

# Samostalni seminar iz istraživanja u fizici: Dvodimenzionalni Dion-Jacobson perovskiti

Bruno Mladineo\*

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet - Fizički odsjek

Mentor: dr.sc. Ivor Lončarić

Institut Ruder Bošković - Zavod za teorijsku fiziku

(Dated: Zagreb 24. siječnja 2021.)

Napravljena je automatizacija stvaranja aproksimativnih struktura Dion-Jacobson metal halid perovskita. Stvarane su strukture s različitom debljinom anorganskoj sloja, različitom vrstom jedinične ćelije, s jednim ili dva sloja u jediničnoj ćeliji. Klasični potencijal za anorganski dio strukture je preuzet iz literature dok je organski dio izračunat pomoću Gaussian programa za kompjutersku kemiju, ti potencijali zajedno čine hibridni klasični potencijali (GAFF). Sa stvorenim potencijalom i algoritmom skakanja po minimumima na strukturama je napravljena globalna optimizacija strukture koristeći LAMMPS program za molekularnu dinamiku.

## I. UVOD

U globalnom zaokretu prema obnovljivom i održivom društvu veliki fokus je na procesima i tehnologijama za proizvodnju i potrošnju električne energije. Efikasnost i ekonomičnost su postali imperativ ako će čovječanstvo ikad izaći iz klimatske katastrofe koju smo pokrenuli. Silicijeve fotoćelije koje stvaraju električnu energiju iz zračenja Sunca su se dokazale kao dio rješenja tog problema, no njihova proizvodnja nije jednostavna i ispušta ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ ) pa su alternative poželjne. U zadnjem desetljeću perovskiti su se uspostavili kao potencijalne alternative silikatima. Perovskiti su otkriveni već 1978. godine, Weber *et al.* su prvi odredili jedinstvenu strukturu i svojstva trodimenzionalnih perovskita [1][2]. Za eksploziju financiranja istraživanja i objavljenih radova o perovskitima u zadnjem desetljeću su zaslužna tri rada objavljenih u periodu od 2009-e do 2012-e [3][4][5]. Ti radovi su pokazali potencijal organometalno halidnih perovskita za korištenje u solarnim ćelijama.

Prednost perovskita u odnosu na silikate je kombinacija jednostavnijih metoda proizvodnje, manji ekološki utjecaj i povoljnih svojstava za uporabu ne samo u solarnim ćelijama nego i u LED (Light Emitting Diode) tehnologiji, spintronici i fotodetektorima. Najveći problem i razlog zašto perovskiti još nisu zamijenili silikate u navedenim primjenama je nestabilnost 3D (bulk) perovskita pri kontaktu s atmosferom i vlagom [6]. Pored istraživanja koja pokušavaju poboljšati stabilnost 3D metal halidnih perovskita (MHP) optimizacijom kemijske kompozicije i strukture te metodama enkapsulacije, jedno obećavajuće područje istraživanja za povećanje stabilnosti su organsko-anorganski dvodimenzionalni (2D) i kvazi-dvodimenzionalni perovskiti [7][8]. Za razliku od malih kationa u 3D perovskitima, veliki organski kationi u 2D perovskitima stvaraju steričnu barijeru koja štiti

od apsorpcije vode [9]. Nažalost 2D perovskiti nisu dobri za primjenu u solarnim ćelijama zbog širokog optičkog energetskeg procjepa i ograničenog transporta naboja. Zbog toga se 2D organo-metalni perovskiti koriste u kompoziciji s 3D perovskitom, navedene kompozicije imaju poboljšanu stabilnost i povećanu efikasnost[10].

Za razliku od 3D perovskita gdje se svojstva uglavnom mijenjaju promjenom kemijske kompozicije, 2D i kvazi-2D perovskiti dopuštaju puno veću mogućnost 'dizajniranja' materijala sa željenim svojstvima. Ta fleksibilnost pri 'dizajniranju' 2D perovskita dopušta ugađanje širine optičkog energetskeg procjepa po potrebi što je savršeno za stvaranje LED-ica željene valne duljine[11]. Uz fleksibilnost energetskeg procjepa 2D perovskiti su dobri kandidati za efikasne LED-ice i zbog drugih svojstava. Za optičke primjene posebno je važna visoka energija vezanja ekscitona (stotinjak meV) do koje dolazi zbog dielektričnog i kvantnog zatočenja uzrokovanih slojevitom anorgansko-organskom strukturom, što povećava učestalost radijativne rekombinacije. U 2D perovskitim filmovima s različitim debljinama slojeva energija brzo i efikasno teče iz tankih slojeva prema debljima što opet povećava radijativnu (emisijsku) rekombinaciju [12].

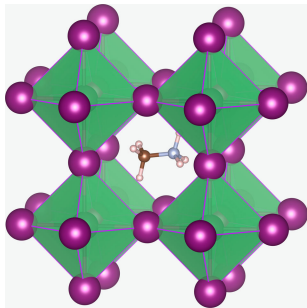
Promatrani 2D perovskiti mogu imati različite kemijske sastave anorganskih slojeva, prilagodljivu debljinu i mogu imati cijelu knjižnicu listu molekula u organskom sloju što dovodi do ogromnog broja kombinacija koje se trebaju istražiti i čija svojstva se trebaju odrediti (o ovom više u sljedećem podnaslovu). Kada se na to pridoda da je eksperimentalno određivanje strukture tankih filmova zahtjevno, a ono je bitno za razumijevanje svojstava, shvaćamo koliko je korisno teorijsko modeliranje, odnosno računalno simuliranje strukture. Zlatni standard u fizici čvrstog stanja kad su u pitanju simuliranja svojstava materijala s kristalnom strukturom je DFT (Density functional Theory). DFT je *ab initio* (iz početnih principa) metoda i popularan je zbog balansa između preciznosti i potrebnog računalnog vremena. Mi želimo simulirati strukture koje imaju vrlo kompleksnu plohu

\* bruno.mladineo@gmail.com

potencijalne energije (PPE) pa lokalni minimum dobiven optimizacijom strukture jako ovisi o početnoj strukturi. Globalni minimum se može pronaći ako se gleda dovoljno veliki dio PPE, no zbog kompleksnosti struktura u pitanju korištenje DFT-a u takvom pristupu je računalno vrlo zahtjevno. Druga stvar koja se treba imati na umu jest da računalno vrijeme DFT simulacije ovisi o veličini sistema koji promatramo i ovisnost o broju elektrona je otprilike  $O(n_e^3)$ , a strukture čija svojstva želimo izračunati mogu imati po više stotina atoma u jediničnoj ćeliji.

Način na koji se navedeni problem riješi i koji će predstaviti u ovom radu započinje sa stvaranjem programa, koristeći ASE python paket, kojim automatski i brzo stvaramo aproksimativne strukture željenih Dion-Jacobson perovskita (DJP). Za napravljene aproksimativne strukture se zatim konstruira hibridni klasični efektivni potencijal, kombinirajući potencijal dobiven programom za računalnu kemiju Gaussian te potencijal od prije konstruiran za 3D perovskit. Na poslijetku tražimo najbolje kandidate za globalni minimum strukture pomoću algoritma skakutanja po minimumima.

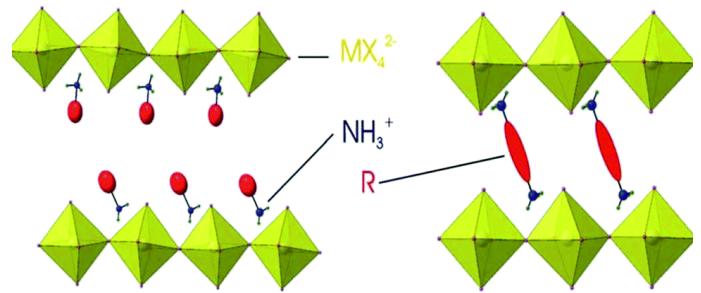
### A. Dion-Jacobson perovskiti



Slika 1. 3D perovskitna struktura.  $\text{PbBr}_6$  oktaedri s MA molekulom u prazninama između, preuzeto iz [13].

Strukturalna formula za 3D perovskit je  $\text{ABX}_3$ ; u našem slučaju (X) je monovalentni halidni anion  $\text{Br}^-$  koji zajedno s (B) divalentnim metalnim kationom  $\text{Pb}^{2+}$  stvara oktaedarsku strukturu (Slika 1). U prazninama između oktaedara nalazi se (A) monovalentni kation, kod nas  $\text{MA}^+$  (skraćeno za metil amonijak s kemijskom formulom  $\text{CH}_3\text{N}^+$ ). Općenita formula za 2D perovskite je  $\text{A}'_m\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ , gdje  $\text{A}'$  može biti bivalentan ( $m = 1$ )/monovalentan ( $m = 2$ ) kation koji stvara organski dvojsloj/monosloj koji povezuje anorganske  $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$  2D plohe ( $n$  je parametar debljine sloja). U limesu  $n \rightarrow \infty$  dobiti ćemo 3D perovskit, za  $n = 1$  imamo čisti 2D, a za slučaj  $1 < n \leq 5$  perovskit obično nazivamo kvazi-2D.

Najčešće istraživani 2D perovskiti su Ruddlesden-Popper perovskiti (RPP), kod kojih su anorganski slojevi spojeni s dvoslojem monovalentnih kationa ( $m = 2$  u gornjoj formuli) koji se međusobno vežu slabim van



Slika 2. Ruddlesden-Popper (lijevo) i Dion-Jacobson (desno) 2D perovskitne strukture. Žuti dio je anorganski sloj, crveni dijelovi su organske molekule, a crni  $\text{NH}_3^+$  su amini koji ih povezuju. Preuzeto iz [14].

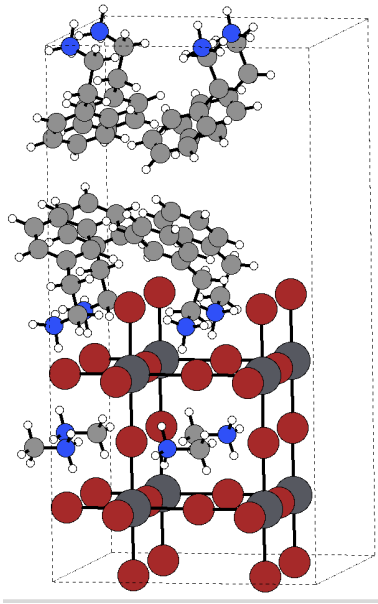
der Waalsovih silama. U RPP fazi anorganski susjedni slojevi često imaju odmak u ravnini za pola oktaedarske jedinične duljine. S druge strane organski spojevi s dvije aminske grupe mogu direktno spajati anorganske slojeve jakim vodikovim vezama što dovodi do stabilnijih Dion-Jacobson perovskita (DJP) koje u ovom radu istražujemo. Susjedne anorganske ravnine u DJP fazi nemaju odmak u ravnini i nalaze se direktno jedna iznad druge (slika 2). Popis dosad otkrivenih organskih kationa koji se mogu koristiti u sintezi RPP ili DJP struktura se može potražiti u [15] na stranici 8.

## II. METODE

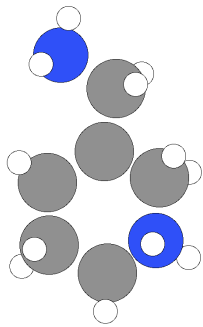
### A. Konstrukcija aproksimativnih početnih struktura

Konstrukcija aproksimativnih struktura je napravljena pomoću ASE (Atomic Simulation Environment) paket za Python programski jezik [16]. ASE paket ima razne module kojima se mogu graditi, manipulirati, rotirati i vizualizirati atomske strukture te analizirati atomske simulacije. Prije nego se prva struktura napravi potrebno je napraviti knjižnicu struktura koje će služiti kao šablone. Sve šablonske strukture imaju anorganski sloj napravljen od  $\text{PbBr}_3$  oktaedara s MA molekulom između (osim u slučaju  $n=1$  strukture gdje MA izostaje). U knjižnici šablona imamo strukturu za svaku kombinaciju niza parametara: (1) debljina anorganskog sloja  $n$  ( $n=1, 2, 3$ ); (2) jedinična ćelija ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) ili  $(2 \times 2)$ ; (3) veličina (jedan ili dva sloja). Jedinična ćelija ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) ima duljinu i širinu ćelije  $2 \times$  duljinu Pb-Pb veze, pa se u jediničnoj ćeliji u anorganskom jednosloju nalaze 4 Pb atoma, tj. 4  $\text{PbBr}_3$  oktaedra, na slici 3 se vidi primjer  $2 \times 2$  jedinične ćelije (jednosloj s  $n=2$ ).

Pri pokretanju programa korisnik treba opskrbiti strukturu organske molekule u .xyz ili .traj formatu, te odrediti parametre strukture koju želi. Na temelju željenih parametara uveze se potrebna šablonska struktura u ASE okruženje, zatim se vrši detekcija najbližih sus-



Slika 3. RPP šablona s  $2 \times 2$  običnom jediničnom ćelijom i parametrom debljine  $n=2$ .



Slika 4. Organski divalentni  $3AMP^{2+}$  kation

jeda svakog atoma te se odredi koji dio strukture pripada anorganskom sloju, a koji organskom. Sprema se samo anorganski dio, a na mjesto organskoga kation ubacujemo opskrbljenu organsku molekulu, u našem slučaju to je  $3AMP^{2+}$  (3-(aminometil)piperidinium), prikazan na slici 4.

Struktura molekule 3AMP je pronađena u radu [12], a .cif je preuzet s [17] Crystallography Open Database [18]. Nakon što program opskrbito s organskom molekulom i odredimo parametre program nam vrati aproksimativnu strukturu našeg Dion-Jacobson perovskita.

## B. Konstrukcija potencijala

Kada se naprave željene DJP aproksimativne strukture, organske molekule iz strukture se šalju u Gaussian program za kompjutersku kemiju [19] kojim se za njih računa GAFF potencijal. Prednost konstrukcije po-

tencijala ovim putem je što GAFF potencijal za neku molekulu moramo izračunati samo jednom nakon čega potencijal pohranimo u lokalnu bazu i možemo ga iz nje brzo učitati kad konstruiramo potencijal za druge strukture. Po uzoru na objavljene radove [20][21] hibridni klasični potencijal modeliramo kao sumu dva dijela. Prvi je nevezujući potencijal koji ovisi samo o udaljenosti između jezgara, a drugi je vezujući potencijal koji uključuje veze, dihedrale i kuteve opisane GAFF-om [22], što je generalizacija AMBER polja sila za male organske molekule. Položaj jezgri označavamo sa  $\{\mathbf{R}\} := (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ , pa generalna forma ukupnog potencijala glasi

$$U(\{\mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N U_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) + U_{vezujući} \quad (1)$$

gdje je  $R_{ij} := |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ . U ovoj aproksimaciji elektronski stupnjevi slobode su implicitni (ubačeni) u efektivne interakcije jezgri. Nevezujući potencijal  $U_{ij}$  možemo rastaviti na tri dijela, na anorgansko-anorganski,  $U_{ij}^{II}$ , anorgansko-organski  $U_{ij}^{IO}$  i organsko-organski potencijal  $U_{ij}^{OO}$ :

$$U_{ij} = U_{ij}^{II} + U_{ij}^{IO} + U_{ij}^{OO} \quad (2)$$

Anorgansko-anorganski potencijal je dan formulom:

$$U_{ij}^{II}(R_{ij}) = A_{ij} \exp(-R_{ij}/\rho_{ij}) - \frac{c_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \quad (3)$$

Prva dva člana predstavljaju Buckinghamov potencijal; prvi član dolazi od Paulijeve odbijanja na malim udaljenostima, a drugi od van der Waals interakcije ( $A_{ij}, \rho_{ij}, c_{ij}$  su parametri modela). Posljednji član je Coulombova sila. Kombinacija Buckinghamovog i Coulombovog potencijala je čest izbor za modeliranje ionskih sustava. Anorgansko-organska interakcija je modelirana s:

$$U_{ij}^{IO}(R_{ij}) = A_{ij} \exp(-R_{ij}/\rho_{ij}) - \frac{c_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 + \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (4)$$

Pored Buckingham i Coulombovog potencijala dodan je i član koji predstavlja Lennard-Jones potencijal. Buckingham i Coulomb potencijale koristimo za (Pb, Br) - (C, N) interakcije, dok Coulombov i Lennard-Jones potencijale koristimo za (Pb, Br) - H interakcije. Nevezujući organsko-organski potencijal se opisuje samo Lennard-Jones i Coulombovim potencijalom:

$$U_{ij}^{OO}(R_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 + \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (5)$$

Nevezujući potencijali djeluju kao što je navedeno do udaljenosti  $r_c$ , a nakon nje u obzir uzimamo samo dugodosežni Coulombov potencijal te njega računamo sa P<sup>3</sup>M algoritmom[23]. Vezujući potencijal primjenjujemo samo na organsku molekulu i ima sljedeću formu:

$$\begin{aligned}
U_{vezujući} = & \sum_{ij}^N K_{ij}^b (R_{ij} - R_{ij}^0)^2 \\
& + \sum_{ijk}^N K_{ijk}^a (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \\
& + \sum_{ijkl}^N K_{ijkl}^d (1 + \cos(n_{ijkl}\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^0))
\end{aligned} \quad (6)$$

Izraz opisuje veze, kutove i dihedrale.  $R_{ij}$  su udaljenosti dvaju tijela,  $\theta_{ijk}$  su kutovi između tri tijela, a  $\phi_{ijkl}$  su dihedrale četiri tijela, a ostali faktori su GAFF parametri. Nevezujući parametri za Pb-Pb i Br-Br interakcije su preuzeti iz članka Hata *et al.*[20] u kojem je konstruiran klasični potencijal za 3D perovskit MAPbBr<sub>3</sub>. Nevezujući parametri za interakcije među različitim vrstama atoma se dobivaju preko Lorentz-Berthelot pravila mješanja[24, 25]. Korištenjem parametara za 3D perovskit unosimo dodatnu grešku u potencijal, ali zauzvrat imamo mogućnost ekstremno brze konstrukcije potencijala u nekoliko sekundi. U konačnici dobivamo LAMMPS datoteku s podacima o strukturi i potencijalu sustava.

### C. Algoritam skakutanja po minimumima

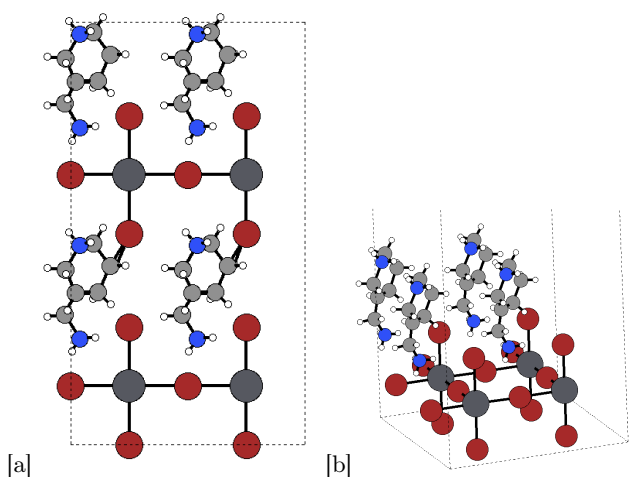
Algoritam skakutanja po minimumima (eng. minima hopping) je efikasna i jednostavna metoda globalne optimizacije. U algoritmu skakutanja po minimumima (ASM) na strukturi naizmjenično radimo molekularnu dinamiku i optimizaciju lokalne strukture u LAMMPS programu (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), nakon kojih struktura mora zadovoljiti zadani kriterij da bi bila prihvaćena kao novi lokalni minimum plohe potencijalne energije (PPE). Pri svakom novom izvršavanju molekularne dinamike sustavu dodajemo kinetičku energiju u nadi da će to biti dovoljno da se prevlada potencijalna barijera i sustav dobije pristup novom dijelu kompleksne PPE. Originalnu ASM metodu je opisao Goedecker u [26], no u ovom radu se koristi modifikacija varijante ASM-a zvanom algoritam skakutanja po minimumima s ograničenjima koju je razvio Peterson [27]. Navedeni ASM implementira ograničenja bazirana na Hookeovom zakonu da se određeni dijelovi sustava ne odvoje ili raspadne. Time se efektivno konfiguracijski prostor koji istražujemo smanjuje samo na dio koji nas zanima. Konkretno, mogu se uvesti dodatne harmoničke sile koje vežu anorganski dio sustava u perovskitnu strukturu. U ovom radu nismo koristili mogućnost takvih ograničenja. Simulacije molekularne

dinamike su rađene u izotermalno-izobarnom ansamblu (NPT) u programu LAMMPS, a tokom optimizacijskog koraka optimiziramo i jediničnu ćeliju i lokalnu geometriju. Kada se proces pokrene program uzme aproksimativnu strukturu koju smo stvorili (opisano poviše) te prvo na njoj čini optimizaciju strukture, ali s povećanim pragom prihvatljivosti jer uzimamo u obzir da je aproksimativna struktura vjerojatno daleko od lokalnog minimuma. Svaki proces molekularne dinamike počinje sa strukturom za koju je pronađen posljednji minimum PPE tako da se svakom atomu nasumično dodjeli početna brzina tako da odgovara Maxwell-Boltzmanovoj raspodjeli za temperaturu  $T$ . Početna temperatura za prvu MD nakon što je pronađen lokalni minimum je 50 K. Ako se s tom temperaturom ne nađe novi prihvaćeni minimum,  $T$  se povećava za faktor  $\times 1.1$ . Nakon MD radi se optimizacija strukture i provjerava se je li u pitanju novi minimum ili ne. Dva kriterija moraju biti zadovoljena da bi se nova struktura spremila kao novi lokalni minimum. Prvo promatramo energiju kandidatne strukture nazvane  $E_{kandidat}$  i uspoređujemo je s energijom  $E_{posljednja}$  posljednje strukture koja je prihvaćena za lokalni minimum. Ako je  $E_{kandidat} > E_{posljednja} + E_{razlika}$  onda strukturu odbacujemo zbog previsoke energije. Ako struktura zadovolji prvi kriterij onda radimo usporedbu strukture sa svim prihvaćenim minimumima. Usporedba strukture se radi pomoću metode zvane "Oganovljevi otisci prstiju" (eng. Oganov fingerprints)[28]. Pomoću ove metode svakoj strukturi se može izračunati jedinstveni vektor u apstraktnom vektorskom prostoru kojeg zovemo "otisak prsta". Pomoću tih vektora zatim možemo uspoređivati sličnost različitih struktura gledajući njihovu kosinus udaljenost  $\chi$  (dvije strukture su apsolutno iste ako ima je  $\chi = 0$ ). Ako je kosinus udaljenost između kandidatne strukture (K) i strukture s liste pronađenih minimuma (P) veća od nekog praga  $\chi^0$  (u ovom radu je uzet  $\chi^0 = 5 \cdot 10^{-3}$ ), tj. ako  $\chi_{KP} > \chi^0$  za svaki P tada se kandidatna struktura dodaje na listu pronađenih lokalnih minimuma. Ako struktura ne zadovolji prag, tj. previše je slična strukturi koja je već na popisu tada uspoređujemo energije kandidatne strukture i strukture koja joj je najbližnja (najmanji  $\chi$ ) sa popisa, te ako je  $E_{kandidat} < E_{najbližnja}$  onda zamijenimo strukturu s popisa sa novom strukturom. Proces se vrti dok se ne izvrši 100 ciklusa algoritma skakutanja po minimumima ili dok se ručno ne zaustavi ako se primijeti da se struktura raspala uslijed prevelike temperature.

## III. REZULTATI

### A. Prva struktura n=1

Prva struktura je napravljena sa sljedećim parametrima: jedinična ćelija je  $2 \times 2$ , debljina anorganskog sloja  $n = 1$  i odabrana je dvoslojna superstruktura (jedinična ćelija  $\times 2$  u z smjeru). Napravljena struktura ima formulu (3AMP)PbBr<sub>4</sub> i iz formule kao



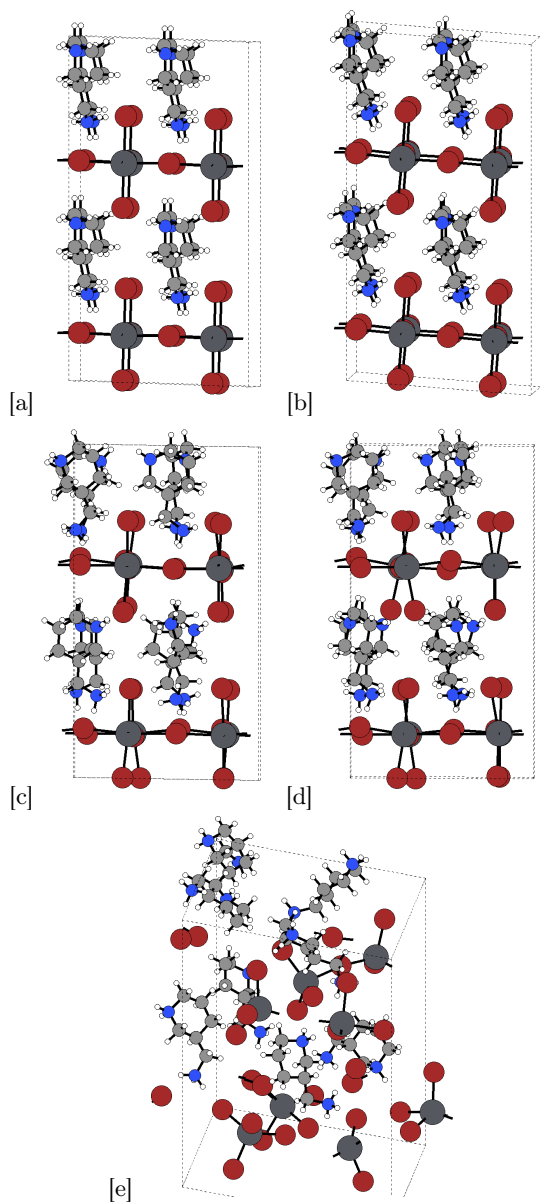
Slika 5. (a) Aproximativna struktura za  $n=1$ , (b) ista aproksimativna struktura samo bez gornjeg sloja i pod kutom za preglednost.

i iz Slike 5 se vidi da za  $n = 1$  struktura nema  $MA^+$  (metilamonium) kationa.

Nakon što je napravljena aproksimativna struktura i hibridni klasični potencijal pokrenut je algoritam skakanja po minimumima koji vrti 100 ciklusa potrage za minimumom na površini potencijalne energije.

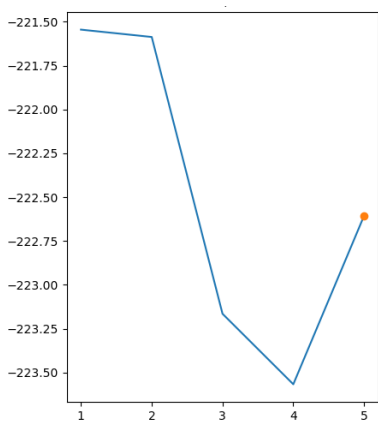
Iz pronađenih struktura (slika 6) i iz grafa energije (slika 7) možemo vidjeti da su treća i četvrta struktura s najnižom energijom i prema tome najvjerojatnije, te da se posljednja struktura raspala. Nakon pronalaska četvrtog minimuma program je svakim novim ciklusom povećavao temperaturu u nadi da će sustav prijeći neku potencijalnu barijeru i pronaći novi minimum. Tog minimuma nema ili ga sustav nije uspio naći pa se temperatura povećala na 1700 K što je uzrokovalo raspad strukture. Raspad sustava na visokim temperaturama se može izbjeći korištenjem Hookeovih ograničenja što će biti istraženo u budućim simulacijama.

Uspoređujući strukturu prvog pronađenog minimuma sa početnom aproksimativnom strukturom možemo primijetiti da su jako slične, organske molekule se nisu zaokrenule niti se oktaedri anorganskog sloja zarotirali jedan naspram drugog kako možemo vidjeti u kasnijim minimumima, glavna razlika je blaga promjena oblika jedinične ćelije. Jedno objašnjenje za to jest da iako je početna aproksimativna struktura jako bliska realnim strukturama, početna je optimizacija izmijenila jediničnu ćeliju jer samo pretpostavili preveliku/premalu udaljenost između anorganskih slojeva pa se sustav širi/sabija. Struktura drugog minimuma ima sličnu strukturu kao prijašnja i u orijentaciji organskih molekula i u energiji, s jedinom razlikom u nagibu organskih molekula što uzrokuje relativni odmak atoma susjednih anorganskih slojeva, tj. više nisu jedan iznad drugog. Treća i četvrta struktura su minimumi koji su najvjerojatniji s obzirom da su im energije najniže i energetska razlika od prve dvije strukture je reda veličine eV, a s

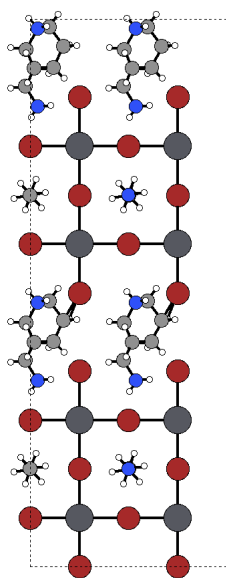


Slika 6. Strukture pronađenih minimuma redom (a) #1, (b) #2, (c) #3, (d) #4 te posljednja (e) koja nije minimum već zadnja struktura koju je algoritam pronašao i predstavlja raspad sistema na temperaturi  $T = 1700$  K.

obzirom da se perovskiti obično sintetiziraju na relativno malim temperaturama malo je vjerojatno da bi se sustav prirodno našao u stanju tako povišene energije kao u prva dva minimuma. Kod struktura trećeg i četvrtog minimuma dodatno primjećujemo zaokretanje organskih molekula i rotacije oktaedara u anorganskom sloju te poravnavanje atoma anorganskog sloja da se nalaze jedni iznad drugih kako smo i očekivali iz literature.



Slika 7. Graf energije za svaki pronađeni lokalni minimum + raspadnuti sistem.



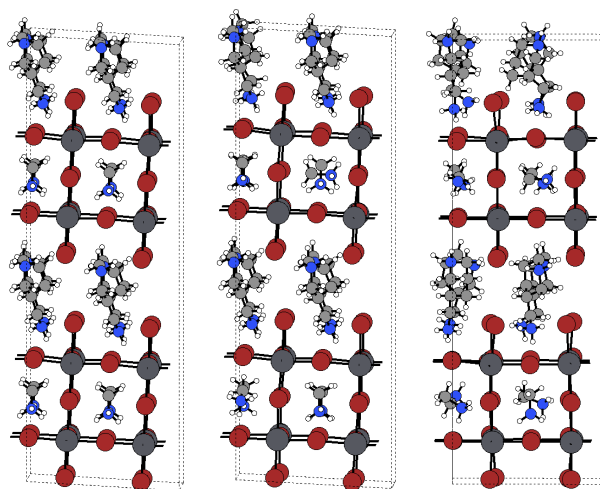
Slika 8. Aproximativna struktura za  $n=2$ .

### B. Druga struktura $n=2$

Druga struktura je napravljena sa sljedećim parametrima: jedinična ćelija je  $(2 \times 2)$ , debljina anorganskog sloja  $n = 2$  i odabrana je dvoslojna struktura. Napravljena struktura ima formulu  $(3AMP)MAPb_2Br_7$  i može se vidjeti na slici 8.

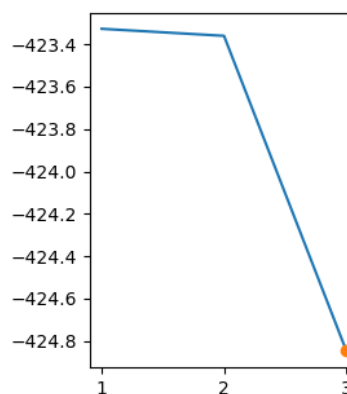
Nakon što je napravljena aproksimativna struktura i hibridni klasični potencijal pokrenut je algoritam skakutanja po minimumima koji se vrtio 70 ciklusa potrage za minimumom na površini potencijalne energije prije nego smo ga ručno zaustavili jer smo vidjeli da se struktura raspala na 4400 K.

Iz pronađenih struktura (slika 9) i iz grafa energije (slika 10) možemo vidjeti da je treća struktura s najnižom energijom i prema tome najvjerojatnija. Nakon pronalaska trećeg minimuma program je svakim novim



Slika 9. Strukture pronađenih minimuma redom #1, #2 i #3.

ciklusom povećavao temperaturu u nadi da će sustav prijeći neku potencijalnu barijeru i pronaći novi minimum. Tog minimuma nema ili ga sustav nije uspio naći pa se temperatura povećala na 4400 K što je uzrokovalo raspad strukture.

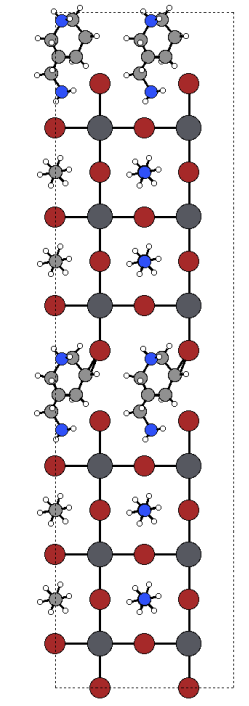


Slika 10. Graf energije za tri pronađena lokalna minimuma.

Uspoređujući strukturu prvog pronađenog minimuma sa početnom aproksimativnom strukturom možemo primijetiti da su se organske molekule malo zaokrenule i da se blago promijenio oblik jedinične ćelije. Jedno objašnjenje za to jest, kao što smo spomenuli za strukturu  $n=1$ , da iako je početna aproksimativna struktura jako bliska realnim strukturama, početna je optimizacija izmijenila jediničnu ćeliju jer samo pretpostavili preveliku/premalu udaljenost između anorganskih slojeva pa se sustav širi/sabija. Struktura drugog minimuma ima sličnu strukturu kao prijašnja i u orijentaciji organskih molekula i u energiji, s jedinom razlikom u zakretanju jedne od MA molekula. Treća struktura je minimum koji je najvjerojatniji s obzirom da mu je energije najniže i energetska razlika od prve dvije strukture je otprilike 1.5

eV. I opet slično kao u poviše slučaju, s obzirom da se perovskiti obično sintetiziraju na relativno malim temperaturama malo je vjerojatno da bi se sustav prirodno našao u stanju tako povišene energije kao u prva dva minimuma.

### C. Treća struktura $n=3$



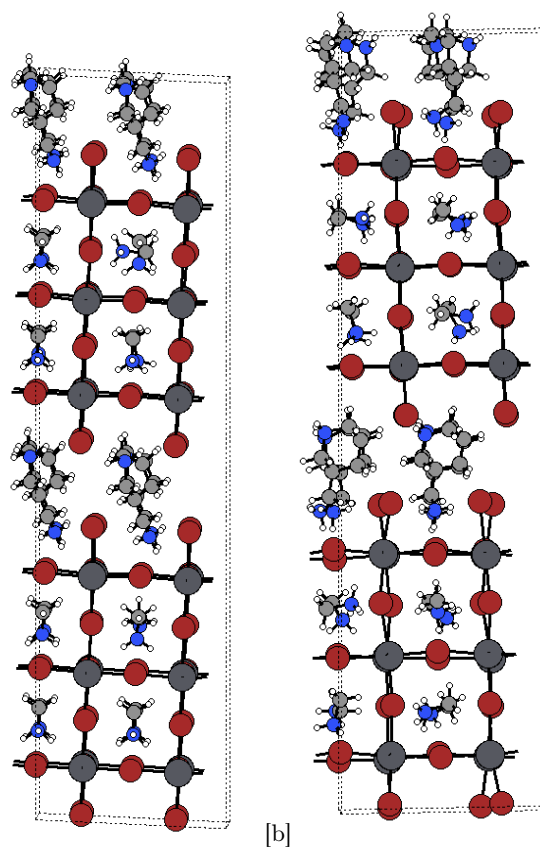
Slika 11. Aproximativna struktura za  $n=3$ .

Treća struktura je napravljena sa sljedećim parametrima: jedinična ćelija je  $(2 \times 2)$ , debljina anorganskog sloja  $n = 3$  i odabrana je dvoslojna struktura. Napravljena struktura ima formulu  $(3AMP)MA_2Pb_3Br_{10}$  i može se vidjeti na slici 11.

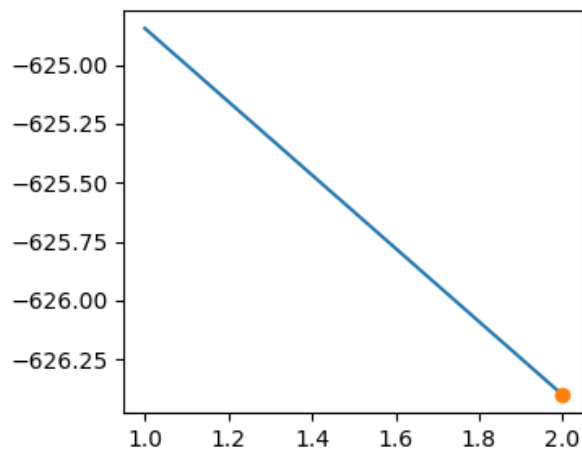
Nakon što je napravljena aproksimativna struktura i hibridni klasični potencijal pokrenut je algoritam skakutanja po minimumima koji se vrtio 67 ciklusa potrage za minimumom na površini potencijalne energije prije nego smo ga ručno zaustavili jer smo vidjeli da se struktura raspala na 4400 K.

Iz pronađenih struktura (slika 9) i iz grafa energije (slika 10) vidimo da je algoritam skakutanja po minimumima pronašao samo dvije strukture od kojih je druga vjerojatnija zbog niže energije sustava. Nakon pronalaska drugog minimuma program je svakim novim ciklusom povećavao temperaturu u potrazi za novim minimum. Tog minimuma nema ili ga sustav nije uspio naći pa se temperatura povećala na 4400 K što je uzrokovalo raspad strukture.

Uspoređujući strukturu prvog pronađenog minimuma sa početnom aproksimativnom strukturom možemo



Slika 12. Struktura pronađenog minimuma (a) #1 i (b) #2.



Slika 13. Graf

primijetiti da se struktura dosta promijenila, od zakretanja organskim molekulama, zakretanja MA molekula, iskrivljenja jedinične ćelije i odmakata atoma anorganskog sloja tako da atomi dva sloja nisu jedan iznad drugog. Možemo pretpostaviti da naša aproksimativna struktura nije bila jako blizu lokalnog minimuma pa se struktura jako izmijenila. Druga struktura je minimum koji je vjerojatniji s obzirom da je energije niža. Druga struktura s obzirom na prvu ima dodatno zakretanje organ-

skih molekula i MA molekula, počinje se primjećivati blago zaokretanje oktaedara u anorganskom sloju što smo primijetili i kod najvjerojatnijih  $n=1$  struktura. Jedinčna ćelija se ispravila u usporedbi s prvom, no zanimljivo je primijetiti da se odmak atoma anorganskog sloja nije popravio nego se naizgled i povećao što je u suprotnosti s očekivanjima i literaturom.

#### IV. ZAKLJUČAK

U ovom radu smo pokazali kako se jednostavno i brzo mogu napraviti željene aproksimativne strukture Dion-Jacobson metal halid perovskita u python okruženju

ASE. Kako za te strukture napraviti hibridne klasične potencijale koji se mogu koristiti za molekularnu dinamiku. Na posljeticu, izložili smo i primijenili algoritam skakutanja po minimumima kojim radimo globalnu optimizaciju struktura. Navedene metode smo isprobali na tri različite strukture dane kemijskom formulom  $(3\text{AMP})(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  s različitim debljinama anorganskog sloja  $n = 1, 2, 3$ . Dobiveni rezultati pokazuju da je algoritam skakutanja po minimumima naizgled uspješan u nalaženju realističnih struktura koje bi se mogle dalje koristiti za preciznije DFT izračune. Dakako treba se naglasiti da se cijela metoda još razvija i da je usporedba s eksperimentalnim strukturama u planu.

- 
- [1] Dieter Weber.  $\text{Ch}_3\text{nh}_3\text{pbx}_3$ , ein pb (ii)-system mit kubischer perowskitstruktur/ $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbx}_3$ , a pb (ii)-system with cubic perovskite structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 33(12):1443–1445, 1978.
- [2] Dieter Weber. Das perowskitesystem  $\text{ch}_3\text{nh}_3$  [pb, sn- $\text{nx}_3$ ]( $x = \text{cl, br, i}$ )/the perovskite system  $\text{ch}_3\text{nh}_3$  [pbnsn- $\text{nx}_3$ ]( $x = \text{cl, br, i}$ ). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 34(7):939–941, 1979.
- [3] 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, 2009.
- [4] 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, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, 2(1):1–7, 2012.
- [5] Michael M Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takurou N Murakami, and Henry J Snaith. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338(6107):643–647, 2012.
- [6] Daniel B Straus, Shu Guo, Milinda Abeykoon, and Robert J Cava. Understanding the instability of the halide perovskite  $\text{csnbi}_3$  through temperature-dependent structural analysis. *arXiv preprint arXiv:2002.10912*, 2020.
- [7] Fei Zhang, Dong Hoe Kim, and Kai Zhu. 3d/2d multidimensional perovskites: Balance of high performance and stability for perovskite solar cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11:105–113, 2018.
- [8] Deepak Thrithamarassery Gangadharan and Dongling Ma. Searching for stability at lower dimensions: current trends and future prospects of layered perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 12(10):2860–2889, 2019.
- [9] Shuang Yang, Yun Wang, Porun Liu, Yi-Bing Cheng, Hui Jun Zhao, and Hua Gui Yang. Functionalization of perovskite thin films with moisture-tolerant molecules. *Nature Energy*, 1(2):1–7, 2016.
- [10] Giulia Grancini, C Roldán-Carmona, Iwan Zimmermann, E Mosconi, X Lee, D Martineau, S Narbey, Frédéric Oswald, F De Angelis, Michael Graetzel, et al. One-year stable perovskite solar cells by 2d/3d interface engineering. *Nature communications*, 8(1):1–8, 2017.
- [11] Min Lu, Yu Zhang, Shixun Wang, Jie Guo, William W Yu, and Andrey L Rogach. Metal halide perovskite light-emitting devices: promising technology for next-generation displays. *Advanced Functional Materials*, 29(30):1902008, 2019.
- [12] Lingling Mao, Weijun Ke, Laurent Pedesseau, Yilei Wu, Claudine Katan, Jacky Even, Michael R Wasielewski, Constantinos C Stoumpos, and Mercouri G Kanatzidis. Hybrid dion-jacobson 2d lead iodide perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 140(10):3775–3783, 2018.
- [13] Christopher Eames, Jarvist M Frost, Piers RF Barnes, Brian C O’regan, Aron Walsh, and M Saiful Islam. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature communications*, 6(1):1–8, 2015.
- [14] Son-Tung Ha, Rui Su, Jun Xing, Qing Zhang, and Qihua Xiong. Metal halide perovskite nanomaterials: synthesis and applications. *Chemical science*, 8(4):2522–2536, 2017.
- [15] Fei Zhang, Haipeng Lu, Jinhui Tong, Joseph J Berry, Matthew C Beard, and Kai Zhu. Advances in two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. *Energy & Environmental Science*, 13(4):1154–1186, 2020.
- [16] Ask Hjorth Larsen, Jens Jørgen Mortensen, Jakob Blomqvist, Ivano E Castelli, Rune Christensen, Marcin Dułak, Jesper Friis, Michael N Groves, Bjørk Hammer, Cory Hargus, et al. The atomic simulation environment—a python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(27):273002, 2017.
- [17] <http://qiserver.ugr.es/cod/4127193.html>.
- [18] Saulius Gražulis, Adriana Daškevič, Andrius Merkys, Daniel Chateigner, Luca Lutterotti, Miguel Quiros, Nadezhda R Serebryanaya, Peter Moeck, Robert T Downs, and Armel Le Bail. Crystallography open database (cod): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic acids research*, 40(D1):D420–D427, 2012.
- [19] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko,



- R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [20] Tomoyuki Hata, Giacomo Giorgi, Koichi Yamashita, Claudia Caddeo, and Alessandro Mattoni. Development of a classical interatomic potential for mapbbr3. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(7):3724–3733, 2017.
- [21] 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.
- [22] Junmei Wang, Romain M Wolf, James W Caldwell, Peter A Kollman, and David A Case. Development and testing of a general amber force field. *Journal of computational chemistry*, 25(9):1157–1174, 2004.
- [23] RW Hockney and JW Eastwood. The particle-mesh force calculation. *Computer Simulation Using Particles*, Adam Hilger, Bristol and New York, NY, USA, pages 120–165, 1989.
- [24] HA Lorentz. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase. *Annalen der physik*, 248(1):127–136, 1881.
- [25] Daniel Berthelot. Sur le mélange des gaz. *Compt. Rendus*, 126:1703–1706, 1898.
- [26] Stefan Goedecker. Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems. *The Journal of chemical physics*, 120(21):9911–9917, 2004.
- [27] Andrew A Peterson. Global optimization of adsorbate–surface structures while preserving molecular identity. *Topics in Catalysis*, 57(1-4):40–53, 2014.
- [28] Mario Valle and Artem R Oganov. Crystal fingerprint space—a novel paradigm for studying crystal-structure sets. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 66(5):507–517, 2010.