde sua célula unitária tem a maior dimensão no espaço real (ou menor no espaço recíproco). Embora várias propriedades sejam sensíveis à malha de pontos **k**, as propriedades eletrônicas, como estrutura de bandas e densidade de estados, requerem atenção especial, dada sua maior sensibilidade à discretização da zona de Brillouin.

Buscando um melhor protocolo para estes teste, escolhemos o sistema 3D inicialmente variando a grade de pontos **k** de $5 \times 5 \times 5$ até $11 \times 11 \times 11$. Na Tabela 8,

obtivemos que a melhor malha já ocorre para $6 \times 6 \times 6$. Todos os sistemas 3D agora serão calculados com essa quantidade de pontos **k**.

Tabela 8 – Teste de convergência inicial para uma malha de pontos **k** de $5 \times 5 \times 5$ até $11 \times 11 \times 11$ na estrutura 3D.

pontos k	E_{tot}^{rel} (eV)	E_{gap} (eV)	3D MASnI ₃ composição, PBE: malha de pontos k .					
			d_{B-X} Equa. (Å)	d_{B-X} Api. (Å)	Δd (10^{-3} Å)	θ_{B-X-B} Equa. (°)	θ_{B-X-B} Api. (°)	σ^2 (° ²)
$5 \times 5 \times 5$	-0,01	1,64	2,96 - 3,42	3,11 - 3,31	2,157	170,67 - 171,16	171,21 - 171,21	23,64
$6 \times 6 \times 6$	0,00	1,39	2,95 - 3,45	3,10 - 3,33	2,526	170,17 - 170,80	170,68 - 170,68	25,97
$7 \times 7 \times 7$	0,00	1,24	2,95 - 3,46	3,10 - 3,33	2,620	170,10 - 170,75	170,60 - 170,60	26,32
$8 \times 8 \times 8$	0,00	1,12	2,95 - 3,44	3,09 - 3,32	2,525	170,17 - 170,79	170,67 - 170,67	25,96
$9 \times 9 \times 9$	0,00	1,05	2,95 - 3,46	3,10 - 3,33	2,625	170,09 - 170,75	170,59 - 170,59	26,36
$10 \times 10 \times 10$	0,00	0,99	2,95 - 3,46	3,10 - 3,33	2,626	170,09 - 170,75	170,59 - 170,59	26,37
$11 \times 11 \times 11$	0,00	0,94	2,95 - 3,46	3,10 - 3,33	2,626	170,09 - 170,75	170,59 - 170,59	26,37

Fonte: Autoria própria

Sistemas 2D não apresentam descontinuidade real, mas sim grande espaçamento interplanar ou presença de vácuo artificial, devido à construção da supercélula. O empilhamento alternado de camadas orgânicas e inorgânicas de sua construção muda o comportamento eletrônico da perovskita, e a anisotropia eletrônica e estrutural introduzida por esse empilhamento exige malhas de pontos **k** diferenciadas entre o plano e fora do plano. Tendo essa questão em vista, decidimos dividir o protocolo entre dois testes. O primeiro, assim como o protocolo para 3D, busca uma configuração com a mesma quantidade de pontos **k** em todas as direções. Enquanto que, ao segundo teste, compete apenas procurar a melhor quantidade de pontos **k** na direção *c*, pois se a direção *c* tem um comprimento real muito maior (por conter vácuo³), então a quantidade de pontos nessa direção deve ser proporcionalmente menor para manter a densidade de amostragem uniforme.

A Tabela 9 descreve resultados calculados para malhas de pontos **k** que vão de $1 \times 1 \times 1$ até $7 \times 7 \times 7$. O melhor valor, mantendo a precisão dos resultados, foi $4 \times 4 \times 4$. Em seguida, podemos testar, k_c , a quantidade de pontos **k** na direção *c*, onde $4 \times 4 \times k_c$ para $k_c = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$. Na Tabela 10, o segundo teste de convergência encontrou a malha de pontos **k** de $4 \times 4 \times 3$. Ao fim desses testes, podemos aplicar as respectivas malhas de pontos **k** de $4 \times 4 \times 3$ e $6 \times 6 \times 6$ para todas as composições 2D e 3D de perovskitas calculadas nesse trabalho. Maiores informações sobre os sistemas serão abordados na próxima seção.

Sabendo que aplicar a mesma malha em todas as composições pode ser arriscado se houver grande variação de tamanho da célula, e que, do contrário, aplicar a mesma densidade de pontos no espaço recíproco seria mais rigoroso, não é o caso. Como visto na Tabela 13, os resultados mostram que não houve variação significativa das

³Nesse contexto, compreendemos como vácuo a região da camada inorgânica, responsável pelo confinamento quântico e dielétrico.

Tabela 9 – Primeiro teste de convergência para uma malha de pontos **k** de $1 \times 1 \times 1$ até $7 \times 7 \times 7$ na estrutura 2D.

pontos k	E_{tot}^{rel} (eV)	E_{gap} (eV)	Composição 2D $BA_2Sn_2I_7$, protocolo PBE: pontos k .					
			d_{B-X} Equa. (Å)	d_{B-X} Api. (Å)	Δd (10^{-3}Å)	θ_{B-X-B} Equa. ($^\circ$)	θ_{B-X-B} Api. ($^\circ$)	σ^2 ($^\circ$)
$1 \times 1 \times 1$	0,36	2,34	2,93 - 3,92	3,09 - 3,32	5,00	131,96 - 169,89	153,76 - 166,04	74,31
$2 \times 2 \times 2$	0,06	1,56	3,06 - 3,32	3,06 - 3,25	0,64	150,63 - 179,72	156,68 - 165,76	2,81
$3 \times 3 \times 3$	0,01	1,01	3,08 - 3,29	3,06 - 3,24	0,48	151,36 - 179,23	157,07 - 165,83	2,26
$4 \times 4 \times 4$	0,00	1,24	3,09 - 3,29	3,06 - 3,24	0,47	151,68 - 179,03	157,13 - 165,72	2,27
$5 \times 5 \times 5$	0,00	1,01	3,09 - 3,29	3,06 - 3,24	0,47	151,68 - 179,03	157,13 - 165,72	2,27
$6 \times 6 \times 6$	0,00	1,13	3,09 - 3,29	3,06 - 3,24	0,47	151,68 - 179,03	157,13 - 165,72	2,27
$7 \times 7 \times 7$	0,00	1,01	3,09 - 3,29	3,06 - 3,24	0,47	151,68 - 179,03	157,13 - 165,72	2,27

Fonte: Autoria própria

Tabela 10 – Segundo teste de convergência para uma malha de pontos **k** de $4 \times 4 \times 1$ to $4 \times 4 \times 7$ na estrutura 2D.

pontos k	E_{tot}^{rel} (eV)	E_{gap} (10^{-2}eV)	2D $BA_2Sn_2I_7$ composição, PBE: pontos k .					
			d_{B-X} Equa. (Å)	d_{B-X} Api. (Å)	Δd (10^{-3}Å)	θ_{B-X-B} Equa. ($^\circ$)	θ_{B-X-B} Api. ($^\circ$)	σ^2 ($^\circ$)
$4 \times 4 \times 1$	0,43	1,24	3,09 - 3,29	3,06 - 3,24	0,48	151,68 - 179,03	157,13 - 165,72	2,27
$4 \times 4 \times 2$	0,00	1,24	3,09 - 3,29	3,06 - 3,24	0,47	151,68 - 179,03	157,13 - 165,72	2,27
$4 \times 4 \times 3$	0,00	1,24	3,09 - 3,29	3,06 - 3,24	0,47	151,68 - 179,03	157,13 - 165,72	2,27
$4 \times 4 \times 4$	0,02	1,24	3,09 - 3,29	3,06 - 3,24	0,47	151,68 - 179,03	157,13 - 165,72	2,27
$4 \times 4 \times 5$	0,02	1,24	3,09 - 3,29	3,06 - 3,24	0,47	151,68 - 179,03	157,13 - 165,72	2,27
$4 \times 4 \times 6$	0,03	1,24	3,09 - 3,29	3,06 - 3,24	0,47	151,68 - 179,03	157,13 - 165,72	2,27
$4 \times 4 \times 7$	0,00	1,24	3,09 - 3,29	3,06 - 3,24	0,47	151,68 - 179,03	157,13 - 165,72	2,27

Fonte: Autoria própria

constantes de rede, o que reforça a escolha de aplicar a mesma malha em composições diferentes de perovskitas 2D. E se há alguma variação em c, esta abrange a região orgânica onde eletronicamente não é interessante por causa do vácuo.

3.1.4 Testes para um cálculo semi-empírico mais eficiente

Buscando um equilíbrio entre precisão e tempo-máquina, é preciso ajustar alguns parâmetros do pacote WanTiBEXOS. A seguir seguem testes para os parâmetros de densidade de malha de pontos **k** e de bandas de valência (ocupadas) e bandas de condução (desocupadas) para os cálculos de propriedades ópticas e a solução da BSE.

Triagem para densidade da malha

A Tabela 11 mostra a variação de precisão da solução pela BSE em função da densidade de malha R_k , a qual é obtida ao definir um valor inteiro para a *flag* RK. Essa opção depende exclusivamente do tipo de estrutura, possibilitando ao usuário escolher entre uma estrutura 2D (RK2D) e 3D (RK3D) definida na *flag* MESH_TYPE. O presente trabalho considera uma estrutura periódica em todas as direções, por isso usaremos a opção RK3D.

A malha de pontos **k** obedece a formulação de Monkhorst-Pack (Monkhorst and

Tabela 11 – Teste de convergência para uma densidade de malha de R_K de 10 até 150 pontos- $\mathbf{k}/\text{\AA}^{-3}$ ($1 \times 1 \times 1$ até $18 \times 19 \times 11$) para o cálculo BSE. Dentre as propriedades analisadas estão as energias de *gap* direto (E_{gap}^{dir}) e de estado fundamental (E_{gs}) e de ligação (E_B) excitônicos.

R_k (pontos- $\mathbf{k}/\text{\AA}^{-3}$)	Malha	E_{gap}^{dir} (eV)	E_{gs} (eV)	E_B (meV)
10	$1 \times 1 \times 1$	2,005	2,005	0,000
30	$4 \times 4 \times 2$	1,996	1,929	67,525
50	$6 \times 6 \times 4$	1,996	1,870	126,653
70	$9 \times 9 \times 5$	1,997	1,869	127,835
90	$11 \times 11 \times 6$	1,996	1,856	140,349
110	$13 \times 14 \times 8$	1,996	1,836	160,562
130	$16 \times 16 \times 9$	1,997	1,829	167,406
150	$18 \times 19 \times 11$	1,997	1,819	177,985

Fonte: Autoria própria

Pack, 1976) pela expressão

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{NGX} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{NGY} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{NGZ} \mathbf{b}_3 + \mathbf{s}, \quad (141)$$

onde NGX , NGY e NGZ representam o número de pontos por direção x , y e z na malha, n_i é um conjunto de números inteiros na direção i de 0 até $NGI - 1$ (de direção $I = X, Y, Z$), $\mathbf{b}_i$ representa os vetores recíprocos de rede e $\mathbf{s}$ é o vetor de mudança. Este último parâmetro configuramos com um vetor de zeros indicando nenhuma mudança (*non-shifted Monkhorst-Pack mesh*).

Através da densidade de malha RK , os valores para NGX , NGY e NGZ serão conforme as funções teto (funções *ceiling*) abaixo.

$$NGX = \left\lceil \sum_{i=1}^x i \right\rceil, \text{ onde } x = RK \frac{|\mathbf{b}_1|}{2\pi} + 0,5, \quad (142)$$

$$NGY = \left\lceil \sum_{i=1}^y i \right\rceil, \text{ onde } y = RK \frac{|\mathbf{b}_2|}{2\pi} + 0,5, \quad (143)$$

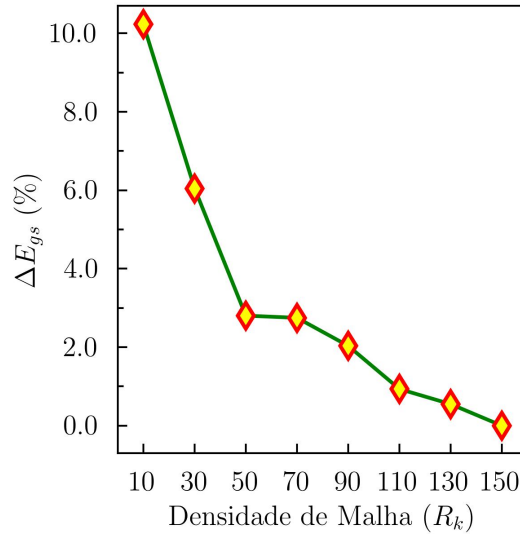
$$NGZ = \left\lceil \sum_{i=1}^z i \right\rceil, \text{ onde } z = RK \frac{|\mathbf{b}_3|}{2\pi} + 0,5. \quad (144)$$

Os resultados consideram uma quantidade igual de 2 orbitais para valência e condução ($c = v = 2$) e revelou, através da Figura 10, que uma densidade de 90 pontos- $\mathbf{k}/\text{\AA}^{-3}$ já ser o suficiente para descrever as propriedades excitônicas como as energias fundamental e de ligação do éxciton. A igualdade de número de bandas de valência e condução é uma escolha numérica para a construção do Hamiltoniano da BSE, mas não tem uma justificativa física intrínseca. O importante é garantir que o intervalo de transições possíveis cubra toda a faixa espectral de interesse (0 a 4 eV, como mencionado). O eixo y descreve o desvio de energia do estado fundamental do éxciton (ΔE_{gs}) para cada densidade R_k de E_{gs}^{RK} em relação a mais baixa energia

calculada (E_{gs}^{min}) pela equação

$$\Delta E_{gs} = \frac{E_{gs}^{RK} - E_{gs}^{min}}{E_{gs}^{min}}. \quad (145)$$

Figura 10 – Curva de variação de energia de estado fundamental do éxciton conforme o aumento de precisão da densidade da malha de pontos $\mathbf{k}$.



Fonte: Autoria própria.

Definindo o número de orbitais ocupados e desocupados

A definição da quantidade de orbitais ocupados (v) e desocupados (c) para a solução da BSE estão na Tabela 12 e consideram um intervalo de energia entre os limites inferior e superior da energia de fóton pela diferença entre as *flags* ENSPECI e ENSPECF. Ambos são fundamentais para o cálculo da função dielétrica e outras propriedades ópticas. O intervalo de trabalho está entre 0 e 4 eV, dessa forma, descrevendo os valores de $\Delta_E = 0,5, 1,0, 1,5, \dots, 4,0$ eV na Tabela 12. Os parâmetros para comparação são as mesmas energias de *gap* direto (E_{gap}^{dir}) e de estado fundamental (E_{gs}) e de ligação (E_B) excitônicos.

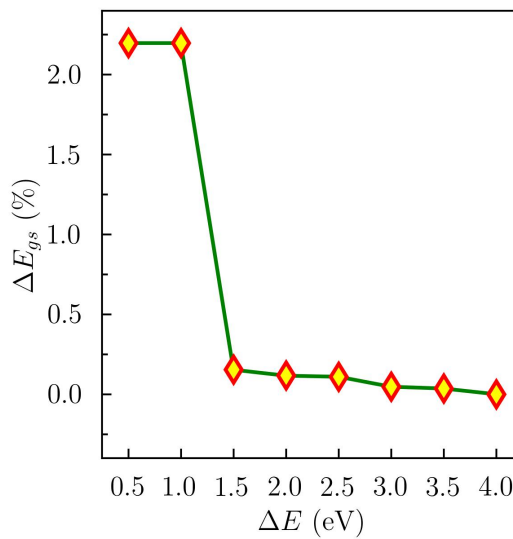
Tabela 12 – Teste de definição do número de orbitais de condução e valência para o cálculo.

Δ_E (eV)	c	v	E_{gap}^{dir} (eV)	E_{gs} (eV)	E_B (meV)
0,5	1	1	1,996	1,968	28,147
1,0	1	1	1,996	1,968	28,147
1,5	2	2	1,996	1,929	67,525
2,0	2	6	1,996	1,928	68,241
2,5	4	2	1,996	1,928	68,370
3,0	4	6	1,996	1,927	69,575
3,5	6	8	1,996	1,927	69,789
4,0	8	22	1,996	1,926	70,478

Fonte: Autoria própria

A Figura 11 apresenta uma triagem para uma densidade de malha de 30 pontos- $\mathbf{k}/\text{\AA}^{-3}$ em múltiplos intervalos de energia em ordem crescente de 0,0 até 4,0 eV. A variação de ΔE revela que a energia de estado fundamental do éxciton atinge um platô a partir de 1,5 eV. Portanto, um número de 6 orbitais de valência e 2 de condução é o bastante para os cálculos, pois o critério de convergência foi atingido com esse número de bandas com um erro relativo abaixo de um limiar definido, como 0,25%.

Figura 11 – Curva de variação de energia de estado fundamental do éxciton conforme o aumento do intervalo de energia de fóton, o qual define a quantidade de intervalos de valência e condução.



Fonte: Autoria própria.

3.2 Cálculos Semi-Empíricos

O pacote WanTiBEXOS prevê as propriedades ópticas e excitônicas através da BSE (Salpeter and Bethe, 1951), a qual incorpora efeitos excitônicos descritos pelo potencial V3D, e também realizando cálculos de eficiência do potencial de conversão (PCE). Cálculos BSE demonstram sensibilidade frente à densidade de amostragem de pontos $\mathbf{k}$ (Qiu et al., 2013, 2016), levando a erros de 10 meV quando lidando com uma malha mais densa (Filip et al., 2022). Esses erros podem ser ainda maiores (150 meV) quando lidando com transições ópticas mais altas, impactando os resultados (Qiu et al., 2013). Todavia, esses erros não são universais; dependem do sistema, da dimensionalidade e da natureza do éxciton.

Para aliviar os desafios, esse protocolo emprega uma densidade de malha rigorosamente testada e validada para propriedades ópticas; e um caminho de simetria na zona de Brillouin (idêntico àquele empregado no cálculo *ab initio*) relevante para gráficos de estruturas de bandas, resolvendo excitações com base na função dielétrica que

depende do sistema como um todo (camadas orgânica e inorgânica); isso incluindo um número de 6 bandas de valência e 2 de condução para cálculos BSE.

É pertinente destacar considerações adicionais sobre desafios intrínsecos e respectivas soluções na aplicação dessa metodologia em perovskitas. A parametrização do Hamiltoniano-TB, partindo do processo de wannierização, exigiu testes referentes à seleção de projeções e a delimitação da janela de energia. A triagem demonstrou a relevância exclusiva dos orbitais próximos ao nível de Fermi. Paralelamente, simplificamos a janela de energia mediante a declaração das projeções restantes como orbitais s . Além de que a malha de pontos $\mathbf{k}$ sofreu maior refinamento, buscando maior precisão na parametrização. Esses procedimentos culminaram em (i) economia no tempo de máquina em termos de eficiência, (ii) simplificação do procedimento de cálculo, e (iii) maior alocação de recursos computacionais, porém aceitáveis.

3.3 Análises de resultados

3.3.1 Análise estrutural

Distorções estruturais locais, ou de origem eletrônica, e torções de octaedros resultam em mudanças significativas nas propriedades eletrônica e optoeletrônica; a magnitude dessas instabilidades estruturais dependem das espécies químicas empregadas (Yang et al., 2020; Octavio de Araujo et al., 2021) e dos cátions orgânicos agindo localmente (Even et al., 2015; Guedes-Sobrinho et al., 2023; Octavio de Araujo et al., 2021), e são avaliadas em função de duas análises. A distorção da distância de ligação (Δd) e a variância de ângulo de ligação (σ^2) (Robinson et al., 1971; Alonso et al., 2000; Mao et al., 2018a) buscam quantificar a simetria e distorção dos octaedros que ocupam as regiões de caroço e interface das MHPs estudadas.

Distorção da distância de ligação: trata-se da quantificação da distorção relativa do octaedro

$$\Delta d_{(octa)} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left[\frac{d_i - d_{av}}{d_{av}} \right]^2, \quad (146)$$

analisando o desvio dos seis comprimentos de ligação metal-halogênio ($B-X$) d_i a respeito da distância média de ligação d_{av} .

Variância do ângulo de ligação: descreve a variação conjunta dos ângulos e distâncias de ligação conforme

$$\sigma_{\theta_{(octa)}}^2 = \sum_{i=1}^{12} \frac{(\theta_i - 90^\circ)^2}{11}, \quad (147)$$

considerando os 12 ângulos de ligação θ_i do octaedro referindo-se aos ângulos $X-B-X$,

que compara o octaedro torcido de ângulo de ligação X–B–X e distorcido com um octaedro perfeitamente simétrico e sem distorções com ângulos de 90° .

A espessura da camada orgânica: os espaçadores orgânicos BA separam camadas empilhadas de octaedros B_nX_{3n+1} com cátions MA e podem ser mensurados conforme

$$l_{\text{org}} = \frac{|\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{i,A}^{\text{base, plano 2}}|}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}}. \quad (148)$$

A formulação considera um vetor $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ normal ao plano de átomos haleto X do plano apical (denominado plano 1). Esse plano separa a região de interface e a camada orgânica, onde $\mathbf{n} = \mathbf{r}_{AB}^{\text{topo, plano 1}} \times \mathbf{r}_{AC}^{\text{topo, plano 1}}$. E $\mathbf{r}_{i,A}^{\text{base, plano 2}}$ representa o vetor que liga dois átomos de haleto X em planos opostos que envelopam a camada orgânica, i.e., ligando um haleto do plano 1 até outro no plano 2, que se localiza no topo da camada orgânica mensurada.

A espessura da camada inorgânica: as camadas de octaedros B_nX_{3n+1} empilhadas apresentam comportamentos distintos conforme a proximidade e efeito da camada orgânica (Guedes-Sobrinho et al., 2023) e são separadas em duas categorias de camadas. A camada de interface é um plano de octaedros que está em contato direto com a camada orgânica e a segunda é a camada de caroço que não está em contato com a camada orgânica. A medição considera a distância entre dois átomos de haleto X–X localizados em extremidades opostas na direção apical do mesmo octaedro, pois essa camada de caroço aparece a partir de $n = 3$ e, para $n > 3$, calculamos a distância entre o haleto mais próximo ao topo e o haleto mais próximo à base dessa camada.

Então, o cálculo da espessura da camada inorgânica (L) resulta em:

$$\begin{cases} n = 1 : & L = l_{\text{int}}, \\ n = 2 : & L = 2l_{\text{int}}, \\ n = 3, 4, 5 : & L = 2l_{\text{int}} + l_{\text{core}}. \end{cases}$$

3.3.2 Análise optoeletrônica

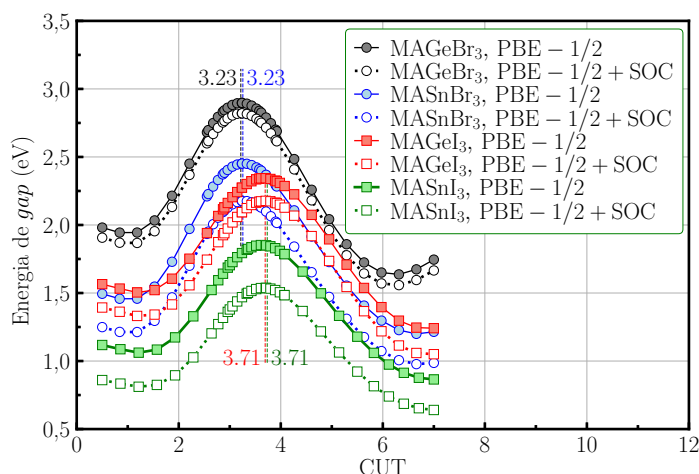
Cálculo do gap de energia: a banda proibida E_{gap}^{KS} é uma diferença entre o fundo da banda de condução $\epsilon_{(\text{CBM})}$ e o topo da banda de valência $\epsilon_{(\text{VBM})}$,

$$E_{\text{gap}}^{KS,PBE} = E_{\text{gap}}^{PBE} = \epsilon_{(\text{CBM})} - \epsilon_{(\text{VBM})}. \quad (149)$$

Por convenção, $E_{\text{gap}}^{KS,PBE}$ é o *gap* de Kohn-Sham com correções, e que não inclui efeitos de excitação como é o caso no BSE; e as correções como -1/2 (DFT-1/2) são métodos semiempíricos ou de aproximação ao *gap* de quasipartícula. No cálculo do corte (*CUT*) visto na Figura 12, o protocolo inicial possuía apenas o funcional PBE como padrão e, posteriormente, adicionou-se correções D3, SOC e -1/2. Os valores

ótimos encontrados para CUT foram de 3,71 e 3,22 (em unidades arbitrárias - u.a.), encontrados para os sistemas contendo os haletos $X=I$ e Br , respectivamente, o que resultou no melhor valor para energia de gap nos respectivos sistemas 3D.

Figura 12 – Otimização do parâmetro de corte CUT (u.a.) da correção de quase-partícula DFT-1/2. Para cada composição 3D ($MABX_3$), há uma comparação entre dois protocolos com o objetivo de também comparar o protocolo padrão PBE com e sem a adição da correção SOC.



Fonte: Autoria própria.

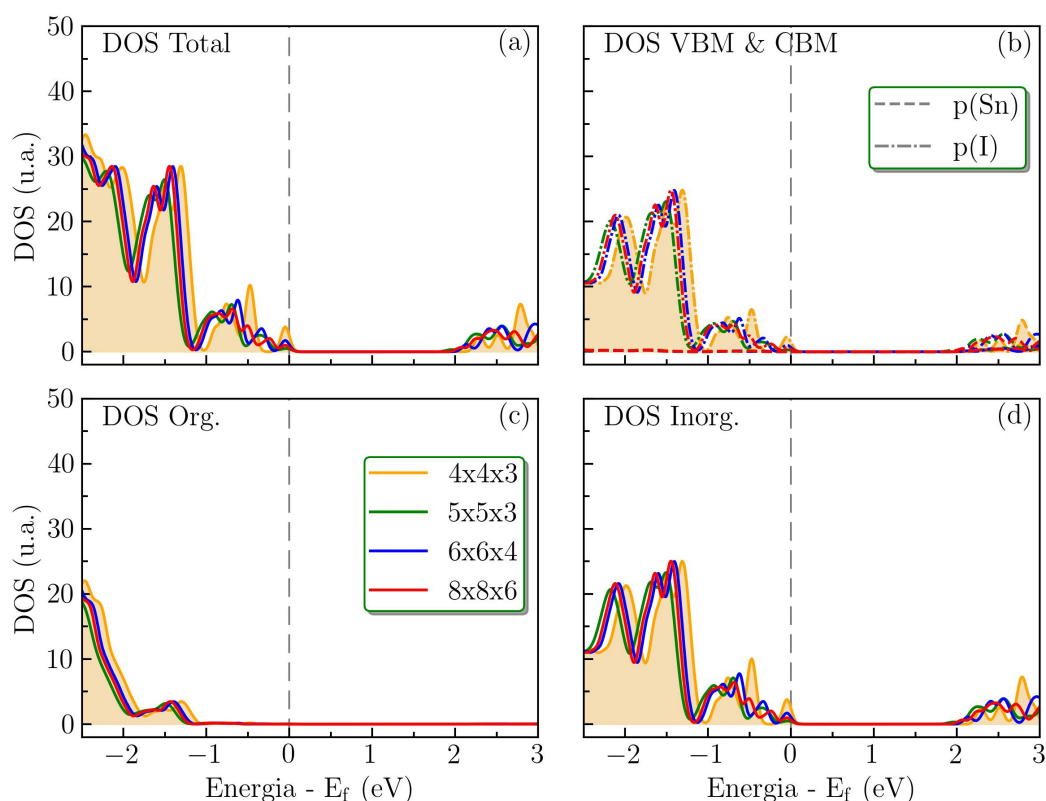
3.3.3 Análise de densidade de estados

A Figura 13 investiga a precisão da densidade de estados (DOS) em função da malha de pontos $\mathbf{k}$, focando sobre os estados próximos ao nível de Fermi. Ainda mais, a análise não apenas mostra o DOS total mas também descreve separadamente a contribuição da parte orgânica da parte inorgânica, e VBM do CBM. Escolhemos as malhas $4 \times 4 \times 3$, $5 \times 5 \times 3$, $6 \times 6 \times 4$ e $8 \times 8 \times 6$; e a DOS dos orbitais p do I e Sn representados como VBM e CBM.

Através de uma divisão de cada parte da perovskita em conjunto de orbitais, a Figura 14 destaca todos os orbitais relevantes próximos ao nível de Fermi, onde cada DOS orgânica e inorgânica são comparadas à DOS total. E, finalmente, observamos os orbitais de valência e a condução pela DOS projetada (PDOS) e encontramos os orbitais p de Sn e I como sendo os contribuidores majoritários da energia de gap . Partindo das Figuras 13 e 14(a-d), concluímos que a malha de pontos $\mathbf{k}$ de $5 \times 5 \times 3$ é o bastante para descrever com precisão a DOS total do sistema; e a estrutura de bandas pode ser calculada com o foco nos orbitais $p(s)$ para Sn, I, C and N (Sn, I).

Quanto ao protocolo de cálculo, precisamos verificar se a densidade de estados foi corretamente representada pelo método *Tight-Binding*. A Figura 14(e) mostra a superposição da DOS de ambas metodologias *ab initio* e semi-empírico, revelando uma boa aproximação de densidade de estados projetada (PDOS). A próxima seção

Figura 13 – Uma comparação do comportamento da precisão da DOS frente à amostragem de malhas para pontos k . Em (a), encontramos a DOS total do sistema, a qual desacoplamos em (b) os estados VBM e CBM; em (c) e (d) separamos entre DOS orgânica e inorgânica.



Fonte: Autoria própria.

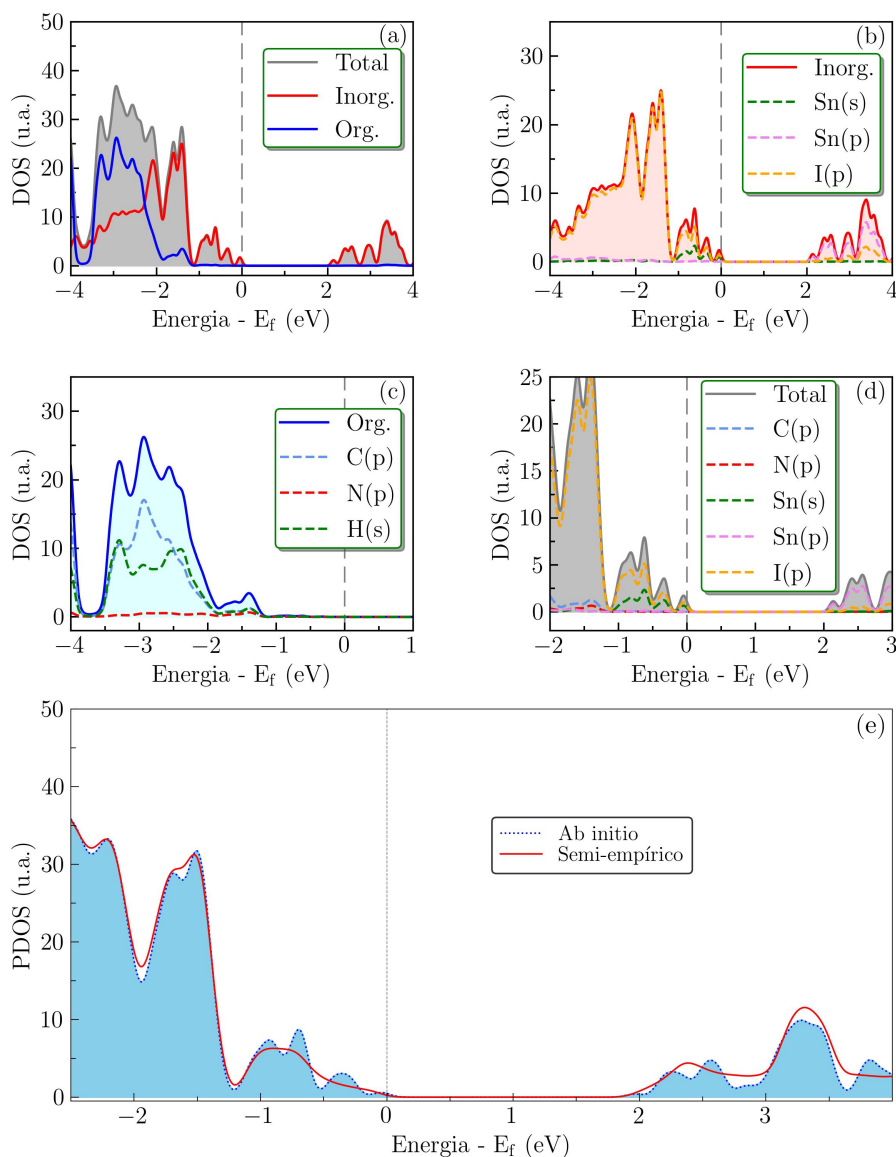
apresenta a banda de energia onde veremos na íntegra a precisão resultante dessa aproximação.

3.3.4 Estrutura eletrônica de bandas

Aqui descrevemos o processo de escolha do melhor caminho de simetria para a estrutura de bandas (EBS) na BZ. Um caminho inicial na Figura 15(a) nos permite descrever as bandas com maior precisão ao considerar cada região da célula unitária. Esse caminho proposto *a priori* nos possibilita analisar com detalhe a disposição das bandas na direção de ambas as camadas orgânica e inorgânica. Precisamos levar em consideração que a MHP RP 2D possui uma camada orgânica de espaçadores BA responsáveis por causar confinamento quântico, o que pode acarretar na possível presença de ondas achatadas.

O caminho de simetria inicial (visto na Figura 15(a)) proporcionou uma descrição mais abrangente de bandas através da Figura 16. A MHP apresentou bandas planas como resultado do caminho de simetria passando pela região da camada orgânica povoada pelo BA.

Figura 14 – Densidade de estados do sistema MHP: comparação (a) da DOS total (Total) com a DOS de ambas as camadas orgânica (Org.) e inorgânica (Inorg.), complementada pela análise dos estados presentes em cada parte na forma de densidade de estados projetados (PDOS) em (b) e (c). Finalmente, encontramos em (d) as contribuições majoritárias para o VBM e CBM. Em (e), encontramos um teste de precisão com a comparação ao passar da metodologia *ab initio* para semi-empírico.

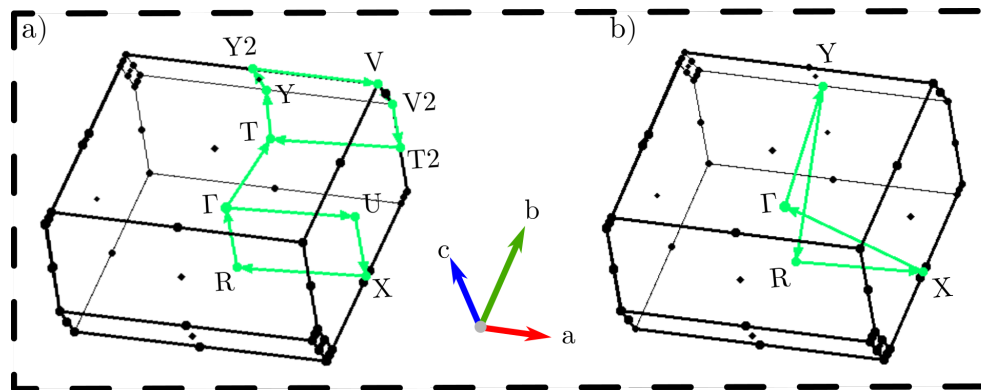


Fonte: Autoria própria.

Uma alternativa mais viável e menos demandante computacionalmente foi a escolha de outro caminho. A Figura 15(b) propõe uma simplificação ao caminho anterior, resultando em uma descrição mais enxuta para a EBS. Na Figura 17, a EBS resultante apresentou a região mais simplificada descrevendo a região inorgânica, dando cargo das bandas achatadas⁴ do caminho anterior.

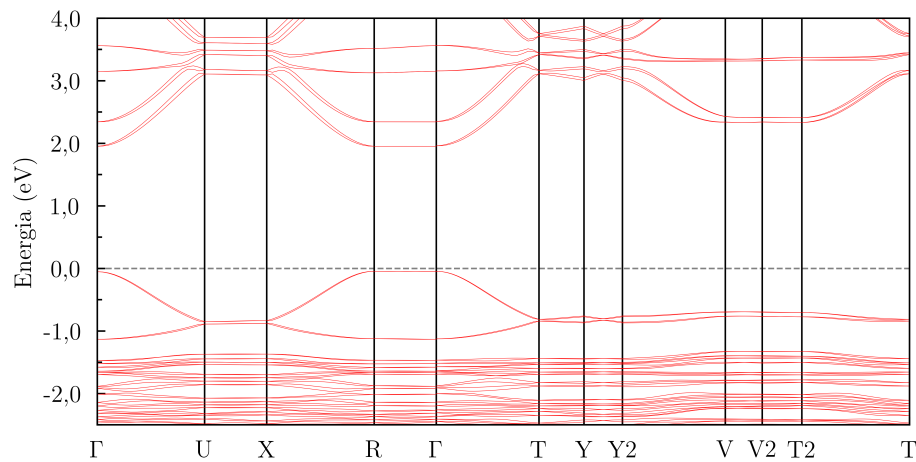
⁴Nesse contexto, trata-se de bandas com pequena dispersão, frequentemente associadas à alta localidade eletrônica devido ao confinamento quântico ou estados de ligação fracos.

Figura 15 – Propostas para caminho de simetria na BZ para a EBS considerando (a) inicialmente mais precisão e (b) uma versão simplificada.



Fonte: Autoria própria.

Figura 16 – Proposta inicial para caminho de pontos k para a estrutura de bandas calculada pelo protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2.



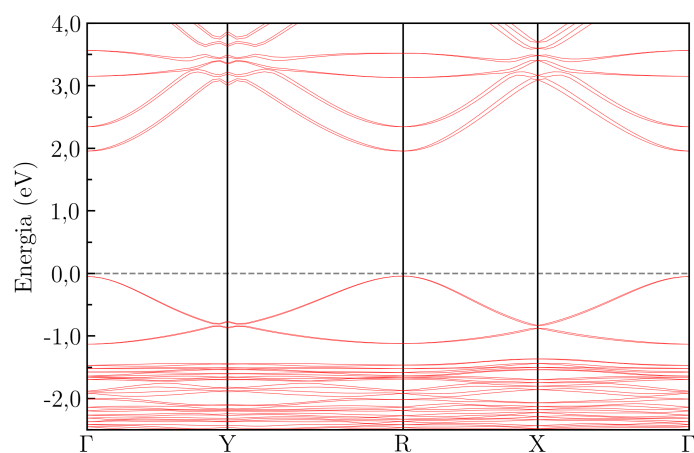
Fonte: Autoria própria.

Depois de simplificar o caminho, é hora de efetuar a triagem de pontos k sobre a banda. Para isso, testamos um conjunto de malhas na Figura 18. A malha é muito importante na descrição da densidade de estados de energia dentro da BZ (também vital no estudo da DOS). No caso da perovskita, o aumento da precisão da malha não resultou em diferenças significantes.

Além de detalhar um caminho simplificado, também detalhamos, embasados na Figura 19 que a wannierização foi precisa para a estrutura de bandas eletrônica na passagem *ab initio* para semi-empírico. Os resultados se sobrepõem principalmente na EBS devido a uma boa descrição da abordagem TB, resultando em uma construção confiável não apenas para a DOS.

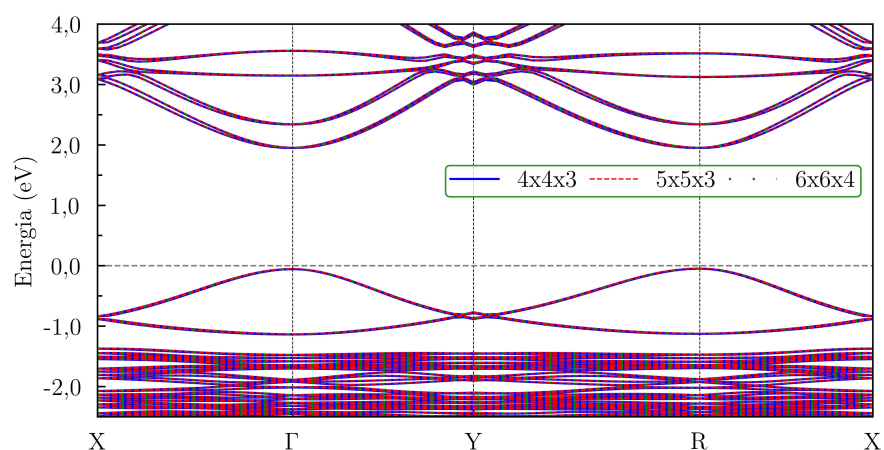
Abaixo seguem os caminhos de simetria e seus pontos k :

Figura 17 – Proposta simplificada para caminho de pontos **k** para a estrutura de bandas calculada pelo protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 – Teste de precisão da descrição da estrutura de bandas frente algumas propostas de malha de pontos **k**.

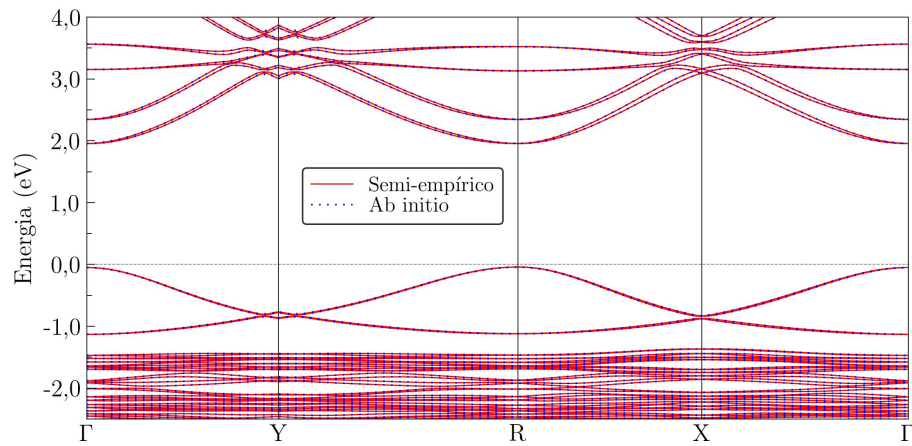


Fonte: Autoria própria.

Caminho de simetria inicial:

- Γ : 0,0000 0,0000 0,0000
- U: 0,5000 0,0000 0,0000
- X: 0,5000 0,0000 - 0,5000
- R: 0,0000 0,0000 - 0,5000
- Γ : 0,0000 0,0000 0,0000
- T: 0,0000 0,5000 - 0,5000

Figura 19 – Uma comparação de descrição de estrutura de bandas eletrônica entre *ab initio* e semi-empírico.



Fonte: Autoria própria.

- Y: 0,0024 0,5384 – 0,1688
- Y2: 0,0000 0,4610 0,1688
- V: 0,4805 0,4610 0,1234
- V2: 0,4935 0,5325 – 0,2013
- T2: 0,5000 0,5000 – 0,4935
- T: 0,0000 0,5000 – 0,5000

Caminho de simetria final:

- Γ: 0,0000 0,0000 0,0000
- Y: 0,0024 0,5384 – 0,1702
- R: 0,0000 0,0000 – 0,5000
- X: 0,5000 0,0000 – 0,5000

3.3.5 Análise energética

Energia de Ligação: a composição da perovskita, seja 2D/quasi-2D ou 3D, possui n camadas e sua estabilidade pode ser descrita pela energia de ligação $E_b^{2D,n}$ e E_b^{3D} .

Quanto mais negativa essa energia (ou quanto maior o seu módulo), mais estável será o sistema estudado. E a sua formulação por átomo é

$$E_b^{2D,n} = \frac{E_{tot}^{sist,n} - 2(n+7)E_{tot}^C - 2(n+1)E_{tot}^N - 12(n+3)E_{tot}^H - 2nE_{tot}^B - 2(3n+1)E_{tot}^X}{24n+54}, \quad (150)$$

onde consideramos a energia total do sistema 2D otimizado $E_{tot}^{sist,n}$ de $n = 1, 2, 3, 4$ e 5 camadas, e as energias dos átomos isolados de C (E_{tot}^C), N (E_{tot}^N), H (E_{tot}^H), B = Ge, Sn (E_{tot}^B) e X = Br, I (E_{tot}^X). Já a formulação para as composições 3D,

$$E_b^{3D} = \frac{E_{tot}^{sist,3D} - E_{tot}^C - E_{tot}^N - 6E_{tot}^H - E_{tot}^B - 3E_{tot}^X}{12}, \quad (151)$$

onde descrevemos a energia do sistema do análogo 3D E_{tot}^{sist3D} .

Vamos separar o sistema 2D ou quasi-2D em duas partes e descrever as suas energias. A primeira parte se refere à parte orgânica e podemos calcular duas energias de ligação. A energia de ligação do espaçador é

$$E_b^{BA_2,n} = \frac{4E_{tot}^{BA,n} - 16E_{tot}^C - 4E_{tot}^N - 48E_{tot}^H}{68}, \quad (152)$$

onde excluímos a parte inorgânica e os cátions MA ao analisar a célula primitiva, em que a energia total da molécula de BA isolada é $E_{tot}^{BA,n}$. Acerca do cátion orgânico MA, sua energia de ligação dentro da célula é

$$E_b^{MA,n} = \frac{2E_{tot}^{MA,n} - 2E_{tot}^C - 2E_{tot}^N - 12E_{tot}^H}{16}, \quad (153)$$

para $E_{tot}^{MA,n}$ sendo a energia total do conjunto isolado de moléculas MA no sistema de n camadas. Essa energia é considerada apenas para $n > 1$.

Agora que já descrevemos a parte orgânica, chegou a vez da parte inorgânica que compete aos octaedros da perovskita. Assim,

$$E_b^{(M_nX_{3n+1})} = \frac{E_{tot}^{(B_nX_{3n+1})} - 2nE_{tot}^B - 2(3n+1)E_{tot}^X}{2(4n+1)}, \quad (154)$$

em que $E_{tot}^{(B_nX_{3n+1})}$ descreve uma célula unitária otimizada com apenas octaedros B_nX_{3n+1} . No sistema 3D, a energias de ligação das partes orgânica e inorgânica são

$$E_b^{MA,3D} = \frac{E_{tot}^{MA,3D} - E_{tot}^C - E_{tot}^N - 6E_{tot}^H}{8}, \quad (155)$$

e

$$E_b^{(MX_3)} = \frac{E_{tot}^{(BX_3)} - E_{tot}^B - 3E_{tot}^X}{4}, \quad (156)$$

onde $E_{tot}^{(BX_3)}$ é a energia total da célula unitária platônica contendo apenas octaedros BX_3 .

Energia de Interação: complementarmente, podemos verificar o efeito da interação entre ambas as partes orgânica e inorgânica. Chamamos-na de energia de interação, onde calculamos a energia total dos sistemas 2D e 3D congelados compostos separadamente pelos cátions orgânicos $E_{tot}^{MA,n,f}$, o espaçador $E_{tot}^{BA_2,n,f}$ e os octaedros $E_{tot}^{(M_nX_{3n+1}),f}$ e $E_{tot}^{(MX_3),f}$ em células primitivas. A diferença entre a energia total do sistema e as partes congeladas quantifica o quão favorável é a interação orgânica-inorgânica. Em outras palavras, quanto maior o módulo dessa diferença, mais forte é a interação orgânica-inorgânica.

A energia de interação do sistema 2D $E_{int}^{sist,n}$ para $n = 1, 2, 3, 4$ e 5 camadas é dada por

$$E_{int}^{sist,n} = E_{tot}^{sist,n} - E_{tot}^{BA_2,n,f} - (n-1)E_{tot}^{MA,n,f} - E_{tot}^{(B_nX_{3n+1}),f}, \quad (157)$$

e do sistema 3D é

$$E_{int}^{sist,3D} = E_{tot}^{sist,3D} - E_{tot}^{MA,3D,f} - E_{tot}^{(BX_3),f}. \quad (158)$$

Energia de Distorção: as distorções estruturais presentes em MHPs podem ser quantificadas energeticamente via a energia de distorção. Cada parcela orgânica e inorgânica do sistema apresenta uma variação de energia quando comparamos separadamente a mesma parcela com suas energias totais congeladas e otimizadas. A diferença entre a energia total do sistema e essas parcelas nos permite quantificar a distorção estrutural dos sistemas quando adicionamos os cátions orgânicos nos arredores dos octaedros. Ou seja, a energia de distorção pode ser interpretada como uma penalidade energética associada à deformação dos blocos (orgânicos e/ou inorgânicos) quando são trazidos da configuração isolada (ideal) para a configuração dentro do cristal ou da superestrutura.

A expressão da energia de distorção para $n = 1, 2, 3, 4$ e 5 do sistema 2D é

$$E_{dist}^{sist,n} = E_{tot}^{BA_2,n,f} - 4E_{tot}^{BA} + (n-1)(E_{tot}^{MA,n,f} - 2E_{tot}^{MA}) + E_{tot}^{(B_nX_{3n+1}),f} - E_{tot}^{(B_nX_{3n+1})}, \quad (159)$$

e do sistema 3D é

$$E_{dist}^{sist,3D} = E_{tot}^{MA,3D,f} - E_{tot}^{MA,3D} + E_{tot}^{(BX_3),f} - E_{tot}^{(BX_3)}. \quad (160)$$

Energia de Ligação Alternativa: a combinação das energias de interação e distorção nos permitem reescrever as equações (150) e (151) de forma alternativa. As energias em questão compõe a energia de ligação dos sistemas 2D e 3D, e possibilitam descrevê-

la como a soma das contribuições das parcelas de cada composição de MHPs. Na dedução dessa energia, vamos trabalhar com as energias de interação e distorção, separar as energias totais e substituir nas equações (150) e (151).

Inicialmente, simplifiquemos (159) e (160) em

$$E_{dist}^{sist,n} = E_{dist}^{BA_2,n} + (n-1)E_{dist}^{MA,n} + E_{dist}^{(B_nX_{3n+1})}, \quad (161)$$

$$E_{dist}^{sist,3D} = E_{dist}^{MA,3D} + E_{dist}^{(BX_3)}, \quad (162)$$

cujos termos do lado direito correspondem a

$$E_{dist}^{BA_2,n} = E_{tot}^{BA_2,n,f} - 4E_{tot}^{BA}, \quad (163)$$

$$E_{dist}^{MA,n} = E_{tot}^{MA,n,f} - 2E_{tot}^{MA}, \quad (164)$$

$$E_{dist}^{(B_nX_{3n+1}),n} = E_{tot}^{(B_nX_{3n+1}),f} - E_{tot}^{(B_nX_{3n+1})}, \quad (165)$$

para 2D e

$$E_{dist}^{MA,3D} = E_{tot}^{MA,f} - E_{tot}^{MA}, \quad (166)$$

$$E_{dist}^{BX_3} = E_{tot}^{BX_3,f} - E_{tot}^{BX_3}, \quad (167)$$

para 3D. Agora podemos separar as energias totais das equações de energia de interação (157) e (158) e de distorção (159) e (160) e substituir nas equações (150) e (151) de energia de ligação. A energia de ligação alternativa $E_b^{2D,n}$ será

$$E_b^{2D,n} = \frac{1}{24n+54} \left[E_{int}^{sist,n} + E_{tot}^{BA_2,n,f} + (n-1)E_{tot}^{MA,n,f} + E_{tot}^{(B_nX_{3n+1}),f} - \right. \\ \left. -68E_b^{BA_2,n} + 4E_{tot}^{BA,n} + (n-1)(16E_b^{MA,n} - 2E_{tot}^{MA,n}) + \right. \\ \left. +2(4n+1)E_b^{(B_nX_{3n+1})} - E_{tot}^{(B_nX_{3n+1})} \right], \quad (168)$$

e depois substituindo as energias totais com (163) e (165)

$$E_b^{2D,n} = \frac{1}{24n + 54} \left[E_{int}^{sist,n} + \cancel{E_{tot}^{BA_2,n,f}} + (n-1)\cancel{E_{tot}^{MA,n,f}} + \cancel{E_{tot}^{(B_n X_{3n+1}),f}} - \right. \\ \left. + 68E_b^{BA_2,n} - \cancel{E_{tot}^{BA_2,n,f}} + E_{dist}^{BA_2,n} + \right. \\ \left. + (n-1)(16E_b^{MA,n} + (n-1)(E_{dist}^{MA,n}) - (n-1)(\cancel{E_{tot}^{MA,n,f}})) + \right. \\ \left. + 2(4n+1)E_b^{(B_n X_{3n+1})} + (E_{dist}^{(B_n X_{3n+1})} - \cancel{E_{tot}^{(B_n X_{3n+1}),f}}) \right], \quad (169)$$

então, podemos anular termos iguais, o que resulta em

$$E_b^{2D,n} = \frac{E_{int}^{sist,n} + 68E_b^{BA_2,n} + 16(n-1)E_b^{MA,n} + 2(4n+1)E_b^{(B_n X_{3n+1})} + E_{dist}^{sist,n}}{24n + 54}, \quad (170)$$

e a 3D E_b^{3D} será

$$E_b^{3D,n} = \frac{E_{int}^{sist,3D} + 8E_b^{MA,3D} - E_{tot}^{MA,3D,f} + 4E_b^{BX_3} - E_{tot}^{BX_3}}{12}, \quad (171)$$

e depois substituindo (166) e (167)

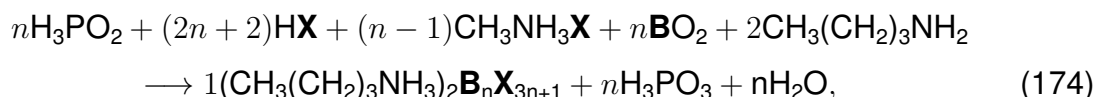
$$E_b^{3D} = \frac{1}{12} [E_{int}^{sist,3D} + \cancel{E_{tot}^{MA,3D,f}} + \cancel{E_{tot}^{BX_3,f}} + 8E_b^{MA,3D} + 4E_b^{BX_3} + \\ + E_{dist}^{MA,3D} - \cancel{E_{tot}^{MA,3D,f}} + E_{dist}^{BX_3} - \cancel{E_{tot}^{BX_3,f}}]. \quad (172)$$

Então, podemos anular termos iguais, o que resulta em

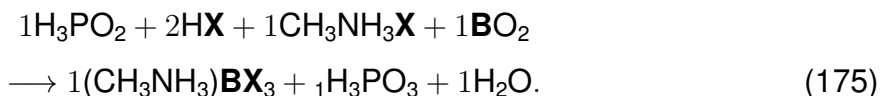
$$E_b^{3D} = \frac{E_{int}^{sist,3D} + 8E_b^{MA,3D} + 4E_b^{BX_3} + E_{dist}^{sist,3D}}{12}. \quad (173)$$

Entalpia de Formação: a entalpia de formação é uma ferramenta que nos permite analisar a estabilidade termodinâmica das perovskitas de haleto híbridas (Nagabhushana et al., 2016; Soe et al., 2018; Ma et al., 2018; Soe et al., 2019; Wang et al., 2020; Gill et al., 2022; Wu et al., 2022), estudadas no presente trabalho. A decomposição das MPHs 2D e 3D nas reações químicas balanceadas estequiometricamente nos permite comparar as composições de maior estabilidade em função da quantidade de camadas empilhadas.

A equação geral para composições 2D é



para $n = 1, 2, 3, 4$ e 5 , metais B e haletos X . Já para a estrutura 3D ($n = \infty$),



3.3.6 Parâmetros para a Eficiência do Potencial de conversão - PCE

No escopo das abordagens de Shockley-Queisser (Shockley and Queisser, 1961) e limite de espectroscopia de eficiência máxima (Yu and Zunger, 2012), calculamos a PCE com o pacote WanTiBEXOS. Para nossa configuração de célula solar hipotética, consideramos o espectro de emissão padrão para conversão fotovoltaica SES=AM15G (ASTM-G173-03 (ASTM-G173-03, 2012)) em temperatura ambiente. Sua parametrização segue uma espessura máxima $\Delta = 1,0 \times 10^{-6}$ m, a temperatura de 298,15 °C, energias de *gap* óptico (1,996 67 eV) e fundamental (1,996 67 eV), energias de estado fundamental excitônico (1,855 50 eV) e de éxciton *bright* (1,855 50 eV).

Após, discutirmos sobre a fundamentação teórica que rege nossos cálculos de simulação computacional, bem como, testes de convergência, detalhes computacionais, sistemas estudados e análises a serem realizadas, abordaremos no próximo capítulo os resultados consolidados, os quais encontram-se publicados nos seguintes trabalhos:

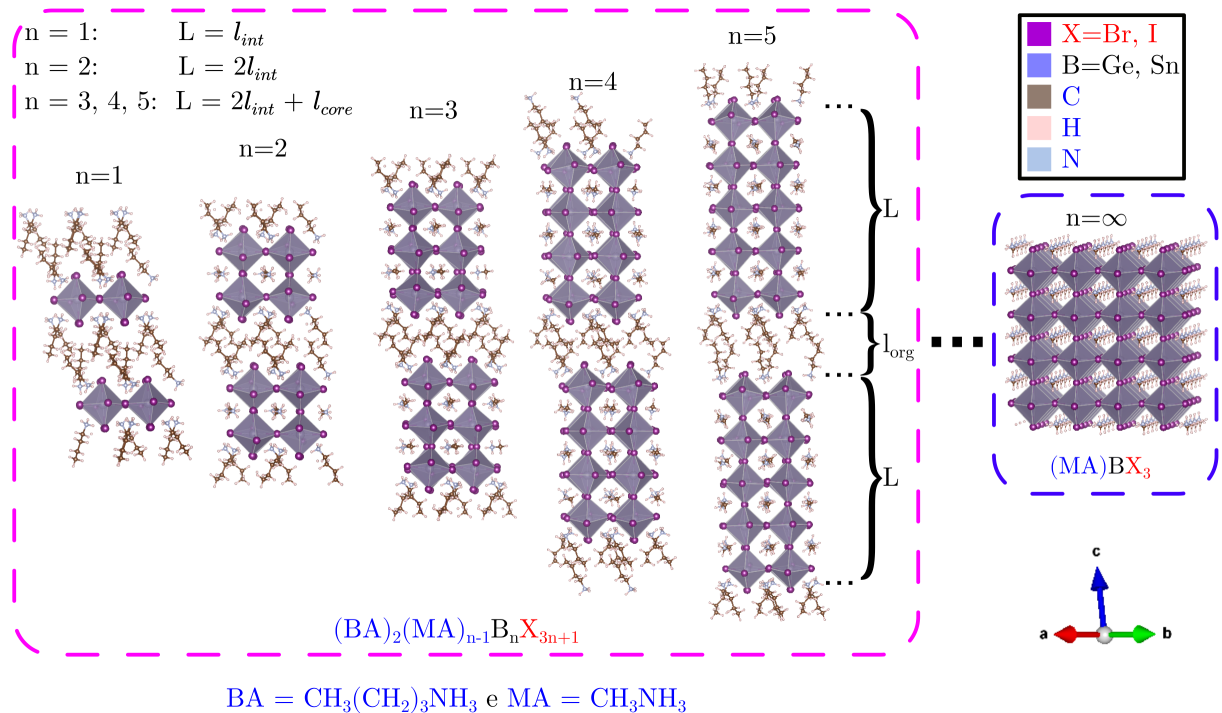
- DALMEDICO, J. F. et al. Tuning electronic and structural properties of lead-free metal halide perovskites: A comparative study of 2D ruddlesden-popper and 3D compositions. *ChemPhysChem*, Wiley, v. 25, n. 16, jun 2024.
- DALMEDICO, J. F. et al. BA_2SnI_4 as a promising 2d ruddlesden–popper perovskite for optoelectronic applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 129, n. 21, p. 9646–9655, 2025.
- GUEDES-SOBRINHO, D. et al. Revealing the impact of organic spacers and cavity cations on quasi-2D perovskites via computational simulations. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 13, n. 1, mar 2023.
- SILVEIRA, D. N. et al. Excitonic properties and solar harvesting performance of $\text{Cs}_2\text{ZnY}_2\text{X}_2$ as quasi-2D mixed-halide perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 1007, p. 176434, dec 2024.
- FELIX, J. P. C. et al. Highlighting the potential of synergistic Cu–Pt single-atom alloy sub-nanoclusters for enhanced H_2 adsorption: A dft investigation. *ACS Nanoscience Au*, American Chemical Society (ACS), dec 2024.

4 PEROVSKITAS 2D E 3D

4.1 Sistemas de Perovskitas estudados e suas respectivas configurações atômicas

No quadro da esquerda da Figura 20, as perovskitas de haleto híbridas 2D/quasi-2D $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ (MA = metilamônio e BA = butilamônio), alvo desse estudo, pertencem a família Ruddlesden-Popper (RP) (Ruddlesden and Popper, 1957, 1958) e mostram como as propriedades eletrônicas e estruturais se comportam em duas ocorrências: com a substituição do chumbo por metais alternativos ($\text{B} = \text{Ge}, \text{Sn}$) e variando o halogênio ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$). Um total de $n = 1$ até 5 camadas compõe as configurações estruturais estudadas, nas quais o espaçador orgânico BA separa as camadas de octaedros inorgânicos $\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$. Como protocolo padrão para cada uma das composições, também analisamos a sua estrutura de origem 3D MABX_3 a qual é ilustrada no quadro direito da Figura 20.

Figura 20 – Perovskitas de haleto híbridas estudadas e divididas em quatro composições. As combinações de metal com haletos são $\text{BX} = \text{GeBr}, \text{GeI}, \text{SnBr}$ e SnI . O quadro esquerdo contém as supercélulas das estruturas 2D. Já o quadro da direita representa a estrutura 3D que foi ampliada, para melhor visualização, da célula unitária padrão encontrada na Figura 1(d).



Fonte: Autoria própria.

4.2 Otimização e Análise Estrutural

4.2.1 Parâmetros de rede

A otimização preliminar resultou na Tabela 13, onde encontramos uma compilação de parâmetros de rede coletados para as estruturas 2D e 3D. Essa caracterização contém uma comparação com valores experimentais e teóricos da literatura (Liang et al., 1998; Chang et al., 2019). O protocolo escolhido, PBE+D3, permitiu analisar as interações de dispersão de origem van der Waals, que atuam tanto entre as cadeias orgânicas quanto entre as interfaces orgânico-inorgânicas. A cadeia orgânica das MHPs é a parte mais flexível e, portanto, pode contribuir na organização e na conformação das células unitárias e supercélulas a nível energético e estrutural em virtude dos momentos de dipolo que afetam a espessura das camadas l_{org} e L (Guedes-Sobrinho et al., 2023), por isso a importância de aplicar a correção D3 frente a um semiconductor orgânico-inorgânico.

A simetria e distorção locais são análises relevantes em sistemas 2D e, por isso, utilizamos uma supercélula tetragonal $2 \times 1 \times 1$ encontrada na Figura 20. Para sistemas 3D, optamos por uma célula unitária cúbica como aquela da 1(d), pois esses sistemas não possuem uma camada orgânica espessa (não contém espaçador BA como no caso 2D), sendo interessante analisar distorções locais apenas em sistemas 2D.

A Tabela 13 mostra que os parâmetros de rede de ambos os sistemas, 2D e 3D, apresentam um desvio de até 10% em relação aos dados experimentais e teóricos da literatura. Alguns desses valores teóricos se mostram até $2\times$ maiores que os parâmetros c_0 (calculados nesse trabalho). Tal diferença pode ser atrelada à uma supercélula duplicada na dimensão c_0 . Outras possíveis variações menos acentuadas pode ocorrer pela escolha do funcional de troca e correlação ou a não inclusão de correções vdW, empregadas no nosso protocolo. No geral, o parâmetro c_0 é complexo e tende a crescer na direção (001) perpendicular ao plano equatorial ab . Isso é resultado da presença do espaçador BA como uma camada orgânica e também do aumento do raio iônico na troca dos átomos B e X das famílias BX, i.e., contendo cátions metálicos B e ânions haleto X.

4.2.2 Espessura das camadas presentes em perovskitas 2D

Na Tabela 14 encontramos os dados de espessura de camadas de todos os sistemas. A Figura 21(a-c), mostra que o empilhamento de camadas L aumenta linearmente com contribuição majoritária da região de caroço l_{core} , enquanto que existem algumas flutuações sobre um valor médio para a região de interface l_{int} . Em contrapartida, na Figura 21(d), a redução de l_{org} para maiores n reflete o menor efeito de empilhamento das cadeias BA, já que parte do espaçamento é ocupado pelo MA que aparece na fase com $n \geq 2$. Para $n = 1$, encontramos os maiores valores com átomos B e X de

Tabela 13 – Uma coletânea dos parâmetros de rede das composições 2D $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ e 3D MAB_2X_3 . Os resultados, obtidos pelo protocolo PBE+D3, incluem uma comparação com dados experimentais e teóricos da literatura, e descrevem as constantes de rede a_0 , b_0 e c_0 (Å) e os ângulos de rede α , β e γ ($^\circ$).

BX	n	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)
GeBr	1	7,61	7,95	15,52	113,30	92,00	90,90
	1 Teo, (Chang et al., 2019)*	7,83	7,83	28,33	90,00	90,00	90,00
	1 Exp, (Chang et al., 2019)*	8,24	8,24	14,11	88,50	88,50	88,50
	2	7,94	8,41	18,13	103,20	94,41	90,50
	2 Teo, (Chang et al., 2019)*	8,00	7,83	38,70	90,00	90,00	90,00
	2 Exp, (Chang et al., 2019)*	8,24	8,24	19,52	88,50	88,50	88,50
	3	8,02	8,26	23,68	90,50	95,80	90,70
	4	7,98	8,23	29,89	98,20	92,70	89,40
	5	7,99	8,24	35,49	97,40	92,60	89,50
	∞	5,78	5,66	5,79	90,40	83,10	90,90
	∞ Exp, (Chang et al., 2019)*	5,82	5,82	5,82	88,50	88,50	88,50
GeI	1	8,06	8,41	15,44	113,80	92,80	90,20
	2	8,32	8,75	18,84	103,00	95,10	90,50
	3	8,41	8,61	24,56	90,70	95,60	90,20
	4	8,37	8,62	30,81	98,20	93,40	89,00
	5	8,36	8,70	36,62	97,10	93,10	89,10
	∞	6,13	5,96	6,030	90,60	85,30	90,90
SnBr	1	7,74	8,23	15,37	114,80	91,70	90,40
	1 Teo, (Javed et al., 2023)	8,17	8,80	27,49	-	-	-
	2	8,06	8,52	18,40	103,30	95,30	91,80
	3	8,11	8,38	24,10	89,90	95,30	91,20
	4	8,08	8,34	30,44	98,40	93,00	90,30
	5	8,05	8,41	36,48	97,30	93,20	90,70
	∞	5,85	5,78	5,92	89,40	86,00	90,30
SnI	1	8,18	8,69	15,48	113,60	92,80	90,30
	1 Teo, (Javed et al., 2023)*	8,43	8,85	26,47	-	-	-
	1 Teo, (Ma et al., 2018)*	8,72	8,50	>14,00	-	-	-
	1 Exp, (Li et al., 2023)*	8,43	8,93	26,16	90,00	90,00	90,00
	1 Teo, (Ma et al., 2016a)*	8,67	8,50	14,00	-	-	-
	1 Exp, (Mitzi, 1996)*	8,83	8,61	>14,00	-	-	-
	2	8,51	8,95	19,06	103,20	95,30	91,80
	3	8,57	8,84	25,01	90,20	95,10	90,90
	4	8,56	8,83	31,55	98,30	92,90	90,30
	5	8,56	8,89	37,70	96,90	93,20	90,70
	∞	6,22	6,16	6,25	90,00	87,50	89,90
	∞ Exp, (Liang et al., 1998)	6,24	6,24	6,24	-	-	-

*célula duplicada na direção c

Fonte: Autoria própria.

menores raios iônicos na camada inorgânica $\text{GeBr} > \text{GeI} > \text{SnBr} > \text{SnI}$, mostrando um comportamento associado à falta do MA como uma característica intrínseca da arquitetura para $n = 1$.

4.2.3 Distorções na camada inorgânica

Distorções de octaedro podem afetar diretamente as propriedades óptica e eletrônica de MHPs 2D e 3D. Geralmente, a adição de BA reduz a distorção, em todas as

Tabela 14 – Composições 2D sob o protocolo PBE+D3. Uma representação da espessura de camada (Å) de composições 2D $BA_2MA_{n-1}B_nX_{3n+1}$ que considera ambas as camadas orgânica l_{org} e inorgânica L .

BX	n	l_{org}	L	l_{int}	l_{core}
GeBr	1	8,44	5,69	5,69	-
	2	6,27	11,12	5,56	-
	3	6,82	16,87	5,62	5,62
	4	7,01	22,64	5,63	11,36
	5	6,99	28,39	5,71	16,95
GeI	1	8,17	6,09	6,09	-
	2	6,41	11,93	5,96	-
	3	6,46	18,06	6,03	5,98
	4	6,50	23,99	6,02	11,95
	5	6,54	29,88	5,99	17,88
SnBr	1	8,05	5,94	5,94	-
	2	6,44	11,66	5,83	-
	3	6,57	17,60	5,87	5,85
	4	6,65	23,49	5,86	11,76
	5	6,97	29,35	5,90	17,54
SnI	1	6,98	6,37	6,37	-
	2	6,13	12,46	6,23	-
	3	6,54	18,81	6,27	6,25
	4	6,27	25,04	6,26	12,51
	5	6,34	31,26	6,30	18,65

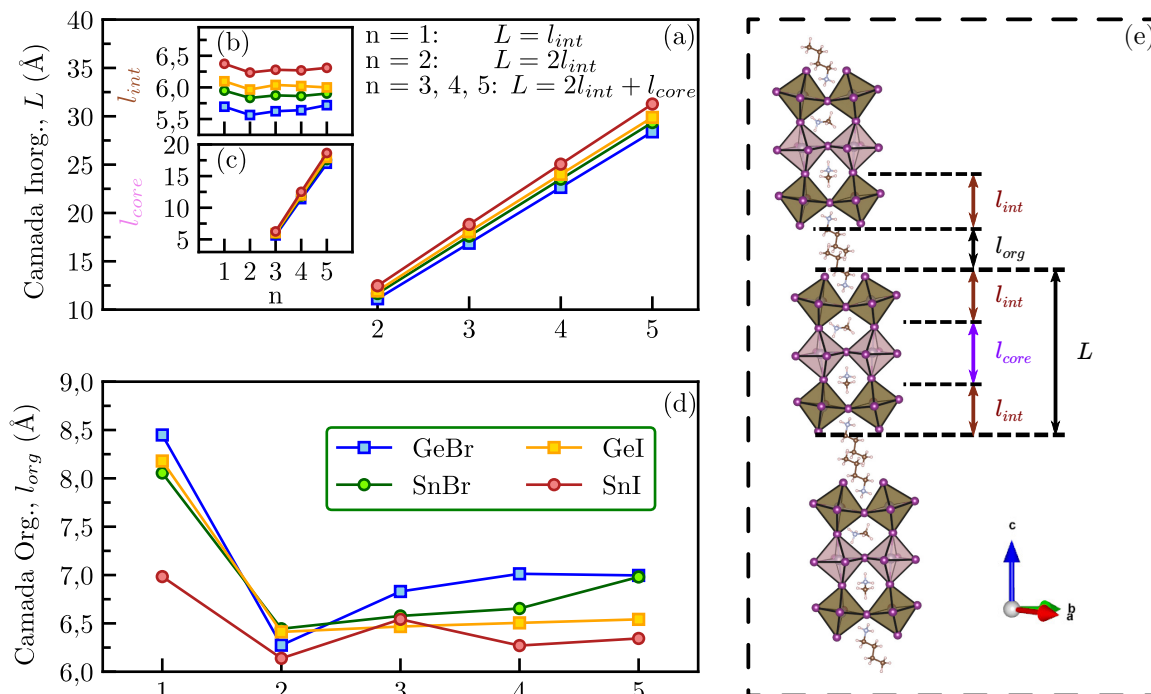
Fonte: Autoria própria.

composições, em comparação com as composições 3D. A distorção de distância de ligação Δd (Mao et al., 2017; Alonso et al., 2000; Robinson et al., 1971) na Figura 22(a) (e Tabela 15) mostra um aumento na distorção na camada de octaedros BX_6 quando do empilhamento de mais camadas. Dentre as composições com mesma quantidade de camadas e em diferentes sistemas, Δd convergiu para zero com átomos B e X de menor raio iônico.

A mudança $B=Ge \rightarrow Sn$, seguida por $X=Br \rightarrow I$, resultou em um comportamento centrossimétrico e menos distorcido. No interior da camada inorgânica, l_{core} tende a apresentar maior distorção ($\Delta d(l_{core}) > \Delta d(l_{int})$), em especial para MHPs de família GeBr, devido ao comportamento não centrossimétrico de Ge e ao seu raio iônico menor dentre os metais empregados (Chang et al., 2019; Morteza Najarian et al., 2023). Contrariamente, a família SnI se comporta mais centrossimetricamente, resultando em uma distorção mais suave em l_{core} ($\Delta d(l_{core}) < \Delta d(l_{int})$). As famílias intermediárias GeI e SnBr, na Figura 22(a), mantém as características centrossimétrica e não centrossimétrica devido aos metais Ge e Sn, respectivamente; além de apresentarem l_{core} como não dominante (a menos distorcida) em todas as suas composições.

Isso é evidente na comparação entre l_{core} e l_{int} , para $n \geq 3$. A distorção da l_{core} em composições GeBr tende a ser menor que 20,0% ($\Delta d(l_{core}) < \Delta d(l_{int})$), enquanto que ela é $2\times$ maior em composições SnI ($\Delta d(l_{core}) > \Delta d(l_{int})$). Para composições onde L apresenta apenas l_{int} ($n = 1, 2$), a camada inorgânica sofreu mais distorção quando

Figura 21 – Análise de espessura de camada para os sistemas 2D de família BX. As camadas estudadas são (a) a camada inorgânica L , a qual é dividida entre (b) interface l_{int} e (c) caroço l_{core} , e (d) a camada orgânica l_{org} . Em (e), encontramos um esquema ilustrativo dessas divisões e subclassificações.



Fonte: Autoria própria.

$n = 1 \rightarrow 2$ na ordem de $3 \times$ (GeBr), $2,5 \times$ (GeI) e $1,3 \times$ (SnBr) - com exceção de zero para SnI. Isso evidencia os efeitos de adição de cátions MA com o maior empilhamento de camadas e o tamanho do raio iônico dos átomos da região inorgânica.

O raio iônico é um dos fatores determinantes na distorção da rede, mas não o único. Outros fatores que podem causar distorção são a energia de coesão B–X (Tilley, 2016), efeitos estéreos de pares de elétrons não ligantes (Lee et al., 2016), hibridização entre orbitais do cátion metálico e do haleto (Chiara et al., 2021), e interações dipolares entre espaçadores orgânicos (BA) e a rede inorgânica (Guedes-Sobrinho et al., 2023).

4.2.4 Distâncias de ligação metal-halogênio

As Figuras 22(b-c) e (e-f) contêm valores de distância de ligação d_{BX} calculadas para as regiões l_{int} e l_{core} e mostram uma maior variação em átomos de menor raio iônico (azul e verde), os quais induzem maior distorção Δd . No geral, d_{BX} tende a crescer com mais empilhamento de camadas (n) em ambas as regiões l_{int} e l_{core} ($n \geq 3$). Os sistemas baseados em GeX, para X=Br e I (azul e verde), mostram um maior espaçamento entre valores de máximo e mínimo, enquanto que sistemas baseados em SnX são mais centrossimétricos. A centrossimetria em questão referir-se-á a comparação das distâncias equatoriais e apicais do octaedro isolado. A análise

Tabela 15 – Uma comparação da distorção na distância de ligação Δd em todas as composições 2D e 3D com o protocolo PBE+D3. Os dados abrangem as regiões de interface l_{int} e caroço l_{core} , considerando cada j -ésimo octaedro O_j .

2D ($BA_2MA_{n-1}B_nX_{3n+1}$) e 3D (MAB_2X_3), PBE+D3: distorção na distância de ligação, Δd ($10^{-3}\text{\AA}$)								
n	BX							
	GeBr		Gel		SnBr		SnI	
	l_{int}	l_{core}	l_{int}	l_{core}	l_{int}	l_{core}	l_{int}	l_{core}
1	O_1 : 3,05 O_2 : 3,02		O_1 : 2,25 O_2 : 0,93		O_1 : 0,90 O_2 : 0,20		O_1 : 0,49 O_2 : 0,16	
2	O_1 : 9,67 O_2 : 10,43 O_3 : 10,58 O_4 : 6,05		O_1 : 4,18 O_2 : 3,80 O_3 : 4,26 O_4 : 3,78		O_1 : 0,98 O_2 : 1,07 O_3 : 0,58 O_4 : 0,55		O_1 : 0,34 O_2 : 0,23 O_3 : 0,21 O_4 : 0,28	
3	O_1 : 7,76 O_2 : 9,35 O_3 : 10,58 O_4 : 10,84	O_3 : 8,79 O_4 : 10,98	O_1 : 4,05 O_2 : 4,07 O_3 : 4,47 O_4 : 5,59	O_3 : 3,80 O_4 : 4,89	O_1 : 0,79 O_2 : 1,01 O_3 : 0,66 O_4 : 1,18	O_3 : 0,79 O_4 : 1,14	O_1 : 0,54 O_2 : 0,74 O_3 : 0,40 O_4 : 0,98	O_3 : 0,09 O_4 : 0,19
4	O_1 : 11,30 O_2 : 11,12 O_7 : 7,88 O_8 : 7,60	O_3 : 8,74 O_4 : 10,71 O_5 : 10,40 O_6 : 11,33	O_1 : 5,71 O_2 : 4,18 O_7 : 4,47 O_8 : 5,63	O_3 : 3,63 O_4 : 3,08 O_5 : 5,77 O_6 : 5,00	O_1 : 1,08 O_2 : 1,14 O_7 : 1,07 O_8 : 0,88	O_3 : 0,37 O_4 : 0,47 O_5 : 0,54 O_6 : 0,40	O_1 : 0,45 O_2 : 0,60 O_7 : 0,55 O_8 : 0,51	O_3 : 0,08 O_4 : 0,18 O_5 : 0,22 O_6 : 0,08
5	O_1 : 11,26 O_2 : 6,90 O_9 : 6,83 O_{10} : 11,77	O_3 : 9,72 O_4 : 8,23 O_5 : 11,79 O_6 : 11,00 O_7 : 10,74 O_8 : 13,63	O_1 : 4,60 O_2 : 4,46 O_9 : 4,61 O_{10} : 4,77	O_3 : 5,44 O_4 : 5,44 O_5 : 5,49 O_6 : 6,27 O_7 : 3,86 O_8 : 6,82	O_1 : 0,64 O_2 : 0,62 O_9 : 1,53 O_{10} : 0,84	O_3 : 0,69 O_4 : 0,87 O_5 : 0,68 O_6 : 0,66 O_7 : 0,97 O_8 : 0,90	O_1 : 0,48 O_2 : 0,37 O_9 : 0,79 O_{10} : 0,00077	O_3 : 0,37 O_4 : 0,35 O_5 : 0,35 O_6 : 0,28 O_7 : 0,50 O_8 : 0,31
∞		O_1 : 13,21		O_1 : 7,48		O_1 : 1,30		O_1 : 0,76

Fonte: Autoria própria.

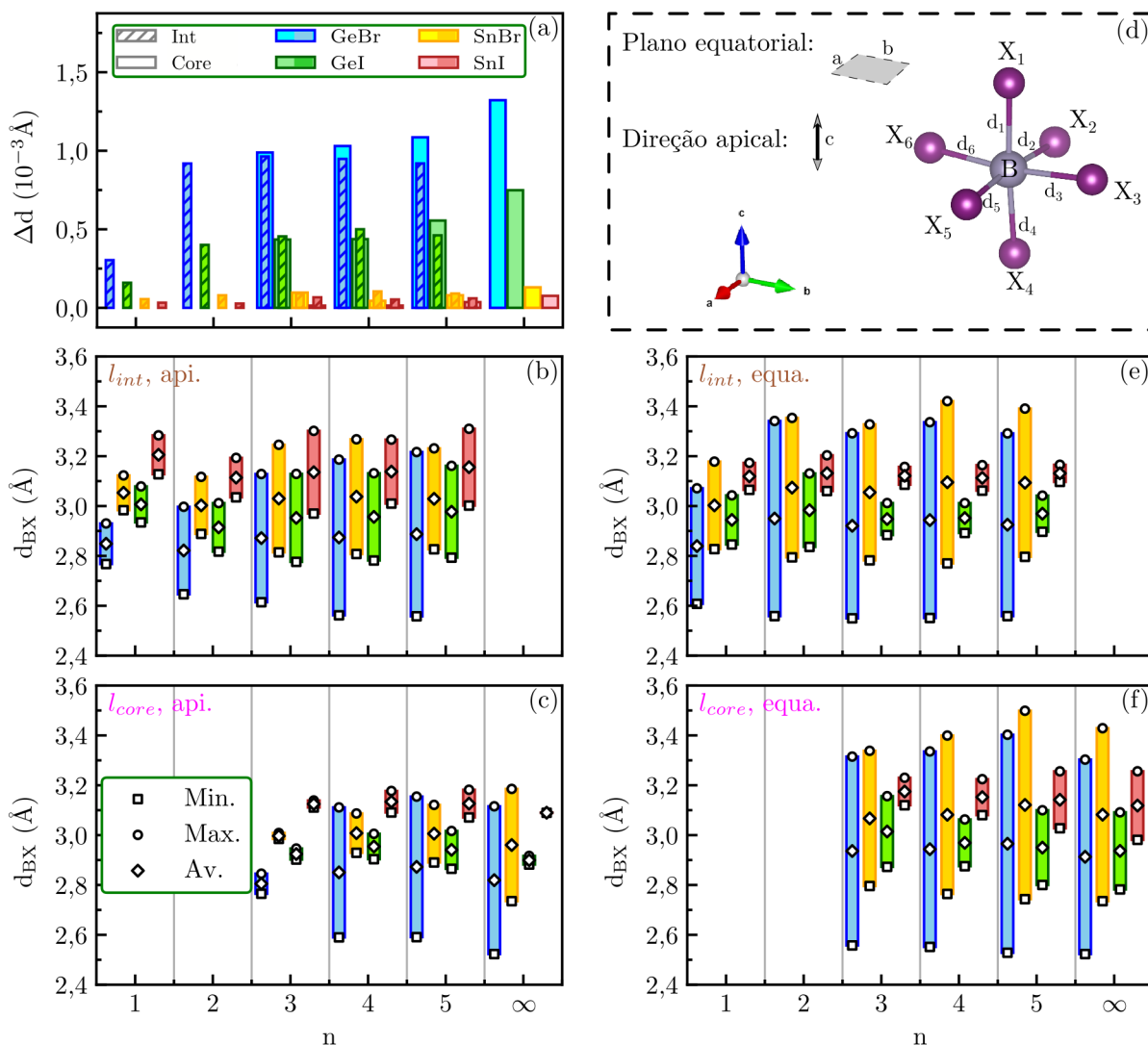
pode igualmente explicar o efeito da adição do espaçador na perda de rigidez da região l_{int} e, conseqüentemente, um maior estresse introduzido em l_{core} devido ao empilhamento (Carignano et al., 2015). Além disso, nossos resultados mostram que valores de d_{BX} na direção apical, vistos na Tabela 16, são menores em l_{core} e l_{int} para sistemas baseados em Br. Isso, enquanto que, o sistema GeBr lidera com os menores valores de ligação, seguido por SnBr, Gel e SnI.

As Figuras 22(e) e (f) mostram uma maior diferença entre máximos e mínimos para composições contendo o menor haleto Br. Esse comportamento se repete em ambas as regiões l_{int} e l_{core} , onde as composições GeBr apresentam a maior distorção, seguidas de SnBr, Gel e SnI.

Da mesma forma que os d_{BX} na direção apical, valores equatoriais são menores no regime de monocamada para todos os sistemas da l_{int} , exceto em SnX. Todas as composições de SnI descreveram o mesmo valor médio com poucas flutuações entre máximo e mínimo. Para SnBr com $n > 2$, houve uma queda nos valores que representou uma estabilização das ligações B–X como em SnI, porém menores.

A região de caroço segue a mesma tendência de maior distorção para composições contendo o haleto Br, vistas na Figura 22(f). GeBr apresentou maior distorção, seguido

Figura 22 – Análise de distorção envolvendo as distâncias de ligação B–X dentro de um j -ésimo octaedro O_j de todas as composições. Em (a), encontramos valores de distorção de distância de ligação Δd nas regiões de caroço e interface. Adicionamos em (b) uma ilustração do octaedro, assim como o plano equatorial (equa.) e a direção apical (api.). Finalmente, os gráficos (b-c) e (e-f) contêm valores de distância de ligação d_{BX} das regiões caroço l_{core} e interface l_{int} , respectivamente, em equa. e api.



Fonte: Autoria própria.

de SnBr, GeI e SnI. Todavia, as composições contendo I não se estabilizaram para $n > 3$ em l_{core} como visto na l_{int} . Há variação mínima e máxima das distâncias B–X em SnI para $n = 4$ e $n = 5$, respectivamente. A tendência global para d_{BX} equatorial em l_{core} converge para os valores médios das distâncias observadas nas fases 3D ($n = \infty$), onde os efeitos de confinamento são minimizados.

Agora, analisando o conjunto de valores de d_{BX} equatoriais e apicais, podemos relacionar a amplitude das flutuações estruturais com Δd . As composições GeBr

Tabela 16 – A análise classifica a distância de ligação d_{B-X} entre valores mínimo e máximo calculados no protocolo PBE+D3 para uma determinada composição de n camadas. Consideramos todas as composições 2D e 3D separadas entre interface (l_{int}) e caroço (l_{core}).

Composições 2D e 3D, PBE+D3: d_{B-X} (Å)					
BX	n	l_{int}		l_{core}	
		Equatorial	Apical	Equatorial	Apical
GeBr	1	2,607 - 3,071	2,767 - 2,930	-	-
	2	2,558 - 3,341	2,646 - 2,997	-	-
	3	2,549 - 3,291	2,614 - 3,128	2,557 - 3,315	2,764 - 2,845
	4	2,550 - 3,336	2,561 - 3,186	2,551 - 3,335	2,589 - 3,111
	5	2,558 - 3,291	2,557 - 3,216	2,528 - 3,402	2,590 - 3,154
	∞	-	-	2,523 - 3,302	2,611 - 3,241
Gel	1	2,827 - 3,178	2,983 - 3,122	-	-
	2	2,794 - 3,353	2,888 - 3,117	-	-
	3	2,782 - 3,327	2,814 - 3,245	2,795 - 3,338	2,984 - 3,008
	4	2,769 - 3,420	2,807 - 3,267	2,763 - 3,399	2,929 - 3,086
	5	2,796 - 3,390	2,826 - 3,231	2,743 - 3,498	2,890 - 3,121
	∞	-	-	2,735 - 3,428	2,832 - 3,265
SnBr	1	2,845 - 3,042	2,934 - 3,078	-	-
	2	2,835 - 3,130	2,817 - 3,011	-	-
	3	2,883 - 3,012	2,776 - 3,128	2,872 - 3,156	2,902 - 2,946
	4	2,891 - 3,011	2,781 - 3,131	2,875 - 3,062	2,903 - 3,005
	5	2,896 - 3,041	2,793 - 3,161	2,800 - 3,099	2,864 - 3,016
	∞	-	-	2,782 - 3,091	2,885 - 3,053
SnI	1	3,064 - 3,173	3,127 - 3,283	-	-
	2	3,060 - 3,203	3,034 - 3,193	-	-
	3	3,085 - 3,156	2,969 - 3,301	3,119 - 3,230	3,110 - 3,138
	4	3,061 - 3,164	3,009 - 3,266	3,080 - 3,224	3,090 - 3,177
	5	3,096 - 3,165	3,001 - 3,309	3,027 - 3,255	3,070 - 3,182
	∞	-	-	2,980 - 3,256	3,087 - 3,183

Fonte: Autoria própria.

apresentaram muita dispersão de valores de distância em ambas as regiões l_{int} e l_{core} , com predominância de valores equatoriais, mostrando grandes distorções no octaedro GeBr₆. A elevada dispersão das distâncias B–X, tanto no plano equatorial quanto na direção apical, reflete um comportamento estrutural significativamente não-centrossimétrico, consistente com os altos valores de Δd observados (22(a)). Essa distorção é atribuída ao efeito estereoquímico do par de elétrons não ligantes presente no cátion Ge²⁺, cuja manifestação é mais pronunciada na região l_{core} .

Para Gel, encontramos valores pouco mais fechados, porém com o segundo maior conjunto de Δd por composição. Isso indica um comportamento não-centrossimétrico mais comportado, com a atividade estereoquímica do par de elétrons do orbital ns^2 oriundo do *lone electron pairs*. Esse par solitário induz distorções estruturais semelhantes ao FOJT, mas não associada à degenerescência eletrônica; e que se agravou após trocar de haleto para o I, com maior raio iônico. A partir de $n = 3$, d_{BX} se fechou para uma constante na l_{int} , enquanto que tendeu a abrir na l_{core} equatorial e apical, o que explica a inversão do Δd de l_{int} para predominantemente l_{core} .

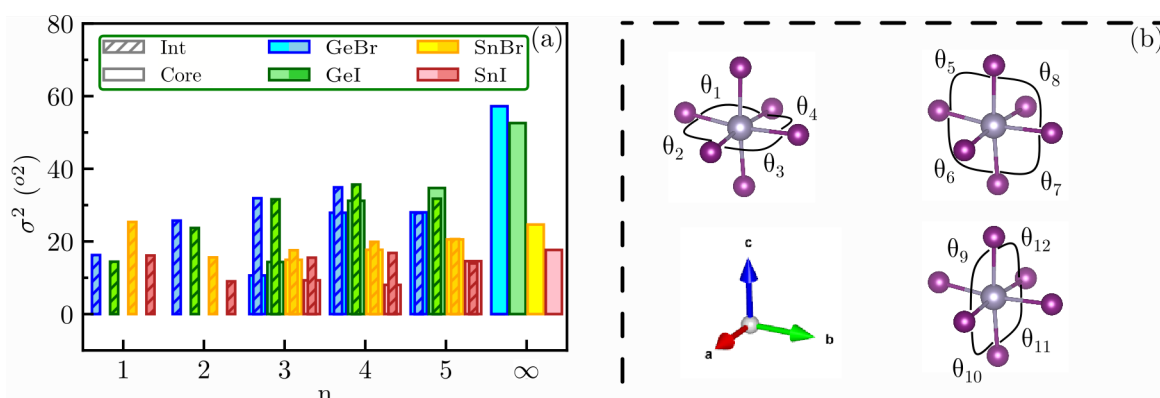
As composições 2D e 3D baseadas em Sn possuem um comportamento mais

centrossimétrico na Figura 22. Não há significativa distorção de Δd , descartando FOJT, principalmente por causa da sua estabilidade e baixa distorção. Composições baseadas em SnBr apresentaram maior amplitude de d_{BX} nas regiões equatoriais tanto de l_{int} quanto de l_{core} , o que pode descrever um alongamento equatorial do octaedro na forma de SOJT. Por outro lado, SnI apresentou a menor distorção na forma das duas propriedades d_{BX} e Δd , as quais possuem a menor abertura e o menor valor, respectivamente, em comparação com todos os sistemas e se aproximando de uma estrutura platônica.

4.2.5 Variância dos ângulos de ligação internos do octaedro

A Figura 23(a) contém outro parâmetro que analisa a distorção interna do octaedro (através de ângulos internos θ_{XBX} de cada octaedro), a variância do ângulo de ligação σ^2 (Robinson et al., 1971). Analogamente à Δd , composições 2D apresentam uma distorção interna σ^2 de até $2\times$ menor em comparação com seus análogos 3D, e também mostram uma redução após mudar os átomos B e X. Todavia, l_{core} apresenta os menores valores ($\sigma^2(l_{core}) < \sigma^2(l_{int})$) para $n = 3, 4$ dentro de L . Como exceção, temos os sistemas Ge para ($\sigma^2(l_{core}) > \sigma^2(l_{int})$) e Sn ($\sigma^2(l_{core}) \approx \sigma^2(l_{int})$) para $n = 5$. Dentre as causas dessa inversão, podemos considerar relaxações longas induzidas por tensão de empilhamento, onde a camada central (l_{core}) acomoda tensões acumuladas vindas das camadas de interface (l_{int}); e diferenças de compressibilidade e módulo de cisalhamento local entre octaedros vizinhos dependentes da química do cátion B e do haleto X. Nessa composição, para $n = 5$ camadas, os resultados mostram que o campo local criado por BA (e MA) pode gerar distorções na rede, refletidas em σ^2 .

Figura 23 – Uma análise de variância do ângulo de ligação σ^2 dos ângulos internos θ_{XBX} (θ_i para $i = 1$ até 12) de um j -ésimo octaedro O_j de todas as composições. Em (a), a figura descreve valores de σ^2 nas camadas caroço l_{core} e interface l_{int} . Já em (b), encontramos uma ilustração de todos os θ_{XBX} englobando o plano equatorial e a direção apical.



Forte: Autoria própria.

Para a transição $n = 1 \rightarrow 2$, valores de σ^2 chegam a quase dobrar em todos

os sistemas quando mudando a composição ao substituir por haletos de maior raio e maior polarizabilidade. Todavia, composições baseadas em SnBr mostraram uma redução de metade da distorção, possivelmente por efeito de um melhor acoplamento estrutural entre o espaçador BA e a rede BX_6 ; ou pode decorrer de uma menor frustração estrutural em $n = 1$ devido ao alívio de tensões quando os octaedros estão mais isolados. Esse sistema demonstrou o maior σ^2 entre todas as monocamadas ($n = 1$), apontando para um possível aumento de frustração estrutural gerada pela incompatibilidade entre a rede orgânica (BA) e a rede inorgânica (BX_6). A Tabela 17 apresenta os valores de σ^2 para cada octaedro individual (O_j) nas diferentes camadas l_{int} e l_{core} , permitindo uma análise espacialmente resolvida das distorções.

Tabela 17 – Uma comparação de variância de ângulo de ligação σ^2 em todas as composições 2D e 3D sob o protocolo PBE+D3. Os dados abrangem ambas as regiões de interface (l_{int}) e caroço (l_{core}), classificando-as a partir de j -ésimos octaedros (O_j).

Composições 2D ($BA_2MA_{n-1}B_nX_{3n+1}$) e 3D (MAB_2X_3), PBE+D3: variância do ângulo de ligação, σ^2 ($^\circ^2$)									
n	GeBr		Gel		SnBr		SnI		BX
	l_{int}	l_{core}	l_{int}	l_{core}	l_{int}	l_{core}	l_{int}	l_{core}	
1	O_1 : 12,5 O_2 : 20,0		O_1 : 16,3 O_2 : 12,5		O_1 : 25,8 O_2 : 24,9		O_1 : 18,2 O_2 : 14,0		
2	O_1 : 41,2 O_2 : 16,0 O_3 : 26,0 O_4 : 19,6		O_1 : 31,1 O_2 : 23,2 O_3 : 20,7 O_4 : 19,6		O_1 : 13,7 O_2 : 3,1 O_3 : 13,8 O_4 : 31,6		O_1 : 7,4 O_2 : 2,6 O_3 : 9,2 O_4 : 16,7		
3	O_1 : 44,6 O_2 : 38,3 O_5 : 21,4 O_6 : 23,1	O_3 : 10,8 O_4 : 10,3	O_1 : 39,6 O_2 : 42,3 O_5 : 18,7 O_6 : 25,6	O_3 : 14,0 O_4 : 14,6	O_1 : 20,1 O_2 : 42,3 O_5 : 17,1 O_6 : 16,6	O_3 : 17,5 O_4 : 12,3	O_1 : 14,3 O_2 : 18,4 O_5 : 11,1 O_6 : 18,1	O_3 : 10,5 O_4 : 7,9	
4	O_1 : 22,1 O_2 : 54,8 O_7 : 41,6 O_8 : 20,8	O_3 : 40,4 O_4 : 19,7 O_5 : 35,6 O_6 : 15,8	O_1 : 24,5 O_2 : 46,8 O_7 : 46,4 O_8 : 24,7	O_3 : 37,4 O_4 : 24,8 O_5 : 32,3 O_6 : 30,1	O_1 : 17,8 O_2 : 24,7 O_7 : 23,4 O_8 : 13,5	O_3 : 16,1 O_4 : 12,6 O_5 : 19,9 O_6 : 22,0	O_1 : 14,7 O_2 : 20,0 O_7 : 18,3 O_8 : 14,1	O_3 : 7,6 O_4 : 3,9 O_5 : 9,1 O_6 : 11,4	
5	O_1 : 41,4 O_2 : 13,7 O_9 : 19,2 O_{10} : 36,7	O_3 : 26,5 O_4 : 16,8 O_5 : 41,4 O_6 : 39,8 O_7 : 12,4 O_8 : 30,9	O_1 : 42,8 O_2 : 18,1 O_9 : 23,6 O_{10} : 42,4	O_3 : 35,6 O_4 : 39,6 O_5 : 47,5 O_6 : 38,8 O_7 : 15,1 O_8 : 31,3	O_1 : 16,9 O_2 : 17,4 O_9 : 40,5 O_{10} : 7,6	O_3 : 16,6 O_4 : 20,8 O_5 : 22,4 O_6 : 22,4 O_7 : 8,7 O_8 : 32,2	O_1 : 11,3 O_2 : 11,4 O_9 : 22,3 O_{10} : 10,6	O_3 : 12,3 O_4 : 15,3 O_5 : 17,2 O_6 : 14,1 O_7 : 5,5 O_8 : 22,8	
∞	O_1 : 57,21		O_1 : 52,5		O_1 : 24,6		O_1 : 17,6		

Fonte: Autoria própria.

4.2.6 Deformação do ângulo BXB de ligação externo entre octaedros

A Figura 24 e a Tabela 18 mostram que MHPs 2D, para $n = 1$, apresentam o maior intervalo de distorção dos ângulos de ligação entre octaedros θ_{BXB}^1 com o destaque de composições baseadas em Ge, as quais apresentaram mínimos próximos a 150° no

¹O ângulo BXB mede o grau de rotação ou distorção dos octaedros em relação à rede cristalina, e não se trata de uma ligação química direta no sentido convencional.

plano equatorial. Acerca de estruturas $n > 1$, a nível de l_{core} a l_{int} , valores máximos de θ_{BXB} tenderam a 180° . Comparando com composições 3D ($n = \infty$), MHPs 2D apresentaram uma tendência de crescimento de θ_{BXB} com mais camadas empilhadas. Em todas as composições, valores do plano equatorial mostraram redução quando na mudança de composição BX para átomos na sequência $\text{GeBr} > \text{GeI} > \text{SnBr} > \text{SnI}$. θ_{BXB} , na direção apical, mostrou uma tendência de maior abertura de ângulo após a adição de mais camadas empilhadas. Houve um desvio entre $-2,7\%$ e $-4,6\%$ em comparação com o respectivo sistema 3D.

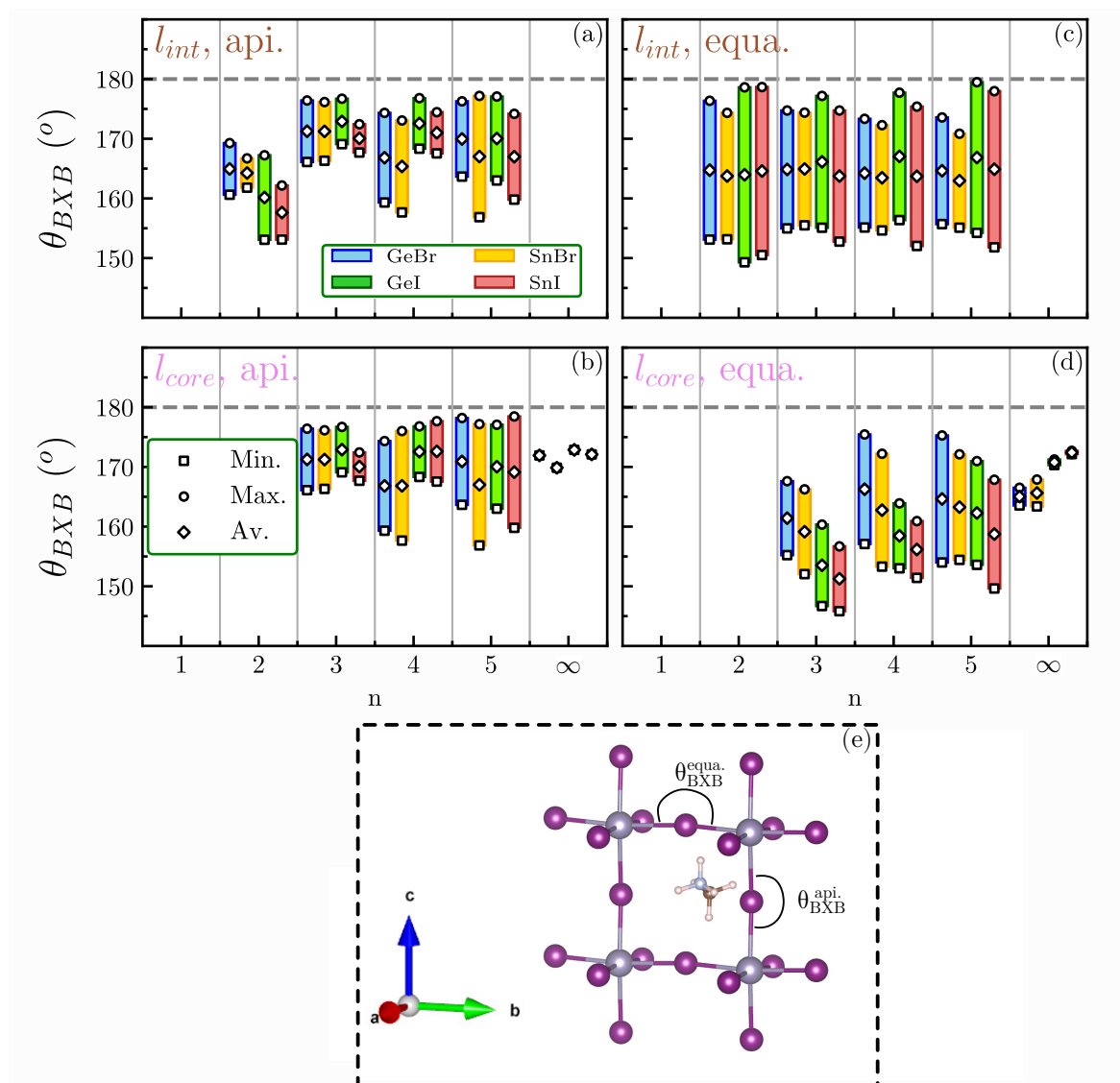
Tabela 18 – A análise considera os ângulos de ligação θ_{BXB} entre octaedros vizinhos e quantifica os valores entre mínimo e máximo. Calculados pelo protocolo PBE+D3 em todas as composições 2D e 3D separados entre direção apical e plano equatorial das regiões de interface (l_{int}) e caroço (l_{core}).

Composições 2D e 3D, PBE+D3: θ_{BXB} ($^\circ$)					
BX	n	l_{int}		l_{core}	
		Equatorial	Apical	Equatorial	Apical
GeBr	1	152,0 - 158,4	-	-	-
	2	153,1 - 176,4	160,6 - 169,3	-	-
	3	155,0 - 174,7	166,1 - 176,4	155,2 - 167,6	166,1 - 176,4
	4	155,1 - 173,3	159,3 - 174,3	157,1 - 175,4	159,3 - 174,3
	5	155,7 - 173,6	163,7 - 176,3	154,0 - 175,3	163,7 - 178,2
	∞	-	-	166,5 - 171,9	171,9 - 171,9
GeI	1	145,9 - 161,0	-	-	-
	2	153,2 - 174,3	161,8 - 166,7	-	-
	3	155,5 - 174,4	166,3 - 176,1	152,0 - 166,2	166,3 - 176,1
	4	154,6 - 172,3	157,7 - 173,1	153,2 - 172,2	157,6 - 176,0
	5	155,1 - 170,8	156,9 - 177,2	154,4 - 172,1	156,8 - 177,2
	∞	-	-	167,9 - 169,9	169,9 - 169,9
SnBr	1	142,5 - 150,8	-	-	-
	2	149,3 - 178,6	153,1 - 167,2	-	-
	3	155,1 - 177,2	169,1 - 176,7	146,7 - 160,3	169,1 - 176,7
	4	156,4 - 177,7	168,3 - 176,8	153,0 - 163,9	168,3 - 176,8
	5	154,2 - 179,5	163,0 - 177,1	153,6 - 171,0	163,0 - 177,1
	∞	-	-	170,3 - 172,9	172,9 - 172,9
SnI	1	144,1 - 148,7	-	-	-
	2	150,5 - 178,7	153,1 - 162,2	-	-
	3	152,8 - 174,7	167,7 - 172,4	145,8 - 156,7	167,7 - 172,4
	4	152,0 - 175,4	167,5 - 174,5	151,4 - 160,9	167,5 - 177,7
	5	151,8 - 178,0	159,8 - 174,2	149,6 - 167,9	159,8 - 178,5
	∞	-	-	172,1 - 172,7	172,1 - 172,1

Fonte: Autoria própria.

Esses resultados descrevem um efeito de estresse biaxial ou tensões anisotrópicas na direção apical que é compensada no plano equatorial através de distorção. O que se relaciona à presença de interações de van der Waals, eletrostáticas e de hidrogênio, dependendo da distância e da orientação dos grupos funcionais, e também de mudanças nas dimensões atômicas dos átomos B e X. Os octaedros BX_6 tendem a reduzir o volume da cavidade cuboctaédrica através de desnível e/ou rotação por causa do pequeno cátion MA. O resultado é a redução da simetria da rede inorgânica

Figura 24 – Análise dos ângulos de desvio de ligação entre octaedros θ_{BXB} (distorção externa) para todas as composições 2D e 3D. Dividimos os valores de máximo e mínimo entre duas categorias. A primeira é a direção apical (*api.*) encontrada em (a-b), enquanto que dados no plano equatorial (*equa.*) estão em (c-d). Em (e), há um esquema que contextualiza a colheita de dados. Finalmente, a linha cinza, para 180° , sinaliza uma rede de octaedros sem distorções, i.e., uma rede platônica.



Fonte: Autoria própria.

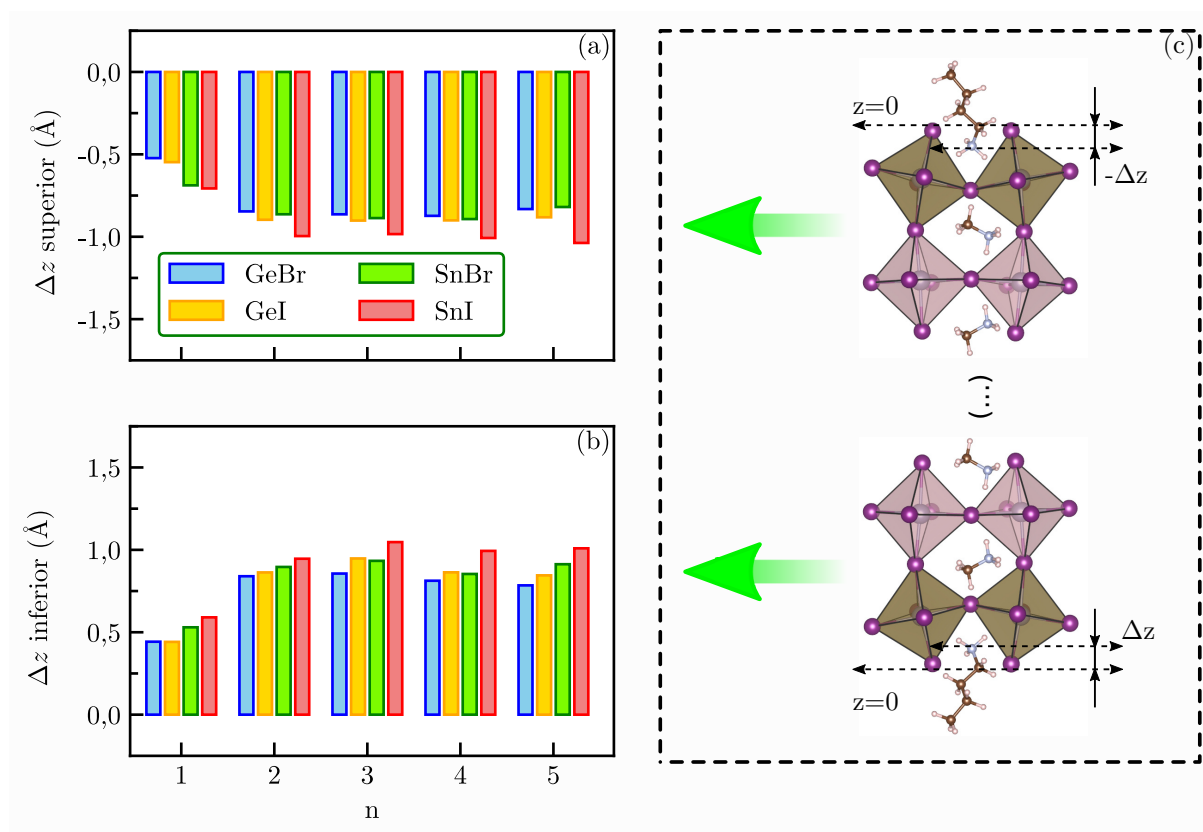
e mudança das propriedades eletrônicas do sistema.

No plano equatorial da l_{int} , todos as composições demonstraram valores de θ_{BXB} muito abertos. Em comparação à l_{core} , essa variação pode estar relacionada à presença do espaçador BA que implica na relação com o menor deslocamento Δz , sugerindo uma maior resistência geométrica à deformação local na interface. Já no l_{core} , a presença do menor cátion, MA, resulta em sobra de espaço, possibilitando que os octaedros se torcerem/rotacionarem em busca da menor energia.

4.2.7 Grau de penetração do espaçador BA

O foco dessa subseção é analisar detalhadamente a interação do espaçador BA com a parte inorgânica, considerando também que o tamanho do metal afeta o comportamento estrutural em comparação às MHPs 2D baseadas em Pb (Octavio de Araujo et al., 2021). Na Figura 25(a) e (b), calculamos o grau de penetração (Δz) do espaçador BA nos octaedros oriundos das camadas interface superior e inferior, indicados na Figura 25(d). Essa penetração representa o deslocamento vertical (ao longo do eixo z) do cátion orgânico BA em direção à rede inorgânica, sendo assim associado a uma medida geométrica, não eletrônica. Δz apresentou um crescimento global na introdução de átomos de maior raio iônico em B e X. Esse comportamento pode estar correlacionado à maior distorção local da rede, que favorece o realinhamento dos grupos orgânicos e a modificação dos campos elétricos locais, conforme discutido em Carignano et al. (2015).

Figura 25 – Grau de penetração Δz do espaçador BA medido nas fronteiras (a) superior e (b) inferior entre l_{org} e l_{int} . Em (c) temos uma ilustração do Δz para uma composição 2D.



Fonte: Autoria própria.

Todavia, Δz aumenta em média até $n = 3$, seguido de um decréscimo com mais camadas empilhadas em todos os sistemas, indicando mais estresse e compressão da

camada L em composições baseadas em SnX . A partir de $n = 3$, a rede inorgânica torna-se suficientemente espessa para que os efeitos estruturais induzidos pelo espaçador BA fiquem restritos às interfaces, enquanto a região central (l_{core}) se comporta estruturalmente como uma perovskita tridimensional, cuja rigidez é governada pelos blocos octaédricos BX_6 . A partir dessa composição, a região de caroço surge de modo que ela se isola dos efeitos de penetração. Como o espaçador se limita a influenciar apenas às ligações B–X adjacentes da interface, não há mais liberdade para maior penetração.

A Tabela 19 compila todos os valores de Δz para todos os sistemas 2D BX. Os sistemas baseados em átomos de menor raio iônico (Ge) proporcionaram maior resistência à penetração de BA, em especial sistemas GeBr em azul. Em sequência, as composições SnI sofreram maior penetração de BA, enquanto que os sistemas intermediários não apresentaram significativas mudanças para $n > 1$. Essa análise quantificou a penetração do cátion orgânico nas fronteiras superior e inferior entre as camadas orgânica e inorgânica.

Tabela 19 – Em composições 2D $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, o fator de penetração Δz do cátion espaçador BA caracteriza a camada de interface l_{int} . A análise mede Δz em ambas as fronteiras superior (super.) e inferior (infer.) entre as camadas orgânica e interface.

Composições 2D, PBE+D3: Δz (Å).					
BX	n	$\Delta z_{\text{min}}^{\text{super.}}$	$\Delta z_{\text{max}}^{\text{super.}}$	$\Delta z_{\text{min}}^{\text{infer.}}$	$\Delta z_{\text{max}}^{\text{infer.}}$
GeBr	1	-0,446	-0,599	0,441	0,443
	2	-0,672	-1,020	0,682	0,997
	3	-0,667	-1,060	0,714	0,997
	4	-0,774	-0,971	0,780	0,844
	5	-0,818	-0,845	0,760	0,808
GeI	1	-0,534	-0,560	0,406	0,476
	2	-0,768	-1,025	0,743	0,982
	3	-0,772	-1,031	0,830	1,064
	4	-0,827	-0,973	0,830	0,896
	5	-0,878	-0,885	0,839	0,851
SnBr	1	-0,642	-0,734	0,526	0,533
	2	-0,809	-0,917	0,739	1,053
	3	-0,732	-1,041	0,799	1,067
	4	-0,763	-1,022	0,733	0,973
	5	-0,607	-1,031	0,723	1,101
SnI	1	-0,662	-0,751	0,561	0,619
	2	-0,889	-1,102	0,840	1,052
	3	-0,899	-1,068	0,958	1,135
	4	-0,903	-1,111	0,901	1,085
	5	-0,979	-1,095	0,944	1,074

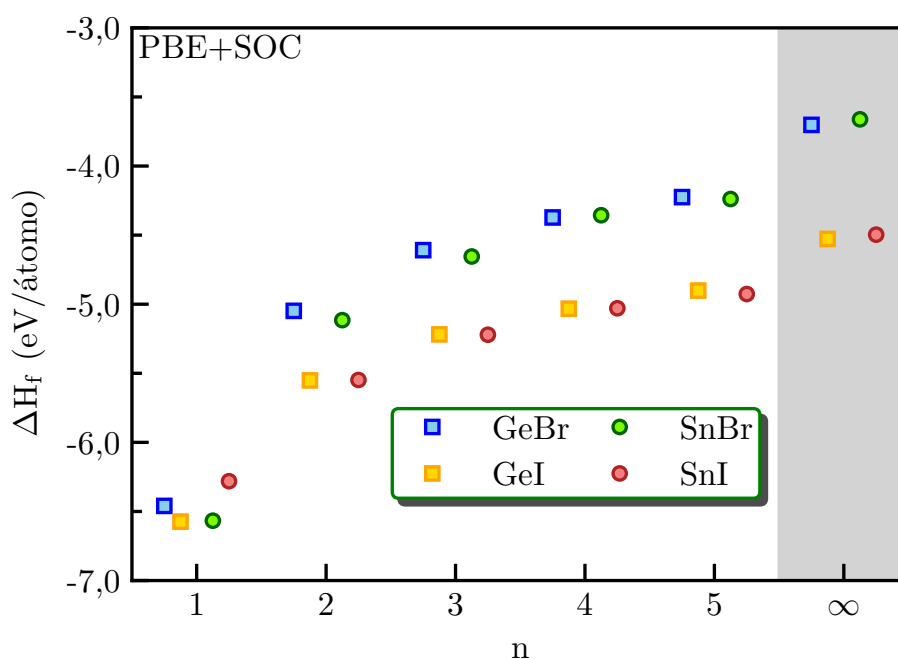
Fonte: Autoria própria.

4.3 Análise Energética de Estabilidade de MHPs

4.3.1 Entalpia de formação

O primeiro passo foi investigar a estabilidade termodinâmica das configurações 2D e 3D através das entalpias de formação (ΔH_f) presentes na Figura 26. O estudo base para essa análise já foi discutido na seção de detalhes computacionais, os quais descreveram sínteses empregadas na fabricação de MHPs 2D e 3D. A Tabela 20 mostra os valores de entalpia de formação em função das composições 2D e 3D baseadas em BX, juntamente da quantidade de camadas n empilhadas em todos os sistemas. Essa propriedade não é uma função contínua de n , mas sim uma sequência discreta de estados estruturais.

Figura 26 – Entalpias de formação (ΔH_f) para todas as composições 2D e 3D em função do número de camadas.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados de ΔH_f revelam que todas as composições baseadas em BX são termodinamicamente estáveis e a apresentam uma tendência de aumento com n , significando que a estabilidade diminui com o empilhamento. Notoriamente, a influência do haleto (X) sobre a estabilidade termodinâmica mostrou-se significativa, ao mesmo tempo que as composições foram mais estáveis quando X foi ocupado pelo I em comparação com Br. A maior estabilidade para iodetos (I) decorre da menor energia de rede e maior entropia vibracional, conforme discutido na literatura (Nagabhushana et al., 2016). Outros fatores como menor eletronegatividade e maior raio iônico do I

Tabela 20 – Entalpia de formação ΔH_f (eV/átomo) para todas as composições 2D e 3D. Utilizamos o protocolo PBE+SOC.

n	ΔH_f (eV/átomo). BX			
	GeBr	Gel	SnBr	SnI
1	-6,46	-6,57	-6,57	-6,28
2	-5,05	-5,55	-5,12	-5,55
3	-4,61	-5,22	-4,65	-5,22
4	-4,37	-5,03	-4,36	-5,03
5	-4,22	-4,90	-4,24	-4,93
∞	-3,70	-4,53	-3,66	-4,50

Fonte: Autoria própria.

também contribuíram para a estabilidade. Essa tendência foi uma realidade para a maioria das composições 2D ($n > 1$), exceto para sistemas baseados em Gel e SnBr de $n = 1$, que se apresentaram como os mais estáveis. Esses resultados condizem com a literatura (Nagabhushana et al., 2016; Ma et al., 2018; Chang et al., 2019; Soe et al., 2019; Wang et al., 2020; Gill et al., 2022; Wu et al., 2022) e mostram que, não somente n , mas também o haleto X influenciam na energia de formação e na estabilidade do sistema.

4.3.2 Energia de coesão

Buscando aprimorar a qualidade da análise de estabilidade energética, a presente subseção computa a energia de coesão para todos os sistemas E_b^{sis} . Essa formulação de energia de coesão se decompõe em termos individuais incluindo as energias de ligação referentes aos cátions orgânicos BA e MA, ao octaedro BX_6 , seguidos das energias de interação (E_{int}) e distorção (E_{dist}) e é fundamentada na literatura (Sousa et al., 2022; Felix et al., 2022; Palheta, 2023).

A Figura 27(a-f) ilustra os valores de energia de coesão em módulo e calculados para os sistemas 2D ($n = 1 - 5$) e 3D ($n = \infty$). As suas correspondentes equações de E_b^{sis} por empilhamento de n camadas se encontram na mesma figura e maiores detalhes estão num compilado da Tabela 21.

O módulo de E_b possui um comportamento decrescente, da mesma forma que a entalpia de formação, quando sujeito à mais camadas n de empilhamento. A redução do módulo da energia de coesão indica que o sistema se torna menos estável. Do ponto de vista das MHPs 3D, estruturas 2D são tão mais estáveis quanto menor for seu n . Além disso, os resultados mostram maior estabilidade quando mudamos os átomos da rede inorgânica (B e X) para átomos de maior raio iônico.

Considerando a decomposição da energia de coesão, fica evidente um padrão de comportamento dos sistemas 2D. As energias E_b^{BA} e E_b^{MA} mantêm os mesmos valores para diferentes composições de mesmo n , independentemente do sistema BX em ques-

Tabela 21 – Valores de energia de coesão alternativa em eV/átomo para todas as composições 2D e 3D.

BX	n	E_b^{sis} (eV/átomo)	E_b^{BA} (eV/átomo)	E_b^{MA} (eV/átomo)	$E_b^{BX_6}$ (eV/átomo)	E_{dist} (eV/atom $\times 10^2$)	E_{int} (eV/átomo)
GeBr	1	-3,78	-3,32	-	-0,24	-0,98	-0,21
	2	-3,65	-2,54	-0,51	-0,36	0,43	-0,24
	3	-3,64	-2,06	-0,82	-0,43	0,06	-0,33
	4	-3,60	-1,73	-1,03	-0,55	1,19	-0,35
	5	-3,55	-1,49	-1,19	-0,52	0,55	-0,35
	∞	-3,32	-	-2,16	-3,52	272,01	-0,37
Gel	1	-3,79	-3,32	-	-0,25	-3,13	-0,19
	2	-3,67	-2,54	-0,51	-0,38	-2,30	-0,22
	3	-3,64	-2,06	-0,82	-0,45	-3,02	-0,28
	4	-3,59	-1,73	-1,03	-0,56	2,35	-0,35
	5	-3,55	-1,49	-1,19	-0,54	-1,28	-0,32
	∞	-3,32	-	-2,16	-3,21	240,63	-0,36
SnBr	1	-3,82	-3,32	-	-0,27	2,37	-0,25
	2	-3,69	-2,54	-0,51	-0,38	2,27	-0,28
	3	-3,62	-2,06	-0,82	-0,43	-0,98	-0,30
	4	-3,58	-1,73	-1,03	-0,54	3,86	-0,36
	5	-3,52	-1,49	-1,19	-0,51	0,35	-0,34
	∞	-3,21	-	-2,16	-3,59	287,65	-0,34
SnI	1	-3,83	-3,32	-	-0,28	1,06	-0,24
	2	-3,71	-2,54	-0,51	-0,4	1,05	-0,28
	3	-3,62	-2,06	-0,82	-0,43	-3,69	-0,28
	4	-3,57	-1,73	-1,03	-0,52	-0,88	-0,32
	5	-3,52	-1,49	-1,19	-0,52	-1,49	-0,32
	∞	-3,24	-	-2,16	-3,21	261,86	-0,49

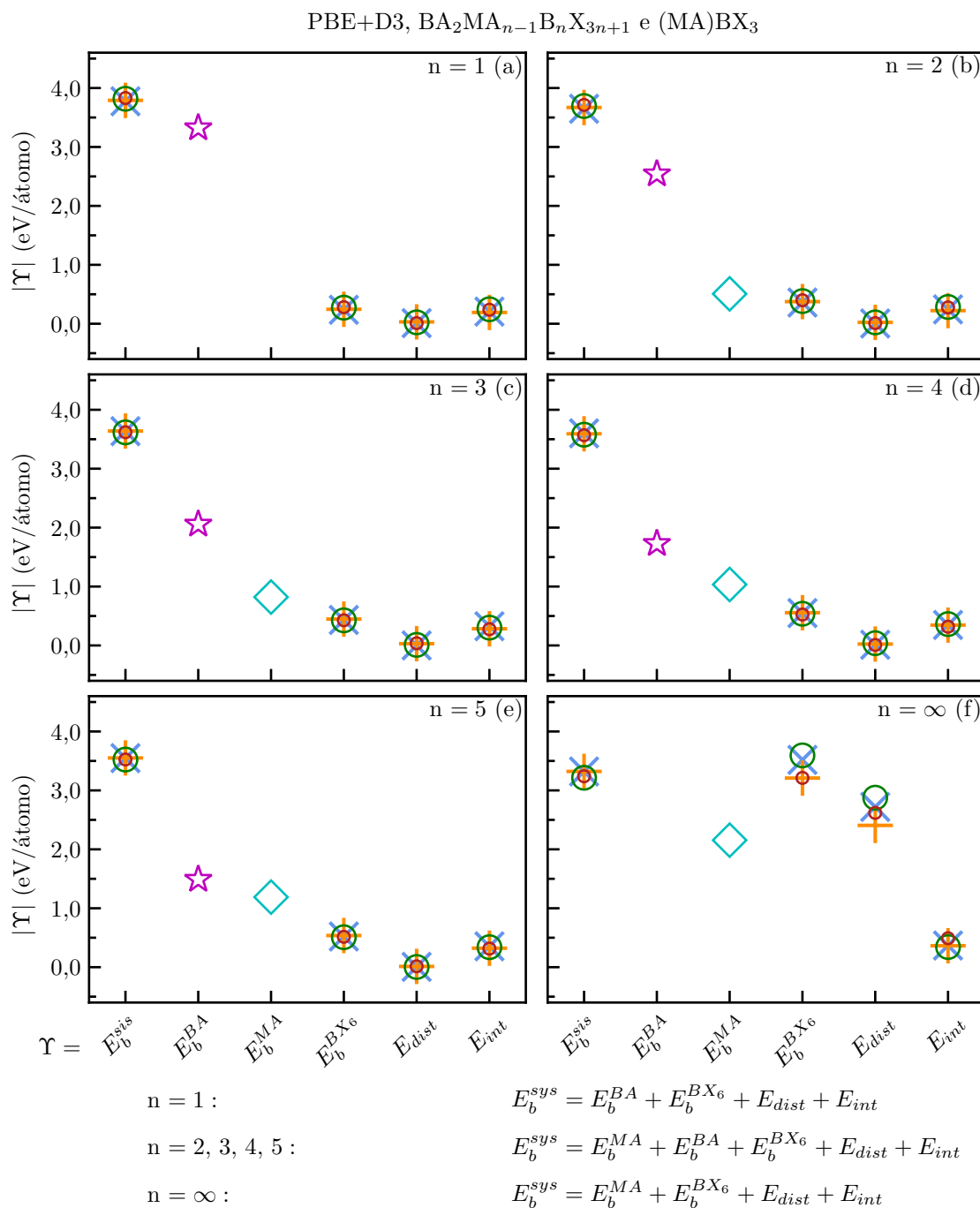
Fonte: Autoria própria.

tão. Se comparado aos outros termos da mesma equação, a análise da decomposição energética indica que, embora a contribuição de E_b^{BA} seja significativa, especialmente em baixos valores de n , a estabilidade do sistema resulta de um equilíbrio entre as interações orgânicas (BA), as interações MA-rede e a robustez da rede inorgânica BX_6 .

O termo E_b^{BA} decresce em magnitude com o aumento de n , enquanto que E_b^{MA} , por outro lado, cresce de modo estável com o aumento de n e apresenta uma tendência de convergir até o sistema 3D ($n = 2 \rightarrow \infty$), sem contribuição significativa, exceto para as estruturas 3D ($n = \infty$). Dando sequência na análise dos termos de contribuição da energia de coesão, os valores energéticos correspondentes aos octaedros BX_6 da parte inorgânica ($E_b^{BX_6}$) contribuem pouco mais que E_{int} . Em contraste, o termo E_{dist} quantifica a penalidade energética associada às distorções estruturais induzidas pela acoplagem entre os blocos orgânicos e inorgânicos.

Observando o caso das MHPs 3D, observa-se um comportamento de energia diferente, onde a ausência do espaçador significa que a maior contribuição para a estabilidade do sistema vem do octaédro $E_b^{BX_6}$. A energia de interação E_{int} entre as moléculas de MA e a parte inorgânica mostra uma variação insignificante, como

Figura 27 – Energias de ligação alternativas para todas as composições 2D ($n = 1, 2, 3, 4$ e 5) e 3D (∞) em (a-e) e (f), respectivamente. Os marcadores estrela roxa e diamante azul claro representam as energias de ligação dos cátions BA e MA.



Fonte: Autoria própria.

esperado. Todavia, a distorção resultante como efeito colateral da interação tem como consequência um módulo de E_{dist} ligeiramente maior que a magnitude de E_b^{MA} .

4.4 Análise Eletrônica das Energias de *gap*

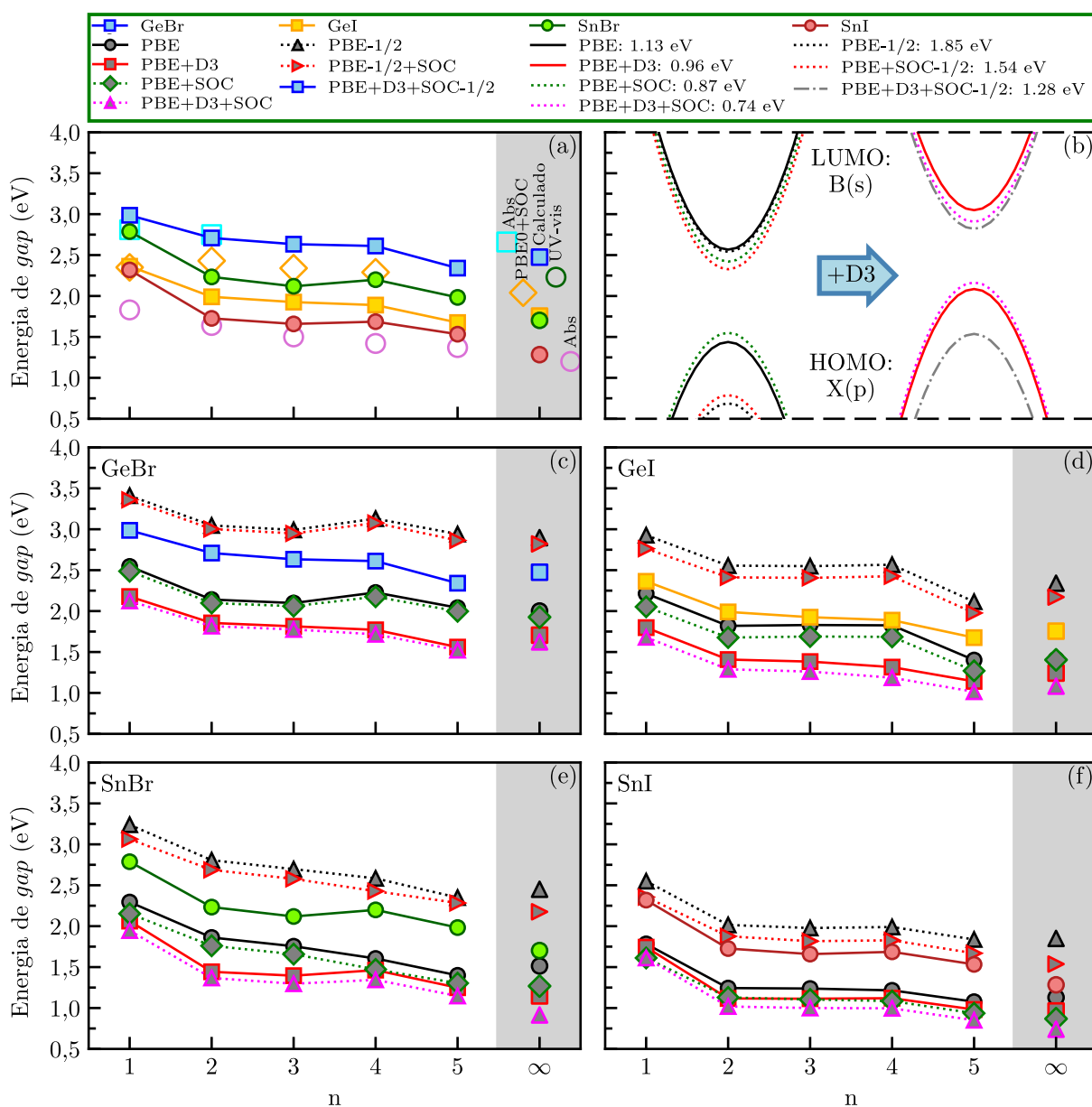
Aplicamos o DFT-1/2 como um protocolo de correção de quasi-partícula para calcular corretamente a energia de *gap* (E_g) para todas as MHPs RP 2D e 3D. Esse método, e sua aplicação na literatura já foi comentado na seção de detalhes computacionais, apresentando uma excelente transferibilidade para sistemas de dimensionalidades diferentes (estruturas 2D e 3D), porém, baseados na mesma composição química. Dessa forma, é importante que composições 2D e 3D baseadas na mesma composição inorgânica BX apresentem comportamentos similares relativos à contribuição para a E_g . Em outras palavras, o orbital p do halogênio é o contribuidor majoritário para a formação do VBM.

Além disso, a Figura 12 investigou o impacto da energia de SOC, no capítulo anterior, e demonstrou que ele afeta apenas a magnitude da E_g e não valores de raio de corte CUT . A energia de SOC (E_{SOC}) resultante para Ge, Sn, Br e I apresenta $E_{SOC} = -0,010, -0,142, -0,068, \text{ e } -0,333 \text{ eV/átomo}$, respectivamente, e mostra que a maior contribuição do SOC vem do metal Sn no CBM e do haleto I no VBM. Portanto, os valores de CUT da Figura 12 maximizam a energia de *gap* das composições 3D e foram usados para calcular a E_g dos sistemas 2D em relação ao número de camadas.

A Figura 28(a) compara as energias de *gap* (E_g) calculadas (PBE+D3+SOC-1/2) de sistemas de diferentes combinações para átomos B e X, e as compara com dados experimentais e teóricos da literatura (Chang et al., 2019; Ma et al., 2018; Krishnamoorthy et al., 2015; Hao et al., 2014; Chen et al., 2021; Cao et al., 2017; Wang et al., 2020).

As Tabelas 22, 23, 24 e 25 tratam separadamente cada sistema e suas composições, e contêm valores de E_g resultantes de rotinas contendo o funcional de troca e correlação padrão PBE e outros protocolos adicionando as correções vdW-D3, SOC e DFT-1/2. Em cada uma dessas tabelas encontramos um comparativo com a literatura quanto aos resultados experimentais e teóricos de outros trabalhos. A Figura 28(b) mostra o efeito de cada um desses protocolos empregados sobre os orbitais CBM (LUMO) e VBM (HOMO), utilizados no cálculo da E_g e revela a relevância dos efeitos relativísticos e das forças fracas (D3) sobre os resultados.

Figura 28 – Análise de energias de gap E_g para todas as composições 2D e 3D de todas as famílias estudadas. Uma caracterização geral das famílias se encontra em (a), para o protocolo PBE-1/2+D3+SOC, junto de alguns dados experimentais (estes são detalhados nas Tabelas 22, 23, 24 e 25). Em (b), considerando a composição 3D $MASn_2I_3$, há um esquema do efeito que cada protocolo exerceu sobre os orbitais de CBM (LUMO) e VBM (HOMO), e os átomos mais relevantes para tal. Os valores de E_g se encontram em (c-f), mostrando numericamente um variação em função da quantidade de camadas empilhadas n e o protocolo empregado, por família baseada em BX.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 22 – Energias de *gap* para as composições 2D $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Ge}_n\text{Br}_{3n+1}$ e 3D MAGe_2Br_3 calculadas em comparação com a literatura. Os resultados são dados em eV e englobam os protocolos PBE, PBE+D3, PBE+SOC, PBE+D3+SOC, PBE-1/2, PBE+SOC-1/2, PBE+D3+SOC-1/2, *Optical Absorbance* (Abs) (Chang et al., 2019), *Photo-luminescence* (PL) (Chang et al., 2019), PBEsol (Chang et al., 2019), and HSE06 (Chen et al., 2021).

Composições 2D e 3D: E_g (eV)											
n	Calculados							Literatura			
	PBE	PBE+D3	PBE+SOC	PBE+D3+SOC	PBE-1/2	PBE+SOC-1/2	PBE+D3+SOC-1/2	Abs*	PL*	PBEsol	HSE06
1	2,54	2,17	2,48	2,12	3,41	3,35	2,98	2,81	2,75	2,48	2,10
2	2,14	1,85	2,09	1,81	3,04	3,00	2,70	2,75	2,46	2,18	-
3	2,09	1,81	2,06	1,77	2,99	2,94	2,63	-	-	-	-
4	2,22	1,77	2,17	1,71	3,12	3,07	2,61	-	-	-	-
5	2,04	1,55	1,99	1,52	2,94	2,86	2,34	-	-	-	-
∞	2,00	1,70	1,92	1,62	2,89	2,82	2,47	2,66	2,42	2,02	-

*: dado experimental

Fonte: Autoria própria.

Tabela 23 – Energias de *gap* para as composições 2D $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Ge}_n\text{I}_{3n+1}$ e 3D MAGe_2I_3 calculadas em comparação com a literatura. Os resultados são dados em eV e englobam os protocolos PBE, PBE+D3, PBE+SOC, PBE+D3+SOC, PBE-1/2, PBE+SOC-1/2, PBE+D3+SOC-1/2, PBE+SOC (Ma et al., 2017), HSE06+SOC (Ma et al., 2017), PBE0+SOC (Ma et al., 2018), *Optical Absorbance* (Abs) (Ma et al., 2018) e *Tauc plot* (Tp) (Krishnamoorthy et al., 2015).

Composições 2D e 3D: E_g (eV)												
n	Calculados							Literatura				
	PBE	PBE+D3	PBE+SOC	PBE+D3+SOC	PBE-1/2	PBE+SOC-1/2	PBE+D3+SOC-1/2	PBE+SOC	HSE06+SOC	PBE0+SOC	Abs*	Tp*
1	2,21	1,79	2,05	1,67	2,92	2,76	2,36	1,25	1,74	2,35	-	-
2	1,81	1,40	1,67	1,28	2,55	2,41	1,98	-	-	2,43	-	-
3	1,82	1,38	1,68	1,26	2,54	2,40	1,92	-	-	2,34	-	-
4	1,82	1,31	1,68	1,18	2,56	2,42	1,88	-	-	2,29	-	-
5	1,40	1,14	1,27	1,01	2,11	1,97	1,67	-	-	-	-	-
∞	1,40	1,24	1,40	1,08	2,34	2,17	1,75	-	-	2,04	1,90	2,00

*: dado experimental

Fonte: Autoria própria.

Tabela 24 – Energias de *gap* para as composições 2D $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Sn}_n\text{Br}_{3n+1}$ e 3D MASn_2Br_3 calculadas em comparação com a literatura. Os resultados são dados em eV e englobam os protocolos PBE, PBE+D3, PBE+SOC, PBE+D3+SOC, PBE-1/2, PBE+SOC-1/2, PBE+D3+SOC-1/2, *Optical Absorbance* (Abs) (Hao et al., 2014), HSE06 (Chen et al., 2021), e *Ultraviolet–visible spectroscopy* (UV-vis) (Jung et al., 2016).

Composições 2D e 3D: E_g (eV)										
n	PBE	PBE +D3	PBE +SOC	Calculados				Literatura		
				PBE+D3 +SOC	PBE -1/2	PBE+SOC -1/2	PBE+D3 +SOC -1/2	Abs*	HSE06/JV-vis*	
1	2,29	2,06	2,15	1,94	3,23	3,06	2,78	-	1,98	-
2	1,86	1,44	1,76	1,36	2,80	2,68	2,23	-	-	-
3	1,75	1,39	1,65	1,29	2,69	2,57	2,11	-	-	-
4	1,60	1,46	1,47	1,34	2,58	2,42	2,19	-	-	-
5	1,39	1,24	1,30	1,14	2,34	2,28	1,98	-	-	-
∞	1,51	1,14	1,26	0,91	2,45	2,17	1,70	2,15	-	2,23

*: dado experimental

Fonte: Autoria própria.

Tabela 25 – Energias de *gap* para as composições 2D $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ e 3D MASn_2I_3 calculadas em comparação com a literatura. Os resultados são dados em eV e englobam os protocolos PBE, PBE+D3, PBE+SOC, PBE+D3+SOC, PBE-1/2, PBE+SOC-1/2, PBE+D3+SOC-1/2, PBE0+SOC (Ma et al., 2018), *Optical Absorbance* (Abs) (Cao et al., 2017), *Tauc plot* (Tp) (Noel et al., 2014), e HSE06 (Wang et al., 2020).

Composições 2D e 3D: E_g (eV)											
n	PBE	Calculados						Literatura			
		PBE +D3	PBE +SOC	PBE+D3 +SOC	PBE -1/2	PBE+SOC -1/2	PBE+D3 +SOC -1/2	PBE0 +SOC	Abs*	Tp*	HSE06
1	1,78	1,74	1,61	1,61	2,54	2,35	2,31	-	1,83	-	1,84
2	1,24	1,11	1,12	1,01	2,01	1,87	1,72	-	1,64	-	1,79
3	1,23	1,11	1,10	1,00	1,97	1,81	1,65	1,87	1,50	-	1,70
4	1,21	1,12	1,08	0,99	1,98	1,82	1,68	1,75	1,42	-	1,16
5	1,07	0,98	0,93	0,85	1,83	1,66	1,53	-	1,37	-	-
∞	1,12	0,96	0,86	0,74	1,85	1,53	1,28	1,27	1,20	1,23	-

*: dado experimental

Fonte: Autoria própria.

O protocolo padrão GGA-PBE subestimou os *gaps* das MHPs por duas razões. A sua formulação carrega um erro de autointeração² no potencial de Coulomb, e a DFT tradicional apresentar uma ausência de descontinuidade³ no potencial de troca e correlação. O resultado é uma superestimação do orbital p do haleto (HOMO) (Du, 2015). Todavia, aplicando o método corretivo DFT-1/2 apenas sobre o mesmo orbital *p* do haleto, foi o suficiente para prever valores de *gap* próximos de valores experimentais.

No caso da composição 3D MASnI_3 , o protocolo padrão falha ao obter um valor subestimado de 1,12 eV; valores da literatura apontam para 1,30 eV (Hao et al., 2014). Na Figura 28(b), os haleto (I) e metais (Sn) escolhidos possuem uma quantidade de carga considerável em seus caroços, por isso empregamos *a priori* a correção SOC que resultou em uma queda na E_g de 1,13 eV para 0,87 eV (PBE→PBE+SOC). Todavia, houve mudanças significativas na estrutura eletrônica quando empregamos o protocolo PBE-1/2 (1,13→1,85 eV), apesar de ainda divergir do dado experimental apresentado. Uma possível solução seria aplicar o DFT-1/2 não apenas na correção do orbital *p* do I, mas também no orbital *s* do Sn, mesmo que sua contribuição seja pífia para a valência da energia de *gap* do sistema.

Consideramos um fator relevante para corrigir esse desvio. A influência da correção D3 sobre os níveis eletrônicos e o *gap* decorreu da modificação da geometria do sistema, especialmente no tocante ao espaçamento intercamadas, distâncias inter-

²Erro de autointeração, no inglês *self-interaction error*, SIE, consiste no fenômeno quando um elétron interage com o próprio campo devido à aproximações do funcional de troca e correlação (Perdew and Zunger, 1981).

³Erro de descontinuidade derivativa, no inglês *derivative discontinuity*, refere-se a saltos do potencial de troca e correlação ao atingir um número inteiro de elétrons. Isso ocorre devido à natureza numericamente inteira do elétron, a qual não é descrita na DFT padrão (Perdew et al., 1982).

moleculares e interação haleto-espaçador. Sendo um termo de dispersão empírico, a correção D3 modela interações de vdW como um termo adicionado à energia total do sistema e não impacta diretamente na densidade de carga, ou Hamiltoniano eletrônico. Por isso, ela não altera diretamente os orbitais eletrônicos de fronteira (VBM e CBM) em nível quântico, resultando em uma pequena variação na passagem PBE→PBE+D3, onde o E_g variou $1,13 \rightarrow 0,96$ eV.

Em seguida, aplicando o protocolo PBE+D3+SOC-1/2 com todas as correções, encontramos resultados que melhor descrevem as características do sistema. Esse protocolo reduziu ambos LUMO e HOMO, além de corrigir a ocupação no orbital de valência do haleto, o que resultou em uma menor subestimação da energia de gap.

A tendência global de E_g em composições 2D e 3D, ao analisarmos as Figuras 28(a) e 28(c-f), é de redução com a adição de mais camadas n , seguida de uma convergência para valores do análogo 3D, o que está de acordo com resultados de absorção óptica (Cao et al., 2017; Chang et al., 2019). Como vemos nas Tabelas 22, 23, 24 e 25; a diferença entre composições 3D MABX₃ e os valores do protocolo Abs foi de $-7,1\%$ (GeBr), $-7,9\%$ (GeI) e $-20,9\%$ (SnBr); e acerca de valores experimentais $-1,5\%$ (SnI).

Ao mesmo tempo, sistemas contendo halogênios e metais de maior raio (I e Sn) apresentaram maior fechamento de E_g . Para a transição $n = 1 \rightarrow 2$, ocorre uma queda brusca de aproximadamente -10% , -20% , -25% , e -35% para os sistemas GeBr, GeI, SnBr, e SnI, respectivamente; fundamentado pela adição do cátion MA no vácuo cuboctaédrico presente na rede inorgânica de MHPs 2D bicamadas ($n = 2$).

Em sequência, vemos a diminuição de E_g com a adição de mais camadas e a convergência para valores do análogo 3D em duas tendências importantes. As MHPs 2D baseadas em Ge, nas Figuras 28(c) e (d), sofrem uma leve queda momentânea para $n = 5$ que descreve uma E_g menor que o análogo 3D ($E_g(n = 5) < E_g(n = \infty)$). Em contrapartida, para sistemas baseados em Sn das Figuras 28(e) e (f), encontramos um leve aumento quando $n = 4$. Essas anomalias energéticas são mais evidentes quando escolhemos o haleto X=Br e poderiam ser atribuídas ao comportamento centro-e não-centrossimétrico do metal B.

A coletânea de tendências para E_g nos revela valores, em sua maioria, dentro do intervalo onde o espectro de luz é visível ($1,6 \sim 3,2$ eV) (Prangnell, 2016). Todavia, MASnI₃ foi a única composição cuja energia de *gap* se encontra dentro do intervalo de máxima eficiência de Shockley-Queisser para uma célula solar ($1,0 \sim 1,6$ eV) (Shockley and Queisser, 1961; Rühle, 2016).

4.5 Conclusões Preliminares

Nossas análises preliminares mostram que alterar a composição de MHPs RP 2D e 3D afetam a estabilidade termodinâmica do sistema, a qual não é função apenas das propriedades estruturais, mas também resulta da energia total do sistema sendo função da interação de todas as espécies, tais quais, ligações covalentes, forças de van der Waals, interações Coulombianas e contribuições entálpicas e entrópicas. A adição de espaçadores BA causou um crescimento natural das supercélulas na direção c_0 (001) e uma maior espessura de camada orgânica l_{org} em composições de $n = 1$ camada e a redução da distorção. Essa adição também causou um aumento da rotação e desvio do ângulo de ligação entre octaedros e da estabilidade do sistema, os quais contribuíram para uma energia de *gap* mais aberta entre CBM e VBM para $n = 1, 2$.

Quanto à variação na energia de *gap*, composições 2D baseadas em Ge e contendo $n = 5$ mostram uma anomalia nos resultados, apresentando valores de E_g mais fechados que a referência 3D de mesma família. O fechamento pode resultar de maior acoplamento orbital B–X–B, redução da separação energética entre os orbitais p do haleto (VBM) e s/p do metal (CBM), ou aumento da dimensionalidade efetiva do sistema.

Outra exceção à tendência de E_g foi o sistema baseado em Sn. A sua composição 2D de $n = 4$ camadas possui um valor mais aberto de E_g pelo fato de que, em perovskitas, ângulos próximos a 180° favorecem maiores *gaps* devido à menor interação entre orbitais p do haleto e s/p do metal, o que reduz a largura de banda do VBM. Já a tendência subsequente de redução da E_g é um resultado do empilhamento crescente de mais camadas inorgânicas (conforme descrito na literatura (Wu et al., 2021)), um agravamento das distorções interna e externa sobre a rede inorgânica e o número crescente de cátions MA.

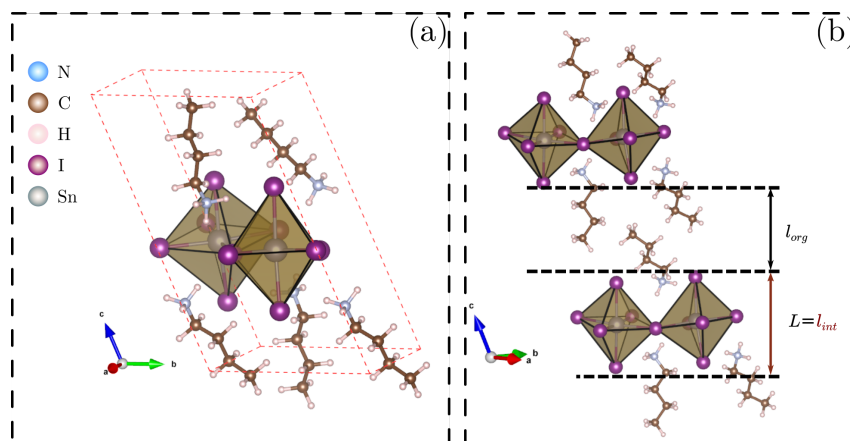
Outrossim, os dados revelaram que fatores como raio iônico dos átomos B e X, caráter dos orbitais s/p envolvidos, a hibridização e o grau de distorção estrutural influenciam a sobreposição orbital e, portanto, a largura da banda e a E_g . Além disso, na série SnBr *versus* GeI, não se observa uma relação trivial apenas com o raio, pois o aumento da energia de *gap* também depende de efeitos relativísticos (sendo forte para I e menor para Br) e do caráter do orbital do metal (Sn 5s *versus* Ge 4s).

5 APLICAÇÕES OPTOELETRÔNICAS DA PEROVSKITA BA_2SnI_4

5.1 Uma visão geral e motivação

O sistema estudado nesse capítulo deriva da família RP bidimensional $\text{A}'_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, escolhendo $n = 1$, a parte inorgânica (L) contendo o metal $\text{B} = \text{Sn}$ e halogênio $\text{X} = \text{I}$ e o espaçador orgânico $\text{A}' = \text{BA}$ (em l_{org}), visto na Figura 29. Por conter $n = 1$ camadas, não há cátions A e o sistema resultante passa a compor a fórmula BA_2SnI_4 , além de apresentar uma alta entalpia de formação ($-6,28 \text{ eV}$) em comparação a sistemas onde $n > 1$, como vimos no capítulo 4 anterior.

Figura 29 – MHP 2D RP BA_2SnI_4 escolhida para uma análises mais aprofundada: (a) sua célula unitária e (b) caracterização das camadas orgânica (l_{org}) e inorgânica (L).



Fonte: Autoria própria.

Do ponto de vista estrutural, essa MHP 2D RP adota uma estrutura cristalina ortorrômbica em seu estado de menor energia e de acordo com outros resultados já publicados. A sua estrutura inorgânica, como já averiguada nesse trabalho (4), é centrossimétrica por influência da configuração espacial dos octaedros inorgânicos e da disposição relativa dos espaçadores BA, mostrando certo grau de sensibilidade a efeitos de dipolos orgânicos, os quais aumentam distorções da rede, justamente por induzirem campos elétricos locais e quebra de simetria que afetam ângulos B-X-B , deslocamentos fora do centro e torções dos octaedros BX_6 . Outras distorções e informações sobre ligações metal-halogênio também estão em concordância com a literatura (Dalmedico et al., 2024).

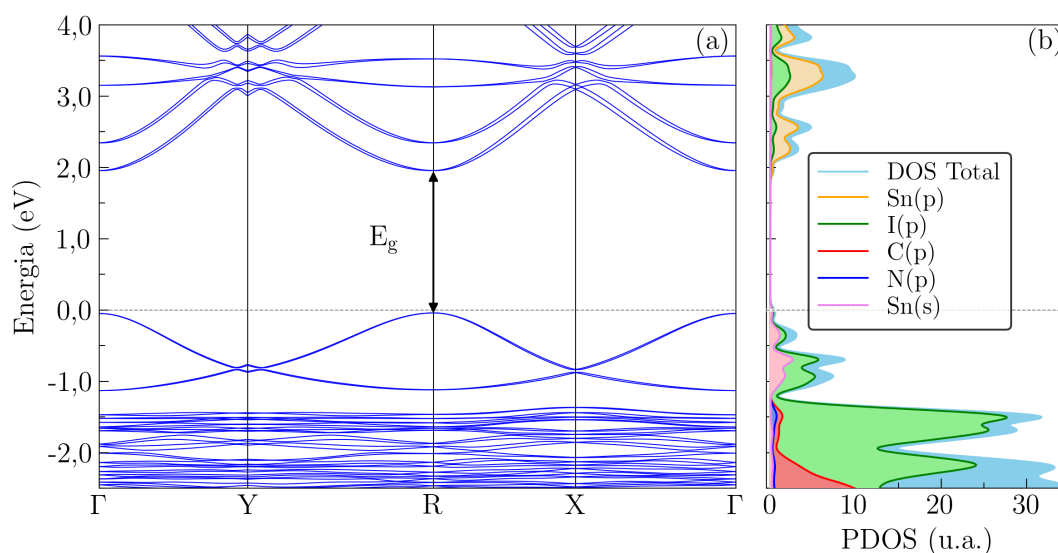
Tendo em vista algumas das características desse material, nesse capítulo estudaremos suas propriedades optoeletrônicas com profundidade. Iniciando pelo estudo

da sua estrutura de bandas, veremos também uma análise da resposta ótica linear e das propriedades excitônicas, incluindo energia de ligação do éxciton, absorção e intensidade das transições.

5.2 Densidade de Estados

Para entender a estrutura eletrônica da BA_2SnI_4 , precisamos antes analisar a densidade de estados projetada por orbital. A Figura 30 (b) ilustra uma análise detalhada da estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos (DOS). Os resultados para MHPs baseadas em Sn mostra que a VBM é majoritariamente composta por orbitais p do Iodo, com contribuição menor dos orbitais s do estanho. A CBM é dominado por orbitais s do Sn, caracterizando o comportamento típico de perovskitas livres de chumbo baseadas em Sn. Essa ocorrência confirma uma característica universal em perovskitas halogenadas de Pb e Sn, onde a VBM é dominada pelos orbitais p dos haletos (I), enquanto a CBM é dominada por orbitais s do metal (Pb ou Sn) (Brivio et al., 2013; De Angelis, 2021).

Figura 30 – Estrutura eletrônica da MHP 2D RP BA_2SnI_4 calculada através do protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2: (a) estrutura de bandas e (b) densidade de estados projetada. O nível de Fermi foi definido para 0 eV.



Fonte: Autoria própria.

5.3 Estrutura de Bandas Eletrônicas

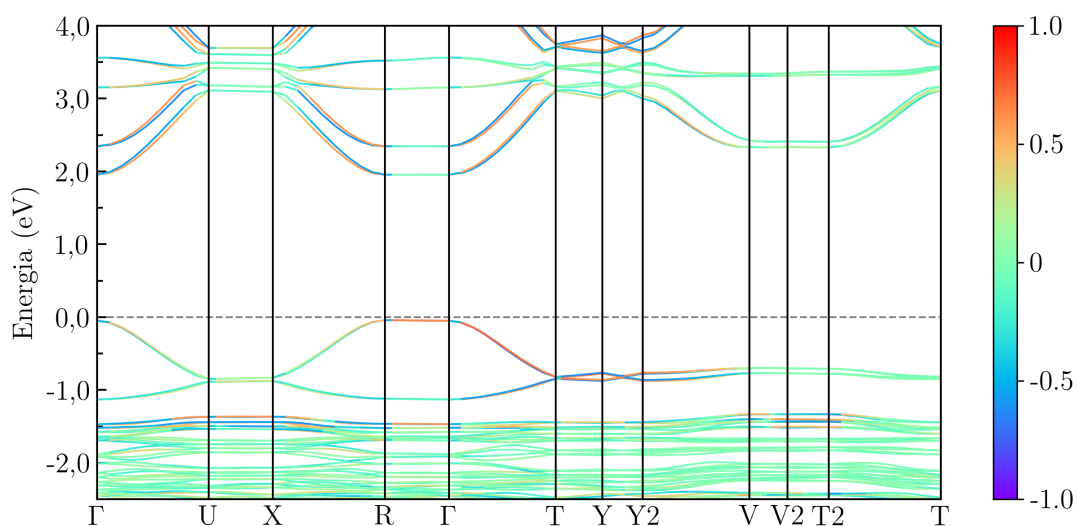
A Figura 30(a) mostra a estrutura de bandas calculada e evidencia o comportamento de um semiconductor caracterizado pela energia de *gap* direto no ponto de simetria R na BZ. Embora possamos considerar, a primeira vista, que a E_g seja localizada

sobre o ponto Γ , esse não é o caso, pois o possível *gap* sobre Γ é apenas 0,4 % mais aberto do que em R . Portanto, para uma predição mais refinada, consideramos efeitos relativísticos (SOC) e a correção de quasi-partícula (DFT-1/2). Ao compararmos com outras análises sem esses ajustes e correções, a inclusão de SOC produziu uma redução de 7,5 % de abertura no E_g . Em contraste, a técnica DFT-1/2 produziu um aumento notável de 43 % sobre o valor da energia de *gap*, indicando sua influencia sobre a estrutura eletrônica.

Através do nosso protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2 completo, previmos uma E_g de 2,0 eV, como visto na Figura 30(a) e na Tabela 26. Esse valor está em excelente concordância com resultados experimentais da literatura: 1,98 eV (Mitzi, 1996), obtido via espectroscopia de fotoluminescência (PL) por laser de íons de argônio; e 2,35 eV (Hansen et al., 2022a), medidos via uma espectroscopia de eletro-absorção a baixa temperatura. A energia de *gap* obtida para BA_2SnI_4 é mais baixa que o valor de 2,54 eV reportado para MHPs 2D RP baseadas em Pbl (Blancon et al., 2018), calculada via espectroscopia óptica.

Com o objetivo de descrever o efeito causado pelos efeitos relativísticos de acoplamento spin-órbita e de quase-partícula, descrevemos nas Figuras 31 e 32 o operador de spin S_z calculado pelo protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2.

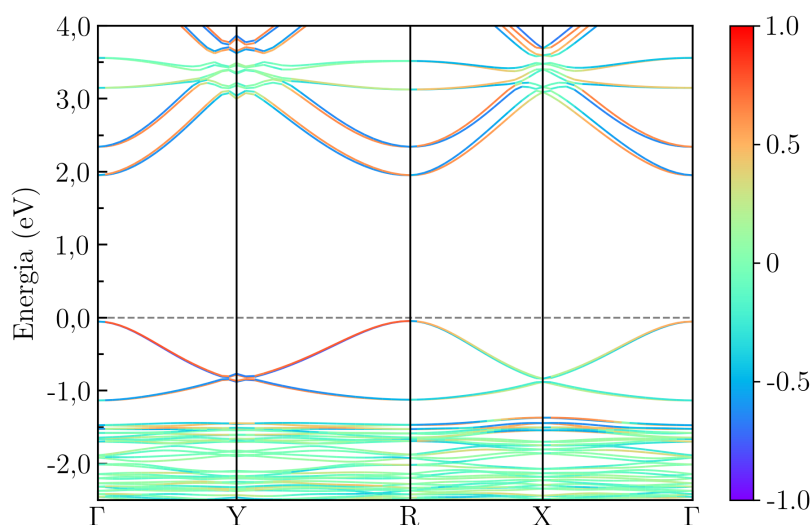
Figura 31 – Estrutura eletrônica de bandas para o caminho de simetria inicial: utilizamos o protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2 e indicamos valores de operador de spin S_z com cores sobre as bandas. VBM ajustado para 0,0 eV.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se uma *splitting* significativo das bandas de condução induzido pelo acoplamento spin-órbita, sugerindo um efeito forte de SOC na camada inorgânica. A CBM deriva de orbitais p do metal Sn, o qual se separou entre bandas spin-polarizadas devido a forte influência de seu núcleo mais denso. Porém, isso não acontece com as

Figura 32 – Estrutura eletrônica de bandas para o caminho de simetria simplificado: utilizamos o protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2 e indicamos valores de operador de spin S_z com cores sobre as bandas. VBM ajustado para 0,0 eV.



Fonte: Autoria própria.

bandas de valência. O SOC tem efeito significativo na CBM, dominado por orbitais s do Sn, mas também induz *splitting* menores na VBM devido aos orbitais p do I, cuja massa efetiva e número atômico são suficientemente altos para não serem desprezíveis.

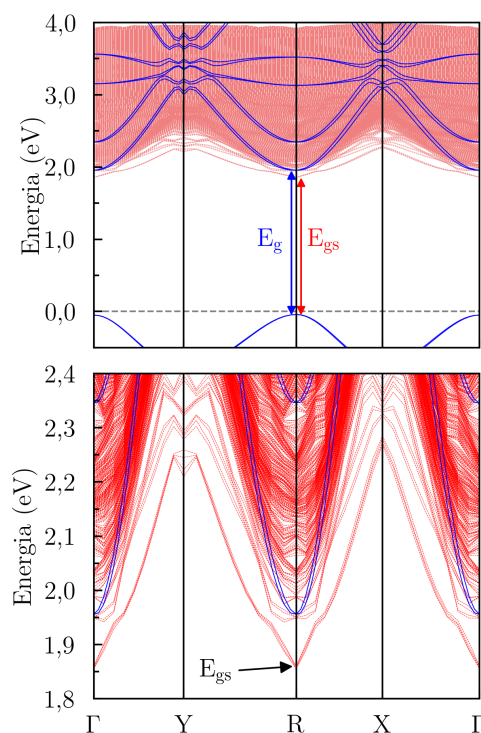
O SOC induz uma divisão das bandas, sobretudo na condução (CBM), devido à interação relativística dos elétrons do Sn. A influência de distorções estruturais pode modular, mas não é o fator primário do efeito de *splitting*. O confinamento quântico promove uma maior localidade dos estados eletrônicos no plano de octaedros BX_6 , o que, combinado aos efeitos de SOC, modula a separação de bandas, sobretudo na condução. Já cores intensas de operador S_z indicam uma polarização uniforme para as bandas de condução e para a valência. Trata-se de um SOC fragilizado nos orbitais p(I) e s(Sn). O fato dessa MHP 2D ser a mais centrossimétrica das perovskitas para $n = 1$ explica o fato do *splitting* ser mais suave. No geral, olhando para a estrutura de bandas de ambos os caminhos, estes mostram uma anisotropia eletrônica devido ao confinamento, onde o material apresenta comportamento semiconductor anisotrópico, com maior gap e menor mobilidade na direção fora do plano, devido à presença das camadas orgânicas que atuam como barreiras dielétricas.

5.4 Propriedades Excitônicas

A Figura 33 apresenta uma investigação dos estados excitônicos, obtidos via solução da equação de Bethe-Salpeter (BSE) sobre o Hamiltoniano TB construído a partir de

orbitais de Wannier (MLWF-TB¹). Encontramos uma energia de estado fundamental excitônico de 1,85 eV, com uma energia de ligação excitônica de 150 meV. A energia de ligação excitônica (E_B) foi calculada como a diferença entre a energia de *gap* de quasi-partícula (E_g), obtida via DFT-1/2, e a energia do éxciton fundamental (E_{gs}), obtida pela solução da BSE no formalismo MLWF-TB. Esses resultados encontrados estão condizentes com outros estudos sobre MHPs 2D (Blancon et al., 2020; Etgar, 2018) (conforme a Tabela 26, a qual compara com o nosso protocolo DFT-1/2+TB-BSE os resultados teóricos e experimentais de outros estudos) e confirma que BA_2SnI_4 exibe uma transição direta do éxciton. Todavia, observa-se um éxciton escuro (*dark*), associado à recombinação de estados eletrônicos e de buraco em diferentes pontos da zona de Brillouin, com energia próxima à do éxciton brilhante no ponto de *gap* direto, sugerindo a possibilidade de uma transição óptica fóton-assistida para excitações de luz com frequências similares. As transições ópticas observadas são influenciadas pela polarização de *spin* dos estados eletrônicos, induzida pelo acoplamento spin-órbita, que se reflete nas propriedades dos éxcitons brilhantes (*bright*), como visto nas Figuras 31 e 32.

Figura 33 – Aqui mostramos (a) a localização da estrutura de bandas excitônica nas proximidades da CBM e (b) suas bandas na íntegra obtidas via MLWF-TB+BSE com dados baseados no protocolo DFT-PBE+D3+SOC-1/2.



Fonte: Autoria própria.

¹Uma combinação do método *Tight-Binding* com funções de Wannier para resolver a equação de Bethe-Salpeter.

Baseando-se nas conclusões da análise de DOS, a mudança na composição da banda de valência de Pbl para Snl traz implicações para a energia de ligação excitônica (E_B). Enquanto a energia de *gap* direta tem valor 2,0 eV, nossos cálculos resultaram em uma energia de estado fundamental excitônico (E_{gs}) de 1,85 eV, o qual revela uma E_B de 150 meV. Por conseguinte, a contribuição dominante dos orbitais de iodo modificam a estrutura eletrônica, diferenciando MHPs baseadas em Snl das suas equivalentes baseadas em Pbl. Essas descobertas destacam as diferenças fundamentais nas propriedades eletrônicas entre MHPs 2D RP baseadas em Snl e Pbl e seu potencial impacto sobre aplicações optoeletrônicas, colocando sistemas baseados em Sn em posição de destaque.

A Tabela 26 mostra os valores de energia de *gap* (E_g), de estado fundamental excitônico (E_{gs}) e de ligação do éxciton (E_B). Hansen et al. (Hansen et al., 2022b) relataram uma espectroscopia de eletroabsorção de baixa temperatura medindo um E_g de 2,35 eV, acompanhado por uma E_{gs} de 2,18 eV e uma E_B de 170 meV (± 20 meV). Todavia, usando uma combinação do método LT-TRPL² com intensidade de fotoluminescência³ ajustada ao modelo de Arrhenius, uma segunda análise resultou nos valores 1,99 eV e 48 meV (± 40 meV) para E_{gs} e E_B , respectivamente. Do ponto de vista teórico, Chen et al. (Chen et al., 2021) aplicaram o funcional híbrido HSE06, constatando um E_g de 1,53 eV e um E_B de 268 meV baseando-se no modelo excitônico de Wannier-Mott. Idem, Ma et al. (Ma et al., 2018) obtiveram um E_B de 286 meV com o mesmo protocolo com Wannier-Mott, contudo utilizando o protocolo PBE0+SOC resultou em um E_g diferente, de 2,04 eV. Enquanto isso, Ma et al. (Ma et al., 2016a) incorporaram correções relativísticas ao HSE06 (HSE06+SOC), resultando em um E_g de 1,45 eV e um E_B de 267 meV.

Tabela 26 – Propriedades eletrônicas e ópticas da perovskita BA_2Snl_4 : energias de *gap* (E_g), de estado fundamental (E_{gs}) e de ligação excitônica (E_B); um compilado de valores teóricos e experimentais da literatura é apresentado.

E_g (eV)	E_{gs} (eV)	E_B (meV)	Referência
2,00	1,85	150	Esse trabalho
2,35	2,18	170 ± 20	Hansen et al., 2022b (Hansen et al., 2022b)
1,53	-	268	Chen et al., 2021 (Chen et al., 2021)
2,04	-	286	Ma et al., 2018 (Ma et al., 2018)
1,45	-	267	Ma et al., 2016a (Ma et al., 2016a)

Fonte: Autoria própria.

Comparada à sua análoga baseada em Pb, a perovskita de Sn estudada apresentou reduções de 26 % (2,5 eV (Blancon et al., 2018)) na energia de *gap*, 23 % ($\sim 2,4$ eV (Rahil

²No inglês, *low-temperature time-resolved photoluminescence* para fotoluminescência de baixa temperatura com decaimento pelo tempo.

³No inglês, *PL intensity*.

et al., 2022)) na E_{gs} e 68 % (467 meV (Blancon et al., 2018)) na E_B . A redução da E_B em BA_2SnI_4 em relação às perovskitas baseadas em Pb indica uma menor interação elétron-buraco, embora o valor de E_B ainda permaneça significativamente alto (150 meV), caracterizando forte confinamento excitônico, típico de materiais 2D; além de favorecer a dissociação do éxciton e aumentar a eficiência de extração de carga, uma propriedade considerada muito desejada para aplicações de células solares. Essas descobertas tornam MHPs 2D RP em materiais promissores para aplicações optoeletrônicas.

5.5 Variação da Massa Efetiva: IPA vs. BSE

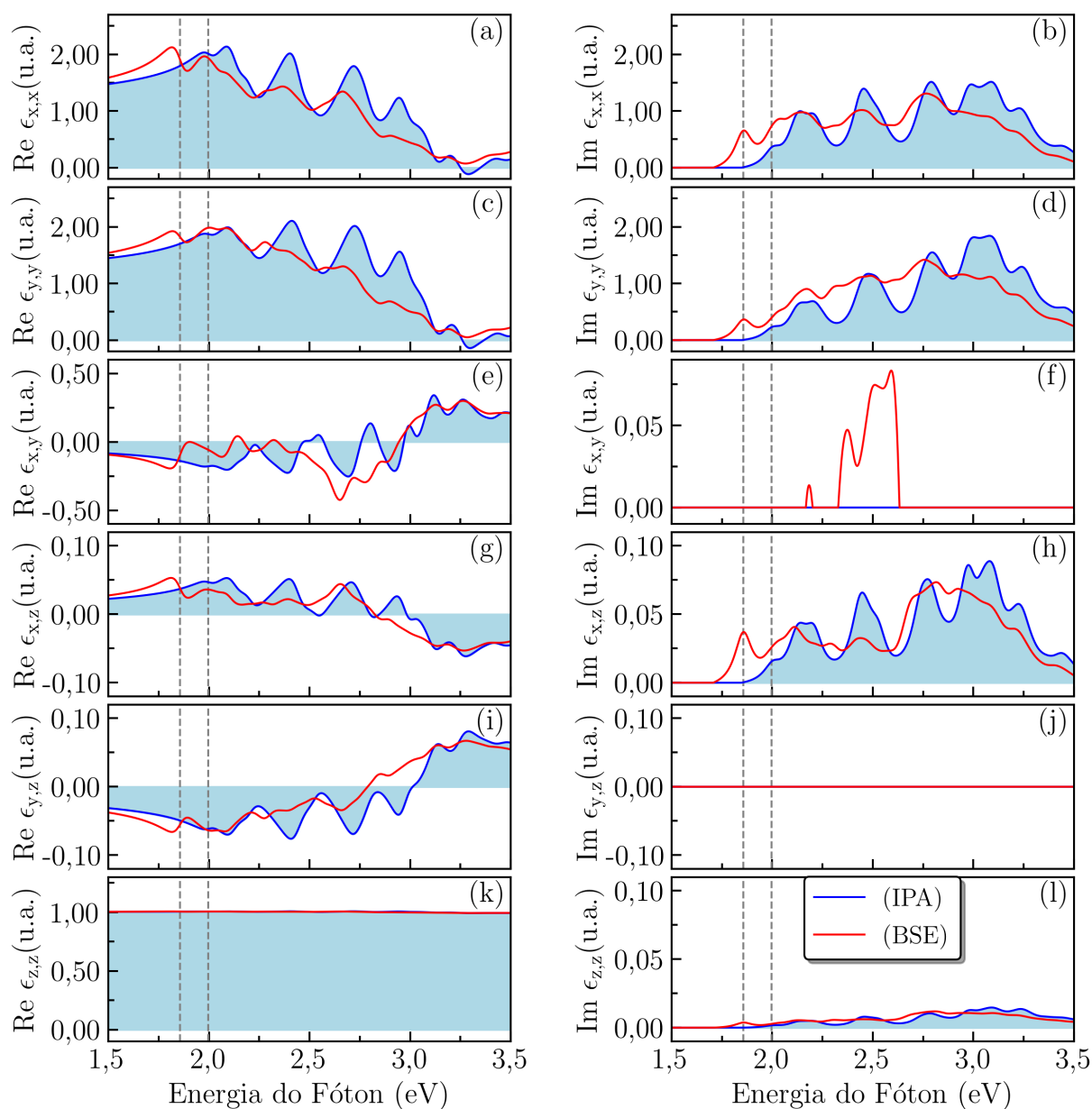
Nossas predições apontam para uma massa efetiva de buraco (elétron) m_h^* (m_e^*) de 4,61 (0,20), 1,13 (0,82) e 8,28 (116,34) ao longo dos tensores xx , yy e zz , respectivamente. Os valores revelam uma significativa maior mobilidade eletrônica em comparação ao buraco, especialmente sobre as direções sobre o plano. Todavia, o tensor componente zz (116,34) indica um acoplamento intercamadas praticamente nulo, resultando em uma dispersão eletrônica quase plana na direção z e, portanto, em uma massa efetiva formalmente muito elevada. Este comportamento reflete o confinamento quântico fortemente anisotrópico típico de perovskitas 2D da fase RP. Apesar das energias de ligação excitônica elevadas, típicas de perovskitas 2D, o conjunto de massas efetivas relativamente baixas no plano favorece a mobilidade dos portadores livres após a dissociação dos éxcitons, essencial para processos de extração de carga em dispositivos optoeletrônicos (Azizman et al., 2023).

5.6 Função Dielétrica

A inclusão dos efeitos excitônicos via BSE modifica a função dielétrica, na Figura 34, reduzindo a resposta de polarização elástica (parte real - Re) e ampliando a absorção óptica (parte imaginária - Im) nas regiões associadas às transições excitônicas. Isso reflete um aumento da probabilidade de transições ópticas diretas mediadas por efeitos de correlação elétron-buraco. No geral, a abordagem BSE aprimorou a chance de ocorrer a transição eletrônica e a absorção, se comparado ao IPA.

Observamos uma intensa resposta óptica nas direções x e y , com absorção reduzida para incidência em z , a qual reflete a influência do espaçador orgânico e do confinamento dielétrico em MHPs 2D (Hong et al., 1992; Tanaka and Kondo, 2003; Tanaka et al., 2005; Blancon et al., 2018; Traore et al., 2018; Passarelli et al., 2020). Essa anisotropia óptica demonstra que a influência do espaçador orgânico resulta na redução da eficiência de transporte da carga quando a luz incide normal à camada orgânica. O confinamento quântico imposto pelos espaçadores orgânicos resulta na predominância de transições ópticas e transporte de carga dentro das camadas inor-

Figura 34 – Resposta da função dielétrica ao longo das direções x, y e z. Cada seção mostra uma comparação entre as abordagens IPA e BSE para as partes real (a, c, e, g, i, k) e imaginária (b, d, f, h, j, l). A energia de *gap* e excitônica de estado fundamental foram inseridas como linhas tracejadas verticais, respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

gânicas. A sobreposição de orbitais entre camadas adjacentes é mínima, tornando as transições intercamadas e o transporte perpendicular altamente suprimidos. Por isso, de acordo com os nossos resultados, as direções xy apresentam baixas massas efetivas e alta mobilidade, enquanto a direção z é isolante. Isso evidencia que a escolha da orientação das camadas inorgânicas perpendiculares ao substrato maximiza o transporte de carga na direção da junção dos dispositivos, crucial para aplicações em

célula solares (Etgar, 2018).

5.7 Principais Propriedades Ópticas

A Figura 35(a) ilustra os coeficientes de absorção (α_i) a nível das abordagens IPA e BSE, ambos considerando um espectro de absorção de luz visível entre (1,6 – 3,2 eV). Os tensores de absorção de escopo BSE no plano (plano xy) exibem um tendência similar à abordagem IPA (Chen et al., 2021), seguido pelos picos em 3,0 eV e uma resposta fraca da absorção fora do plano (direção do eixo z). A presença de bandas de energia achatadas, como aquelas vistas na Figura 16, explicam a absorção e anisotropia do tensor z . O comportamento de α_i entra em congruência com os resultados da literatura para MHPs 2D RP baseadas em Sn utilizando funcionais híbridos (Wang et al., 2020; Chen et al., 2021). Contudo, a energia de *gap* desse estudo (2,0 eV) é mais alta que energias de absorção relatadas previamente (1,53 eV (Chen et al., 2021) e 1,84 eV (Wang et al., 2020)).

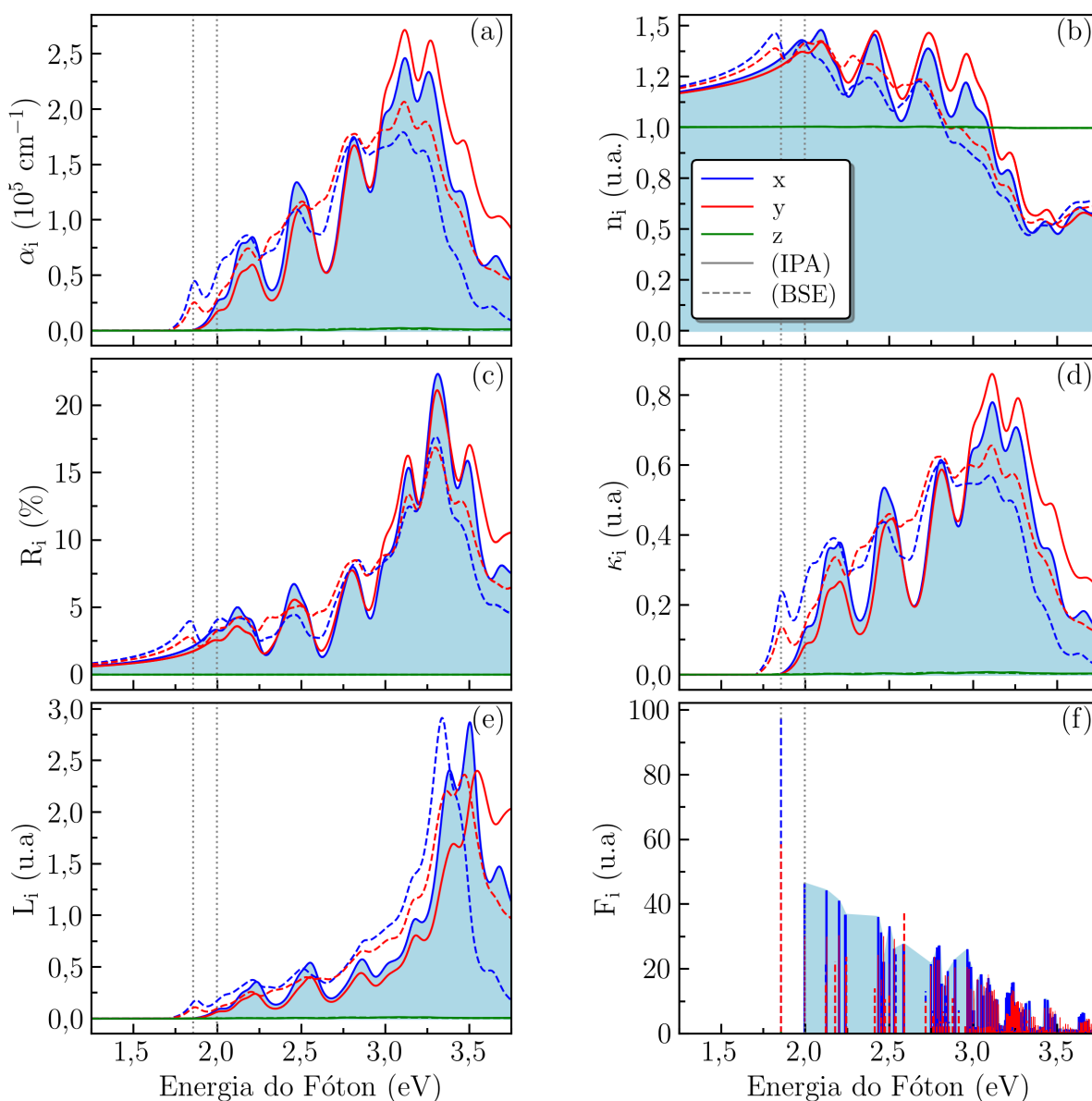
A abordagem BSE previu um *red-shift* no espectro de absorção e aprimorou a eficiência da absorção de fóton. Um comparativo ao valor $\sim 2,4$ eV relatado para MHPs de Pbl (Rahil et al., 2022), nosso sistema baseado em SnI alcançou um pico de absorção a 1,85 eV; representando um desvio de -23% . Essa absorção abaixo da E_g para o intervalo de espectro de luz entre 1,75–2,87 eV não ocorre no IPA, mas surge no BSE pela presença de excitações excitônicas, pois a diferença entre *gap* eletrônico e *gap* óptico é atribuída à energia de ligação excitônica, sendo isso um indicativo da força da interação Coulombiana entre elétron e buraco. Portanto, MHPs de Sn possuem um potencial para aplicações em células solares.

Apesar de seguir uma tendência parecida, o índice de refração da Figura 35(b) determina que os fótons experienciam maior redução de velocidade em mais baixas energias. Essa mudança de comportamento para energias excitadas acima de 3,0 eV onde o índice de refração começa a diminuir, sendo a mesma região onde há aumento de reflectividade, atingindo um valor máximo em torno de 22,5 % ao nível IPA e 17,5 % ao nível BSE, conforme mostrado pela Figura 35(c).

Os resultados sugerem que MHPs de baixa dimensionalidade exibem picos de reflexão mais altos em estados de transição, ao mesmo tempo em que apresentam reflexão insignificante sobre a direção z . No geral, BSE aprimorou a descrição de transições eletrônicas e absorção sobre um espectro mais amplo de energia (1,85–2,75 eV), exceto pelas probabilidades de excitação reduzidas ao longo do eixo z . O *red-shift* observado em energias excitadas ressalta o forte impacto das interações elétron-buraco sobre o sistema.

O coeficiente de extinção da Figura 35(d) expressa uma tendência similar à parte imaginária da função dielétrica, sendo ambas grandezas correlacionadas, mas fisi-

Figura 35 – Em ordem alfabética encontramos as propriedades ópticas: (a) coeficiente de absorção (α_i), (b) índice de refração (n_i), (c) coeficiente de reflectividade (R_i), (d) coeficiente de extinção (κ_i), (e) função de perda de energia (L_i) e (f) a força do oscilador (F_i), os quais se enquadram dentro do espectro visível. Consideramos uma incidência sobre (x - y) e perpendicular (z) ao plano da perovskita 2D RP BA_2SnI_4 . Os resultados apresentam as abordagens IPA (linhas sólidas) e BSE (linhas tracejadas) e consideram a incidência nas direções x (azul), y (vermelho) e z (verde). Linhas tracejadas verticais indicam respectivamente, da esquerda para a direita, as energias fundamental excitônica (E_{gs}) e de *gap* (E_g).



Fonte: Autoria própria.

camente distintas. O *red-shift* mostrado pelos picos de excitação BSE revelam mais absorção de luz, mantendo o comportamento anisotrópico; nenhuma absorção foi percebida quando a luz incide normal à camada orgânica devido ao confinamento

quântico e dielétrico.

A Figura 35(e) reforça a ocorrência de transições do elétron de valência para a condução (IPA) e para a banda excitônica (BSE) na forma de absorção do fóton. Outra conclusão é de que a baixa intensidade de L_i dentro do intervalo visível significa uma potencialidade para gerador de fotocorrente, todavia é piorada com o *red-shift* devido à formação de estados excitônicos ligados vistos pelos picos que se movem para energias menores. Outro fator é a possível ocorrência de recombinação devido a processos relacionados a defeitos ou fônons, não diretamente ao *red-shift* espectral.

No geral, BSE aprimorou a chance de transição e absorção. A Figura 35(f) mostra um aumento no intervalo de excitação para 1,85–2,75 eV, exceto pela baixa resposta à incidência sobre z em ambas as metodologias IPA e BSE. F_i ainda revela a ocorrência de transições eletrônicas tanto de éxcitons *bright* na E_{gs} , quanto transições na E_g através de uma anisotropia devido às distorções de rede e imperfeições.

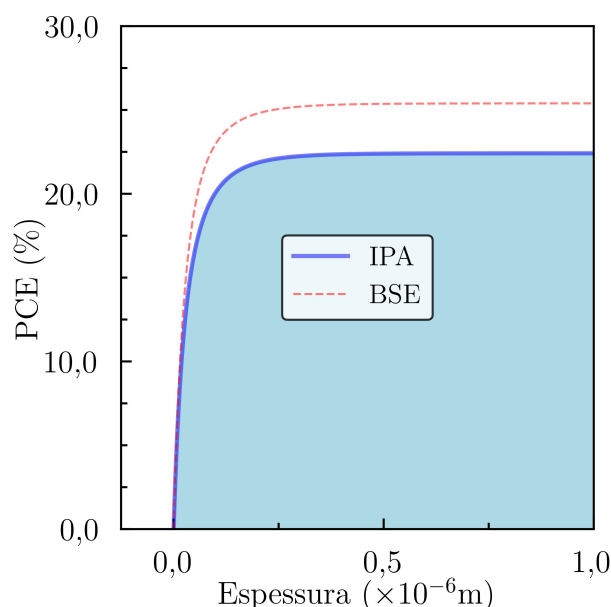
5.8 Predição da Eficiência do Potencial de Conversão

No sistema calculado, os valores de 25,5 % e 22,5 % são estimativas teóricas, baseadas na absorção ótica modelada com e sem efeitos excitônicos, via BSE e IPA. Na prática, devido às limitações intrínsecas das MHPs baseadas em Sn, tais quais a oxidação, a baixa qualidade de filme e a instabilidade, os PCEs reportados experimentalmente permanecem abaixo de 19 % (Zhang et al., 2017; Cao et al., 2017; Wu et al., 2019; Liang et al., 2020).

A diferença entre as curvas de PCE da Figura 36 salienta o aumento do PCE no cálculo BSE (25,5 %) devido a uma melhor representação da absorção óptica, incluindo a contribuição excitônica, que permitiu um aumento de 13 % acima do resultado padrão do PCE para IPA (22,5 %). Todavia, MHPs baseadas em Sn com alta eficiência de conversão ainda não foram produzidas com sucesso. De acordo com alguns estudos (Li et al., 2021; Wu et al., 2021; Cho et al., 2023; Azizman et al., 2023), a introdução de camadas orgânicas nas MHPs 2D induz confinamento quântico e confinamento dielétrico, elevando a energia de ligação excitônica e reduzindo a mobilidade de portadores de carga na direção perpendicular ao plano, limitando a coleta de carga. Em contrapartida, ainda outros trabalhos sugerem que a perda de eficiência é favorecida pela inibição do transporte de carga e pela recombinação não radiativa (Jiang et al., 2021; Gong et al., 2018). Além disso, a forte ligação excitônica dificulta a separação de cargas livres, o que aumenta a probabilidade de recombinação não radiativa via defeitos e estados intermediários.

Uma alternativa frente às limitações está na proposta de estruturas mistas 2D/3D (Dong et al., 2020; Gong et al., 2022). Entretanto, é importante considerar que a estabilidade a longo prazo é mais relevante para a comercialização do dispo-

Figura 36 – PCE calculado via SLME para a perovskita BA_2SnI_4 utilizando as abordagens IPA e BSE em função da espessura da MHP.



Fonte: Autoria própria.

sitivo do que atingir um PCE próximo do máximo valor previsto dentro do limite de Shockley-Queisser (SQ limit) (Jena et al., 2019). Enquanto PSCs baseadas em Sn podem apresentar problemas de oxidação (Konstantakou and Stergiopoulos, 2017) e baixa qualidade de filme (Hao et al., 2014; Zhou et al., 2014; Wang et al., 2014), estudos sugerem que PCEs abaixo de 19 % podem ser alcançados por uma cristalização otimizada (Chen et al., 2015b) e/ou implementando estratégias avançadas de engenharia de materiais (Zhou et al., 2014).

5.9 Conclusões Preliminares

Esse capítulo investigou as propriedades eletrônicas, ópticas e excitônicas da MHP 2D RP BA_2SnI_4 (BA = butilamônio) integrando os métodos *ab initio* e semi-empírico, os quais incluíram os protocolos de cálculo DFT-PBE+D3+SOC-1/2 e MLWF-TB (nos escopos BSE e IPA). Utilizando esse procedimento de cálculo, foi possível identificar algumas vantagens das MHP de Sn sobre sua análoga de Pb, i.e., BA_2SnI_4 revelou um *gap* mais fechado (2,0 eV) e uma energia de estado fundamental excitônica mais baixa (1,85 eV), apresentando uma energia de ligação excitônica relativamente baixa para materiais 2D (150 meV), o que favorece processos de separação de carga, especialmente quando combinado com estratégias de engenharia de dispositivos. Outrossim, mesmo a MHP de Sn apresentar um *gap* mais estreito, esse valor ainda se encontra fora do intervalo limite de Shockley-Queisser (Shockley and Queisser,

1961; Rühle, 2016) de $1,0 \sim 1,6$ eV para dispositivos fotovoltaicos. Além disso, concluímos que o método de quasi-partícula (DFT-1/2) é uma correção confiável para a estrutura eletrônica através da nossa rotina (corrigindo em 43 % a energia de *gap* frente ao protocolo padrão DFT-PBE). A abordagem BSE revela corretamente os efeitos excitônicos, que não são capturados pela aproximação IPA, resultando em um *red-shift* associado às excitações excitônicas ópticas.

Suplementarmente, percebemos que os confinamentos dielétrico e quântico introduzem mudanças significantes, enfatizando a sensibilidade da estrutura à assimetria e ao comportamento não centrossimétrico. Apesar da disponibilidade limitada de dados experimentais publicados para BA_2SnI_4 , nossos resultados são promissores para aplicações optoeletrônicas, por causa principalmente das favoráveis propriedades de dissociação excitônicas e uma ampla banda de absorção. Todavia, para transformar o sonho da perovskita BA_2SnI_4 em realidade, mais pesquisas são necessárias principalmente na direção de melhorar a PCE via engenharia de dispositivo e a qualidade do seu filme com o intuito de uma comercialização viável.

6 CONCLUSÃO

A presente tese de doutorado, em suma, caracterizou as propriedades de MHPs de família RP em duas etapas visando contribuir teoricamente para futuras aplicações em células solares. A primeira etapa investigou os efeitos da formação de estruturas quasi-2D pela inserção de espaçadores orgânicos (BA), controlando o número de camadas inorgânicas ($n = 1, 2, 3, 4$, e 5). Na outra etapa, analisou-se as mudanças sobre as propriedades de cada sistema, causadas pela substituição dos átomos que compunham a parte inorgânica BX.

Para tais análises, através de cálculos de primeiros princípios, utilizamos uma coletânea de cálculos e protocolos diversos, os quais nos possibilitaram encontrar uma descrição mais fiel da estrutura eletrônica dos sistemas estudados. As correções D3, SOC e, em especial, DFT-1/2, nos permitiram uma melhor descrição de energias de *gap* e uma otimização estrutural mais fiel aos resultados encontrados na literatura, tanto teóricos quanto experimentais. No total, realizamos a otimização estrutural e energética de 24 composições (2D e 3D) pertencentes à 4 famílias distintas. Cada composição foi recalculada em 7 protocolos diferentes e gerou um compilado de dados, cuja densidade nos permitiu caracterizar cada sistema.

O conhecimento adquirido nesse primeiro projeto nos permitiu constatar a relevância e o potencial de tais perovskitas como materiais ecológicos alternativos ao chumbo (Pb) à luz das combinações de novas BX. Os metais substitutos foram Ge e Sn em combinação com os haletos Br e I em todas as composições 2D e 3D através do empilhamento de camadas $n = 1, 2, 3, 4, 5$ e ∞ . Essas mudanças influenciaram as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas; além do aumento do parâmetro de rede, redução da distorção dos octaedros (dependendo da tolerância de Goldschmidt e da rigidez do sistema); e o impacto na sobreposição orbital, afetando largura de bandas, *gap* e massas efetivas; além da influência do aumento de raio iônico em ambos B e X, o qual cresceu na ordem de $\text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ e $\text{Br} \rightarrow \text{I}$. Portanto, são dados relevantes para futuras pesquisas empregando tais combinações BX e no dimensionamento de novas células solares.

Os resultados revelaram que átomos com menor raio iônico tendem a induzir distorções anisotrópicas interna e externa, na rede inorgânica (envolvendo ambos l_{int} e l_{core}), mas também na rede orgânica (l_{org}). A introdução de BA reduziu significativamente as distorções locais, ao mesmo tempo em que induziu outras, sobretudo na interface orgânico-inorgânico devido ao confinamento e à quebra de simetria; resultando em E_g mais abertos no regime de poucas camadas.

O segundo projeto deu continuidade ao se analisar as propriedades optoeletrônicas

da perovskita quasi-2D BA_2SnI_4 , a qual foi escolhida do primeiro projeto pela sua proximidade com seu análogo baseado em Pb. A metodologia buscou igualmente comparar as abordagens IPA e BSE à luz das propriedades ópticas e eletrônicas desse sistema; observando o efeito da camada orgânica sobre tais propriedades.

O protocolo empregado foi robusto e seguiu um fluxo de cálculos partindo da metodologia *ab initio* para o semi-empírico. A esse ponto, as correções empregadas foram mantidas nessa passagem, objetivando a maior fidelidade e precisão na descrição de funções de Wannier (MLWF-TB) a partir dos orbitais de KS da DFT (DFT-PBE+D3+SOC-1/2). A partir da configuração estrutural de energia mínima, conduzimos uma análise precisa da estrutura eletrônica, beneficiando-nos de um Hamiltoniano TB robusto, derivado da projeção dos orbitais de Kohn-Sham via MLWF. A informação preliminar nos permitiu então construir um Hamiltoniano TB confiável (Dalmedico et al., 2024, 2025; Guedes-Sobrinho et al., 2023; Silveira et al., 2024) e capaz de descrever corretamente o comportamento do material frente a incidência de luz. Para esse fim, testes de precisão corroboraram em cálculos equilibrando precisão e tempo de máquina.

As propriedades previstas mostraram que o sistema baseado em Sn destaca-se por apresentar uma energia de *gap* reduzida, menor energia de ligação excitônica e, conseqüentemente, maior potencial para eficiência na dissociação excitônica e extração de carga, quando comparado ao seu análogo contendo Pb. O fato da energia de ligação excitônica ser menor (150 meV) favorece a dissociação excitônica, porém, ainda é significativa em comparação com energia térmica de agitação média a 300 K (≈ 25 meV). Além dos pontos fortes, a BA_2SnI_4 apresentou propriedades ópticas promissoras. Observamos, dentre eles, um espectro mais amplo de excitação e um *red-shift* calculados pela BSE, sendo propícios para dispositivos optoeletrônicos.

Foi notório que a simetria e os confinamentos quântico e dielétrico exerceram um papel decisivo nas propriedades excitônicas e ópticas do sistema. Em especial, o confinamento quântico relacionou-se à limitação dimensional da rede inorgânica (n camadas da perovskita) e o confinamento dielétrico surgiu devido ao contraste entre as constantes dielétricas da parte inorgânica (alta ϵ) e da orgânica (baixa ϵ), amplificando os efeitos excitônicos. A anisotropia resultante também sofreu influência da não centrossimetria da cadeia inorgânica e, apesar de escassos dados experimentais da literatura, ainda se mostraram potenciais substitutos para perovskitas de Pb. Todavia, ainda há muito para se fazer. Tendo em vista os pontos fortes e fracos, aprimorar o PCE e a engenharia do filme são de suma importância para a sua comercialização.

Abaixo está uma lista das publicações associadas a esta tese e artigos de co-autoria.

- DALMEDICO, J. F. et al. Tuning electronic and structural properties of lead-free metal halide perovskites: A comparative study of 2D ruddlesden-popper and 3D compositions. *ChemPhysChem*, Wiley, v. 25, n. 16, jun 2024.

- DALMEDICO, J. F. et al. BA_2SnI_4 as a promising 2d ruddlesden–popper perovskite for optoelectronic applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 129, n. 21, p. 9646–9655, 2025.
- GUEDES-SOBRINHO, D. et al. Revealing the impact of organic spacers and cavity cations on quasi-2D perovskites via computational simulations. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 13, n. 1, mar 2023.
- SILVEIRA, D. N. et al. Excitonic properties and solar harvesting performance of $\text{Cs}_2\text{ZnY}_2\text{X}_2$ as quasi-2D mixed-halide perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 1007, p. 176434, dec 2024.
- FELIX, J. P. C. et al. Highlighting the potential of synergistic Cu–Pt single-atom alloy sub-nanoclusters for enhanced H_2 adsorption: A dft investigation. *ACS Nanoscience Au*, American Chemical Society (ACS), dec 2024.

6.1 Perspectivas Futuras

Este trabalho é robusto no tratamento dos sistemas estudados e possui potencial para inúmeras pesquisas futuras. A partir da análise do PCE da camada ativa, a próxima etapa lógica seria simular a perovskita 2D BA_2SnI_4 em uma célula solar na integra. Para isso, propomos utilizar o *software* SCAPS-1D (Burgelman et al., 2000), partindo dos resultados obtidos neste estudo. Dessa forma, poderíamos prever não apenas o PCE do dispositivo, mas também suas propriedades operacionais, como densidade de corrente de curto-circuito, geração de portadores, efeitos de recombinação, defeitos e outros parâmetros relevantes.

Outra possibilidade seria repetir a análise da resposta óptica e das propriedades excitônicas em outras composições, variando o número de camadas e abrangendo a análise para todas as estruturas inorgânicas do tipo BX estudadas. Tendo em vista que o custo computacional seja elevado para sistemas para $n > 1$, um estudo sistemático inicial poderia comparar as quatro estruturas de monocamada e seus respectivos bulks. Esse conteúdo, por si só, já seria suficiente para uma publicação relevante.

Uma sugestão final seria modificar a estrutura da MHP, tanto alterando sua composição, quanto adicionando defeitos. Seria interessante investigar o efeito de outros espaçadores encontrados na literatura, metais e haletos, bem como realizar uma simples comparação. Isso já renderia novos sistemas e novas possibilidades. Além disso, análises de propriedades termoelétricas e interação elétron-fônon poderiam abrir novas frentes de pesquisa. Em suma, esse trabalho não é o ponto final, senão o início de uma linha de pesquisa ampla e promissora, com potencial para o desenvolvimento de novos materiais.

REFERÊNCIAS

Antonio Abate. Perovskite solar cells go lead free. *Joule*, 1(4):659–664, dec 2017. ISSN 2542-4351. doi: 10.1016/j.joule.2017.09.007. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.007>.

Mohammad Adnan and G. Vijaya Prakash. Study of surface and bulk recombination kinetics of two-dimensional inorganic-organic hybrid semiconductors under linear and nonlinear femtosecond transient absorption analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(22):12166–12174, May 2021. doi: 10.1021/acs.jpcc.1c02351.

Jazib Ali, Yu Li, Peng Gao, Tianyu Hao, Jingnan Song, Quanzeng Zhang, Lei Zhu, Jing Wang, Wei Feng, Hailin Hu, and Feng Liu. Interfacial and structural modifications in perovskite solar cells. *Nanoscale*, 12:5719–5745, 2020.

J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, and M. T. Fernández-Díaz. Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO_3 perovskites ($R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$): A neutron diffraction study. *Inorganic Chemistry*, 39(5):917–923, 2000. doi: 10.1021/ic990921e.

O. Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12:3060–3083, Oct 1975.

Lucio Claudio Andreani, Angelo Bozzola, Piotr Kowalczewski, Marco Liscidini, and Lisa Redorici. Silicon solar cells: toward the efficiency limits. *Advances in Physics: X*, 4(1): 1548305, dec 2018. ISSN 2374-6149. doi: 10.1080/23746149.2018.1548305. URL <http://dx.doi.org/10.1080/23746149.2018.1548305>.

Lucio Claudio Andreani, Angelo Bozzola, Piotr Kowalczewski, Marco Liscidini, and Lisa Redorici. Silicon solar cells: toward the efficiency limits. *Advances in Physics: X*, 4(1): 1548305, 2019.

Mohammed Istafaul Haque Ansari, Ahsanulhaq Qurashi, and Mohammad Khaja Nazeeruddin. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 35: 1–24, 2018.

Nicholas Aristidou, Irene Sanchez-Molina, Thana Chotchuangchutchaval, Michael Brown, Luis Martinez, Thomas Rath, and Saif A. Haque. The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(28):8208–8212, may 2015. ISSN 1521-3773. doi: 10.1002/anie.201503153. URL <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201503153>.

Nourin Arobi, S.M. Amir-Al Zumahi, Khalil Ibrahim, M.Mahbubur Rahman, Md Kamal Hossain, Md Mahbubur Rahman Bhuiyan, Humayun Kabir, Amun Amri, Md Abul Hossain, and Farid Ahmed. A holistic framework towards understanding the optical and dielectric behaviors of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ perovskites/graphene oxide hybrid films for light absorbing active layer. *Journal of Solid State Chemistry*, 298:122137, June 2021. doi: 10.1016/j.jssc.2021.122137.

R. Asahi, W. Mannstadt, and A. J. Freeman. Optical properties and electronic structures of semiconductors with screened-exchange LDA. *Physical Review B*, 59:7486–7492, Mar 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.59.7486.

M.I. Asghar, J. Zhang, H. Wang, and P.D. Lund. Device stability of perovskite solar cells - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77:131–146, September 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.04.003.

N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Física do Estado Sólido*. Cengage Learnig Ltda, 2011.

ASTM-G173-03. Standard tables for reference solar spectral irradiances: Direct normal and hemispherical on 37° tilted surface, 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1520/g0173-03r20>.

Mohd Saiful Adli Azizman, Ayu Wazira Azhari, Dewi Suriyani Che Halin, Naimah Ibrahim, Suhaila Sepeai, Norasikin Ahmad Ludin, Mohammad Nuzaihan Md Nor, and Li Ngee Ho. Progress in tin-germanium perovskite solar cells: A review. *Synthetic Metals*, 299: 117475, nov 2023. ISSN 0379-6779. doi: 10.1016/j.synthmet.2023.117475. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117475>.

Maryam Babaei, Vahid Ahmadi, and Ghafar Darvish. First-principles study of lead-free Ge-based 2D Ruddlesden-Popper hybrid perovskites for solar cell applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(35):21052–21060, 2022. doi: 10.1039/d2cp00638c.

Aslihan Babayigit, Dinh Duy Thanh, Anitha Ethirajan, Jean Manca, Marc Muller, Hans-Gerd Boyen, and Bert Conings. Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organism danio rerio. *Scientific Reports*, 6(1), January 2016. ISSN 2045-2322. doi: 10.1038/srep18721. URL <http://dx.doi.org/10.1038/srep18721>.

Hyungcheol Back, Junghwan Kim, Geunjin Kim, Tae Kyun Kim, Hongkyu Kang, Jaemin Kong, Seoung Ho Lee, and Kwanghee Lee. Interfacial modification of hole transport layers for efficient large-area perovskite solar cells achieved via blade-coating. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 144:309–315, January 2016. doi: 10.1016/j.solmat.2015.09.018.

E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, and R. van Meer. The Kohn-Sham gap, the fundamental gap and the optical gap: the physical meaning of occupied and virtual Kohn-Sham orbital energies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(39):16408, 2013. doi: 10.1039/c3cp52547c.

Alfonso Baldereschi. Mean-value point in the Brillouin zone. *Physical Review B*, 7(12): 5212, 1973.

S Barman, NV Venkataraman, S Vasudevan, and Ram Seshadri. Phase transitions in the Anchored Organic Bilayers of Long-Chain Alkylammonium Lead Iodides ($C_nH_{2n+1}NH_3$)₂PbI₄; n= 12, 16, 18. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(8):1875–1883, 2003.

Abdulaziz SR Bati, Munkhbayar Batmunkh, and Joseph G Shapter. Emerging 2D layered materials for perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 10(13):1902253, 2020.

A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38:3098–3100, Sep 1988. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.

Axel D. Becke and Erin R. Johnson. Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction. *The Journal of Chemical Physics*, 122(15):154104, 04 2005. doi: 10.1063/1.1884601.

M. Bercx, R. Saniz, B. Partoens, and D. Lamoen. *Many-body Approaches at Different Scales*, chapter Exceeding the Shockley-Queisser Limit Within the Detailed Balance Framework, pages 177–184. Springer International Publishing, 2018. ISBN 9783319723747. doi: 10.1007/978-3-319-72374-7_15. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-72374-7_15.

Ethan Berger, Mohammad Bagheri, Somayyeh Asgari, Jin Zhou, Mikko Kokkonen, Parisa Talebi, Jingshan Luo, Ana Flávia Nogueira, Trystan Watson, and Syed Ghufuran Hashmi. Recent developments in perovskite-based precursor inks for scalable architectures of perovskite solar cell technology. *Sustainable Energy & Fuels*, 6(12):2879–2900, 2022.

Andrea Bernasconi and Lorenzo Malavasi. Direct evidence of permanent octahedra distortion in MAPbBr₃ hybrid perovskite. *ACS Energy Letters*, 2(4):863–868, 2017.

Andrea Bernasconi, Katharine Page, Zhenbang Dai, Liang Z Tan, Andrew M Rappe, and Lorenzo Malavasi. Ubiquitous short-range distortion of hybrid perovskites and hydrogen-bonding role: The MAPbCl₃ case. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(49):28265–28272, 2018.

Joseph Berry, Tonio Buonassisi, David A. Egger, Gary Hodes, Leeor Kronik, Yueh-Lin Loo, Igor Lubomirsky, Seth R. Marder, Yitzhak Mastai, Joel S. Miller, David B. Mitzi, Yaron Paz, Andrew M. Rappe, Ilan Riess, Boris Rybtchinski, Oscar Stafsudd, Vladan Stevanovic, Michael F. Toney, David Zitoun, Antoine Kahn, David Ginley, and David Cahen. Hybrid organic-inorganic perovskites (hoips): Opportunities and challenges. *Advanced Materials*, 27(35):5102–5112, July 2015. doi: 10.1002/adma.201502294.

David G Billing and Andreas Lemmerer. Synthesis, characterization and phase transitions of the inorganic-organic layered perovskite-type hybrids $[(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4](n= 12, 14, 16 \text{ and } 18)$. *New Journal of Chemistry*, 32(10):1736–1746, 2008.

J.D. Bjorken and S.D. Drell. *Relativistic Quantum Fields*. McGraw-Hill, 1965.

J.-C. Blancon, H. Tsai, W. Nie, C. C. Stoumpos, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, C. M. M. Soe, K. Appavoo, M. Y. Sfeir, S. Tretiak, P. M. Ajayan, M. G. Kanatzidis, J. Even, J. J. Crochet, and A. D. Mohite. Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2D perovskites. *Science*, 355(6331):1288–1292, 2017. doi: 10.1126/science.aal4211.

J.-C. Blancon, A. V. Stier, H. Tsai, W. Nie, C. C. Stoumpos, B. Traoré, L. Pedesseau, M. Kepenekian, F. Katsutani, G. T. Noe, J. Kono, S. Tretiak, S. A. Crooker, C. Katan, M. G. Kanatzidis, J. J. Crochet, J. Even, and A. D. Mohite. Scaling law for excitons in 2D perovskite quantum wells. *Nature Communications*, 9(1), jun 2018. ISSN 2041-1723. doi: 10.1038/s41467-018-04659-x. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-04659-x>.

Jean-Christophe Blancon, Jacky Even, Costas. C. Stoumpos, Mercouri. G. Kanatzidis, and Aditya D. Mohite. Semiconductor physics of organic-inorganic 2D halide perovskites. *Nature Nanotechnology*, 15(12):969–985, dec 2020. ISSN 1748-3395. doi: 10.1038/s41565-020-00811-1. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-020-00811-1>.

Xavier Blase, Ivan Duchemin, Denis Jacquemin, and Pierre-François Loos. The bethe–salpeter equation formalism: From physics to chemistry. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(17):7371–7382, aug 2020. ISSN 1948-7185. doi: 10.1021/acs.jpclett.0c01875. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01875>.

Felix Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für physik*, 52(7-8):555–600, jul 1929. ISSN 1434-601X. doi: 10.1007/bf01339455. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01339455>.

P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physisical Review B*, 50:17953–17979, Dec 1994.

Peter E Blöchl, Clemens J Först, and Johannes Schimpl. Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions. *Bulletin of Materials Science*, 26:33–41, 2003.

M Blume and RE Watson. Theory of spin-orbit coupling in atoms I. derivation of the spin-orbit coupling constant. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 270(1340):127–143, 1962.

Pedro Borlido, Jonathan Schmidt, Ahmad W Huran, Fabien Tran, Miguel AL Marques, and Silvana Botti. Exchange-correlation functionals for band gaps of solids: benchmark, reparametrization and machine learning. *npj Computational Materials*, 6(1):96, 2020.

M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927. doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.

Federico Brivio, Alison B. Walker, and Aron Walsh. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles. *APL Materials*, 1(4):042111, oct 2013. ISSN 2166-532X. doi: 10.1063/1.4824147. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4824147>.

M Burgelman, P Nollet, and S Degraeve. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362:527–532, 2000. ISSN 0040-6090. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00825-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00825-1).

Eike Caldeweyher, Sebastian Ehlert, Andreas Hansen, Hagen Neugebauer, Sebastian Spicher, Christoph Bannwarth, and Stefan Grimme. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. *The Journal of Chemical Physics*, 150(15):154122, 04 2019.

Eike Caldeweyher, Jan-Michael Mewes, Sebastian Ehlert, and Stefan Grimme. Extension and evaluation of the D4 london-dispersion model for periodic systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(16):8499–8512, 2020. ISSN 1463-9084. doi: 10.1039/d0cp00502a. URL <http://dx.doi.org/10.1039/D0CP00502A>.

Duyen H. Cao, Constantinos C. Stoumpos, Omar K. Farha, Joseph T. Hupp, and Mercouri G. Kanatzidis. 2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications. *Journal of the American Chemical Society*, 137(24):7843–7850, June 2015a. doi: 10.1021/jacs.5b03796.

Duyen H. Cao, Constantinos C. Stoumpos, Takamichi Yokoyama, Jenna L. Logsdon, Tze-Bin Song, Omar K. Farha, Michael R. Wasielewski, Joseph T. Hupp, and Mercouri G. Kanatzidis. Thin films and solar cells based on semiconducting two-dimensional Ruddlesden-Popper $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ perovskites. *ACS Energy*

Letters, 2(5):982–990, apr 2017. ISSN 2380-8195. doi: 10.1021/acsenergylett.7b00202. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00202>.

Jiupeng Cao and Feng Yan. Recent progress in tin-based perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 14(3):1286–1325, 2021. ISSN 1754-5706. doi: 10.1039/d0ee04007j. URL <http://dx.doi.org/10.1039/d0ee04007j>.

Kun Cao, Zhixiang Zuo, Jin Cui, Yan Shen, Thomas Moehl, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel, and Mingkui Wang. Efficient screen printed perovskite solar cells based on mesoscopic $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ /carbon architecture. *Nano Energy*, 17:171–179, October 2015b. doi: 10.1016/j.nanoen.2015.08.009.

Marcelo A. Carignano, Ali Kachmar, and Jürg Hutter. Thermal effects on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite from ab initio molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(17):8991–8997, mar 2015. ISSN 1932-7455. doi: 10.1021/jp510568n. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp510568n>.

CDC. Cdc updates blood lead reference value, 2024. URL <https://www.cdc.gov/lead-prevention/php/news-features/updates-blood-lead-reference-value.html>.

David M Ceperley and Berni J Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566, 1980.

D Jetal Chadi and Marvin L Cohen. Special points in the Brillouin zone. *Physical Review B*, 8(12):5747, 1973.

Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10:6615–6620, 2008. doi: 10.1039/B810189B.

Xueqing Chang, Daniela Marongiu, Valerio Sarritzu, Nicola Sestu, Qingqian Wang, Stefano Lai, Alessandro Mattoni, Alessio Filippetti, Francesco Congiu, Alessandra Geddo Lehmann, et al. Layered germanium hybrid perovskite bromides: insights from experiments and first-principles calculations. *Advanced Functional Materials*, 29(31):1903528, 2019.

Changcheng Chen, Yue Kuai, Xue Li, Jinbo Hao, Long Li, Ying Liu, Xiaoguang Ma, Liyuan Wu, and Pengfei Lu. Impact of halogen substitution on the electronic and optical properties of 2D lead-free hybrid perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(28):15742–15750, jul 2021. ISSN 1932-7455. doi: 10.1021/acs.jpcc.1c04770. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04770>.

Chang-Wen Chen, Hao-Wei Kang, Sheng-Yi Hsiao, Po-Fan Yang, Kai-Ming Chiang, and Hao-Wu Lin. Efficient and uniform planar-type perovskite solar cells by simple sequential vacuum deposition. *Advanced Materials*, 26(38):6647–6652, September 2014. doi: 10.1002/adma.201402461.

Haining Chen, Zhanhua Wei, Xiaoli Zheng, and Shihe Yang. A scalable electrodeposition route to the low-cost, versatile and controllable fabrication of perovskite solar cells. *Nano Energy*, 15:216–226, July 2015a. doi: 10.1016/j.nanoen.2015.04.025.

Qi Chen, Nicholas De Marco, Yang (Michael) Yang, Tze-Bin Song, Chun-Chao Chen, Hongxiang Zhao, Ziruo Hong, Huanping Zhou, and Yang Yang. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today*, 10(3):355–396, jun 2015b. ISSN 1748-0132. doi: 10.1016/j.nantod.2015.04.009. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>.

Wei Chen, Yongzhen Wu, Youfeng Yue, Jian Liu, Wenjun Zhang, Xudong Yang, Han Chen, Enbing Bi, Islam Ashraful, Michael Grätzel, and Liyuan Han. Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. *Science*, 350(6263):944–948, November 2015c. doi: 10.1126/science.aad1015.

Rossella Chiara, Marta Morana, and Lorenzo Malavasi. Germanium-based halide perovskites: Materials, properties, and applications. *ChemPlusChem*, 86(6):879–888, June 2021. doi: 10.1002/cplu.202100191.

Changsoon Cho, Sascha Feldmann, Kyung Mun Yeom, Yeoun-Woo Jang, Simon Kahmann, Jun-Yu Huang, Terry Chien-Jen Yang, Mohammed Nabaz Taher Khayyat, Yuh-Renn Wu, Mansoo Choi, Jun Hong Noh, Samuel D. Stranks, and Neil C. Greenham. Efficient vertical charge transport in polycrystalline halide perovskites revealed by four-dimensional tracking of charge carriers. *Nature Materials*, 21(12):1388–1395, November 2022. doi: 10.1038/s41563-022-01395-y.

SungWon Cho, Padmini Pandey, Saemon Yoon, Jun Ryu, Dong-Gun Lee, Qing Shen, Shuzi Hayase, Hochan Song, Hyosung Choi, Hyungju Ahn, Chang-Mok Oh, In-Wook Hwang, Jung Sang Cho, and Dong-Won Kang. Anchoring self-assembled monolayer at perovskite/hole collector interface for wide bandgap Sn-based solar cells with a record efficiency over 12%. *Surfaces and Interfaces*, 42:103478, nov 2023. ISSN 2468-0230. doi: 10.1016/j.surfin.2023.103478. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103478>.

Zhaodong Chu, Mengjin Yang, Philip Schulz, Di Wu, Xin Ma, Edward Seifert, Liuyang Sun, Xiaoqin Li, Kai Zhu, and Keji Lai. Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites. *Nature Communications*, 8(1), December 2017. doi: 10.1038/s41467-017-02331-4.

Bat-El Cohen, Yiming Li, Qingbo Meng, and Lioz Etgar. Dion-Jacobson two-dimensional perovskite solar cells based on benzene dimethan ammonium cation. *Nano Letters*, 19(4):2588–2597, 2019.

Bert Conings, Jeroen Drijkoningen, Nicolas Gauquelin, Aslihan Babayigit, Jan D’Haen, Lien D’Olieslaeger, Anitha Ethirajan, Jo Verbeeck, Jean Manca, Edoardo Mosconi, Filippo De Angelis, and Hans-Gerd Boyen. Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite. *Advanced Energy Materials*, 5(15):1500477, jun 2015. ISSN 1614-6840. doi: 10.1002/aenm.201500477. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201500477>.

J. F. Dalmedico, D. N. Silveira, L. O. de Araujo, W. Wenzel, C. R. C. Rêgo, A. C. Dias, D. Guedes-Sobrinho, and Maurício J. Piotrowski. Tuning electronic and structural properties of lead-free metal halide perovskites: A comparative study of 2D Ruddlesden-Popper and 3D compositions. *ChemPhysChem*, 25(16), jun 2024. ISSN 1439-7641. doi: 10.1002/cphc.202400118. URL <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.202400118>.

J. F. Dalmedico, D. N. Silveira, Carlos Maciel O. Bastos, C. R. C Rêgo, Alexandre Cavalheiro Dias, D. Guedes-Sobrinho, and Maurício J. Piotrowski. BA_2SnI_4 as a promising 2D Ruddlesden–Popper perovskite for optoelectronic applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 129(21):9646–9655, 2025. doi: 10.1021/acs.jpcc.5c01707. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c01707>.

João Gabriel Danelon, Ramiro Marcelo dos Santos, Alexandre Cavalheiro Dias, Juarez L. F. Da Silva, and Matheus Paes Lima. Contrasting the stability, octahedral distortions, and optoelectronic properties of 3D MABX_3 and 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})\text{B}_2\text{X}_7$ ($\text{B} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024. doi: 10.1039/d3cp04361d.

Sanjib Das, Bin Yang, Gong Gu, Pooran C. Joshi, Ilia N. Ivanov, Christopher M. Rouleau, Tolga Aytug, David B. Geohegan, and Kai Xiao. High-performance flexible perovskite solar cells by using a combination of ultrasonic spray-coating and low thermal budget photonic curing. *ACS Photonics*, 2(6):680–686, May 2015. doi: 10.1021/acsphotonics.5b00119.

Filippo De Angelis. The prospect of lead-free perovskite photovoltaics. *ACS Energy Letters*, 6(4):1586–1587, apr 2021. ISSN 2380-8195. doi: 10.1021/acsenergylett.1c00636. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00636>.

Alexandre C. Dias, Julian F.R.V. Silveira, and Fanyao Qu. Wantibexos: A wannier based tight binding code for electronic band structure, excitonic and optoelectronic properties of solids. *Computer Physics Communications*, 285:108636, apr 2023. ISSN

0010-4655. doi: 10.1016/j.cpc.2022.108636. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2022.108636>.

Jingjin Dong, Shuyan Shao, Simon Kahmann, Alexander J. Rommens, Daniel Hermida-Merino, Gert H. ten Brink, Maria A. Loi, and Giuseppe Portale. Mechanism of crystal formation in Ruddlesden-Popper Sn-based perovskites. *Advanced Functional Materials*, 30(24), mar 2020. ISSN 1616-3028. doi: 10.1002/adfm.202001294. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202001294>.

Mao-Hua Du. Density functional calculations of native defects in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: Effects of spin-orbit coupling and self-interaction error. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(8):1461–1466, April 2015. doi: 10.1021/acs.jpclett.5b00199.

Eran Edri, Saar Kirmayer, David Cahen, and Gary Hodes. High open-circuit voltage solar cells based on organic-inorganic lead bromide perovskite. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(6):897–902, March 2013. doi: 10.1021/jz400348q.

Nrel Transforming Energy. Best research-cell efficiency chart, 2024. URL <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.

Eberhard Engel. *Density functional theory*. Springer, 2011.

Giles E Eperon, Tomas Leijtens, Kevin A Bush, Rohit Prasanna, Thomas Green, Jacob Tse-Wei Wang, David P McMeekin, George Volonakis, Rebecca L Milot, Richard May, et al. Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps. *Science*, 354(6314):861–865, 2016.

Giles E Eperon, Maximilian T Hörantner, and Henry J Snaith. Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics. *Nature Reviews Chemistry*, 1(12):0095, 2017.

Lioz Etgar. The merit of perovskite's dimensionality; can this replace the 3D halide perovskite? *Energy & Environmental Science*, 11(2):234–242, 2018. ISSN 1754-5706. doi: 10.1039/c7ee03397d. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C7EE03397D>.

Jacky Even, Laurent Pedesseau, and Claudine Katan. Understanding quantum confinement of charge carriers in layered 2D hybrid perovskites. *ChemPhysChem*, 15(17):3733–3741, sep 2014. ISSN 1439-7641. doi: 10.1002/cphc.201402428. URL <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201402428>.

Jacky Even, Laurent Pedesseau, Claudine Katan, Mikaël Kepenekian, Jean-Sébastien Lauret, Daniel Saporì, and Emmanuelle Deleporte. Solid-state physics perspective on hybrid perovskite semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(19):10161–10177, 2015.

Douglas H Fabini, Geneva Laurita, Jonathon S Bechtel, Constantinos C Stoumpos, Hayden A Evans, Athanassios G Kontos, Yannis S Raptis, Polycarpus Falaras, Anton Van der Ven, Mercuri G Kanatzidis, et al. Dynamic stereochemical activity of the Sn^{2+} lone pair in perovskite CsSnBr_3 . *Journal of the American Chemical Society*, 138(36): 11820–11832, 2016.

Douglas H. Fabini, Ram Seshadri, and Mercuri G. Kanatzidis. The underappreciated lone pair in halide perovskites underpins their unusual properties. *MRS Bulletin*, 45(6): 467–477, June 2020. doi: 10.1557/mrs.2020.142.

Adalberto Fazzio, Sylvio Canuto, and José Vianna. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. 01 2004.

João P. C. S. Felix, Kryz E. A. Batista, Wesley O. Moraes, Glaucio R. Nagurniak, Renato P. Orenha, Celso R. C. Rêgo, Diego Guedes-Sobrinho, Renato L. T. Parreira, Mateus M. Ferrer, and Maurício J. Piotrowski. Molecular adsorption on coinage metal subnanoclusters: A DFT+D3 investigation. *Journal of Computational Chemistry*, 44(10): 1040–1051, December 2022.

E. Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2):73–79, January 1928. ISSN 1434-601X.

Luiz G. Ferreira, Marcelo Marques, and Lara K. Teles. Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors. *Physical Review B*, 78(12), sep 2008. ISSN 1550-235X. doi: 10.1103/physrevb.78.125116. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.125116>.

Luiz G. Ferreira, Marcelo Marques, and Lara K. Teles. Slater half-occupation technique revisited: the LDA-1/2 and GGA-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors. *AIP Advances*, 1(3), jul 2011. ISSN 2158-3226. doi: 10.1063/1.3624562. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3624562>.

R. P. Feynman. Forces in molecules. *Physical Review*, 56:340–343, Aug 1939. doi: 10.1103/PhysRev.56.340.

A. Fieramosca, L. Polimeno, V. Ardizzone, L. De Marco, M. Pugliese, V. Maiorano, M. De Giorgi, L. Dominici, G. Gigli, D. Gerace, D. Ballarini, and D. Sanvitto. Two-dimensional hybrid perovskites sustaining strong polariton interactions at room temperature. *Science Advances*, 5(5), May 2019. doi: 10.1126/sciadv.aav9967.

Andrei Teodor Filip. *Spin polarized electron transport in mesoscopic hybrid devices*. PhD thesis, 2002. date submitted: 2002, Rights: University of Groningen.

Marina R. Filip, Carla Verdi, and Feliciano Giustino. Gw band structures and carrier effective masses of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and hypothetical perovskites of the type APbI_3 : $\text{A} = \text{NH}_4$, PH_4 , AsH_4 , and SbH_4 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(45):25209–25219, oct 2015. ISSN 1932-7455. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b07891. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07891>.

Marina R. Filip, Diana Y. Qiu, Mauro Del Ben, and Jeffrey B. Neaton. Screening of excitons by organic cations in quasi-two-dimensional organic-inorganic lead-halide perovskites. *Nano Letters*, 22(12):4870–4878, jun 2022. ISSN 1530-6992. doi: 10.1021/acs.nanolett.2c01306. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c01306>.

Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira, and Miguel AL Marques. *A primer in density functional theory*, volume 620. Springer Science & Business Media, 2003.

Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61:126–148, 1930.

Leslie L. Foldy and Siegfried A. Wouthuysen. On the dirac theory of spin 1/2 particles and its non-relativistic limit. *Physical Review*, 78(1):29–36, apr 1950. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/physrev.78.29. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.78.29>.

Magnus B Fridriksson, Sudeep Maheshwari, and Ferdinand C Grozema. Structural dynamics of two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskites: A computational study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(40):22096–22104, 2020.

Francis S Galasso. *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds: international series of monographs in solid state physics*, volume 5. Elsevier, 2013.

FS Galasso. Structure, properties and preparation of perovskite, 1969.

Sushant Ghimire and Christian Klinker. Two-dimensional halide perovskites: synthesis, optoelectronic properties, stability, and applications. *Nanoscale*, 13(29):12394–12422, 2021. doi: 10.1039/d1nr02769g.

Deepika Gill, Gunjana Yadav, and Saswata Bhattacharya. Sn/Ge substitution in $((\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4; n = 3-6)$: An emerging 2D layered hybrid perovskites with enhanced optoelectronic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(32):13957–13966, aug 2022. ISSN 1932-7455. doi: 10.1021/acs.jpcc.2c03409. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03409>.

Feliciano Giustino and Henry J Snaith. Toward lead-free perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 1(6):1233–1240, 2016.

A. M. Glazer. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, 28(11):3384–3392, Nov 1972.

AM Glazer, K Roleder, and J Dec. Structure and disorder in single-crystal lead zirconate, PbZrO_3 . *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 49(5):846–852, 1993.

Victor Moritz Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14 (21):477–485, 1926.

Jue Gong, Mingwei Hao, Yalan Zhang, Mingzhen Liu, and Yuanyuan Zhou. Layered 2D halide perovskites beyond the Ruddlesden-Popper phase: Tailored interlayer chemistries for high-performance solar cells. *Angewandte Chemie*, 134(10), mar 2022.

Xiwen Gong, Oleksandr Voznyy, Ankit Jain, Wenjia Liu, Randy Sabatini, Zachary Piontkowski, Grant Walters, Golam Bappi, Sergiy Nokhrin, Oleksandr Bushuyev, Mingjian Yuan, Riccardo Comin, David McCamant, Shana O. Kelley, and Edward H. Sargent. Electron-phonon interaction in efficient perovskite blue emitters. *Nature Materials*, 17 (6):550–556, may 2018. ISSN 1476-4660. doi: 10.1038/s41563-018-0081-x. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41563-018-0081-x>.

M.A. Green. Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic auger processes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 31(5): 671–678, may 1984. ISSN 0018-9383. doi: 10.1109/t-ed.1984.21588. URL <http://dx.doi.org/10.1109/t-ed.1984.21588>.

Stefan Grimme. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, 25:1463–1473, Sep 2004.

Stefan Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006. doi: 10.1002/jcc.20495.

Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15):154104, 2010. doi: 10.1063/1.3382344.

Stefan Grimme, Stephan Ehrlich, and Lars Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 32 (7):1456–1465, 2011. doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.

Stefan Grimme, Andreas Hansen, Jan Gerit Brandenburg, and Christoph Bannwarth. Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods. *Chemical Reviews*, 116 (9):5105–5154, apr 2016. ISSN 1520-6890. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00533. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00533>.

G. Grosso and G.P. Parravicini. *Solid State Physics*. Academic Press, 2000. ISBN 9780080481029. URL <https://books.google.com.br/books?id=L5RrQbbvWn8C>.

Xiaoning Guan, Ru Zhang, Baonan Jia, LiYuan Wu, Bo Zhou, Ling Fan, Gang Liu, You Wang, Pengfei Lu, and Gang-Ding Peng. Fluorine passivation of ODC defects in amorphous germanium dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 550:120388, December 2020. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120388.

Diego Guedes-Sobrinho, Ivan Guilhon, Marcelo Marques, and Lara K. Teles. Relativistic DFT-1/2 calculations combined with a statistical approach for electronic and optical properties of mixed metal hybrid perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(15):4245–4251, jul 2019. ISSN 1948-7185. doi: 10.1021/acs.jpclett.9b01499. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b01499>.

Diego Guedes-Sobrinho, Danilo Neves Silveira, Luis O. de Araujo, Jônatas Favotto Dalmedico, W. Wenzel, Y. Pramudya, Maurício J. Piotrowski, and Celso R. C. Rêgo. Revealing the impact of organic spacers and cavity cations on quasi-2D perovskites via computational simulations. *Scientific Reports*, 13(1), mar 2023. ISSN 2045-2322. doi: 10.1038/s41598-023-31220-8. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-023-31220-8>.

Peijun Guo, Wei Huang, Constantinos C. Stoumpos, Lingling Mao, Jue Gong, Li Zeng, Benjamin T. Diroll, Yi Xia, Xuedan Ma, David J. Gosztola, Tao Xu, John B. Ketterson, Michael J. Bedzyk, Antonio Facchetti, Tobin J. Marks, Mercouri G. Kanatzidis, and Richard D. Schaller. Hyperbolic dispersion arising from anisotropic excitons in two-dimensional perovskites. *Phys. Rev. Lett.*, 121:127401, Sep 2018. doi: 10.1103/PhysRevLett.121.127401.

P Shiv Halasyamani. Asymmetric cation coordination in oxide materials: Influence of lone-pair cations on the intra-octahedral distortion in d^0 transition metals. *Chemistry of Materials*, 16(19):3586–3592, 2004.

Xun Han, Wenqiang Wu, Hao Chen, Dengfeng Peng, Li Qiu, Peiguang Yan, and Caofeng Pan. Metal halide perovskite arrays: From construction to optoelectronic applications. *Advanced Functional Materials*, 31(3), September 2020. doi: 10.1002/adfm.202005230.

Kameron R. Hansen, C. Emma McClure, John S. Colton, and Luisa Whittaker-Brooks. Franz-Keldysh and Stark effects in two-dimensional metal halide perovskites. *PRX Energy*, 1(1), apr 2022a. ISSN 2768-5608. doi: 10.1103/prxenergy.1.013001. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PRXEnergy.1.013001>.

Kameron R. Hansen, C. Emma McClure, Daniel Powell, Hao-Chieh Hsieh, Laura Flannery, Kelsey Garden, Edwin J. Miller, Daniel J. King, Sami Sainio, Dennis Nordlund, John S. Colton, and Luisa Whittaker-Brooks. Low exciton binding energies and localized

exciton-polaron states in 2D tin halide perovskites. *Advanced Optical Materials*, 10 (9), March 2022b. ISSN 2195-1071. doi: 10.1002/adom.202102698. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adom.202102698>.

Feng Hao, Constantinos C. Stoumpos, Duyen Hanh Cao, Robert P. H. Chang, and Mercouri G. Kanatzidis. Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(6):489–494, may 2014. ISSN 1749-4893. doi: 10.1038/nphoton.2014.82. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.82>.

Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge university press, 1928.

Lars Hedin. On correlation effects in electron spectroscopies and the GW approximation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(42):R489, oct 1999. doi: 10.1088/0953-8984/11/42/201.

V H Hellmann. Einführung in die Quantenchemie. *Angewandte Chemie*, 54:156–156, 1941. doi: 10.1002/ange.19410541109.

D. Hodges, Juergen Thieme, Fernando Camino, Mingxing Li, Mircea Cotlet, Nusnin Akter, J. Anibal Boscoboinik, Luis Ocampo, Aleksey Bolotnikov, Shaimum Shahriar, Clara Camarillo, Carlos Maldonado, Yves Ramirez, Victor Rodriguez, Tahmina Akter, Geoffrey Saupe, and Garth Williams. Synchrotron and optical probing of hybrid organic-inorganic perovskite halides for photovoltaics. In *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 1170–1174. IEEE, jun 2019. doi: 10.1109/pvsc40753.2019.8980653. URL <http://dx.doi.org/10.1109/PVSC40753.2019.8980653>.

Sebastian F. Hoefler, Gregor Trimmel, and Thomas Rath. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 148(5):795–826, mar 2017. ISSN 1434-4475. doi: 10.1007/s00706-017-1933-9. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-017-1933-9>.

P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136: B864–B871, Nov 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.

Jisook Hong, David Prendergast, and Liang Z. Tan. Layer edge states stabilized by internal electric fields in two-dimensional hybrid perovskites. *Nano Letters*, 21 (1):182–188, oct 2020. ISSN 1530-6992. doi: 10.1021/acs.nanolett.0c03468. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03468>.

X. Hong, T. Ishihara, and A. V. Nurmikko. Dielectric confinement effect on excitons in PbI_4 -based layered semiconductors. *Physical Review B*, 45(12):6961–6964, mar 1992.

ISSN 1095-3795. doi: 10.1103/physrevb.45.6961. URL <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.45.6961>.

L. Hult. Band-to-band auger recombination in indirect gap semiconductors. *Physica Status Solidi (a)*, 8(1):173–187, nov 1971. ISSN 1521-396X. doi: 10.1002/pssa.2210080118. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210080118>.

Kyeongil Hwang, Yen-Sook Jung, Youn-Jung Heo, Fiona H. Scholes, Scott E. Watkins, Jegadesan Subbiah, David J. Jones, Dong-Yu Kim, and Doojin Vak. Toward large scale roll-to-roll production of fully printed perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 27(7): 1241–1247, January 2015. doi: 10.1002/adma.201404598.

IHME. Institute for health metrics and evaluation. lead exposure-level 3 risk, 2024. URL <https://www.cdc.gov/lead-prevention/php/news-features/updates-blood-lead-reference-value.html>.

Teruya Ishihara, Jun Takahashi, and Takenari Goto. Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$. *Physical Review B*, 42(17):11099–11107, dec 1990. ISSN 1095-3795. doi: 10.1103/physrevb.42.11099. URL <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.42.11099>.

J. F. Janak. Proof that $\frac{\partial e}{\partial n_i} = \epsilon$ in density-functional theory. *Physical Review B*, 18: 7165–7168, Dec 1978. doi: 10.1103/PhysRevB.18.7165.

Mehreen Javed, Amrane Noureddine, and Maamar Benkraouda. Band gap tailoring with octahedral distortion and bader charge analysis for 2D-Ruddlesden-Popper monolayer tin halide perovskites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 162:107490, 2023.

Ajay Kumar Jena, Ashish Kulkarni, and Tsutomu Miyasaka. Halide perovskite photovoltaics: Background, status, and future prospects. *Chem. Rev.*, 119(5):3036–3103, mar 2019.

Nam Joong Jeon, Hyejin Na, Eui Hyuk Jung, Tae-Youl Yang, Yong Guk Lee, Geunjin Kim, Hee-Won Shin, Sang Il Seok, Jaemin Lee, and Jangwon Seo. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Nature Energy*, 3(8):682–689, jul 2018. ISSN 2058-7546. doi: 10.1038/s41560-018-0200-6. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41560-018-0200-6>.

Jaeki Jeong, Minjin Kim, Jongdeuk Seo, Haizhou Lu, Paramvir Ahlawat, Aditya Mishra, Yingguo Yang, Michael A. Hope, Felix T. Eickemeyer, Maengsuk Kim, Yung Jin Yoon, In Woo Choi, Barbara Primera Darwich, Seung Ju Choi, Yimhyun Jo, Jun Hee Lee, Bright Walker, Shaik M. Zakeeruddin, Lyndon Emsley, Ursula Rothlisberger, Anders

Hagfeldt, Dong Suk Kim, Michael Grätzel, and Jin Young Kim. Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells. *Nature*, 592(7854):381–385, apr 2021. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/s41586-021-03406-5. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5>.

Lei Jiang, Tao Wu, Lei Sun, Ya-Juan Li, Ai-Long Li, Rui-Feng Lu, Kun Zou, and Wei-Qiao Deng. First-principles screening of lead-free methylammonium metal iodine perovskites for photovoltaic application. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(44):24359–24364, October 2017. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b04685.

Yuanzhi Jiang, Minghuan Cui, Saisai Li, Changjiu Sun, Yanmin Huang, Junli Wei, Li Zhang, Mei Lv, Chaochao Qin, Yufang Liu, and Mingjian Yuan. Reducing the impact of auger recombination in quasi-2D perovskite light-emitting diodes. *Nature Communications*, 12(1), jan 2021. ISSN 2041-1723. doi: 10.1038/s41467-020-20555-9. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-20555-9>.

R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3):689–746, jul 1989. ISSN 0034-6861. doi: 10.1103/revmodphys.61.689. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>.

Min-Cherl Jung, Sonia R. Raga, and Yabing Qi. Properties and solar cell applications of Pb-free perovskite films formed by vapor deposition. *RSC Advances*, 6(4):2819–2825, 2016. ISSN 2046-2069. doi: 10.1039/c5ra21291j. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA21291J>.

Jun Kang and Lin-Wang Wang. Dynamic disorder and potential fluctuation in two-dimensional perovskite. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(16):3875–3880, aug 2017. ISSN 1948-7185. doi: 10.1021/acs.jpclett.7b01501. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b01501>.

Efthimios Kaxiras. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 2003.

Efthimios Kaxiras and John D Joannopoulos. *Quantum theory of materials*. Cambridge university press, 2019.

Ross A. Kerner, Earl D. Christensen, Steven P. Harvey, Jonah Messinger, Severin N. Habisreutinger, Fei Zhang, Giles E. Eperon, Laura T. Schelhas, Kai Zhu, Joseph J. Berry, and David T. Moore. Analytical evaluation of lead iodide precursor impurities affecting halide perovskite device performance. *ACS Applied Energy Materials*, 6(1): 295–301, dec 2022. ISSN 2574-0962. doi: 10.1021/acsaem.2c02842. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsaem.2c02842>.

Bohyung Kim and Sang Il Seok. Molecular aspects of organic cations affecting the humidity stability of perovskites. *Energy & Environmental Science*, 13(3):805–820, 2020. doi: 10.1039/c9ee03473k.

Dong Hoe Kim, James B Whitaker, Zhen Li, Maikel FAM van Hest, and Kai Zhu. Outlook and challenges of perovskite solar cells toward terawatt-scale photovoltaic module technology. *Joule*, 2(8):1437–1451, 2018.

Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E Moser, Michael Grätzel, and Nam-Gyu Park. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2(1):591, 2012.

Minjin Kim, Jaeki Jeong, Haizhou Lu, Tae Kyung Lee, Felix T Eickemeyer, Yuhang Liu, In Woo Choi, Seung Ju Choi, Yimhyun Jo, Hak-Beom Kim, Sung-In Mo, Heunjeong Lee Young-Ki Kim, Na Gyeong An, Shinuk Cho, Wolfgang R. Tress, Shaik M. Zakeeruddin, Anders Hagfeldt, Jin Young Kim, Michael Grätzel, and Dong Suk Kim. Conformal quantum dot-SnO₂ layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells. *Science*, 375(6578):302–306, 2022.

Seongtak Kim, Taewon Chung, Soohyun Bae, Sang-Won Lee, Kyung Dong Lee, Hyunho Kim, Seunghun Lee, Yoonmook Kang, Hae-Seok Lee, and Donghwan Kim. Improved performance and thermal stability of perovskite solar cells prepared via a modified sequential deposition process. *Organic Electronics*, 41:266–273, February 2017. doi: 10.1016/j.orgel.2016.11.014.

CHARLES KITTEL. Introdução à física do estado sólido. oitava edição, 2006.

D D Koelling and B N Harmon. A technique for relativistic spin-polarised calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 10(16):3107–3114, aug 1977. ISSN 0022-3719. doi: 10.1088/0022-3719/10/16/019. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/10/16/019>.

Teck Ming Koh, Kunwu Fu, Yanan Fang, Shi Chen, T. C. Sum, Nripan Mathews, Subodh G. Mhaisalkar, Pablo P. Boix, and Tom Baikie. Formamidinium-containing metal-halide: An alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30):16458–16462, dec 2013. doi: 10.1021/jp411112k.

Jorge Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.

W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, November 1965. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/physrev.140.a1133.

Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17):6050–6051, April 2009. doi: 10.1021/ja809598r.

Maria Konstantakou and Thomas Stergiopoulos. A critical review on tin halide perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(23):11518–11549, 2017. ISSN 2050-7496. doi: 10.1039/c7ta00929a. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C7TA00929A>.

G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3):1758–1775, jan 1999. ISSN 1095-3795. doi: 10.1103/physrevb.59.1758. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.

Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16):11169, 1996.

Georg Kresse and JJPRB Hafner. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, 48(17):13115, 1993.

Thirumal Krishnamoorthy, Hong Ding, Chen Yan, Wei Lin Leong, Tom Baikie, Ziyi Zhang, Matthew Sherburne, Shuzhou Li, Mark Asta, Nripan Mathews, et al. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(47):23829–23832, 2015.

Aliaksandr V. Krukau, Oleg A. Vydrov, Artur F. Izmaylov, and Gustavo E. Scuseria. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 125(22):224106, 12 2006. doi: 10.1063/1.2404663.

David L Kuck. *Structure of Computers and Computations*. John Wiley & Sons, Inc., 1978.

Anjan Kumar, Sangeeta Singh, Mustafa K.A. Mohammed, and Ahmed Esmail Shalan. Effect of 2D perovskite layer and multivalent defect on the performance of 3D/2D bilayered perovskite solar cells through computational simulation studies. *Solar Energy*, 223:193–201, jul 2021. ISSN 0038-092X. doi: 10.1016/j.solener.2021.05.042. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2021.05.042>.

Werner Kutzelnigg. Density functional theory in terms of a Legendre transformation for beginners. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 768(1):163–173, 2006.

doi: <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2006.05.012>. Coupled-cluster Methods: Theory and Applications. A Collection of Invited Papers in Honor of Debashis Mukherjee on the Occasion of his 60th Birthday.

David C. Langreth and M. J. Mehl. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Physical Review B*, 28:1809–1834, Aug 1983. doi: 10.1103/PhysRevB.28.1809.

David C. Langreth and John P. Perdew. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Physical Review B*, 21:5469–5493, Jun 1980.

A. H. Larsen, M. Vanin, J. J. Mortensen, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen. Localized atomic basis set in the projector augmented wave method. *Physical Review B*, 80:195112, Nov 2009.

Jung-Hoon Lee, Nicholas C Bristowe, June Ho Lee, Sung-Hoon Lee, Paul D Bristowe, Anthony K Cheetham, and Hyun Myung Jang. Resolving the physical origin of octahedral tilting in halide perovskites. *Chemistry of Materials*, 28(12):4259–4266, 2016.

Jeremy Lee-Hand, Alexander Hampel, and Cyrus E. Dreyer. First-principles study of the electronic, magnetic, and crystal structure of perovskite molybdates. *Physical Review Materials*, 5(8):085001, aug 2021. ISSN 2475-9953. doi: 10.1103/physrevmaterials.5.085001. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.085001>.

Aurélien M. A. Leguy, Pooya Azarhoosh, M. Isabel Alonso, Mariano Campoy-Quiles, Oliver J. Weber, Jizhong Yao, Daniel Bryant, Mark T. Weller, Jenny Nelson, Aron Walsh, Mark van Schilfgaarde, and Piers R. F. Barnes. Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites. *Nanoscale*, 8(12):6317–6327, 2016. doi: 10.1039/c5nr05435d.

Lehlohonolo P. Lekesi, Lehlohonolo F. Koao, Setumo V. Motloung, Tshwafo E. Motaung, and Thembinkosi Malevu. Developments on perovskite solar cells (PSCs): A critical review. *Applied Sciences*, 12(2):672, January 2022.

Kai Leng, Ibrahim Abdelwahab, Ivan Verzhbitskiy, Mykola Telychko, Leiqiang Chu, Wei Fu, Xiao Chi, Na Guo, Zhihui Chen, Zhongxin Chen, Chun Zhang, Qing-Hua Xu, Jiong Lu, Manish Chhowalla, Goki Eda, and Kian Ping Loh. Molecularly thin two-dimensional hybrid perovskites with tunable optoelectronic properties due to reversible surface relaxation. *Nature Materials*, 17(10):908–914, 2018.

Chonghea Li, Xionggang Lu, Weizhong Ding, Liming Feng, Yonghui Gao, and Ziming Guo. Formability of ABX₃ (X= F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 64(6):702–707, 2008.

Dong Li, Dan Li, He Zhang, Anqi Yang, and Chunjun Liang. High-performance photovoltaic materials based on the superlattice structures of organic-inorganic halide perovskite and superhalogen hybrid perovskite. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(13): 5282–5294, June 2020a. doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c01161.

Faming Li and Mingzhen Liu. Recent efficient strategies for improving the moisture stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(30):15447–15459, 2017. doi: 10.1039/c7ta01325f.

Guixiang Li, Zhenhuang Su, Meng Li, Feng Yang, Mahmoud H. Aldamasy, Jorge Pascual, Fengjiu Yang, Hairui Liu, Weiwei Zuo, Diego Di Girolamo, Zafar Iqbal, Giuseppe Nasti, André Dallmann, Xingyu Gao, Zhaokui Wang, Michael Saliba, and Antonio Abate. Ionic liquid stabilizing high-efficiency tin halide perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 11(32):2101539, 2021. ISSN 1614-6840. doi: 10.1002/aenm.202101539. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.202101539>.

Lina Li, Zhihua Sun, Peng Wang, Weida Hu, Sasa Wang, Chengmin Ji, Maochun Hong, and Junhua Luo. Tailored engineering of an unusual $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ two-dimensional multilayered perovskite ferroelectric for a high-performance photodetector. *Angewandte Chemie*, 129(40):12318–12322, 2017.

Mengying Li, Haibo Li, Jing Fu, Tianyu Liang, and Wei Ma. Recent progress on the stability of perovskite solar cells in a humid environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(50):27251–27266, November 2020b. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c08019.

Shao-Gang Li, Ke-Jian Jiang, Mei-Ju Su, Xue-Ping Cui, Jin-Hua Huang, Qian-Qian Zhang, Xue-Qin Zhou, Lian-Min Yang, and Yan-Lin Song. Inkjet printing of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on a mesoscopic TiO_2 film for highly efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17):9092–9097, 2015a. doi: 10.1039/c4ta05675b.

Xinyu Li, Yan Guan, Xiaotong Li, and Yongping Fu. Stereochemically active lone pairs and nonlinear optical properties of two-dimensional multilayered tin and germanium iodide perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 144(39):18030–18042, sep 2022. ISSN 1520-5126. doi: 10.1021/jacs.2c07535. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.2c07535>.

Xiong Li, Manuel Tschumi, Hongwei Han, Saeed Salem Babkair, Raysah Ali Alzubaydi, Azhar Ahmad Ansari, Sami S. Habib, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Shaik M. Za-keeruddin, and Michael Grätzel. Outdoor performance and stability under elevated temperatures and long-term light soaking of triple-layer mesoporous perovskite photovoltaics. *Energy Technology*, 3(6):551–555, May 2015b. doi: 10.1002/ente.201500045.

Yahui Li, Hongzhi Zhou, Ming Xia, Hongzhi Shen, Tianyu Wang, Haikuo Gao, Xin Sheng, Yanxin Han, Zhong Chen, Letian Dou, Haiming Zhu, and Enzheng Shi. Phase-pure 2D tin halide perovskite thin flakes for stable lasing. *Science Advances*, 9(32), aug 2023. ISSN 2375-2548. doi: 10.1126/sciadv.adh0517. URL <http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.adh0517>.

Zhen Li, Mengjin Yang, Ji-Sang Park, Su-Huai Wei, Joseph J. Berry, and Kai Zhu. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: Formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys. *Chemistry of Materials*, 28(1):284–292, dec 2015c. ISSN 1520-5002. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.5B04107>.

Chao Liang, Hao Gu, Yingdong Xia, Zhuo Wang, Xiaotao Liu, Junmin Xia, Shouwei Zuo, Yue Hu, Xingyu Gao, Wei Hui, Lingfeng Chao, Tingting Niu, Min Fang, Hui Lu, Han Dong, Hui Yu, Shi Chen, Xueqin Ran, Lin Song, Bixin Li, Jing Zhang, Yong Peng, Guosheng Shao, Jianpu Wang, Yonghua Chen, Guichuan Xing, and Wei Huang. Two-dimensional ruddlesden-popper layered perovskite solar cells based on phase-pure thin films. *Nature Energy*, 6(1):38–45, nov 2020. ISSN 2058-7546. doi: 10.1038/s41560-020-00721-5. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41560-020-00721-5>.

Kangning Liang, David B Mitzi, and Michael T Prikas. Synthesis and characterization of organic-inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique. *Chemistry of Materials*, 10(1):403–411, 1998.

Lusheng Liang and Peng Gao. Lead-free hybrid perovskite absorbers for viable application: Can we eat the cake and have it too? *Advanced Science*, 5(2), nov 2017. ISSN 2198-3844. doi: 10.1002/advs.201700331. URL <http://dx.doi.org/10.1002/advs.201700331>.

Gang Liu, Jue Gong, Lingping Kong, Richard D. Schaller, Qingyang Hu, Zhenxian Liu, Shuai Yan, Wenge Yang, Constantinos C. Stoumpos, Mercouri G. Kanatzidis, Ho-kwang Mao, and Tao Xu. Isothermal pressure-derived metastable states in 2d hybrid perovskites showing enduring bandgap narrowing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(32):8076–8081, jul 2018. ISSN 1091-6490. doi: 10.1073/pnas.1809167115. URL <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1809167115>.

Mingzhen Liu, Michael B. Johnston, and Henry J. Snaith. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467):395–398, September 2013. doi: 10.1038/nature12509.

Sheng Liu, Shishuai Sun, Chee Kwan Gan, Andrés Granados del Águila, Yanan Fang, Jun Xing, T. Thu Ha Do, Timothy J. White, Hongguo Li, Wei Huang, and Qihua Xiong.

Manipulating efficient light emission in two-dimensional perovskite crystals by pressure-induced anisotropic deformation. *Science Advances*, 5(7):eaav9445, 2019a. doi: 10.1126/sciadv.aav9445.

Yuhang Liu, Seckin Akin, Linfeng Pan, Ryusuke Uchida, Neha Arora, Jovana V. Milić, Alexander Hinderhofer, Frank Schreiber, Alexander R. Uhl, Shaik M. Zakeeruddin, Anders Hagfeldt, M. Ibrahim Dar, and Michael Grätzel. Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%. *Science Advances*, 5(6):eaaw2543, 2019b.

Zhou Liu, Renxing Lin, Mingyang Wei, Mengran Yin, Pu Wu, Manya Li, Ludong Li, Yurui Wang, Gang Chen, Virginia Carnevali, Lorenzo Agosta, Vladislav Slama, Nikolaos Lempesis, Zhichao Wang, Meiyu Wang, Yu Deng, Haowen Luo, Han Gao, Ursula Rothlisberger, Shaik M. Zakeeruddin, Xin Luo, Ye Liu, Michael Grätzel, and Hairen Tan. All-perovskite tandem solar cells achieving >29% efficiency with improved (100) orientation in wide-bandgap perovskites. *Nature Materials*, jan 2025. ISSN 1476-4660. doi: 10.1038/s41563-024-02073-x. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41563-024-02073-x>.

Liang Ma, Jun Dai, and Xiao Cheng Zeng. Two-dimensional single-layer organic-inorganic hybrid perovskite semiconductors. *Advanced Energy Materials*, 7(7), dec 2016a. ISSN 1614-6840. doi: 10.1002/aenm.201601731. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201601731>.

Liang Ma, Jun Dai, and Xiao Cheng Zeng. Solar cells: Two-dimensional single-layer organic-inorganic hybrid perovskite semiconductors. *Advanced Energy Materials*, 7(7), 2017.

Liang Ma, Ming-Gang Ju, Jun Dai, and Xiao Cheng Zeng. Tin and germanium based two-dimensional Ruddlesden-Popper hybrid perovskites for potential lead-free photovoltaic and photoelectronic applications. *Nanoscale*, 10(24):11314–11319, 2018. ISSN 2040-3372. doi: 10.1039/c8nr03589j. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C8NR03589J>.

Qingshan Ma, Shujuan Huang, Xiaoming Wen, Martin A. Green, and Anita W. Y. Ho-Baillie. Hole transport layer free inorganic CsPbI₂Br₂ perovskite solar cell by dual source thermal evaporation. *Advanced Energy Materials*, 6(7), February 2016b. doi: 10.1002/aenm.201502202.

Sai Ma, Guizhou Yuan, Ying Zhang, Ning Yang, Yujing Li, and Qi Chen. Development of encapsulation strategies towards the commercialization of perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 15(1):13–55, 2022. doi: 10.1039/d1ee02882k.

AH MacDonald, WE Pickett, and DD Koelling. A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(14):2675, 1980.

Lingling Mao, Yilei Wu, Constantinos C. Stoumpos, Boubacar Traore, Claudine Katan, Jacky Even, Michael R. Wasielewski, and Mercouri G. Kanatzidis. Tunable white-light emission in single-cation-templated three-layered 2D perovskites $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_4\text{Pb}_3\text{Br}_{10-x}\text{Cl}_x$. *Journal of the American Chemical Society*, 139(34):11956–11963, aug 2017. ISSN 1520-5126. doi: 10.1021/jacs.7b06143. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.7b06143>.

Lingling Mao, Peijun Guo, Mikael Kepenekian, Ido Hadar, Claudine Katan, Jacky Even, Richard D. Schaller, Constantinos C. Stoumpos, and Mercouri G. Kanatzidis. Structural diversity in white-light-emitting hybrid lead bromide perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 140(40):13078–13088, 2018a. doi: 10.1021/jacs.8b08691.

Lingling Mao, Constantinos C. Stoumpos, and Mercouri G. Kanatzidis. Two-dimensional hybrid halide perovskites: Principles and promises. *Journal of the American Chemical Society*, 141(3):1171–1190, November 2018b. doi: 10.1021/jacs.8b10851.

N. H. March. *Self-Consistent Fields in Atoms*. Pergamon Press, 1975.

Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.

Keiichiro Masuko, Masato Shigematsu, Taiki Hashiguchi, Daisuke Fujishima, Motohide Kai, Naoki Yoshimura, Tsutomu Yamaguchi, Yoshinari Ichihashi, Takahiro Mishima, Naoteru Matsubara, Tsutomu Yamanishi, Tsuyoshi Takahama, Mikio Taguchi, Eiji Maruyama, and Shingo Okamoto. Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4(6):1433–1435, nov 2014. ISSN 2156-3403. doi: 10.1109/jphotov.2014.2352151. URL <http://dx.doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2352151>.

A Mattoni, Alessio Filippetti, MI Saba, and P Delugas. Methylammonium rotational dynamics in lead halide perovskite by classical molecular dynamics: the role of temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(30):17421–17428, 2015.

David McMahon. *Quantum Mechanics Demystified*. McGraw-Hill Professional, 2005.

Anyi Mei, Xiong Li, Linfeng Liu, Zhiliang Ku, Tongfa Liu, Yaoguang Rong, Mi Xu, Min Hu, Jiangzhao Chen, Ying Yang, Michael Grätzel, and Hongwei Han. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 345(6194):295–298, July 2014. doi: 10.1126/science.1254763.

Rebecca L. Milot, Rebecca J. Sutton, Giles E. Eperon, Amir Abbas Haghighirad, Josue Martinez Hardigree, Laura Miranda, Henry J. Snaith, Michael B. Johnston, and Laura M. Herz. Charge-carrier dynamics in 2D hybrid metal–halide perovskites. *Nano Letters*, 16 (11):7001–7007, 2016. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b03114.

David B. Mitzi. Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Ml}_4$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). *Chemistry of Materials*, 8(3):791–800, jan 1996. ISSN 1520-5002. doi: 10.1021/cm9505097. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cm9505097>.

David B. Mitzi. Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1):1–12, 2001. ISSN 1364-5447. doi: 10.1039/b007070j. URL <http://dx.doi.org/10.1039/b007070j>.

David B Mitzi. Solution-processed inorganic semiconductors. *Journal of Materials Chemistry*, 14(15):2355–2365, 2004.

David B Mitzi, CA Feild, WTA Harrison, and AM Guloy. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature*, 369(6480):467–469, 1994.

David B Mitzi, Konstantinos Chondroudis, and Cherie R Kagan. Organic-inorganic electronics. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1):29–45, 2001.

Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13:5188–5192, Jun 1976. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.

Amin Morteza Najarian, Filip Dinic, Hao Chen, Randy Sabatini, Chao Zheng, Alan Lough, Thierry Maris, Makhsud I Saidaminov, F Pelayo García de Arquer, Oleksandr Voznyy, et al. Homomeric chains of intermolecular bonds scaffold octahedral germanium perovskites. *Nature*, pages 1–8, 2023.

Edoardo Mosconi, Thibaud Etienne, and Filippo De Angelis. Rashba band splitting in organohalide lead perovskites: bulk and surface effects. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(10):2247–2252, 2017.

Arash A. Mostofi, Jonathan R. Yates, Young-Su Lee, Ivo Souza, David Vanderbilt, and Nicola Marzari. Wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. *Computer Physics Communications*, 178(9):685–699, may 2008. ISSN 0010-4655. doi: 10.1016/j.cpc.2007.11.016. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2007.11.016>.

P. Muller. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(5):1077–1184, 1994. doi: doi:10.1351/pac199466051077.

G. P. Nagabhushana, Radha Shivaramaiah, and Alexandra Navrotsky. Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(28):7717–7721, 2016.

Limeng Ni, Uyen Huynh, Alexandre Cheminal, Tudor H. Thomas, Ravichandran Shivan, Ture F. Hinrichsen, Shahab Ahmad, Aditya Sadhanala, and Akshay Rao. Real-time observation of exciton–phonon coupling dynamics in self-assembled hybrid perovskite quantum wells. *ACS Nano*, 11(11):10834–10843, oct 2017. ISSN 1936-086X. doi: 10.1021/acsnano.7b03984. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.7b03984>.

Nakita K. Noel, Samuel D. Stranks, Antonio Abate, Christian Wehrenfennig, Simone Guarnera, Amir-Abbas Haghighirad, Aditya Sadhanala, Giles E. Eperon, Sandeep K. Pathak, Michael B. Johnston, Annamaria Petrozza, Laura M. Herz, and Henry J. Snaith. Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.*, 7(9):3061–3068, 2014. ISSN 1754-5706. doi: 10.1039/c4ee01076k. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C4EE01076K>.

Luis Octavio de Araujo, Fernando P. Sabino, Celso R. C. Rêgo, and Diego Guedes-Sobrinho. Bulk rashba effect splitting and suppression in polymorphs of metal iodine perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(30):7245–7251, jul 2021. ISSN 1948-7185. doi: 10.1021/acs.jpclett.1c02048. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c02048>.

Giovanni Onida, Lucia Reining, and Angel Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green’s-function approaches. *Reviews of Modern Physics*, 74(2):601–659, June 2002. ISSN 1539-0756. doi: 10.1103/revmodphys.74.601. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.74.601>.

Katharine Page, Joan E Siewenie, Paolo Quadrelli, and Lorenzo Malavasi. Short-range order of methylammonium and persistence of distortion at the local scale in MAPbBr₃ hybrid perovskite. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(46):14320–14324, 2016.

João Marcos Tomaz Palheta. Estudo de nanoclusters de metais de transição com 13 átomos baseados em ti, zr e hf via teoria do funcional da densidade. Mestrado em física, Universidade Federal de Pelotas - Instituto de Física e Matemática, Capão do Leão, RS, Fevereiro 2023.

R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, volume 16. Oxford University Press, 1994.

James V. Passarelli, Catherine M. Mauck, Samuel W. Winslow, Collin F. Perkinson, Jacob C. Bard, Hiroaki Sai, Kristopher W. Williams, Ashwin Narayanan, Daniel J. Fairfield,

Mark P. Hendricks, William A. Tisdale, and Samuel I. Stupp. Tunable exciton binding energy in 2D hybrid layered perovskites through donor-acceptor interactions within the organic layer. *Nature Chemistry*, 12(8):672–682, jul 2020. ISSN 1755-4349. doi: 10.1038/s41557-020-0488-2. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41557-020-0488-2>.

Justyna Pastuszek and Paweł Węgierek. Photovoltaic cell generations and current research directions for their development. *Materials*, 15(16):5542, August 2022. doi: 10.3390/ma15165542.

Ralph G Pearson. The second-order Jahn-Teller effect. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 103:25–34, 1983.

J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048–5079, may 1981. ISSN 0163-1829. doi: 10.1103/physrevb.23.5048. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.

John P Perdew and Mel Levy. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, 51(20):1884, 1983.

John P. Perdew and Karla Schmidt. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, 577(1):1–20, 07 2001.

John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45:13244–13249, Jun 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244.

John P. Perdew, Robert G. Parr, Mel Levy, and Jose L. Balduz. Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy. *Physical Review Letters*, 49(23):1691–1694, dec 1982. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/physrevlett.49.1691. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1691>.

John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11):6671–6687, sep 1992. ISSN 1095-3795. doi: 10.1103/physrevb.46.6671. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>.

John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, oct 1996. ISSN 1079-7114. doi: 10.1103/physrevlett.77.3865. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100: 136406, Apr 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.

Le Quang Phuong, Yasuhiro Yamada, Masaya Nagai, Naoki Maruyama, Atsushi Wakamiya, and Yoshihiko Kanemitsu. Free carriers versus excitons in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films at low temperatures: Charge transfer from the orthorhombic phase to the tetragonal phase. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(13):2316–2321, June 2016. doi: 10.1021/acs.jpclett.6b00781.

K. Pradeesh, J. J. Baumberg, and G. Vijaya Prakash. Temperature-induced exciton switching in long alkyl chain based inorganic-organic hybrids. *Journal of Applied Physics*, 111(1):013511, 01 2012. doi: 10.1063/1.3674324.

Lee Prangnell. Visible light-based human visual system conceptual model. *arXiv:1609.04830*, 2016.

Rohit Prasanna, Aryeh Gold-Parker, Tomas Leijtens, Bert Conings, Aslihan Babayigit, Hans-Gerd Boyen, Michael F Toney, and Michael D McGehee. Band gap tuning via lattice contraction and octahedral tilting in perovskite materials for photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 139(32):11117–11124, 2017.

P. Pulay. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Molecular Physics*, 17(2):197–204, 1969.

Diana Y. Qiu, Felipe H. da Jornada, and Steven G. Louie. Optical spectrum of MoS_2 : Many-body effects and diversity of exciton states. *Physical Review Letters*, 111(21), nov 2013. ISSN 1079-7114. doi: 10.1103/physrevlett.111.216805. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.216805>.

Diana Y. Qiu, Felipe H. da Jornada, and Steven G. Louie. Screening and many-body effects in two-dimensional crystals: Monolayer MoS_2 . *Physical Review B*, 93(23), jun 2016. ISSN 2469-9969. doi: 10.1103/physrevb.93.235435. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.235435>.

Li Na Quan, Mingjian Yuan, Riccardo Comin, Oleksandr Voznyy, Eric M Beauregard, Sjoerd Hoogland, Andrei Buin, Ahmad R Kirmani, Kui Zhao, Aram Amassian, Dong Ha Kim, and Edward H. Sargent. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 138(8):2649–2655, 2016.

Mohammad Rahil, Rashid Malik Ansari, Chandra Prakash, S. S. Islam, Ambesh Dixit, and Shahab Ahmad. Ruddlesden-Popper 2D perovskites of type

$(\text{C}_6\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{PbI}_{3n+1}$ ($n=1-4$) for optoelectronic applications. *Scientific Reports*, 12(1), feb 2022. ISSN 2045-2322. doi: 10.1038/s41598-022-06108-8. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-022-06108-8>.

Archana Raja, Lutz Waldecker, Jonas Zipfel, Yeongsu Cho, Samuel Brem, Jonas D. Ziegler, Marvin Kulig, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Ermin Malic, Tony F. Heinz, Timothy C. Berkelbach, and Alexey Chernikov. Dielectric disorder in two-dimensional materials. *Nature Nanotechnology*, 14(9):832–837, aug 2019. ISSN 1748-3395. doi: 10.1038/s41565-019-0520-0. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-019-0520-0>.

S Ranjan, S Balaji, Rocco A Panella, and B Erik Ydstie. Silicon solar cell production. *Computers & Chemical Engineering*, 35(8):1439–1453, 2011.

Celso Ricardo C. Rêgo. KIT-Workflows/DFT-VASP: DFT-VASP (0.0.2), 2021. URL <https://doi.org/10.5281/ZENODO.5501531>.

Celso Ricardo C. Rêgo, Jörg Schaarschmidt, Tobias Schlöder, Saientan Bag, Tobias Neumann, Timo Strunk, and Wolfgang Wenzel. Simstack: An intuitive workflow framework. *Frontiers in Materials*, 9:877597, 2022. URL <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.877597>.

Mauro Ribeiro Jr, Leonardo RC Fonseca, and Luiz G Ferreira. Accurate prediction of the Si/SiO₂ interface band offset using the self-consistent ab initio DFT/LDA-1/2 method. *Physical Review B*, 79(24):241312, 2009.

Keith Robinson, G. V. Gibbs, and P. H. Ribbe. Quadratic elongation: A quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science*, 172(3983):567–570, 1971. doi: 10.1126/science.172.3983.567.

Michael Rohlfing and Steven G. Louie. Electron-hole excitations and optical spectra from first principles. *Physical Review B*, 62(8):4927–4944, aug 2000. ISSN 1095-3795. doi: 10.1103/physrevb.62.4927. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.4927>.

F Rosicky, P Weinberger, and F Mark. Relativistic scattered-wave theory by means of the elimination method. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 9(17):2971, 1976.

Carsten Rostgaard. The projector augmented-wave method. 2009.

S. N. Ruddlesden and P. Popper. New compounds of the K₂NiF₄ type. *Acta Crystallographica*, 10(8):538–539, Aug 1957.

S. N. Ruddlesden and P. Popper. The compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure. *Acta Crystallographica*, 11(1):54–55, Jan 1958.

Sven Rühle. Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, 130:139–147, 2016.

E. E. Salpeter and H. A. Bethe. A relativistic equation for bound-state problems. *Physical Review*, 84(6):1232–1242, dec 1951. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/physrev.84.1232. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.84.1232>.

Bayrammurad Saparov and David B. Mitzi. Organic-inorganic perovskites: Structural versatility for functional materials design. *Chemical Reviews*, 116(7):4558–4596, April 2016. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.

Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Stefano Deledda, Bjørn C. Hauback, and Shin-ichi Orimo. Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds. *Scientific Reports*, 6(1), April 2016. doi: 10.1038/srep23592.

Joerg Schaarschmidt, Jie Yuan, Timo Strunk, Ivan Kondov, Sebastiaan P Huber, Giovanni Pizzi, Leonid Kahle, Felix T Bölle, Ivano E Castelli, Tejs Vegge, et al. Workflow engineering in materials design within the BATTERY 2030+ project. *Advanced Energy Materials*, 12(17):2102638, 2022.

L. J. Sham and M. Schlüter. Density-functional theory of the energy gap. *Physical Review Letters*, 51(20):1888–1891, nov 1983. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/physrevlett.51.1888.

L. J. Sham and M. Schlüter. Density-functional theory of the band gap. *Physical Review B*, 32(6):3883–3889, sep 1985. ISSN 0163-1829. doi: 10.1103/physrevb.32.3883. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.32.3883>.

LJ Sham. Theory of the shallow impurity states in semiconductors. *Physical Review*, 150(2):720, 1966.

Robert D Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5):751–767, 1976.

William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, mar 1961. ISSN 1089-7550. doi: 10.1063/1.1736034.

David S. Sholl and Janice A. Steckel. *Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Ltd, 2009.

Danilo Neves Silveira, Alexandre C. Dias, Luis Octavio de Araujo, Marco A.A. Queiroz, Jônatas Favotto Dalmedico, Carlos Maciel de Oliveira Bastos, Celso R.C. Rêgo,

Maurício J. Piotrowski, and Diego Guedes-Sobrinho. Excitonic properties and solar harvesting performance of $\text{Cs}_2\text{ZnY}_2\text{X}_2$ as quasi-2D mixed-halide perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 1007:176434, dec 2024. ISSN 0925-8388. doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176434. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176434>.

David J Singh and Lars Nordström. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media, 2006.

J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6):1498–1524, jun 1954. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/physrev.94.1498. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.94.1498>.

J. C. Slater and James C. Phillips. Quantum theory of molecules and solids vol. 4: The self-consistent field for molecules and solids. *Physics Today*, 27(12):49–50, December 1974. doi: 10.1063/1.3129035.

John C Slater. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10):846, 1937.

John C Slater and John H Wood. Statistical exchange and the total energy of a crystal. *International Journal of Quantum Chemistry*, 5(S4):3–34, 1970.

Ian C. Smith, Eric T. Hoke, Diego Solis-Ibarra, Michael D. McGehee, and Hemamala I. Karunadasa. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(42):11232–11235, 2014. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201406466>.

Henry J Snaith. Present status and future prospects of perovskite photovoltaics. *Nature Materials*, 17(5):372–376, 2018.

Chan Myae Myae Soe, Constantinos C. Stoumpos, Mikaël Kepenekian, Boubacar Traoré, Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Binghao Wang, Claudine Katan, Ram Seshadri, Aditya D. Mohite, Jacky Even, Tobin J. Marks, and Mercouri G. Kanatzidis. New type of 2D perovskites with alternating cations in the interlayer space, $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$: Structure, properties, and photovoltaic performance. *Journal of the American Chemical Society*, 139(45):16297–16309, nov 2017. ISSN 1520-5126. doi: 10.1021/jacs.7b09096. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.7b09096>.

Chan Myae Myae Soe, G. P. Nagabhushana, Radha Shivaramaiah, Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Jean-Christophe Blancon, Ferdinand Melkonyan, Duyen H. Cao, Boubacar Traoré, Laurent Pedesseau, Mikaël Kepenekian, Claudine Katan, Jacky Even, Tobin J. Marks, Alexandra Navrotsky, Aditya D. Mohite, Constantinos C. Stoumpos,

and Mercouri G. Kanatzidis. Structural and thermodynamic limits of layer thickness in 2D halide perovskites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(1):58–66, dec 2018. ISSN 1091-6490. doi: 10.1073/pnas.1811006115. URL <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1811006115>.

Chan Myae Myae Soe, GP Nagabhushana, Radha Shivaramaiah, Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Jean-Christophe Blancon, Ferdinand Melkonyan, Duyen H Cao, Boubacar Traoré, Laurent Pedesseau, et al. Structural and thermodynamic limits of layer thickness in 2D halide perovskites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(1):58–66, 2019.

Zhaoning Song, Suneth C Watthage, Adam B Phillips, and Michael J Heben. Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications. *Journal of Photonics for Energy*, 6(2):022001–1–022001–23, 2016.

Kelline Alaide Pereira Sousa, Franciele de Matos Morawski, Carlos Eduardo Maduro de Campos, Renato Luis Tamme Parreira, Maurício Jeomar Piotrowski, Glaucio Régis Nagurniak, and Cristiane Luisa Jost. Electrochemical, theoretical, and analytical investigation of the phenylurea herbicide fluometuron at a glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 408:139945, March 2022. doi: 10.1016/j.electacta.2022.139945.

Ioannis Spanopoulos, Ido Hadar, Weijun Ke, Qing Tu, Michelle Chen, Hsinhan Tsai, Yihui He, Gajendra Shekhawat, Vinayak P Dravid, Michael R Wasielewski, Wasielewski, Aditya D. Mohite, Constantinos C. Stoumpos, and Mercouri G. Kanatzidis. Uniaxial expansion of the 2D Ruddlesden-Popper perovskite family for improved environmental stability. *Journal of the American Chemical Society*, 141(13):5518–5534, 2019.

Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Rodrigo B. Capaz, and Steven G. Louie. Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(24), dec 2005. ISSN 1079-7114. doi: 10.1103/physrevlett.95.247402. URL <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.95.247402>.

J. Stark. Beobachtungen über den effekt des elektrischen feldes auf spektrallinien. i. quereffekt. *Annalen der Physik*, 348(7):965–982, jan 1914. ISSN 1521-3889. doi: 10.1002/andp.19143480702. URL <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19143480702>.

Constantinos C. Stoumpos, Laszlo Frazer, Daniel J. Clark, Yong Soo Kim, Sonny H. Rhim, Arthur J. Freeman, John B. Ketterson, Joon I. Jang, and Mercouri G. Kanatzidis. Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: Active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 137(21):6804–6819, May 2015. doi: 10.1021/jacs.5b01025.

Constantinos C Stoumpos, Duyen H Cao, Daniel J Clark, Joshua Young, James M Rondinelli, Joon I Jang, Joseph T Hupp, and Mercouri G Kanatzidis. Ruddlesden-Popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors. *Chemistry of Materials*, 28(8):2852–2867, 2016.

Daniel B. Straus, Shu Guo, AM Milinda Abeykoon, and Robert J. Cava. Understanding the instability of the halide perovskite CsPbI₃ through temperature-dependent structural analysis. *Advanced Materials*, 32(32):2001069, 2020. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202001069>.

Albertus A. Sutanto, Rodrigo Szostak, Nikita Drigo, Valentin I. E. Queloz, P. E. Marchezi, J. C. Germino, Hélio C. N. Tolentino, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Ana Flavia Nogueira, and Giulia Grancini. In situ analysis reveals the role of 2d perovskite in preventing thermal-induced degradation in 2d/3d perovskite interfaces. *Nano Letters*, 20(5):3992–3998, apr 2020. ISSN 1530-6992. doi: 10.1021/acs.nanolett.0c01271. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01271>.

Michael W. Swift and John L. Lyons. Lone-pair stereochemistry induces ferroelectric distortion and the Rashba effect in inorganic halide perovskites. *Chemistry of Materials*, 35(21):9370–9377, November 2023. doi: 10.1021/acs.chemmater.3c02201.

A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.

Yukari Takahashi, Rena Obara, Kohei Nakagawa, Masayuki Nakano, Jun-ya Tokita, and Tamotsu Inabe. Tunable charge transport in soluble organic-inorganic hybrid semiconductors. *Chemistry of Materials*, 19(25):6312–6316, 2007.

T. Takeda. The scalar relativistic approximation. *Zeitschrift f or Physik B Condensed Matter and Quanta*, 32(1):43–48, mar 1978. ISSN 1434-6036. doi: 10.1007/bf01322185. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01322185>.

Kenichiro Tanaka and Takashi Kondo. Bandgap and exciton binding energies in lead-iodide-based natural quantum-well crystals. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4(6):599–604, jan 2003. ISSN 1878-5514. doi: 10.1016/j.stam.2003.09.019. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.stam.2003.09.019>.

Kenichiro Tanaka, Takayuki Takahashi, Takashi Kondo, Tsutomu Umebayashi, Keisuke Asai, and Kazuhiro Ema. Image charge effect on two-dimensional excitons in an inorganic-organic quantum-well crystal. *Physical Review B*, 71(4), jan 2005. ISSN 1550-235X. doi: 10.1103/physrevb.71.045312. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.045312>.

Li-Chuan Tang, Yia-Chung Chang, Jung-Yau Huang, Ming-Hsien Lee, and Chen-Shiung Chang. First principles calculations of linear and second-order optical responses in rhombohedrally distorted perovskite ternary halides, CsGeX_3 ($X = \text{Cl, Br, and I}$). *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(11):112402, November 2009. doi: 10.1143/jjap.48.112402.

Shu Xia Tao, Xi Cao, and Peter A. Bobbert. Accurate and efficient band gap predictions of metal halide perovskites using the DFT-1/2 method: GW accuracy with DFT expense. *Scientific Reports*, 7(1), oct 2017. ISSN 2045-2322. doi: 10.1038/s41598-017-14435-4. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-14435-4>.

Mohammad Mahdi Tavakoli, Leilei Gu, Yuan Gao, Claas Reckmeier, Jin He, Andrey L. Rogach, Yan Yao, and Zhiyong Fan. Fabrication of efficient planar perovskite solar cells using a one-step chemical vapor deposition method. *Scientific Reports*, 5(1), September 2015. doi: 10.1038/srep14083.

Mohammad Mahdi Tavakoli, Pankaj Yadav, Rouhollah Tavakoli, and Jing Kong. Surface engineering of TiO_2 ETL for highly efficient and hysteresis-less planar perovskite solar cell (21.4%) with enhanced open-circuit voltage and stability. *Advanced Energy Materials*, 8(23):1800794, 2018.

Edward Teller. On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. *Reviews of Modern Physics*, 34:627–631, Oct 1962. doi: 10.1103/RevModPhys.34.627.

Jos Thijssen. *Computational Physics*. Cambridge University Press, 2 edition, 2007.

L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5):542–548, 1927.

Richard JD Tilley. *Perovskites: structure-property relationships*. John Wiley & Sons, 2016.

Alexandre Tkatchenko and Matthias Scheffler. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Physical Review Letters*, 102:073005, Feb 2009. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.073005.

Seth B. Todd, Drew B. Riley, Ali Binai-Motlagh, Charlotte Clegg, Ajan Ramachandran, Samuel A. March, Justin M. Hoffman, Ian G. Hill, Constantinos C. Stoumpos, Mercouri G. Kanatzidis, Zhi-Gang Yu, and Kimberley C. Hall. Detection of rashba spin splitting in 2D organic-inorganic perovskite via precessional carrier spin relaxation. *APL Materials*, 7(8):081116, August 2019.

Boubacar Traore, Laurent Pedesseau, Linda Assam, Xiaoyang Che, Jean-Christophe Blancon, Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Constantinos C. Stoumpos, Mercouri G. Kanatzidis,

Sergei Tretiak, Aditya D. Mohite, Jacky Even, Mikaël Kepenekian, and Claudine Katan. Composite nature of layered hybrid perovskites: Assessment on quantum and dielectric confinements and band alignment. *ACS Nano*, 12(4):3321–3332, feb 2018. ISSN 1936-086X. doi: 10.1021/acsnano.7b08202. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.7b08202>.

Boubacar Traore, Jacky Even, Laurent Pedesseau, Mikaël Képenekian, and Claudine Katan. Band gap, effective masses, and energy level alignment of 2D and 3D halide perovskites and heterostructures using DFT-1/2. *Physical Review Materials*, 6(1), jan 2022. ISSN 2475-9953. doi: 10.1103/physrevmaterials.6.014604. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.014604>.

Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Jean-Christophe Blancon, Constantinos C. Stoumpos, Reza Asadpour, Boris Harutyunyan, Amanda J. Neukirch, Rafael Verduzco, Jared J. Crochet, Sergei Tretiak, Laurent Pedesseau, Jacky Even, Muhammad A. Alam, Gautam Gupta, Jun Lou, Pulickel M. Ajayan, Michael J. Bedzyk, Mercouri G. Kanatzidis, and Aditya D. Mohite. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells. *Nature*, 536(7616):312–316, July 2016. doi: 10.1038/nature18306.

Takao Tsuneda. *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Springer, 2014.

Qing Tu, Ioannis Spanopoulos, Poya Yasaei, Constantinos C. Stoumpos, Mercouri G. Kanatzidis, Gajendra S. Shekhawat, and Vinayak P. Dravid. Stretching and breaking of ultrathin 2D hybrid organic–inorganic perovskites. *ACS Nano*, 12(10):10347–10354, 2018. doi: 10.1021/acsnano.8b05623.

Jonathan W. Turnley, Shubhanshu Agarwal, and Rakesh Agrawal. Rethinking tolerance factor analysis for chalcogenide perovskites. *Materials Horizons*, 11(19):4802–4808, 2024. ISSN 2051-6355. doi: 10.1039/d4mh00689e. URL <http://dx.doi.org/10.1039/D4MH00689E>.

Ashraf Uddin, Mushfika Upama, Haimang Yi, and Leiping Duan. Encapsulation of organic and perovskite solar cells: A review. *Coatings*, 9(2):65, January 2019. doi: 10.3390/coatings9020065.

T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, and A. Nakao. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Physical Review B*, 67:155405, Apr 2003.

Fernando Valadares, Ivan Guilhon, Lara K. Teles, and Marcelo Marques. Electronic structure panorama of halide perovskites: Approximated DFT-1/2 quasiparticle and relativistic corrections. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(34):18390–18400, aug 2020. ISSN 1932-7455. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c03672. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03672>.

David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11):7892, 1990.

Pragya Verma and Donald G. Truhlar. HLE17: An improved local exchange-correlation functional for computing semiconductor band gaps and molecular excitation energies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(13):7144–7154, 2017. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b01066.

Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, 1980.

G. Walters, M. Wei, O. Voznyy, R. Quintero-Bermudez, A. Kiani, D.-M. Smilgies, R. Munir, A. Amassian, S. Hoogland, and E. Sargent. The quantum-confined stark effect in layered hybrid perovskites mediated by orientational polarizability of confined dipoles. *Nature Communications*, 9(1):4214, oct 2018. ISSN 2041-1723. doi: 10.1038/s41467-018-06746-5. URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-06746-5>.

Dan Wang, Pei Liang, Yingfeng Dong, Haibo Shu, and Zugang Liu. Electronic and optical properties of layered Ruddlesden Popper hybrid $X_2(MA)_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$ perovskite insight by first principles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 144:109510, sep 2020. ISSN 0022-3697. doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109510. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109510>.

Feng Wang, Hui Yu, Haihua Xu, and Ni Zhao. $HPbI_3$: A new precursor compound for highly efficient solution-processed perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 25(7):1120–1126, January 2015. doi: 10.1002/adfm.201404007.

Qi Wang, Yuchuan Shao, Qingfeng Dong, Zhengguo Xiao, Yongbo Yuan, and Jin-song Huang. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process. *Energy Environ. Sci.*, 7(7):2359–2365, 2014. ISSN 1754-5706. doi: 10.1039/c4ee00233d. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c4ee00233d>.

Zhiping Wang, Qianqian Lin, Francis P. Chmiel, Nobuya Sakai, Laura M. Herz, and Henry J. Snaith. Efficient ambient-air-stable solar cells with 2d-3d heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites. *Nature Energy*, 2(9):17135, aug 2017. ISSN 2058-7546. doi: 10.1038/nenergy.2017.135. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nenergy.2017.135>.

Hasitha C. Weerasinghe, Yasmina Dkhissi, Andrew D. Scully, Rachel A. Caruso, and Yi-Bing Cheng. Encapsulation for improving the lifetime of flexible perovskite solar cells. *Nano Energy*, 18:118–125, November 2015. doi: 10.1016/j.nanoen.2015.10.006.

Eugene Wigner. Einige Folgerungen aus der schrödingerschen Theorie für die Terms-
strukturen. *Zeitschrift für Physik*, 43(9-10):624–652, 1927.

Jr William D. Callister and David G. Rethwisch. *Materials science and engineering: an
introduction*. A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 8 edition, 1997.

E Wimmer, H Krakauer, and AJ Freeman. Theory of surface electronic structure. In
Advances in electronics and electron physics, volume 65, pages 357–434. Elsevier,
1985.

Max C. Holthausen Wolfram Koch. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*.
John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

JH Wood and A Michael Boring. Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems.
Physical Review B, 18(6):2701, 1978.

Guangbao Wu, Xing Li, Jiyu Zhou, Jianqi Zhang, Xuning Zhang, Xuanye Leng, Peijun
Wang, Ming Chen, Dongyang Zhang, Kui Zhao, Shengzhong (Frank) Liu, Huiqiong
Zhou, and Yuan Zhang. Fine multi-phase alignments in 2D perovskite solar cells with
efficiency over 17% via slow post-annealing. *Advanced Materials*, 31(42), sep 2019.
ISSN 1521-4095. doi: 10.1002/adma.201903889. URL [http://dx.doi.org/10.1002/
adma.201903889](http://dx.doi.org/10.1002/adma.201903889).

Guangbao Wu, Rui Liang, Zhipeng Zhang, Mingzheng Ge, Guichuan Xing, and Guoxing
Sun. 2D hybrid halide perovskites: Structure, properties, and applications in solar
cells. *Small*, 17(43), sep 2021. ISSN 1613-6829. doi: 10.1002/smll.202103514. URL
<http://dx.doi.org/10.1002/smll.202103514>.

Guangbao Wu, Rui Liang, Mingzheng Ge, Guoxing Sun, Yuan Zhang, and Guichuan
Xing. Surface passivation using 2D perovskites toward efficient and stable perovskite
solar cells. *Advanced Materials*, 34(8), jan 2022. ISSN 1521-4095. doi: 10.1002/adma.
202105635. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.202105635>.

Xun Xiao, Niansheng Xu, Xueyu Tian, Tiankai Zhang, Bingzheng Wang, Xiaoming
Wang, Yeming Xian, Chunyuan Lu, Xiangyu Ou, Yanfa Yan, Licheng Sun, Fengqi You,
and Feng Gao. Aqueous-based recycling of perovskite photovoltaics. *Nature*, 638
(8051):670–675, February 2025. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/s41586-024-08408-7.
URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-024-08408-7>.

Dexin Yang, Guoling Zhang, Runchen Lai, Yao Cheng, Yaxiao Lian, Min Rao, De-
xuan Huo, Dongchen Lan, Baodan Zhao, and Dawei Di. Germanium-lead pe-
rovskite light-emitting diodes. *Nature Communications*, 12(1), July 2021. doi:
10.1038/s41467-021-24616-5.

Jinli Yang, Braden D. Siempelkamp, Dianyi Liu, and Timothy L. Kelly. Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques. *ACS Nano*, 9(2):1955–1963, feb 2015a. ISSN 1936-086X. doi: 10.1021/nn506864k. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn506864k>.

Mengjin Yang, Yuanyuan Zhou, Yining Zeng, Chun-Sheng Jiang, Nitin P. Padture, and Kai Zhu. Square-centimeter solution-processed planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells with efficiency exceeding 15%. *Advanced Materials*, 27(41):6363–6370, September 2015b. doi: 10.1002/adma.201502586.

Ruo Xi Yang, Jonathan M Skelton, Estelina L Da Silva, Jarvist M Frost, and Aron Walsh. Assessment of dynamic structural instabilities across 24 cubic inorganic halide perovskites. *The Journal of Chemical Physics*, 152(2):024703, 2020.

Woon Seok Yang, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo, and Sang Il Seok. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348(6240):1234–1237, June 2015c. doi: 10.1126/science.aaa9272.

Kyung Mun Yeom, So Un Kim, Mun Young Woo, Jun Hong Noh, and Sang Hyuk Im. Recent progress in metal halide perovskite-based tandem solar cells. *Advanced Materials*, 32(51), September 2020. doi: 10.1002/adma.202002228.

Jun Yin, Partha Maity, Liangjin Xu, Ahmed M. El-Zohry, Hong Li, Osman M. Bakr, Jean-Luc Brédas, and Omar F. Mohammed. Layer-dependent Rashba band splitting in 2D hybrid perovskites. *Chemistry of Materials*, 30(23):8538–8545, October 2018. doi: 10.1021/acs.chemmater.8b03436.

Liping Yu and Alex Zunger. Identification of potential photovoltaic absorbers based on first-principles spectroscopic screening of materials. *Physical Review Letters*, 108(6), feb 2012. ISSN 1079-7114. doi: 10.1103/physrevlett.108.068701. URL <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.108.068701>.

Xiaoyan Yu, Hoi Nok Tsao, Zilong Zhang, and Peng Gao. Miscellaneous and perspicacious: Hybrid halide perovskite materials based photodetectors and sensors. *Advanced Optical Materials*, 8(21), September 2020. doi: 10.1002/adom.202001095.

Nouredine Zettili. *Quantum mechanics: concepts and applications*. A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2 edition, 2001.

Jingru Zhang, Gary Hodes, Zhiwen Jin, and Shengzhong (Frank) Liu. All-inorganic CsPbX_3 perovskite solar cells: Progress and prospects. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(44):15596–15618, August 2019. doi: 10.1002/anie.201901081.

Xu Zhang, Xiaodong Ren, Bin Liu, Rahim Munir, Xuejie Zhu, Dong Yang, Jianbo Li, Yucheng Liu, Detlef-M. Smilgies, Ruipeng Li, Zhou Yang, Tianqi Niu, Xiuli Wang, Aram Amassian, Kui Zhao, and Shengzhong (Frank) Liu. Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells via cesium doping. *Energy & Environmental Science*, 10(10):2095–2102, 2017. ISSN 1754-5706. doi: 10.1039/c7ee01145h. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C7EE01145H>.

Yixin Zhao and Kai Zhu. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications. *Chemical Society Reviews*, 45(3):655–689, 2016.

Xiaopeng Zheng, Yi Hou, Chunxiong Bao, Jun Yin, Fanglong Yuan, Ziruo Huang, Kepeng Song, Jiakai Liu, Joel Troughton, Nicola Gasparini, Chun Zhou, Yuanbao Lin, Ding-Jiang Xue, Bin Chen, Andrew K. Johnston, Nini Wei, Mohamed Nejib Hedhili, Mingyang Wei, Abdullah Y. Alsalloum, Partha Maity, Bekir Turedi, Chen Yang, Derya Baran, Thomas D. Anthopoulos, Yu Han, Zheng-Hong Lu, Omar F. Mohammed, Feng Gao, Edward H. Sargent, and Osman M. Bakr. Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells. *Nature Energy*, 5(2):131–140, 2020.

Chenkun Zhou, Haoran Lin, Qingquan He, Liangjin Xu, Michael Worku, Maya Chaaban, Sujin Lee, Xiaoqin Shi, Mao-Hua Du, and Biwu Ma. Low dimensional metal halide perovskites and hybrids. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 137:38–65, jul 2019. ISSN 0927-796X. doi: 10.1016/j.mser.2018.12.001. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2018.12.001>.

Huanping Zhou, Qi Chen, Gang Li, Song Luo, Tze-bing Song, Hsin-Sheng Duan, Ziruo Hong, Jingbi You, Yongsheng Liu, and Yang Yang. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345(6196):542–546, aug 2014. ISSN 1095-9203. doi: 10.1126/science.1254050. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1254050>.

J-S Zhou, JA Alonso, JT Han, MT Fernández-Díaz, J-G Cheng, and JB Goodenough. Jahn-Teller distortion in perovskite KCuF_3 under high pressure. *Journal of Fluorine Chemistry*, 132(12):1117–1121, 2011.

Apêndices

APÊNDICE A – Métodos de Fabricação para MHPs

O desempenho e a eficiência de PSCs também depende da qualidade do filme de MHP. Fatores decisivos para um filme de alta qualidade, como uma morfologia adequada, pureza da sua fase, uniformidade da espessura e cristalinidade, dependem do método de produção empregado. Os métodos de deposição citados abaixo se diferem por tipo de deposição, condições de processo, composição e controle aditivo, os quais afetam os fatores mencionados anteriormente (Song et al., 2016; Asghar et al., 2017; Lekesi et al., 2022):

- *Spin Coating*: deposição de filmes de espessura controlada, porém limitado à pequenas dimensões. O seu processo acarreta desperdício de material e eleva o custo de fabricação da PSC (Edri et al., 2013; Chen et al., 2015c; Wang et al., 2015);
- *Drop Casting*: indicado apenas para síntese em laboratórios, esse método controla com dificuldade a espessura dos filmes e composição, apresentando heterogeneidade morfológica, baixa reprodutibilidade, e grande sensibilidade à umidade e temperatura (Mei et al., 2014; Li et al., 2015b).
- *Spray Coating*: método de baixo custo e rápido para larga escala, todavia, apresenta baixa qualidade; todavia, quando combinado com técnicas de controle de cristalização, pode atingir filmes de boa qualidade (Chen et al., 2015a);
- *Ultrasonic Spray Coating*: capaz de produzir filmes uniformes e flexíveis, com cristalinidade e boa superfície de cobertura (Das et al., 2015);
- *Slot-Die Coating*: é uma das principais técnicas para produção contínua em larga escala, especialmente para processamento roll-to-roll, sendo amplamente investigado como rota de fabricação industrial de PSCs (Hwang et al., 2015);
- *Electrodeposition*: não é uma técnica amplamente consolidada para obtenção de filmes de MHPs com qualidade superior, porém, é mais comumente usado para filmes inorgânicos ou em estruturas perovskita-like híbridas complexas (Yang et al., 2015b);
- *Chemical Vapour Deposition (CVD)*: é eficiente em controle morfológico e uniformidade, porém seu custo pode ser elevado, especialmente para precursores de

MHPs e necessidade de temperaturas relativamente altas. Além disso, o CVD é menos comum para perovskitas híbridas do tipo orgânico-inorgânico, sendo mais usual para estruturas totalmente inorgânicas (Liu et al., 2013; Tavakoli et al., 2015).

- *Thermal Deposition*: destina-se a materiais de baixas temperaturas de fusão, com a complicação de gerar filmes de baixa densidade. Essa deposição térmica a vácuo não possui baixo custo e requer câmaras de vácuo, controle fino de taxa de evaporação e materiais altamente purificados (Ma et al., 2016b);
- *Sequential Vacuum Deposition*: método capaz de criar películas de perovskitas uniformes e à baixa temperatura, as quais é indicado à deposição de substratos tanto rígidos quanto flexíveis. Embora seja uma técnica útil para substratos sensíveis, a obtenção de perovskitas de alta qualidade por deposição sequencial a vácuo frequentemente requer etapas térmicas de pós-tratamento (*annealing*), com temperaturas superiores a 100 °C, o que pode ser limitante para substratos poliméricos (Chen et al., 2014);
- *Doctor Blade*: semelhante ao método *Drop Casting*, o seu procedimento resulta em filmes de densidade uniformes (Back et al., 2016);
- *Screen Printing*: impressão complexa e de baixo custo que resulta em um filme preciso, porém, com alto desperdício de material (Cao et al., 2015b);
- *Ink-Jet Printing*: procedimento de impressão que resulta em um filme fino de perovskita com excelente controlabilidade e grande precisão. O método tem grande precisão e baixo desperdício, porém os equipamentos são caros e exigem formulações especiais para as tintas, tais quais viscosidade, tensão superficial etc. (Li et al., 2015a; Berger et al., 2022).

APÊNDICE B – O Método Aproximativo de Hartree

O método aproximativo de Hartree (Hartree, 1928; Tsuneda, 2014) foi o primeiro a introduzir uma aproximação numérica auto-consistente. Inspirado pela metodologia de BO, Hartree modificou a equação de onda eletrônica de forma a assumir que cada elétron se move independentemente em um potencial médio gerado pelos demais elétrons, o que permite uma simplificação do problema multieletrônico. Em suma, o método de Hartree descreve a função de onda multieletrônica, semelhante àquela da Equação (14), em um produto de funções de onda de elétron único não-interagentes (ou orbitais monoelétrônicos), não se tratando de um determinante de Slater, ou seja, não satisfazendo o princípio da exclusão de Pauli.

Assim, a função de onda será

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (176)$$

Entretanto, essa forma não é antissimétrica sob troca de partículas, o que viola a natureza fermiônica dos elétrons.

O seu Hamiltoniano contém apenas os termos cinético e o potencial efetivo $\hat{V}_{eff}^H(\mathbf{r}_i)$ que é a soma do potencial externo $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i)$ e de Hartree $\hat{V}_H(\mathbf{r}_i)$. O valor esperado desse Hamiltoniano nos permite encontrar a energia do estado fundamental,

$$E_H = \langle \Psi_H | \hat{H}_e | \Psi_H \rangle = \langle \Psi_H | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \Psi_H \rangle, \quad (177)$$

e, após sua minimização, resulta na equação de partícula única de Hartree,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{eff}^H(\mathbf{r}_i) \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad (178)$$

como uma representação de Schrödinger, onde ϵ_i são os multiplicadores de Lagrange e $\hat{V}_{eff}^H = \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H$. A Equação 178, denominada equação de Hartree, deriva da minimização da energia total sob a condição de ortonormalidade dos orbitais. Partindo de um chute inicial para os orbitais monoelétrônicos, o método segue um ciclo autoconsistente até a convergência da densidade eletrônica e da energia total (Hartree, 1928). Todavia, mesmo apresentando uma solução viável, os seus resultados são imprecisos. O método de Hartree ignora completamente os efeitos de troca e correlação, o que leva a superestimativas da energia total. A simplificação dos orbitais monoelétrônicos

de Hartree ignora a troca e a correlação do sistema e isso significa que não se leva em consideração a natureza fermiônica dos elétrons (estatística de Fermi-Dirac), pois o princípio de exclusão de Pauli não é automaticamente satisfeito sem antissimetria, e nem o fato de que o comportamento interativo de um elétron afeta a posição dos demais.

APÊNDICE C – Método aproximativo de Thomas e Fermi

Ao mesmo tempo que Hartree, o italiano Enrico Fermi (Fermi, 1928) e o britânico Llewellyn H. Thomas (Thomas, 1927), propuseram independentemente um método aproximativo que não resolve diretamente a equação de Schrödinger, senão ignora completamente a função de onda eletrônica e trabalha exclusivamente com a densidade eletrônica como variável fundamental (Kohanoff, 2006). A fusão do trabalho de ambos foi o método Thomas-Fermi (TF) e serviu de alicerce para posteriormente o advento da DFT.

O método TF descreve a energia total do sistema como um funcional de densidade eletrônica através da energia total composta por termos das energias cinética e potenciais externa e de Hartree. Todos esses termos descritos como funcionais de densidade eletrônica e, em especial, a energia cinética é formulada como uma aproximação de densidade local (LDA). A aproximação considera um modelo de gás homogêneo de elétrons não-interagentes cuja sua densidade é igual a densidade média local.

Um avanço desse método foi a aplicação do princípio de ocupação dos orbitais eletrônicos ordenadamente até o nível de Fermi, conforme previsto pelo princípio estatístico de Fermi-Dirac. Embora a estatística de Fermi-Dirac seja considerada, o modelo não incorpora explicitamente a antissimetria da função de onda exigida pela natureza fermiônica dos elétrons. Portanto, ambos Thomas e Fermi não consideraram as interações eletrônicas de troca e correlação (Wolfram Koch, 2001), o que resultou em imprecisão na descrição da energia total como funcional da densidade (Parr and Yang, 1994; Kohanoff, 2006; Tsuneda, 2014; Teller, 1962; March, 1975; Kohanoff, 2006); assim como falhas na descrição da densidade eletrônica local (Kohanoff, 2006).

APÊNDICE D – Redes Cristalinas de Bravais

A Tabela 27, mostra os 14 tipos diferentes de rede cristalina de Bravais tridimensionais, onde uma posição de um átomo em coordenadas fracionárias é descrito em coordenadas x , y , e z como uma fração do comprimento do eixo correspondente a , b e c , possibilitando escrever a origem em um dos vértices da célula¹. α , β e γ descrevem os ângulos entre os vetores b e c , a e c , e a e b , respectivamente. Esses eixos e ângulos definem o tamanho da estrutura da célula unitária e são chamados de parâmetros de rede. Por outro lado, há 7 sistemas cristalinos que se diferem quanto às suas constantes de redes e tipo de rede de Bravais. No contexto de célula unitária, o tipo de rede de Bravais nada mais é que a quantidade de possíveis variações do sistema. A célula cúbica, por exemplo, possui 3 números de rede correspondendo a 3 redes cúbicas diferentes: a rede cúbica simples ou primitiva (cs), a rede cúbica de corpo centrado (ccc) e a rede cúbica de face centrada (cfc). Diferentes da célula primitiva, as células ccc e cfc contém 2 e 4 pontos de rede, respectivamente.

¹A célula unitária pode ser colocada com a origem em qualquer ponto de simetria conveniente, mas convencionalmente se escolhe um vértice.

Tabela 27 – Os 14 tipos de redes cristalinas tridimensionais. Cada sistema apresenta subdivisões de redes como monoclinico simples (MS), monoclinico de base centrada (MBC), ortorrômbico simples (OS), ortorrômbico de corpo centrado (OCC), ortorrômbico de base centrada (OBC), ortorrômbico de face centrada (OFC), tetragonal simples (TS), tetragonal de corpo centrado (TCC), cúbico simples (CS), cúbico de corpo centrado (CCC) e cúbico de face centrada (CFC).

Sistema	Número de rede diferentes por sistema	Condições para os eixos e ângulos das células
Triclínico	1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2 (MS, MBC)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	4 (OS, OCC, OBC, OFC)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2 (TC, TCC)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3 (CS, CCC, CFC)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Fonte: Adaptado da tabela de autoria de Kittel (KITTEL, 2006).

APÊNDICE E – Pseudopotenciais (PPs)

Os métodos de pseudopotenciais (PPs) utilizam aproximações de caroço congelado para reduzir o custo computacional das funções base (Sholl and Steckel, 2009). PPs definem a energia de corte mínima ao substituírem a densidade eletrônica do caroço por uma curva mais suave ("soft") e, assim, possibilitam a criação de bibliotecas que descrevem a maioria dos elementos químicos encontrados na tabela periódica.

O painel esquerdo da Figura 37 revela a região do caroço, onde os orbitais eletrônicos de baixa energia encontram-se fortemente ligados ao núcleo (íon), apresentando funções de onda altamente oscilatórias e confinadas. Essas oscilações requerem uma quantidade de ondas planas crescente conforme maior é o átomo e demandam alto custo computacional. Outrossim, ao contrário dos elétrons de valência, esses elétrons de caroço são desinteressantes para a descrição de propriedades físicas alvo como ligações químicas, pois seus orbitais muito próximos ao núcleo não sofrem influência dos átomos vizinhos. Portanto, é vantajoso utilizar aproximações de caroço que reduzam a quantidade de ondas planas e suavizem o seu comportamento oscilatório, pois os cálculos focam principalmente nos elétrons de valência, por razões já discutidas anteriormente.

A metodologia trabalha cada átomo separadamente e calcula o Hamiltoniano eletrônico munido de um potencial nuclear $V^{nuc}(r)$ e a função de onda $\Psi(r)$ que descreve esse átomo. Em cada função de onda de elétron único, a separação é necessária entre os conjuntos de funções de onda de valência $\psi_n^{(v)}(r)$ e caroço $\psi_n^{(c)}(r)$

$$\hat{H}^{eu}|\psi_n^{(v)}\rangle = \epsilon_n^{(v)}|\psi_n^{(v)}\rangle, \quad (179)$$

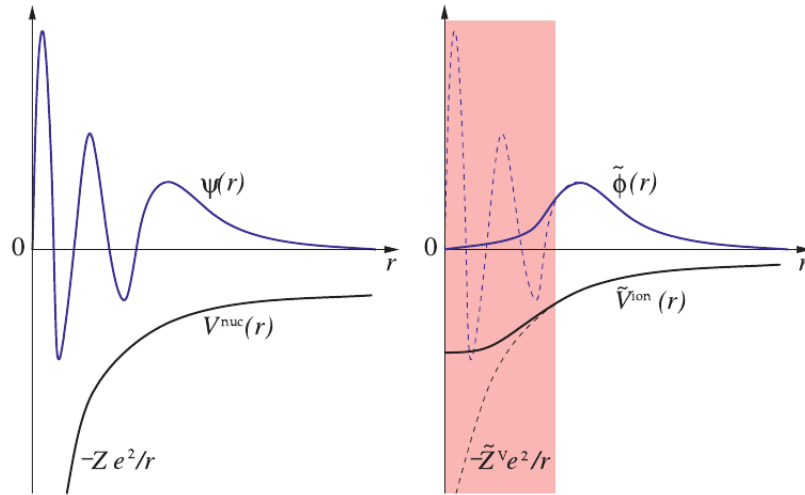
$$\hat{H}^{eu}|\psi_n^{(c)}\rangle = \epsilon_n^{(c)}|\psi_n^{(c)}\rangle, \quad (180)$$

onde $\hat{H}^{eu}$ é o Hamiltoniano de elétron único, sabendo que, para os elétrons de valência, a mesma equação toma a forma

$$\hat{H}^{eu}|\psi_n^{(v)}\rangle = \left[\hat{F}^{eu} + V^{nuc}(r) \right] \epsilon_n^{(v)}|\psi_n^{(v)}\rangle = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right] \epsilon_n^{(v)}|\psi_n^{(v)}\rangle, \quad (181)$$

para $\hat{F}^{eu}$ representando todos os termos do Hamiltoniano exceto pelo potencial externo (i.e., operador energia cinética, potencial de Hartree e potencial de troca e correlação).

Figura 37 – Representação da construção de pseudofunção de onda $\tilde{\phi}(r)$ e pseudopotencial iônico $\tilde{V}^{ion}(r)$, partido inicialmente de uma função de onda $\Psi(r)$ e um potencial nuclear $V^{nuc}(r)$ (Kaxiras and Joannopoulos, 2019). A área em rosa corresponde à região do caroço limitada pelo raio de corte r_c a qual recebe a aproximação de caroço congelado. Nela, o potencial se comporta como a curva $-\tilde{Z}^V e^2/r$, onde $\tilde{Z}^V$ representa a carga de valência do átomo (ou uma carga iônica correspondente a um íon composto por um núcleo e os seus elétrons de caroço).



Fonte: Adaptado de Sholl and Steckel.

O método PAW aproveita as características do PP como estratégia de solução ao reduzir a complexidade do cálculo de estrutura eletrônica pela simplificação da descrição da região do caroço. Para chegar na descrição simplificada e manter a ortogonalidade entre ambas regiões caroço e valência, escrevemos a pseudofunção de onda abaixo

$$|\psi_n^{(v)}\rangle = |\tilde{\phi}_n^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \psi_n^{(c)} | \tilde{\phi}_n^{(v)} \rangle |\psi_n^{(c)}\rangle, \quad (182)$$

somando todos os orbitais de caroço sobrepostos (no segundo termo do lado direito) e obedecendo a equação geral de elétron único

$$\left[\hat{H}^{eu} + \sum_c (\epsilon_n^{(v)} - \epsilon_n^{(c)}) |\psi_n^{(c)}\rangle \langle \psi_n^{(c)}| \right] |\tilde{\phi}_n^{(v)}\rangle = \left[\hat{F}^{eu} + \tilde{V}^{ion}(r) \right] |\tilde{\phi}_n^{(v)}\rangle = \epsilon_n^{(v)} |\tilde{\phi}_n^{(v)}\rangle, \quad (183)$$

onde obtemos um novo estado $|\tilde{\phi}_n^{(v)}\rangle$ (normalizado no intervalo $0 \leq r < \infty$) que muda a descrição do potencial na região do caroço, porém mantendo o mesmo autovalor $\epsilon_n^{(v)}$ do estado $|\psi_n^{(v)}\rangle$.

O potencial modificado em questão é

$$\tilde{V}^{ion} = V^{eu} + \sum_c (\epsilon_n^{(v)} - \epsilon_n^{(c)}) |\tilde{\phi}_n^{(c)}\rangle \langle \tilde{\phi}_n^{(c)}| = \epsilon_n^{(v)} - \frac{[\hat{F}^{eu} \phi_n^{(v)}(r)]}{\phi_n^{(v)}(r)}, \quad (184)$$

denominado pseudopotencial, o qual dribla a singularidade antes apresentada pelo potencial nuclear $V^{nuc}(r)$. Outrossim, o termo de correção adicionado ao potencial externo é positivo, uma vez que os estados de valência têm energia mais elevada que os de caroço ($\epsilon_n^{(v)} > \epsilon_n^{(c)}$). No entanto, o pseudopotencial resultante pode não ser positivo em todo o domínio espacial.

Em suma, em um ciclo autoconsistente de KS, os orbitais de valência da Equação (181) sofrem um corte radial onde apenas a calda da função de onda $\psi_n^{(v)}$ é mantida, enquanto que a parte do caroço é substituída por uma função suave, formando uma nova pseudofunção de onda. O controle desse corte radial se dá por um raio de corte r_c que separa $\psi_n^{(v)}$ entre as regiões de caroço e valência, como visto na Figura 37. O método então ajusta uma nova função de onda na região do caroço ($0 \leq r < r_c$) enquanto mantém a função de onda antiga para a valência ($r > r_c$). O ajuste garante um conjunto de funções macias/suaves (sem oscilações próximo ao núcleo) e que chega a zero próximo da origem, traçando a pseudofunção de onda $\tilde{\phi}(r)$ no lugar de $\Psi(r)$ (Kaxiras and Joannopoulos, 2019).

Dentre os PPs mais empregados, encontramos os pseudopotenciais *ultrasoft* (USPPs) de Vanderbilt (Vanderbilt, 1990; Sholl and Steckel, 2009), que convergem mais rapidamente e demandam energias de corte mais baixas (por isso o termo "*ultrasoft*"). A construção de USPPs requer critérios cuidadosos de convergência e transferibilidade, e pode levar à existência de versões com diferentes graus de suavidade para o mesmo elemento. Embora compartilhe a filosofia de caroço congelado, o método PAW difere substancialmente dos pseudopotenciais tradicionais ao permitir a reconstrução das funções de onda *all-electron* a partir de projeções sobre funções base aumentadas. O método PAW, juntamente dos USPPs, apresenta resultados precisos para sistemas moleculares e sólidos cristalinos em comparação com métodos *all-electron* (Kresse and Joubert, 1999). Todavia, PAW apresentam melhor desempenho que USPPs frente a sistemas altamente magnéticos e com disparidade de eletronegatividade entre átomos.

APÊNDICE F – Método de Ondas planas aumentadas (APW)

Um importante método de ondas aumentadas AW, do inglês *Augmented Wave*, para cálculos *ab initio* foi o método de ondas planas aumentadas APW (*Augmented Plane Wave*), criado pelo físico John C. Slater (Slater, 1937; Slater and Phillips, 1974) em 1937. A motivação para desenvolver esse método foi expandir a função de onda em diferentes bases em duas regiões, possibilitando resolver a equação de Schrödinger mais facilmente: (i) dentro das esferas *Muffin-tin*, usando soluções radiais da equação de Schrödinger que dependem do potencial esférico; e (ii) fora das esferas, na região intersticial, usando uma expansão em ondas planas.

A Figura 38 mostra que, em sua totalidade, a função de onda e o potencial a que o sistema está sujeito possuem comportamentos distintos dependendo da região em que estão localizados. Nas proximidades do núcleo (caroço), o comportamento é ligeiramente oscilante. Em contrapartida, na região intersticial, ele passa a ser continuamente suave. Essa aproximação é denominada *muffin-tin*¹ (MT) (Slater, 1937).

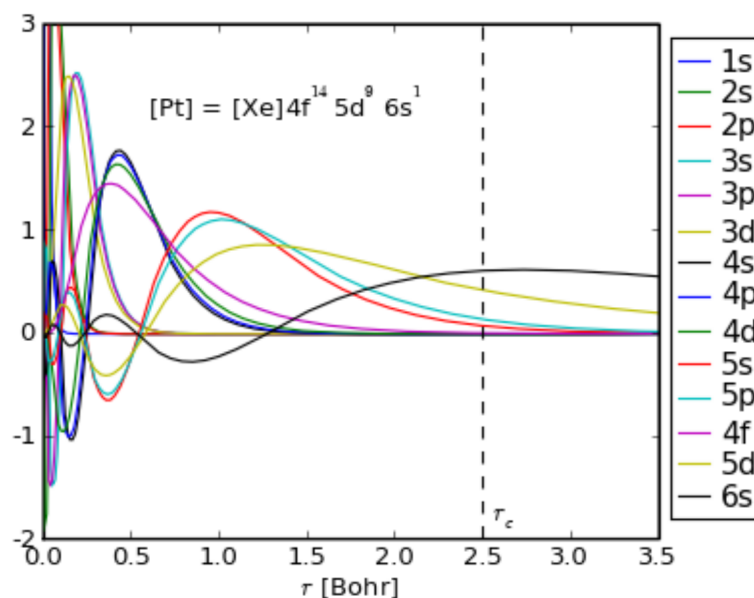
A proposta de Slater possibilita aplicar, em cada região, uma função base diferente que simplifica a solução da equação de Schrödinger (Singh and Nordström, 2006). Para o caroço, os potenciais esféricos tem solução mais tangível através de funções radiais. Em regiões onde o potencial varia lentamente (região intersticial), as ondas planas oferecem uma base eficiente e adequada para expandir a função de onda.

O método APW utiliza MT para a aproximação de potencial e apresenta um bom desempenho na descrição de metais de transição e cristais. Todavia, a confiança se esvai conforme o sistema decresce em simetrias locais. APW apresenta ainda outras complicações como a necessidade de forçar uma continuidade entre ambas as regiões (Singh and Nordström, 2006). Além de demandar muito recurso computacional, o método não descreve corretamente as bandas de energia próximas à região assintótica (Singh and Nordström, 2006).

Sabendo das limitações do APW, Andersen (Andersen, 1975) propôs uma correção para resolver o problema de imprecisão nas bandas de energia: o método ondas planas aumentadas linearizadas (LAPW) (*Linear Augmented Plane Wave*). A sua abordagem combina as funções radiais do caroço, sobre a fronteira esférica, com as ondas planas

¹ *muffin-tin* (ou *muffin pan*) é uma palavra do inglês destinada a um utensílio gastronômico. Trata-se de uma forma/assadeira, muitas vezes retangular, com cavidades individuais e destinadas à panificação de bolos, tais quais *Muffins*, *Cupcakes*, e outros

Figura 38 – Ilustração de todos os orbitais $\psi_n(r)$ encontrados no átomo isolado de platina (Pt) no estado fundamental. Resultados galgados via DFT-LDA para estados 5d ($\sum_{n=1}^9 \psi_{5d^n}$) e 6s (ψ_{6s^1}) ocupados na razão de 9:10 e 1:2, respectivamente. O raio de corte r_c em Bohr separa os elétrons de caroço e valência em duas regiões: oscilante ($0 \leq r < r_c$) e suavemente contínua ($r_c \leq r < \infty$).



Fonte: Adaptado do trabalho de Rostgaard.

intersticiais. Para isso, as suas derivativas se combinam em uma única função de onda sem risco de gerar descontinuidade assintótica, i.e., não continuidade da derivada da função de onda na fronteira MT.

No APW original, a função de onda é contínua, mas sua derivada não é. Essa é a motivação para o LAPW, que lineariza a dependência energética da parte radial, permitindo a continuidade da função de onda e de sua derivada na fronteira da esfera *Muffin-tin*.

Assim como no APW, as LAPWs são ondas planas intersticiais que possuem maior liberdade, resultando em uma estrutura de bandas mais acurada e flexível. Essa flexibilidade, no cálculo de N bandas de energia, reduziu o custo computacional por não depender do parâmetro de energia como no APW. Por essa e outras razões mencionadas, esse método se consagrou confiável e reconhecido como uma opção viável para o cálculo de estrutura eletrônica em sistemas contendo metais de transição (Wimmer et al., 1985; Singh and Nordström, 2006). Posteriormente, por esses pontos fortes e fracos que o LAPW serviu de base para o desenvolvimento do método PAW (Blöchl, 1994; Kresse and Joubert, 1999), o qual será descrito nas próximas seções.

APÊNDICE G – Teorema de Força para Deslocamento Nuclear

Durante um processo de minimização geométrica dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, os núcleos (ou íons) são deslocados em resposta às forças derivadas da energia total eletrônica. Essas forças podem ser obtidas ao final de cada ciclo autoconsistente da DFT, quando a densidade eletrônica é considerada convergida. A força total resultante dessa disparidade energética gera duas componentes descritas pelo teorema de Hellmann-Feynman (H-F) (Feynman, 1939; Hellmann, 1941) o qual afirma que desde que a função de onda seja um autovalor exato do Hamiltoniano, a derivada da energia total em relação a um parâmetro externo (como a posição nuclear) pode ser expressa como o valor esperado da derivada do Hamiltoniano. Para isso, descrevemos essa força como a derivada parcial da energia total pela sua posição $\mathbf{R}_I$ e normalizada por $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$:

$$\mathbf{F}_I^{H-F} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = -\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} | \Psi \rangle, \quad (185)$$

onde $|\Psi\rangle$ é o estado eletrônico do sistema. Isso pressupõe que Ψ seja um autovalor exato, o que não ocorre em métodos com base em orbitais localizados finitos ou funções base incompletas, necessitando, então, do termo de Pulay ($\mathbf{F}_I^{Pulay}$). Resolvendo essa derivada para o hamiltoniano eletrônico,

$$\mathbf{F}_I^{H-F} = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_I} \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} | \Psi \rangle - \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_I} \right\rangle. \quad (186)$$

Se E é do estado fundamental, então podemos anular os dois últimos termos e resolvendo-a, resulta nos termos em questão. A derivada da energia total deve incluir tanto o termo explícito da derivada do Hamiltoniano como também os termos implícitos da dependência da função de onda com a posição nuclear. O termo de Pulay não decorre da presença dos dois últimos termos anulados, como sugerido, mas sim do uso de uma base dependente da posição nuclear, por exemplo, funções de base centradas nos núcleos. Nesse caso, mesmo que o estado seja variacionalmente convergido, o teorema de H-F não se aplica diretamente. O primeiro termo desse teorema corresponde à interação íon-elétron:

$$\mathbf{F}_I^{on-e} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \int \frac{Z_I \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} d^3\mathbf{r}. \quad (187)$$

O potencial de interação U^{on-e} é o único termo necessário para calcular a força e depende apenas da posição $\mathbf{R}_I$ do átomo I .

O segundo termo corresponde à interação íon-íon (n-n) e é definida por

$$\mathbf{F}_I^{on-on} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (188)$$

onde a força exercida sobre o átomo I , de número atômico Z_I e raio $\mathbf{R}_I$, é fruto da interação coulombiana U^{on-on} com o seu vizinho J , descrito por Z_J e $\mathbf{R}_J$. Portanto, somando as equações (188) e (187), a força total no íon I será a equação de força original de H-F:

$$\mathbf{F}_I^{H-F} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \int \frac{Z_I \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} d^3 \mathbf{r} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (189)$$

Todavia, o presente teorema se mostra sensível à variação de energia total e precisa sofrer correções, pois pode ocorrer uma possível entrada de erros na derivada de energia devido à função de onda aplicada pela função base; o que torna esse teorema não confiável. Para solucionar esse problema, Pulay (Pulay, 1969) introduziu um novo termo à equação anterior (189):

$$\mathbf{F}_I^{Pulay} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left[\sum_n \delta \epsilon_n - \int \rho(\mathbf{r}) \delta V_{eff}^{KS} d^3 \mathbf{r} \right], \quad (190)$$

onde temos os autovalores ϵ_{In} do átomo I e o potencial efetivo V_{eff}^{KS} de KS. Em suma, essa formulação depende da variação da base com relação à posição nuclear. Portanto, a formulação de força total se torna $\mathbf{F}_I^{tot} = \mathbf{F}_I^{H-F} + \mathbf{F}_I^{Pulay}$.

Utilizando a DFT na prática, a aproximação BO permite tratar os graus de liberdade iônicos separadamente através do teorema de Hellman-Feynman, enquanto que utiliza um ciclo eletrônico autoconsistente (SCF) para cada configuração iônica, e os núcleos são movidos segundo as forças. Portanto, o critério de convergência se dá quando as forças são aproximadamente nulas.