

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**EFEITO DE ALTAS PRESSÕES NA ESTRUTURA DAS PEROVSKITAS DE
HALETO LIVRES DE CHUMBO $\text{Cs}_3\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Br}_9$**

Gustavo da Silva Dalenogare

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, dezembro de 2025

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**EFEITO DE ALTAS PRESSÕES NA ESTRUTURA DAS PEROVSKITAS DE
HALETO LIVRES DE CHUMBO $Cs_3Bi_xSb_{2-x}Br_9$**

Gustavo da Silva Dalenogare

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Silvio Buchner e coorientação do Prof. Dr. Mateus Ferrer, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, dezembro de 2025.

RESUMO

Nos últimos anos, uma tendência em trabalhos focados em perovskitas de oxigênio e de haleto se estabeleceu, muitas delas utilizando chumbo como um de seus componentes principais. Entretanto, compostos contendo chumbo apresentavam degradação quando expostos a luz e umidade, tendo uma pequena vida útil e liberando íons tóxicos. Neste quesito, perovskitas de haleto livres de chumbo demonstraram alto coeficiente de absorção, bandgap ajustável, baixo custo e boa estabilidade. Este trabalho visa estudar a perovskita de haleto $Cs_3Bi_xSb_{2-x}Br_9$ ($x=0, 1$ e 2) sintetizando-a pelo método de reprecipitação assistida por ligante (LARP), analisar suas características e propriedades por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Concomitante a isso, foram desenvolvidos sistemas teóricos por simulação computacional pela Teoria do Funcional da Densidade (TFD), para auxiliar na caracterização do material, que possibilita estudo estrutural, vibracional e termodinâmico de fases de alta pressão. O DRX mostrou a obtenção da fase trigonal de grupo espacial P-3m1 (164) para as três composições exploradas, com o composto $Cs_3BiSbBr_9$ sintetizado em única fase. O resultado da espectroscopia Raman está de acordo com a literatura em pressão ambiente. Além disso, o espectro Raman simulado apresentou modos semelhantes aos obtidos experimentalmente, elucidando também a natureza deles. As análises térmicas demonstram melhora nas propriedades térmicas em relação à perovskitas de chumbo, além de não indicar mudança de fase por temperatura. Em altas pressões, a simulação revela possível transição de fase para estrutura monoclínica próximo de 8 GPa, uma evolução para menores índices de simetria. Com o uso de células de bigornas de diamantes (DAC), observou-se o comportamento até 40 GPa por meio de espectroscopia Raman, constatando tendência à amorfização e reversibilidade.

Palavras-chave: Alta pressão, espectroscopia Raman, simulação computacional, difração de raios-X, análises térmicas.

ABSTRACT

Over the last years a great tendency of investigations on oxygen and halide perovskites has established, many of them employing lead into the composition. However, compositions with lead commonly show susceptibility to degradation when exposed to light and humidity, having a short life span and releasing toxic ions. In this aspect, lead free halide perovskites have been shown high absorption coefficient, adjustable bandgap, low cost and good stability. This work aims to investigate $\text{Cs}_3\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Br}_9$ ($X=0, 1, 2$) halide perovskite synthesized by LARP, to analyze its characteristics and properties by X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Alongside this, theoretical models were developed through computational simulation by Density Functional Theory (DFT), to assist in the study of material characterization, structural, vibrational and thermodynamics of high-pressure phases. The XRD confirmed the trigonal P-3m1 space group for the three compositions, with $\text{Cs}_3\text{BiSbBr}_9$ in a single phase. The Raman spectroscopy is in accordance with the literature. Furthermore, simulated Raman spectra align with experimental results, which helped elucidating their mode natures of vibration. The thermal analyses better thermal resistance against lead perovskites and also don't show phase transition by temperature. At high-pressures, simulations revealed a possible phase transition to monoclinic structure around 8 GPa, an evolution towards lower symmetry geometry. With the employment of diamonds anvil cells (DAC), observing samples behavior up to 40 GPa by Raman spectroscopy, it was verified amorphization tendency and reversibility upon pressure release.

Keywords: High Pressure, Raman spectroscopy, computational Simulation, X-ray diffraction, Thermal analysis.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Silvio Buchner, cuja orientação, apoio e paciência em todos os momentos deste processo foram definitivos, desde a definição do projeto, abraçando um novo desafio, até a conclusão da dissertação.

Ao Professor Doutor Mateus Ferrer, que aceitou meu pedido para continuar trabalhando com simulação e se dispôs a me coorientar mesmo à distância.

À minha família pelo amor incondicional em toda minha trajetória acadêmica. Esta conquista não seria possível se não estivessem ao meu lado, me encorajando, apoiando e prestando todo o auxílio que estava ao seu alcance.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, pelo acolhimento e oportunidade de desenvolver este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento através do projeto de código 42001013056P4 e o suporte financeiro, o qual não seria possível realizar sem o apoio concedido.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) (Sirius), por possibilitar o acesso às instalações e recursos através da proposta EMA-20250748, fundamental para a realização deste trabalho e minha formação científica.

Aos amigos e colegas da UFRGS, pelo companheirismo, por dividir as experiências, pelos momentos de descontração, memórias e amizade que construímos ao longo deste ciclo.

Também aos amigos de longe, que apoiaram e se empolgaram por mim, apesar da distância e dos raros momentos que estive presente.

À minha psicóloga, que prestou um serviço de apoio psicológico fundamental nesta jornada de crescimento acadêmico, mas também de crescimento pessoal e autoconhecimento.

E por fim, a mim! Agradeço por todos os passos percorridos nestes últimos dois anos, pela coragem, pelo esforço e pela vontade de seguir em frente.

SUMÁRIO

RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 REFERENCIAL TEÓRICO	2
1.1.1 Síntese por Reprecipitação Assistida por Ligantes.....	2
1.1.2 Semicondutores.....	3
1.1.3 Perovskitas e Perovskitas de Haletos	5
1.1.4 Teoria do Funcional da Densidade	8
1.1.5 Simulação de Espectroscopias Raman	13
1.1.6 Simulação em Altas Pressões	15
1.1.7 Células de Bigornas de Diamantes e Altas Pressões	16
2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	19
3 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1 SÍNTESE DE $Cs_3Bi_xSb_{2-x}Br_9$	20
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	21
3.2.1 Difração de Raios X.....	22
3.2.2 Espectroscopia Raman	22
3.2.3 Espectroscopia Raman em Altas Pressões	22
3.2.4 Análises Térmicas	24
3.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	24
3.3.1 Simulação de Altas Pressões por EOS.....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	27
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN EXPERIMENTAL E SIMULADO	30
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	37
4.4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE ALTAS PRESSÕES POR EOS.....	40
4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM ALTAS PRESSÕES.....	43
5 CONCLUSÃO	54
6 REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com as mudanças climáticas combinada com a constante demanda por formas de produção de energia alternativa e eficiente torna indispensável a busca por novos materiais. Além disso, estes materiais precisam ser ecologicamente viáveis e de baixo custo de produção, para assim justificar e viabilizar sua produção [1]. Com isso, semicondutores vêm sendo estudados em aplicações como células solares, células combustíveis e fotocatalisadores para produção de hidrogênio [2].

Dentre os materiais semicondutores, nos últimos anos há um crescente destaque na pesquisa de perovskitas de haleto, se mostrando uma forte candidata para uma nova geração de células solares devido aos menores valores de bandgap em relação as perovskitas óxidas. Essa classe de materiais apresenta fórmula química do tipo ABX_3 , onde A e B são cátions e X, um ânion haleto, não mais oxigênio [3].

As pesquisas sobre perovskitas de haleto tem se intensificado devido ao baixo custo de produção e disponibilidade [4]. Atualmente, as propriedades de algumas das perovskitas de haleto de chumbo são bem embasadas na literatura, bem como sua aplicação em células solares e fotodetectores [5], entretanto, a presença de chumbo em sua composição é um verdadeiro desafio para o emprego em larga escala, visto que a liberação de íons Pb altamente tóxico são preocupantes [6].

Por isso, pesquisadores tem se concentrado no desenvolvimento de pesquisas em perovskitas livres de chumbo como fonte de energia verde [7,8]. Para isso, busca-se superar limitações de eficiência de conversão energética e estabilidade dos materiais [9]. Buscando então substituir o chumbo na composição das perovskitas, apresentou-se como alternativa a utilização de bismuto e antimônio, metais de baixa toxicidade e que demonstraram alto coeficiente de absorção de radiação, bandgap ajustável, baixo custo e boa estabilidade [10,11].

Além disso, tendo a pressão como uma variável termodinâmica fundamental, busca-se explorar este fator como forma de obtenção de novos materiais e estudar seus mecanismos de formação. Especialmente com as células

de bigornas de diamantes (DAC), são vastas as oportunidades de exploração no campo das ciências dos materiais, pois ao mesmo tempo que se alteram as propriedades elásticas, eletrônicas, magnéticas e estruturais, pode-se realizar estudos por meio de difração e espectroscopias de raios-X, ensaios ópticos como absorvância e reflectância, espectroscopia Raman, fluorescência, estudos eletromagnéticos, entre muitos outros, *in situ*, ou seja, durante a aplicação de pressão. [12]

Por outro lado, os modelos teóricos desenvolvidos por Teoria do Funcional da Densidade (TFD) desempenharam um papel importante na descrição da estrutura e posições, propriedades vibracionais e eletrônicas do material estudado. É de grande relevância as ferramentas computacionais no entendimento das propriedades de materiais pouco investigadas experimentalmente, como é o caso das perovskitas de haleto [13]. A utilização de sistemas baseados em TFD junto de metodologias adequadas podem esclarecer propriedades estruturais e eletrônicas, indicar transformações em diferentes condições termodinâmicas, bem como ajudar a desvendar a relação entre estes, ao mesmo tempo que apresenta um menor custo computacional ao ser comparada com outros métodos.

Neste trabalho, detalha-se a perovskita de haleto $Cs_3Bi_xSb_{2-x}Br_9$ ($X=0, 1$ e 2), em sua estrutura, propriedades térmicas e vibracionais. Foram empregados modelos teóricos baseados na TFD e técnicas experimentais para estudar estes compostos. Além disso, os efeitos de altas pressões sobre o material foram explorados utilizando DAC para a aplicação de altas pressões e espectroscopia Raman *in situ*.

1.1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1.1 Síntese por Reprecipitação Assistida por Ligantes

A reprecipitação assistida por ligantes (LARP) é um método de síntese por rota úmida que se utiliza da relação entre soluto e solventes para dar origem a novos compostos. Foi reportada pela primeira vez com o intuito de sintetizar nanomateriais orgânicos para aplicação eletrônica e fotônica, consistindo no preparo de uma solução alcoólica contendo um precursor orgânico e posterior

dispersão gota a gota em água, sendo também estudada a influência da temperatura, concentração e condição de dispersão no tamanho do cristal [14,15].

Considerando os defeitos superficiais em nanoestruturas devido à alta razão de superfície por volume é possível incorporar ligantes à técnica de síntese para controlar os defeitos superficiais e tamanho de cristalito. Zhang *et al.* [16] reporta que a síntese por LARP foi bem sucedida criando uma solução de precursores de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ em bom solvente (n-dimetilformamida, DMF) com ligantes orgânicos de cadeia longa (n-octilamina, ácido oleico) e dispersando-a em mau solvente (tolueno, hexano, etc.), sob forte agitação. Kim *et al.* [17] relata que o bom solvente apresenta alta constante dielétrica, sendo capaz de solubilizar os compostos precursores, comumente na forma de sais, enquanto que o mau solvente tem baixa constante dielétrica, sendo chamado de “antissolvente”, pois, recebendo um baixo volume da solução precursora, força a diminuição da constante dielétrica dos arredores da gota com soluto, favorecendo uma recristalização imediata por meio da criação de uma zona metaestável.

1.1.2 Semicondutores

Os materiais semicondutores, assim como já implícito no nome, são caracterizados por apresentarem condutividades elétricas situada entre as dos materiais condutores e dos isolantes. A característica apresentada está relacionada a estrutura eletrônica dos átomos do material. A teoria de bandas apresenta um modelo bem estabelecido para o entendimento do elétron em um semicondutor.

Para compreender a teoria de bandas, é preciso primeiro entender o átomo e seus níveis energéticos. Um átomo individual, isolado e não perturbado, apresenta níveis discretos de energia para cada um de seus elétrons, ou seja, quantizado, de modo que cada um deles ocupe um valor energético exato, organizando-os em camadas e subcamadas, e estes são reconhecidos por números inteiros (1, 2, 3, ...) e letras (s, p, d, f), respectivamente. À medida que os átomos são aproximados, começam a surgir interferências causadas pelos elétrons e núcleos dos átomos próximos, causando uma perturbação nos níveis.

Assim, cada estado atômico divide-se em uma série de estados eletrônicos, muito próximos entre si, ainda que em diferentes energias, criando bandas de energia eletrônica, como indicado na Figura 1. É a partir destas configurações eletrônicas que derivam as propriedades elétricas do material de acordo com as bandas eletrônicas mais externas, se estão preenchidas, sobrepostas ou, se separadas, qual a magnitude desta distância. [18]

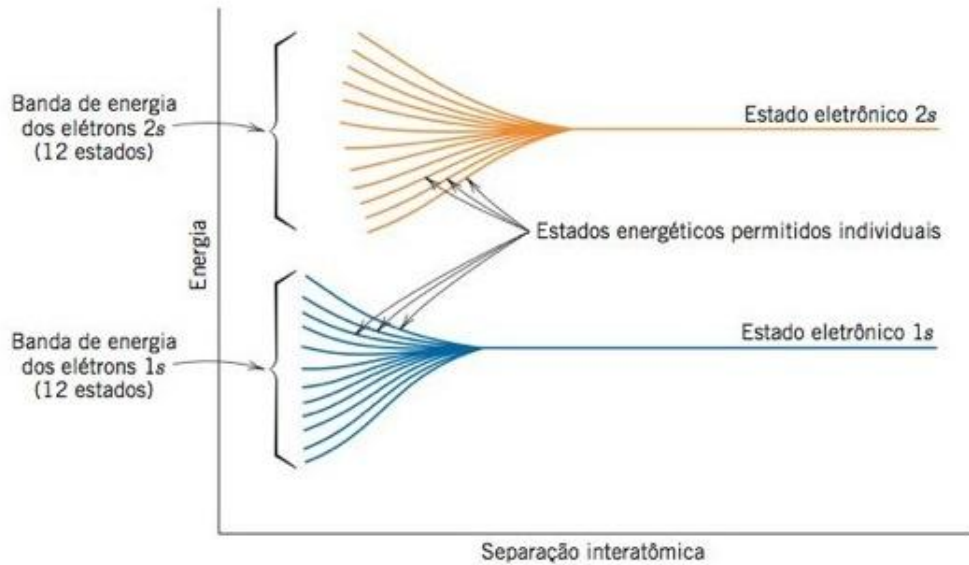


Figura 1 - Representação da estrutura de bandas eletrônicas. [18]

Materiais que apresentam bandas sobrepostas são chamados de condutores, tendo uma livre transição entre elétrons das últimas bandas. Quando existe um espaço vazio entre as bandas (chamada band gap), podem ser isolantes ou semicondutores. O band gap é uma região proibida para a permanência do elétron, então para que este realize a transição da banda de valência para a banda de condução é necessário fornecer energia igual ou superior para que ocorra esse salto. A representação das bandas é ilustrada na Figura 2.

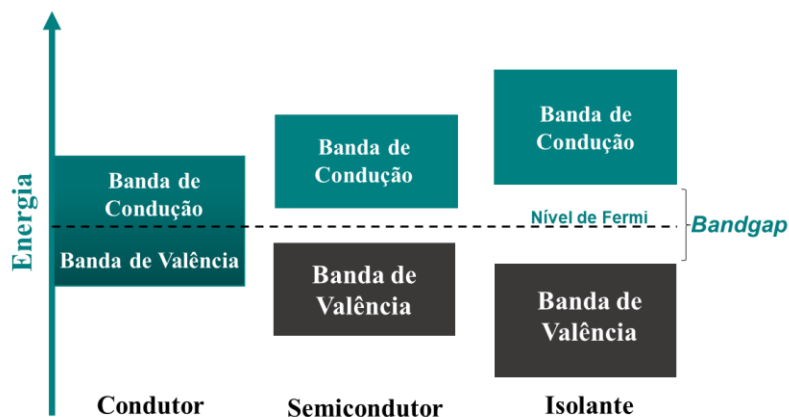


Figura 2 – Representação das bandas de valência e condução de diferentes tipos de materiais. [19]

A descoberta sobre as aplicações dos semicondutores colocou estes materiais em uma posição preeminente devido a sua importância na construção de sistemas eletrônicos em geral. Assim, estes são empregados em fotodetectores, sensores, transistores, células fotovoltaicas, células fotoeletroquímicas para produção de Hidrogênio, diodos, piezotrônicos, etc. [20]

Mesmo com uma vasta quantidade de semicondutores funcionais já bem estabelecidos, a busca por avanços na qualidade de processamento e de eficiência destes materiais, além de ajustes nas propriedades elétricas para diferentes aplicações dos semicondutores, faz com que as pesquisas nesta classe de materiais sejam cada vez mais intensas. É importante destacar que, além das diferentes características de semicondutores de diferentes composições, materiais de mesma composição pode ter suas propriedades semicondutoras modificadas a partir de ajuste dos tipos e quantidades de defeitos, tamanho de partículas, morfologia e interfaces. Portanto, a estratégia de síntese é um ponto chave para o ajuste da propriedade elétrica do semicondutor e, com um conhecimento teórico-experimental adequado, possibilita a modulação controlada de suas características de acordo com o tipo de aplicação desejada. [21]

1.1.3 Perovskitas e Perovskitas de Haletos

O mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), chamado perovskita, é o composto que dá nome à família de materiais que compartilham a mesma estrutura

fundamental, ABX_3 . Nessa estrutura, A representa o cátion maior e B, o menor, enquanto X é o ânion que conecta ambos os cátions. O cátion A deve ser bivalente, e o cátion B tetravalente, permitindo a presença de diversos íons. Exemplos incluem $CaTiO_3$ e $BaTiO_3$. [22]

Estes compostos comumente se organizam em estruturas como a exemplificada na Figura 3, com os cátions bivalentes posicionados nos vértices do cubo, enquanto o cátion tetravalente está no centro da estrutura e os ânions estão no centro das faces da célula unitária.

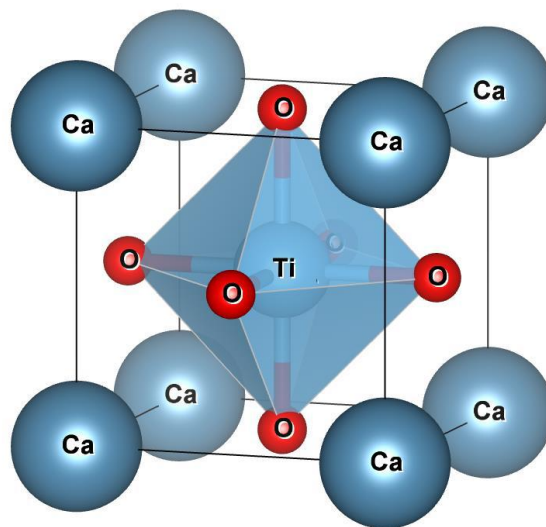


Figura 3 - Estrutura de perovskita clássica ABX_3 ($CaTiO_3$). Figura adaptada de [23].

Como demonstrado no fator de tolerância de Goldschmidt [24], as perovskitas seguem a equação $t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$, em que r_A , r_B e r_X são os raios iônicos do cátion A, cátion B e ânion X, respectivamente. Esta equação indica a geometria estável obtida ao combinar certos elementos, sendo $0,9 < t < 1,0$ referente à estrutura cúbica; $t < 0,9$ referente a estruturas distorcidas, como tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica; $t > 1,0$ levam a obtenção de estruturas hexagonais.

Estruturalmente, as variações encontradas na organização espacial de curto alcance em perovskitas são importantes para o entendimento de suas propriedades. A Figura 4 apresenta um diagrama esquemático da teoria de grupo,

auxiliando na visualização da evolução estrutural da célula Pm-3m [25,26]. Cada modificação nas inclinações da célula gera diferentes estruturas e energias de superfície, implicando em configurações mais estáveis que outras [27].

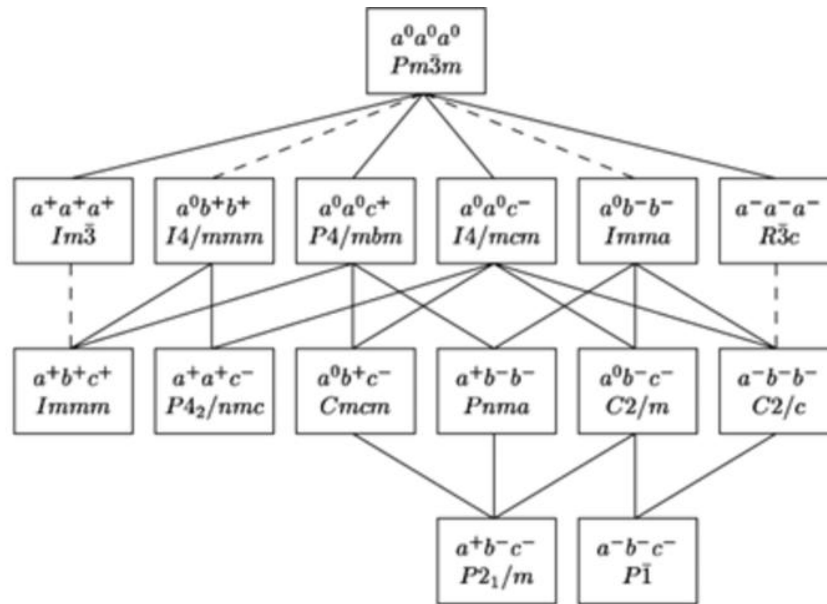


Figura 4 - Relação grupo-subgrupo dentre 15 grupos espaciais de perovskitas pela variação da inclinação em um octaedro regular. Linhas tracejadas indicam que a transição de fase deve ser de primeira ordem. [28]

A maioria das perovskitas são óxidos muito estáveis nas condições ambientes de temperatura e pressão [29], porém, geralmente acompanhados por bandgap muito grandes para aplicação em fotocatalise ou energia elétrica.

Com isso, novas composições começaram a ser estudadas, como é o caso das perovskitas de haleto. Tendo sido as mais estudadas até então, as perovskitas de haleto de chumbo apresentam alto grau de degradação em ambientes úmidos e quentes [30] após longa exposição à luz, com propensão a migração de vacância de íons ou haletos [31,32], além de levantar um grande alerta sobre a questão da toxicidade do chumbo e seu impacto ambiental [33].

Logo, a pesquisa em perovskitas de haleto livres de chumbo mostrou-se de grande potencial revolucionário para a substituição de células solares a base de silício, devido ao seu menor custo de produção, valores elevados de conversão de energia, menor ou nenhuma toxicidade e a grande diversidade de composições, uma classe promissora para estudos em células solares de terceira geração [34,35].

As perovskitas de haleto mostram-se nas mais variadas estequiometrias, perovskitas metálicas de haleto podem assumir a forma ABX_3 , sendo A e B cátions monovalentes ($CH_3NH_3^+$, Cs^+) e bivalentes (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}), respectivamente, e X um ânion halogênio (Cl^- , Br^- , I^-) [36]. Além disso, existe a possibilidade de desenvolver as chamadas perovskitas duplas de haleto, com fórmula $A_2B'B''X_6$, desta vez com B' e B'' assumindo elementos metálicos monovalentes (Cu^+ , Ag^+ , Au^+) e trivalentes (Bi^{3+} , Sb^{3+}), respectivamente. Estas, comumente se apresentam com estrutura Pm-3m e com parâmetro de rede variando entre 10~12 Å [37] sendo essencialmente a mesma estrutura, alternando o íon bivalente B' com o íon bivalente B'' em cada octaedro da célula unitária. Entretanto, as perovskitas de haleto expandem suas possibilidades ao se apresentarem também em estequiometrias $A_3M'M''X_9$, sendo A um cátion monovalente (Rb^+ , Cs^+), X um ânion halogênio (Cl^- , Br^- , I^-) e M' e M'' um cátion metálico trivalente (Bi^{3+} , Sb^{3+}) [38]. Se ambos cátions metálicos M' e M'' forem o mesmo elemento, recebe a denominação de perovskita simples de haleto, se forem elementos metálicos diferentes, perovskita dupla de haleto.

1.1.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (TFD) é uma teoria da mecânica quântica a partir da equação de Schrödinger (1926), que determina a função de onda quântica de um sistema, seja átomo, molécula ou sólido. As perovskitas são cristais cuja descrição deve ser feita em nível quântico. Para tal, é preciso resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos que depende das posições eletrônicas e nucleares. É importante salientar que a TFD evita a resolução explícita da equação de muitos corpos, substituindo a função de onda por funcionais da densidade eletrônica, como será melhor desenvolvido mais à frente. Esta revisão baseia-se no trabalho de Erba *et al.* [39].

A resolução da equação de Schrödinger, em que:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (1)$$

O hamiltoniano \hat{H} do sistema apresenta $\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$, a energia cinética \hat{T}_n dos M núcleos do sistema é representada por:

$$\hat{T}n = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^m \frac{1}{Ma} \nabla_a^2 \quad (2)$$

onde,

$$\nabla_a^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2} \quad (3)$$

a energia cinética $\hat{T}e$ dos N elétrons do sistema é dada pela equação:

$$\hat{T}e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (4)$$

energia de atração elétron-núcleo $\hat{V}ne$:

$$\hat{V}ne = - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} \quad (5)$$

- R_a raios nucleares;
- r_i raios eletrônicos.

energia de repulsão elétron-elétron $\hat{V}ee$:

$$\hat{V}ee = - \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (6)$$

energia de repulsão núcleo-núcleo $\hat{V}nn$:

$$\hat{V}nn = - \sum_{a=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (7)$$

Thomas & Fermi (1927) desenvolveram um modelo onde a energia cinética e a energia potencial são representadas pelos termos clássicos desconsiderando efeitos quânticos de trocas e correlação, limitando sua aplicação em sistemas reais. Referente a energia cinética, é considerada a ideia de um gás de elétrons não interagente de densidade uniforme, um modelo fictício de densidade eletrônica constante. O modelo Thomas-Fermi é descrito nas Equações 8 e 9.

$$T_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr \quad (8)$$

$$E_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr + \int \rho(r)v(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2 \quad (9)$$

Hohenberg & Kohn (1964) são precursores da definição moderna da Teoria do Funcional da Densidade, sendo estabelecida através de dois teoremas, o primeiro teorema diz que a energia do estado fundamental da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$, determinado de maneira homogênea, a partir do potencial externo $v_{ext}(r)$.

O segundo teorema diz sobre o problema variacional, sendo que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica $\bar{\rho}(r)$, onde $\bar{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \bar{\rho}(r) dr = N$, a energia total sempre será maior ou igual a energia exata do sistema, $E|\bar{\rho}| \geq E|\rho| = E_0$ [40]. Sendo assim, o teorema de Hohenberg e Kohn mostram que é possível determinar o estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo, usando a densidade eletrônica $\bar{\rho}(r)$ a partir de um método variacional.

Uma aproximação importante para a simplificação dos cálculos é a aproximação de Born-Oppenheimer (1927). Essa aproximação pontua que o núcleo dos átomos tem uma massa superior a massa dos elétrons, ou seja, a velocidade dos elétrons é maior que a velocidade dos núcleos. Assim, os elétrons reagem instantaneamente à posição dos núcleos, que podem ser considerados fixos durante o movimento eletrônico.

Dessa forma, o movimento nuclear e o movimento eletrônico podem ser desacoplados, permitindo tratar separadamente as duas contribuições de energia. No contexto da DFT, essa aproximação simplifica o problema, permitindo que apenas a parte eletrônica do Hamiltoniano seja resolvida para um conjunto fixo de posições nucleares:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (10)$$

- $\hat{T}_n = 0$;
- $\hat{V}_{nn} = \text{constante}$.

A aproximação de Born-Oppenheimer possibilita escrever a função de onda total sendo um produto da função de onda dos núcleos Ψ^n e da função de onda dos elétrons Ψ^e :

$$\Phi = \Psi^n \Psi^e \quad (11)$$

A equação de Schrödinger para um problema eletrônico é escrita como:

$$\begin{aligned} \hat{H}e\Psi^e(R1, \dots, Rk; r1\sigma1, \dots, rN\sigma N) \\ = E\kappa(R1, \dots, Rk)\Psi^e(R1, \dots, Rk; r1\sigma1, \dots, rN\sigma N) \end{aligned} \quad (12)$$

As coordenadas dos núcleos R_i é um parâmetro da função de onda eletrônica e não variáveis, sendo assim, a aproximação de Born-Oppenheimer reduz o problema de muitos corpos que eram representados pelo hamiltoniano eletrônico.

O teorema de Hohenberg & Kohn trata da densidade eletrônica com a energia, porém não mostra a forma do funcional, que foi estabelecido por Kohn-Sham (1965), onde desenvolveram uma abordagem que permite que a TFD se tornasse prático para cálculos de sistemas quânticos moleculares. A equação para a forma da energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' - \int \rho(r)v_{ext}(r)dr + v_{xc}(r) \quad (13)$$

onde, $v_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação e sua definição é conforme a derivada funcional:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (14)$$

Na equação de Kohn-Sham, a energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ é o único valor que necessita aproximação, sendo os demais calculáveis de forma direta ou por métodos numéricos. Os diferentes softwares de simulação TFD atuam resolvendo a equação de Kohn-Sham, mas é na energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ em que atuam os diferentes funcionais explorados durante o estudo teórico por simulação.

A teoria de Hartree-Fock não faz parte da TFD, porém serve como uma alternativa para obtenção de soluções aproximadas da equação de Schrödinger. Essa metodologia auxiliou no progresso dos métodos computacionais, apesar de ter maior custo computacional devido ao cálculo exato do valor de troca, pois os funcionais híbridos podem utilizar parcialmente do seu potencial de troca exata em combinação com a aproximação do potencial de troca e correlação de Kohn-Sham.

O termo para o funcional de troca e correlação está nas aproximações utilizadas em diversos métodos de TFD, sendo classificados em aproximação da densidade local (LDA), aproximação do gradiente generalizado (GGA), meta (GGA) e híbrido (GGA). Perdew *et al.*, [41] classificou esses métodos na “Escada de Jacó” (Figura 5), onde cada degrau representaria uma hierarquia e uma melhora no funcional de troca-correlação.

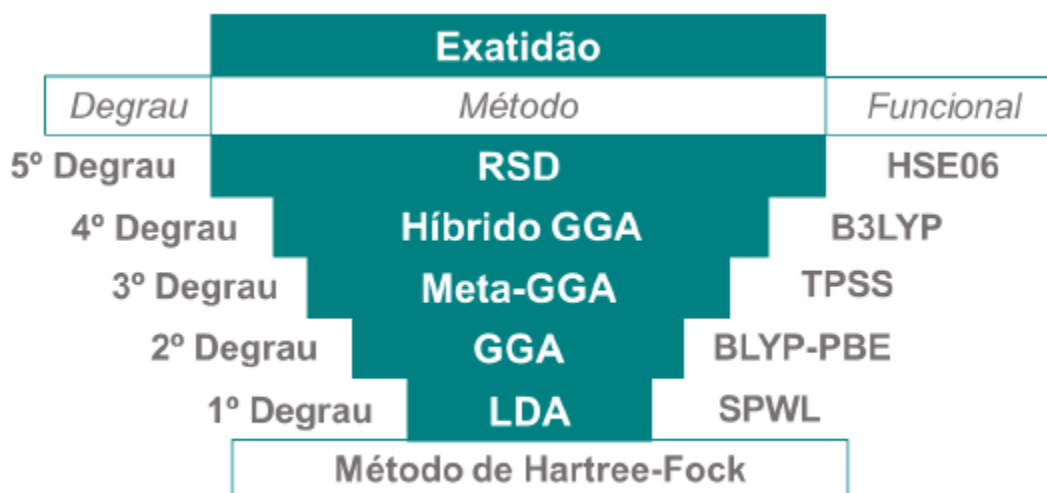


Figura 5 - Escada de Jacó. [42]

O primeiro degrau LDA (*Local Density Approximation*) usa a densidade local $\rho(r)$ assumindo um gás de elétrons homogêneo. O segundo degrau GGA (*Generalized Gradient Approximation*) leva em consideração o gradiente da densidade $\nabla\rho(r)$, como o BLYP e PBE. O terceiro degrau, meta-GGA, que leva em consideração o Laplaciano, a segunda derivada da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r)$, como o TPSS e M06-L. O quarto degrau é ocupado por funcionais híbridos, como o B3LYP e PBE0, que somam ao método utilizado no meta-GGA a exata troca de Hartree-Fock. No quinto degrau estão os funcionais duplo-híbridos, que adicionam ao método a teoria de perturbação de Møller–Plesset de segunda ordem (MP2), que aplica uma correlação de spin iguais e opostos chamada Escalonamento de Componente de Spin (em inglês Spin-Component Scaling, SCS). Ainda no quinto degrau entram também a versão de duplo-híbrido simplificada, chamada de RSD, Duplo Híbrido com SCS Reduzido (em inglês Reduced SCS Double Hybrid), com funcionais como o HSE06 e HISS. [43]

1.1.5 Simulação de Espectroscopias Raman

O cálculo simulado de materiais por TFD tem por uma de suas principais funcionalidades a predição de espectroscopias Raman, tanto de materiais monocristalinos orientados quanto policristalinos em pó. Segundo Pascale *et al.* [44], o processo de calcular as frequências vibracionais envolve duas etapas, a determinação do equilíbrio geométrico e o próprio cálculo das frequências. O código do CRYSTAL adota os cálculos expostos nesta seção para a implementação do método de simulação das frequências Raman.

Em monocristais orientados, por exemplo o espalhamento Raman Stokes associado ao componente xy do tensor de polarizabilidade correspondente ao modo vibracional i de frequência ω_i , pode ser calculado como:

$$I_{xy}^i \propto \left(\frac{\alpha_{xy}}{\partial Q_i} \right) \quad (15)$$

Onde Q_i é a coordenada do modo normal para o modo i . São realizadas as simulações em todas as 6 possíveis orientações xyz .

A intensidade dos modos ópticos transversais é calculada diretamente assim que a polarizabilidade derivativa apropriada é obtida, porém para os modos ópticos longitudinais é necessária uma correção devido ao $\chi_{bcd}^{(2)}$:

$$\left. \frac{\partial \alpha_{b,c}}{\partial \mathcal{R}_a^A} \right|_{\mathcal{R}_0} = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^3 E^{TOT}}{\partial \mathcal{R}_a^A \partial \mathcal{E}_b \partial \mathcal{E}_c} \right|_{\mathcal{E} = 0, \mathcal{R}_0} - 2 \sum_{b'} Z_{b'aA}^* \sum_{d'} \epsilon_{b',d'}^{-1} \chi_{bcd'}^{(2)} \quad (16)$$

$$\chi_{bcd'}^{(2)} = \frac{2\pi}{V} \beta_{bcd'} \quad (17)$$

Em que ϵ^{-1} é o inverso do tensor dielétrico de alta frequência, ou seja, puramente eletrônico, e a suscetibilidade elétrica $\chi_{bcd'}^{(2)}$ é definida na Equação 17, em que β é um tensor obtido durante os cálculos de Hartree-Fock/Kohn-Sham.

Para a simulação do espectro para materiais em pó, é computado uma média das possíveis orientações dos cristalitos, através de invariantes rotacionais, descritas por Prosandeev *et al.* [45]:

$$G_i^{(0)} = \frac{1}{3}(\alpha_{ixx} + \alpha_{iyy} + \alpha_{izz})^2,$$

$$G_i^{(1)} = \frac{1}{2}[(\alpha_{ixy} - \alpha_{iyx})^2 + (\alpha_{ixz} + \alpha_{izx})^2 + (\alpha_{izy} + \alpha_{iyz})^2],$$
(18)

$$G_i^{(2)} = \frac{1}{2}[(\alpha_{ixy} + \alpha_{iyx})^2 + (\alpha_{ixz} + \alpha_{izx})^2 + (\alpha_{izy} + \alpha_{iyz})^2] + \frac{1}{3}[(\alpha_{ixx} - \alpha_{iyy})^2 + (\alpha_{ixx} - \alpha_{izz})^2 + (\alpha_{iyy} - \alpha_{izz})^2].$$

Para o cálculo das intensidades em materiais em pó usa-se a seguinte expressão, que se aplica para as geometrias em 90° e retroespalhamento, empregando feixe de laser polarizado e analisando a radiação espalhada de acordo com a polarização:

$$I_{i\parallel}^{\text{pó}} \sim (\omega_L - \omega_i)^4 (1 + n(\omega_i)) \frac{1}{30\omega_i} [10G_i^{(0)} + 4G_i^{(2)}],$$

$$I_{i\perp}^{\text{pó}} \sim (\omega_L - \omega_i)^4 (1 + n(\omega_i)) \frac{1}{30\omega_i} [5G_i^{(1)} + 3G_i^{(2)}],$$

$$I_{i\text{tot}}^{\text{pó}} = I_{i\parallel}^{\text{pó}} + I_{i\perp}^{\text{pó}},$$

$$\rho_i^{\text{pó}} = \frac{I_{i\perp}^{\text{pó}}}{I_{i\parallel}^{\text{pó}}},$$
(19)

onde ω_L é a frequência do laser, ω_i é a frequência do modo vibracional Raman i , $n(\omega_i)$ é o fator de ocupação de Bose-Einstein e \parallel e \perp correspondem à luz polarizada e não polarizada, respectivamente.

Deste modo, aplicando a equação anterior, é possível criar os espectros Raman de forma teórica com a seguinte expressão:

$$I_{\parallel}^{\text{pó}}(\omega) \sim \sum_i I_{i\parallel}^{\text{pó}} \frac{\Gamma_i}{(\omega - \omega_i)^2 + \Gamma_i^2},$$

$$I_{\perp}^{\text{pó}}(\omega) \sim \sum_i I_{i\perp}^{\text{pó}} \frac{\Gamma_i}{(\omega - \omega_i)^2 + \Gamma_i^2},$$

$$I_t^{\text{pó}}(\omega) \sim \sum_i I_{it}^{\text{pó}} \frac{\Gamma_i}{(\omega - \omega_i)^2 + \Gamma_i^2}.$$
(20)

em que Γ_i é a constante de amortecimento do modo i , relacionada ao tempo de vida do fônon, que é calculada separadamente.

1.1.6 Simulação em Altas Pressões

O CRYSTAL é um programa amplamente utilizado em simulações computacional de *ab initio*, este possui uma implementação de cálculos de energia E por volume V , assumindo-se temperatura $T = 0$ K, que podem ser ajustadas em diversos modelos universais de equações de estados (em inglês *Equations of State*, EOS) como as equações de terceira ordem de Murnaghan, Birch-Murnaghan, logarítmica de Poirier-Tarantola e exponencial de Vinet. Com isso, é possível estimar propriedades de equilíbrio como módulo de compressibilidade B_0 e primeira derivada em relação à pressão B'_0 , além de energia, entalpia e modulo de compressibilidade em relação ao volume/pressão. [46]

De acordo com Dovesi [47], o módulo de compressibilidade B_0 é definido como:

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (21)$$

O fator B'_0 , um parâmetro sem dimensão, é a primeira derivada em relação à pressão, com temperatura constante:

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B_0}{\partial P} \right)_T \quad (22)$$

Pressão também pode ser descrita em função do volume com entropia S constante, como:

$$P(V) = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (23)$$

Desse modo, relacionando a Equação 21 e a Equação 23, é possível definir a função para o módulo de compressão B como a segunda derivada da energia em função do volume, com temperatura e entropia constante:

$$B(V) = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{T,S} \quad (24)$$

Definindo a entalpia H , que em $T = 0$ K coincide com a energia livre de Gibbs G , em função do volume V , tem-se:

$$H(V) = E(V) + P(V) \times V. \quad (25)$$

Agora, para o cálculo da equação de estados $E(V)$, das quatro implementadas no CRYSTAL [46], optou-se por utilizar a equação de Birch-Murnaghan. A equação isotérmica de Birch-Murnaghan de terceira ordem foi publicada em 1947, descrita como:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}. \quad (26)$$

Aplicando a relação indicada na Equação 23, deriva-se a Equação 26 para obter a pressão $P(V)$ através da EOS de birch-Murnaghan:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (27)$$

Com isso, é possível realizar os cálculos de simulação de alta pressão para cada ponto programado. A cada ponto de pressão obtido, é necessário refazer o cálculo de otimização de geometria da célula unitária com os novos parâmetros, tornando cálculos detalhados extremamente custosos.

1.1.7 Células de Bigornas de Diamantes e Altas Pressões

Dentre os diversos modelos de prensas e técnicas desenvolvidas para estudar materiais em altas pressões, nenhuma pode alcançar pressões tão elevadas quanto as células de bigornas de diamantes (do inglês Diamond Anvil Cells, DAC), sendo possível atingir centenas de GPa de pressão.

A configuração da DAC apresenta 5 partes, que devem ser integradas adequadamente para o funcionamento do experimento, ilustrado na Figura 6.

A primeira parte são dois monocristais de diamante, materiais de grande dureza, altíssima resistência à compressão, transparência ao infravermelho, visível, ultravioleta até 5 eV e raios-X acima de 10 keV. A região em contato com a amostra é chamada de culet e para aplicações de até 120 GPa tem perfil plano, sendo o diâmetro desta face diretamente ligado à pressão máxima que pode ser obtida: um culet de 600 μm varia entre 15 e 30 GPa, enquanto que um culet de 350 μm na ordem de dezenas de GPa. Além disso, esse é o componente responsável pela aplicação de força na amostra estudada, que é gerada por uma

membrana inflada por gás inerte. Neste trabalho foi empregada uma membrana inflada com gás hélio, porém outras formas de aplicação de força são possíveis, como a utilização de parafusos, motores de passo, etc. [48]

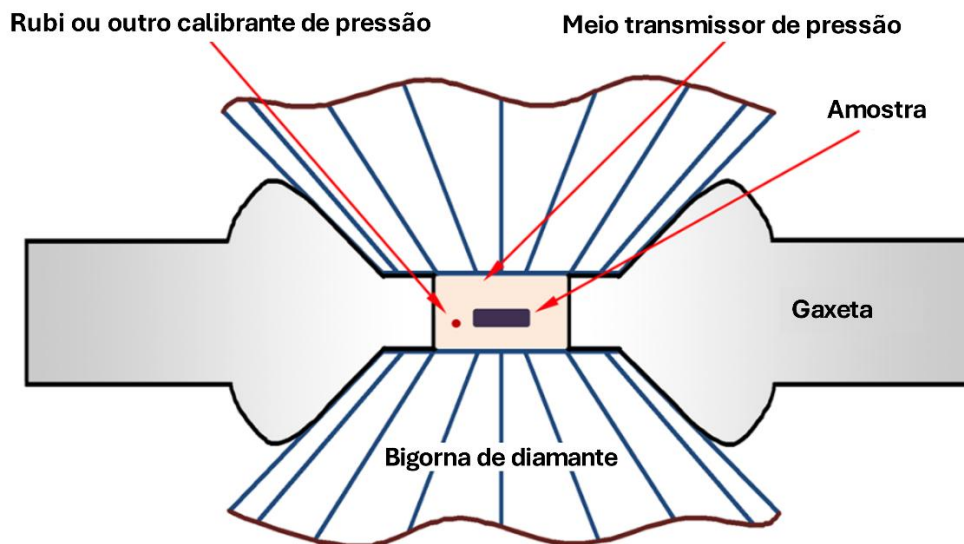


Figura 6 - Esquema de funcionamento da DAC, adaptado de [48].

A gaxeta é a segunda parte e sua função é de selar a área experimental do aparato. Ela é furada e indentada usando equipamento apropriado, pois o furo deve ter um certo tamanho que varia de acordo com o culet do diamante, e a indentação deve encaixar apropriadamente nos diamantes da DAC. É no furo da gaxeta que o experimento acontece, nele vão o meio transmissor de pressão, o calibrante de pressão e a amostra. A escolha do material da gaxeta é feita com base na amostra utilizada, pressão, temperatura, se precisa ser isolante ou magnético. Os mais comuns são aço inox T301 endurecido por encruamento para experimentos rotineiros, rênio ou tungstênio para pressões mais elevadas (resistência >300 GPa), inconel ou rênio em DACs com aquecimento resistivo, cBN para estudos de transporte elétrico e Cu-Be para medidas magnéticas. [48]

O meio transmissor de pressão varia muito com a proposta. Além de não reagir com a amostra, deve ser apropriado com a faixa de pressão, ou seja, garantir baixo gradiente de pressão e hidrostaticidade. Klotz *et al.* [49] relata diversos meios transmissores de pressão, alguns são líquidos como o óleo de silicone e o Daphne 7474, que são ótimos em regimes de pressão mais baixas

(até 10 GPa, aprox.), e outros são gasosos, como neônio e hélio, que apresentam menores gradientes de pressão na região de ensaio em pressões mais elevadas.

O quarto componente é o calibrante de pressão, um objeto inserido na câmara da amostra para indicar a pressão interna atual. Esferas de rubi são os calibrantes mais comuns, devido ao seu comportamento bem conhecido e detalhado, bem como a fácil aferição. O rubi possui uma propriedade de fluorescência bem definida que varia conforme a pressão aplicada. A Equação 28 [50] estima a pressão na câmara da amostra pelo deslocamento do pico principal, também chamado de R_1 , da fluorescência do rubi:

$$P = \frac{A}{B} \left\{ \left[1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B \right] - 1 \right\} \quad (28)$$

em que A (1904 GPa) e B (7,665) são constantes definidas na literatura, λ_0 é a posição inicial do pico principal da fluorescência do rubi (694,2 nm aprox.) e $\Delta\lambda$ é o deslocamento do pico principal em nanômetros.

Por fim, o quinto elemento é a amostra a ser utilizada. Para ensaios de difração de raios X é necessário que o material esteja na forma de pó, no caso de espectroscopia Raman ou ensaios de fotoluminescência pode ser admitido tanto pó quanto monocristal.

2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Este trabalho tem o objetivo de sintetizar as perovskitas de haleto $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ e $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, e a perovskita dupla $\text{Cs}_3\text{BiSbBr}_9$, pela rota de síntese de reprecipitação assistida por ligantes (LARP). Adicionalmente, busca-se investigar o comportamento estrutural em função da pressão. Ao mesmo tempo, foram desenvolvidos modelos quânticos simulados através de métodos computacionais pela Teoria do Funcional da Densidade (TFD), observando propriedades vibracionais de *bulk* sob pressão ambiente, comportamento em altas pressões e comparar com resultados obtidos experimentalmente.

Assim, este trabalho conta com os seguintes objetivos específicos:

- Consolidar método de síntese das perovskitas por precipitação assistida por ligantes (LARP);
- Desenvolver modelos teóricos a nível de bulk de forma sistemática a partir de modelos periódicos mecânico-quânticos;
- Realizar caracterizações estruturais e vibracionais do material sintetizado;
- Investigar propriedades vibracionais, estruturais e energia de ligação utilizando simulações computacionais;
- Confrontar dados teóricos e experimentais, avaliando a veracidade dos modelos simulados;
- Entender o comportamento em condições extremas de pressão e realizar estudo de tendências termodinâmicas destes;
- Investigar o efeito de altas pressões nas perovskitas de haleto sintetizadas;
- Caracterizar e analisar o resultado das amostras processadas em altas pressões;

3 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DE $Cs_3Bi_xSb_{2-x}Br_9$

Na realização da síntese de $Cs_3Bi_xSb_{2-x}Br_9$ foram utilizados os seguintes compostos: brometo de céσιο (CsBr, 99,999%, Sigma Aldrich), brometo de bismuto ($BiBr_3$, $\geq 98\%$, Sigma Aldrich), brometo de antimônio ($SbBr_3$, $\geq 98\%$, Sigma Aldrich), oleilamina (OLA, 70%, Sigma Aldrich), dimetilsulfóxido (DMSO, $\geq 99,5\%$, Sigma Aldrich), ácido oleico (AO, 99,99%, Synth), 2-propanol (99,5%, Sigma Aldrich), tolueno ($\geq 99,5\%$, Synth) e diclorometano (99,99%, Neon).

O método de síntese adotado foi o de reprecipitação assistida por ligantes (LARP) e, para isso, preparou-se os seguintes itens previamente para realizar a síntese: balão de fundo redondo (reação), dois frascos com tampa, duas espátulas.

Na câmara de luvas, mede-se a quantidade necessária dos brometos, com o auxílio de papel alumínio e frascos de vidro com tampa para o posterior selamento do recipiente, para evitar o contato com a atmosfera após a retirada da câmara. Na síntese de $Cs_3Bi_2Br_9$ (CBB) e $Cs_3Sb_2Br_9$ (CSB), é utilizado 0,3 mmol de CsBr e 0,2 mmol de $BiBr_3/SbBr_3$, enquanto que para a síntese de $Cs_3BiSbBr_9$ (CBSB) é utilizado 0,3 mmol de CsBr e 0,1 mmol de $BiBr_3$ e 0,1 mmol $SbBr_3$. Os conteúdos recém pesados são imediatamente levados para dissolução em uma mistura de 2 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) e 10 μ L de oleilamina (OLA), divididos igualmente nos dois frascos. Com o auxílio de um agitador Vortex para tubos, da marca Kasvi em 3300 RPM, agita-se o conteúdo constantemente para dissolver os cristais dos precursores sólidos. Assim que obtida uma solução homogênea em ambos os frascos, seus conteúdos são unidos e agitados no Vortex por mais 5 minutos.

Assim que a solução precursora homogeneizar, dá-se início a preparação do antissolvente, já preparado na Figura 7 (a), uma combinação de solventes orgânicos de baixa constante dielétrica. Visto que os solventes são altamente voláteis, toda a preparação deve ser realizada em capela, com exaustores ligados e de forma rápida, pois a prolongação indevida do processo pode diminuir a concentração das soluções pela evaporação. Em um balão de reação sob

agitação magnética vigorosa são pipetados 1 mL de ácido oleico e 5 mL de antissolvente, sendo testados neste trabalho os seguintes: 2-propanol, tolueno e diclorometano. Após 30 segundos de agitação, são adicionados rapidamente 500 μ L de solução precursora, que instantaneamente transforma a solução translúcida em um amarelo opaco, como indicado na Figura 7 (b) e (c).

Após a síntese da perovskita, verte-se o conteúdo para microtubos eppendorf de 2 mL, Figura 7 (d), para centrifugação em 8000 RPM por 5 minutos. Seguindo com a drenagem do sobrenadante, que é descartado, e a lavagem do pó, sendo empregado etanol 95% e dispersado o material com agitador Vortex e ultrassom, para garantir um bom resultado na remoção de ligantes e solventes orgânicos utilizados previamente. Após isso, o material é centrifugado novamente, drenado e levado para secagem, feita em estufa em 50 °C por 24 horas.

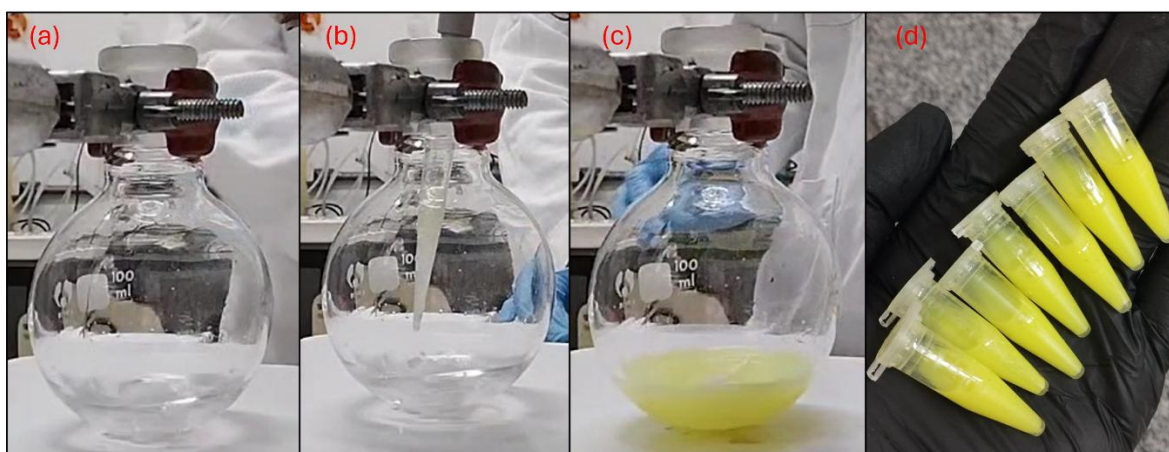


Figura 7 - Fotografias realizadas durante a síntese por LARP. Em (a) o balão de reação sob agitação com o antissolvente. (b) Momento anterior à adição da solução precursora (solução translúcida na ponteira da micropipeta). Em (c) a reação já ocorreu, com a formação da perovskita em suspensão na solução. Em (d) os eppendorf preparados para centrifugação.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Na caracterização inicial dos materiais sintetizados empregou-se as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman para averiguar se as características estruturais obtidas e os modos vibracionais estavam de acordo com a literatura.

3.2.1 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada em estudos estruturais na ciência dos materiais. Sua principal característica é a possibilidade de identificar fases cristalinas por meio da posição e da intensidade de picos de intensidade resultantes da difração dos raios X incididos na amostra. Em materiais cristalinos, como é o caso das perovskitas, espera-se a obtenção de um difratograma com picos bem intensos em posições específicas seguindo a lei de Bragg. Neste trabalho, as amostras estavam em forma de pó e utilizou-se um difratômetro Rigaku Ultima IV (geometria θ - 2θ) com tubo de cobre (Cu $K\alpha=1,5418$ Å), fenda de divergência de 1° , com posterior emprego de fenda $0,5^\circ$ que apresentou melhores resultados, porta amostra de Si cristalino zero background, intervalo de medição de 5° a 80° com passo de $0,02^\circ$ e 1 segundo de aquisição.

3.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman informa como os modos vibracionais de um certo material se comportam quando interagem com radiação eletromagnética, normalmente são realizados ensaios com lasers de 632,8 nm, 532 nm e 457 nm. No presente trabalho foi utilizado o equipamento LabRAM HR Evol equipado com laser de Ar⁺ com comprimento de onda $\lambda = 532$ nm operando em 1% da potência máxima e 4 acumulações de 10 segundos.

Todas as medidas foram feitas em amostras em pó.

3.2.3 Espectroscopia Raman em Altas Pressões

Os ensaios de espectroscopia Raman realizados sob altas pressões utilizaram DACs com culet de 350 μm , ideais para experimentos que almejam pressões de até 40 GPa, com gaxeta de rênio metálico.

Um microscópio óptico foi utilizado como auxílio em todos os passos. Os diamantes foram limpos utilizando algodão e álcool isopropílico e/ou lixa, nos casos persistentes, e então foi posicionada a gaxeta sobre o diamante chamado “cilindro”, para posterior encaixe do diamante “pistão”. Após a fixação da gaxeta, abre-se novamente a DAC e, utilizando agulhas apropriadas, posiciona-se esferas de rubi no furo da gaxeta seguindo a recomendação de que o diâmetro do rubi

tenha aproximadamente um terço da espessura da gaxeta. Na sequência, é preenchido o furo da gaxeta com o material a ser analisado. É recomendado, entre cada passo do processo, checar se o rubi está posicionado no interior do furo da gaxeta, procurando pelo sinal de fluorescência em 694 nm, característico do rubi. O procedimento de preparo de amostra foi seguido com rigorosidade para assegurar melhor qualidade de sinal.

Ao término da montagem da DAC, é realizado o carregamento de meio transmissor de pressão gasoso. Neste trabalho, optou-se por utilizar o neônio pela sua ótima característica de transmissão hidrostática de pressão no intervalo do trabalho, com desvio padrão de 0,3 GPa em 40 GPa [49], e pela sua disponibilidade.

O controle de pressão da DAC é feito pela inserção pressurizada de hélio em uma membrana. O controle da pressão na membrana é realizado de forma digital. A estabilização da pressão é um ponto crucial no processo, para obter uma baixa variação da pressão inicial da medida com a pressão final. Para a amostra CBSB foram definidos um intervalo de 5 minutos de espera, inicialmente. Na pressão da membrana de 31,1 Bar, equivalente a aprox. 5 GPa na DAC, foi aumentado o tempo de estabilização para 7 minutos, em 38,5 Bar na membrana, equivalente a aprox. 15 GPa, aumentou-se para 10 minutos. Para a amostra de CSB, em que os passos de pressão foram maiores, optou-se por manter 10 minutos de estabilização de pressão desde o início, sem haver necessidade de aumento neste tempo.

As espectroscopias Raman na linha EMA foram desenvolvidas com laser de 532 nm, potência em 50 mW e grade de 1200 l/mm. Na amostra de CBSB, optou-se por iniciar os experimentos com a fenda de 25 μm , próximo de 8 GPa foi empregada a fenda de 50 μm e mais uma vez trocada, em 12 GPa, por uma fenda de 100 μm . Como não houve perda de qualidade das medidas, optou-se pela fenda de 100 μm desde o início para a amostra de CSB.

O tempo de aquisição das medidas também sofreu alterações. A amostra de CBSB demonstrou diminuição na intensidade observada com o aumento de

pressão, as medidas iniciaram em 5 minutos, ao chegar em 3 GPa aumentou-se para 7 minutos e a partir de 5 GPa aumentou-se o tempo de aquisição para 10 minutos. Pelos mesmos motivos, a amostra de CSB teve seu tempo de aquisição alterado dos iniciais 10 segundos, para 30 segundos em 6 GPa, 5 minutos em 10 GPa, 7 minutos em 20 GPa e 10 minutos em 39 GPa, retornando nas medidas de descarregamento de pressão, para 7 minutos na medida de em 20 GPa e 3 minutos em 5,5 GPa em diante.

3.2.4 Análises Térmicas

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em equipamento da marca Shimadzu TGA-50 com fluxo de argônio 50 mL/min, aplicando uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até 900 °C.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em equipamento Shimadzu DSC-60 com fluxo de argônio de 500 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min até 450 °C e taxa de resfriamento de -10 °C/min até 100 °C.

3.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Os modelos teóricos desenvolvidos neste trabalho foram criados através da Teoria do Funcional da Densidade (TFD) utilizando o pacote CRYSTAL17 [47]. O passo inicial para modelar uma estrutura via TFD é escolher um conjunto de bases atômicas. As bases escolhidas de Cs e Bi são de autoria de Laun e Bredow [51], Sb de autoria de Laun e Bredow [52] e a base de Br, Oliveira et. al. [53]. As três bases atômicas são de valência tripla- ζ e qualidade de polarização denominadas “pob_TZVP_rev2”, indicando que foram revisadas para maior confiabilidade das bases. Ademais, todas as bases utilizadas encontram-se disponíveis ao público no site do CRYSTAL17.

As escolhas das fichas cristalográficas foram realizadas com base na qualidade e confiabilidade oferecidas. As pesquisas utilizaram a base de dados ICSD. Com isso, foram buscadas primeiro as estruturas de CBB trigonal P-3m1 e CSB trigonal P-3m1, obtendo-se as posições atômicas de cada elemento constituinte na célula unitária, e com isso configurar os cálculos de bulk e

otimização da geometria simulada. A estrutura CBSB não possui correspondência na base de dados e para desenvolver o modelo deste composto empregou-se o comando ATOMSUBS, substituindo um átomo de bismuto por um átomo de antimônio na estrutura de CBB.

Após isso, foram realizados testes com os diferentes funcionais, inicialmente com o funcional B3LYP, seguindo para HSE06, PBE, PBE0 e WC1LYP, a fim de encontrar os resultados que mais se assemelham com os resultados experimentais apresentados pela literatura. Posteriormente, foi adotado o funcional HSE06-D3 na realização de simulações de espectroscopias Raman e alta pressão. Estes cálculos foram realizados empregando o processo de otimização de estrutura, em que os critérios de truncamento para convergência na energia total das integrais bieletrônicas, Coulomb e séries de troca HF foram definidas como 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} e 10^{-16} . Os fatores de contração para Pack-Monkhorst e Gilat utilizados foram 6 e 6, enquanto que a mudança de nível de autovalor foi definida com os parâmetros 15 e 1. Os cálculos de espectroscopia Raman e Infravermelho, propriedades eletrônicas e altas pressões utilizaram as mesmas configurações e funcionais que sua estrutura otimizada.

3.3.1 Simulação de Altas Pressões por EOS

A simulação dos materiais em altas pressões foi realizada nas amostras de CBB e CSB e seguiu a metodologia citada anteriormente para a seleção de fichas cristalográficas iniciais nas fases trigonais P-3m1, presentes em pressão atmosférica. De acordo com Samanta *et al.* [54], CBB em altas pressões sofre transições de fases isoestruturais, em 1,3 GPa e em 3,1 GPa, e para o grupo espacial triclinico P-1, em 6 GPa. O grupo espacial P-1 tem como característica a diminuição da simetria de sua célula unitária, o que dificulta a simulação computacional. Pensando nisso, adotou-se como estratégia de trabalho a estrutura monoclinica C2/c, como um ponto intermediário entre as estruturas observadas por Samanta. O material CBB é o único que contém ficha cristalográfica C2/c no banco de dados ICSD, sendo realizada modificações para a simulação de CSB.

A simulação em altas pressões utilizou a funcionalidade do CRYSTAL de simulação através de equações de estados universais. No arquivo de *input* do CRYSTAL é adicionado o comando EOS, que sinaliza a utilização da função, e na linha seguinte o comando PRANGE, que recebe três argumentos, pressão inicial, pressão final e quantos pontos devem ser calculados entre eles.

Por fim, foram realizadas simulações nos intervalos de pressão 0 até 8 GPa, com passo de 0,5 GPa, e de 5 até 100 GPa, com passo de 5 GPa, nos materiais CBB e CSB, para as geometrias trigonais P-3m1 e monoclinica C2/c.

Para a análise dos resultados das EOS foi adotado um simples cálculo para relativizar os valores obtidos pelo número de átomos que formam cada célula unitária. Como a fase monoclinica acomoda o dobro de átomos em uma célula mais volumosa, dividiu-se por 2 os valores de energia e volume obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão abordados os resultados obtidos experimentalmente, pelas análises de difração de raios X, espectroscopia Raman em pressão ambiente, espectroscopia Raman em altas pressões e análises térmicas, e via modelagem por métodos computacionais, com simulação de espectroscopia Raman, configuração estrutural, densidade de estados e estrutura de bandas.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os resultados obtidos por DRX em temperatura e pressão ambientes estão indicados na Figura 8. Nela é possível observar 3 padrões de difração referentes às amostras de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ preparadas neste trabalho, um ao porta amostras e um quinto difratograma referência [55]. Destas, é importante salientar que o halo amorfo presente do ângulo de 5° até 20° é totalmente proveniente do porta amostras que, em situações normais, não influenciaria no padrão de difração observado, porém, devido ao baixo volume de amostra sintetizada, acabou estando presente em todas as medidas. Para comprovar isso, foi realizada uma medida somente do porta amostras, indicado em cor preta. Além disso, por não haver calibração para a condição de medida utilizada, ocorre um deslocamento gradual para valores maiores. As amostras de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ foram chamadas de diclorometano, 2-propanol e tolueno, em alusão à variação do antissolvente empregado durante a síntese do material, nomenclatura que será utilizada também para a amostra de $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$. Os resultados obtidos de cada amostra apresentam essencialmente o mesmo difratograma, que também coincide com o padrão apresentado por Lazarini [55].

Segundo o padrão de DRX, foram obtidas amostras com boa cristalização, as estruturas obtidas são trigonais de grupo espacial P-3m1 (164), em fase única, com seus picos principais $22,65^\circ$, $27,80^\circ$ e $32,23^\circ$ referentes aos planos (1 1 0), (2 0 1) e (0 2 2), respectivamente.

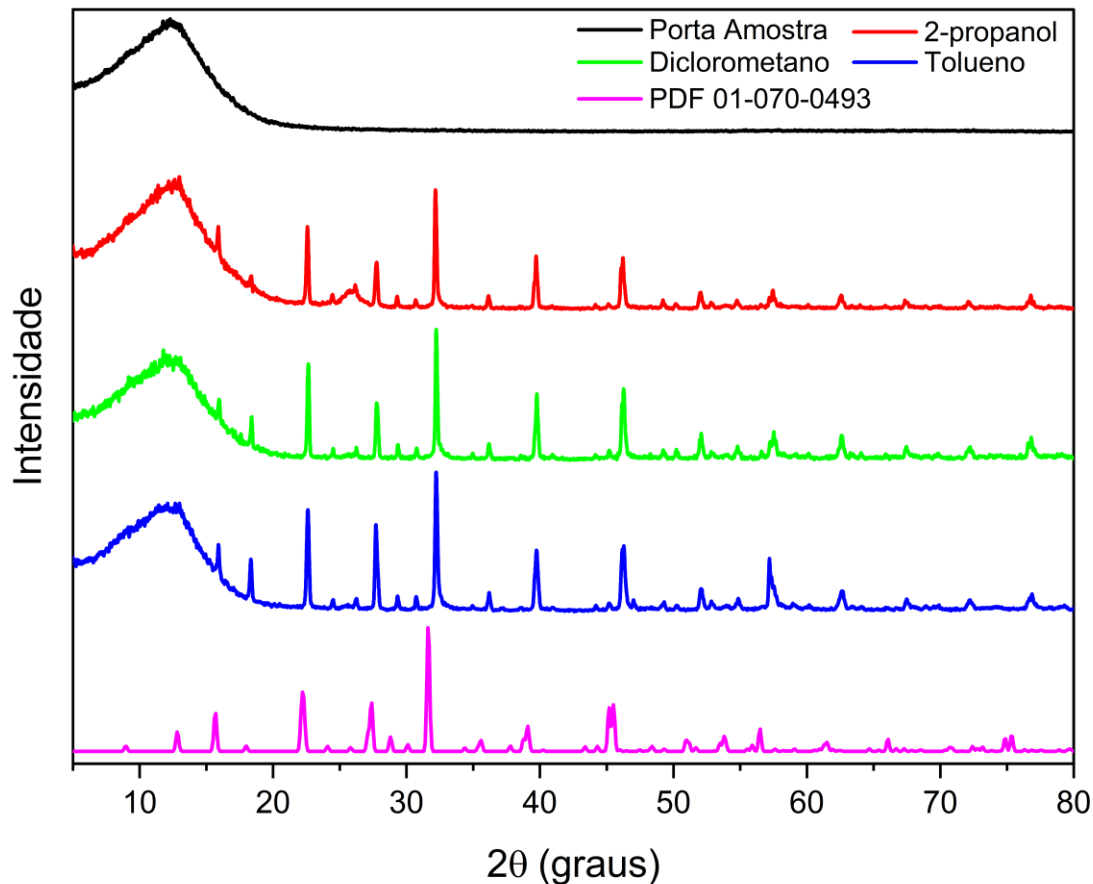


Figura 8 - Difração de raios X das amostras de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, porta amostras e padrão referência.

De acordo com a PRADHAN, JENA e SAMAL [56], o composto $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ compartilha da mesma estrutura cristalina que o $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, entretanto, como o raio iônico do átomo de antimônio é menor que o de bismuto ocorrerá um leve desvio em direção a ângulos menores. A Figura 9 apresenta os padrões de difração obtidos de três amostras de $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, nomeadas segundo o antissolvente utilizado na sua síntese, porta amostras e a ficha cristalográfica PDF 01-077-1055. Assim como nas amostras anteriores, um pequeno volume de material foi sintetizado, revelando o halo amorfo do porta amostras, principalmente no padrão de difração da amostra chamada tolueno. Durante os demais difratogramas, uma fenda de divergência de $0,5^\circ$ foi usada, removendo em grande parte a influência do porta amostras no resultado do ensaio sem grande comprometimento de intensidade. Os difratogramas revelam ótima cristalização do material, em única fase trigonal ($P-3m1$). Os resultados de DRX revelaram que as amostras têm seus

picos principais em 22,45°, 27,60° e 31,95° referentes aos planos (1 1 0), (2 0 1) e (0 2 2), respectivamente.

Com os indicativos de que as perovskitas baseadas em bismuto e antimônio compartilham a mesma estrutura, é evidência para que seja possível a síntese a perovskita dupla $Cs_3BiSbBr_9$, mostrando também compatibilidade em todos os passos de produção por LARP. Levando em consideração os resultados das análises de DRX e espectroscopia Raman, que geraram os melhores resultados quanto à cristalinidade e intensidade do sinal (discutida na próxima seção), respectivamente, optou-se pela utilização do antissolvente 2-propanol. Com isso, deu-se sequência à síntese da perovskita dupla $Cs_3BiSbBr_9$.

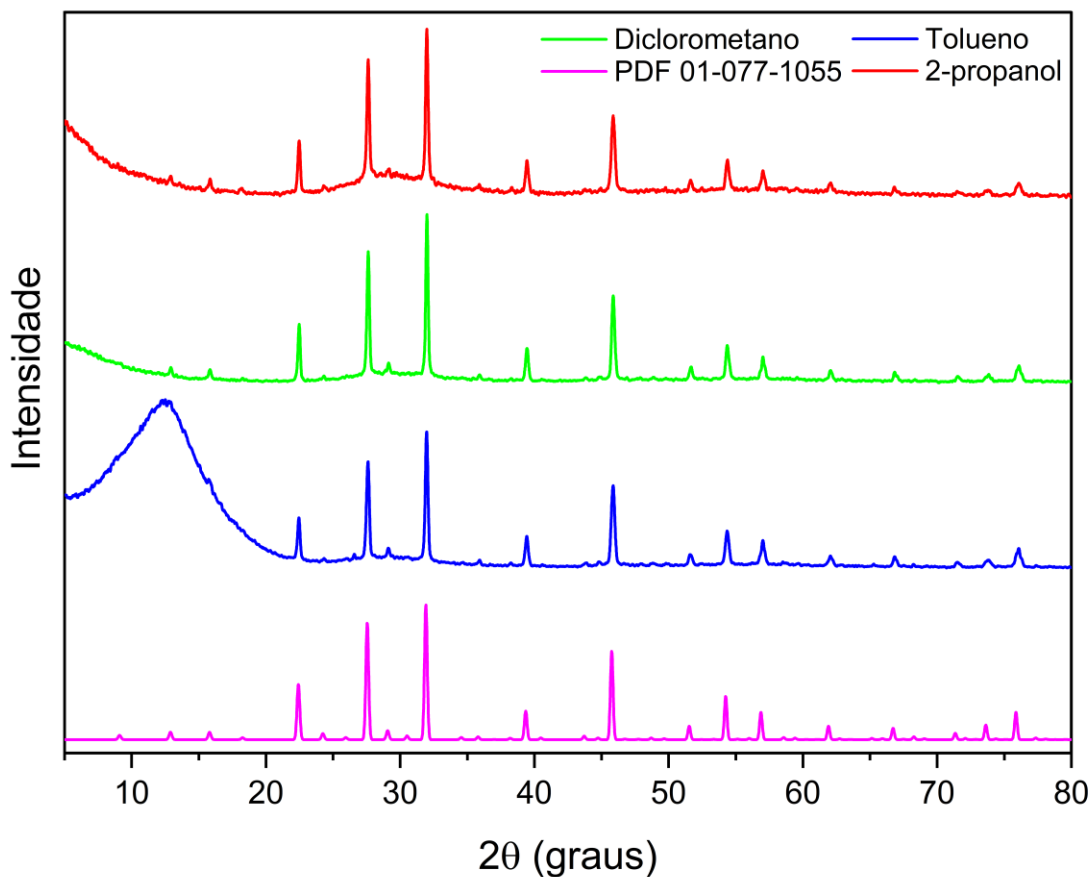


Figura 9 - Difração de raios X das amostras de $Cs_3Sb_2Br_9$, porta amostras e padrão referência.

A Figura 10 apresenta os difratogramas das amostras de $Cs_3Bi_2Br_9$, $Cs_3Sb_2Br_9$ e $Cs_3BiSbBr_9$, aqui nomeadas como CBB, CSB e CBSB, respectivamente. A principal preocupação quanto à síntese de CBSB residia na

possibilidade de formação simultânea de CBB e CSB, em vez de uma substituição parcial de sítios de Bi e Sb na estrutura cristalina. Segundo o observado, o pico em $22,5^\circ$ do CBSB não resulta da soma dos picos registrados em $22,45^\circ$ (CSB) e $22,65^\circ$ (CBB). Comportamento análogo é observado para os picos em $27,7^\circ$ e 32° , considerados os três principais picos de difração do material. Dessa forma, não há indícios de coexistência de fases distintas, confirmando que o material obtido apresenta estrutura única e homogênea.

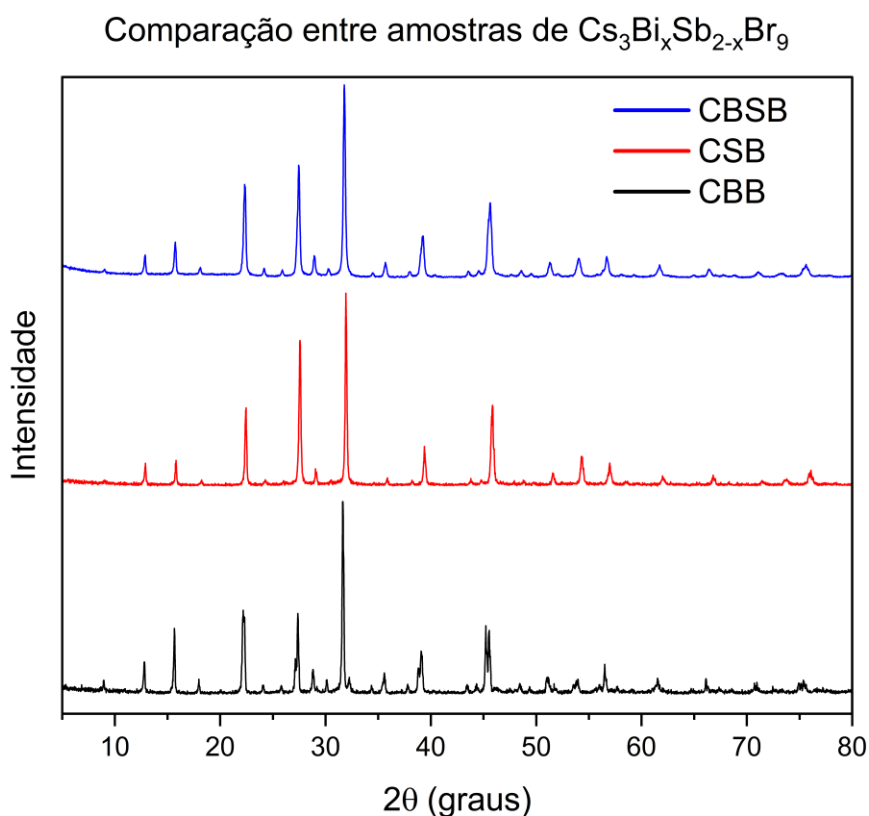


Figura 10 - Difração de raios X das amostras de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (CBB), $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (CSB) e $\text{Cs}_3\text{BiSbBr}_9$ (CBSB).

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN EXPERIMENTAL E SIMULADO

Os espectros Raman medidos são apresentados na Figura 11, discriminando as amostras em função do antissolvente utilizado para a reprecipitação do material, sendo eles 2-propanol, tolueno e diclorometano, em comparação com o resultado de simulação computacional que mais se aproxima do espectro observado experimentalmente. Como evidenciado, os modos de todas as amostras coincidem seus ápices de forma satisfatória, embora a intensidade

das leituras varie bastante conforme o antissolvente empregado na síntese da amostra, especialmente tolueno. Além disso, o espectro simulado por TFD se assemelha aos resultados obtidos experimentalmente, que podem ser melhor confrontados na Tabela 1, com os modos vibracionais posicionados em $64,6 \text{ cm}^{-1}$, 66 cm^{-1} , $78,7 \text{ cm}^{-1}$, $91,3 \text{ cm}^{-1}$, $174,4 \text{ cm}^{-1}$ e $194,7 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que os valores experimentais variaram próximos de 51 cm^{-1} , 62 cm^{-1} , 65 cm^{-1} , 77 cm^{-1} , 92 cm^{-1} , 166 cm^{-1} e 191 cm^{-1} , respectivamente.

Tabela 1 - Análise dos modos vibracionais da amostra de CBB e simulação por TFD.

Experimental (cm-1)	Simulado (cm-1)	Varição (cm-1)	Modo	Átomos Envolvidos	Tipo de Vibração
51	50,5	-0,5	A1g	Cs-Br-Bi	
62	64,6	2,6	A1g	Br-Cs	Rotacional
65	66,0	1	Eg	Br-Cs-Br e Br-Bi-Br	Rotacional
77	78,7	1,7	Eg	Br-Cs e Bi-Br-Cs	Rotacional
92	91,3	-0,7	A1g	Br-Bi-Br	Rotacional
166	174,4	8,4	Eg	Br-Bi	Alongamento
191	194,7	3,7	A1g	Br-Bi-Br	Alongamento

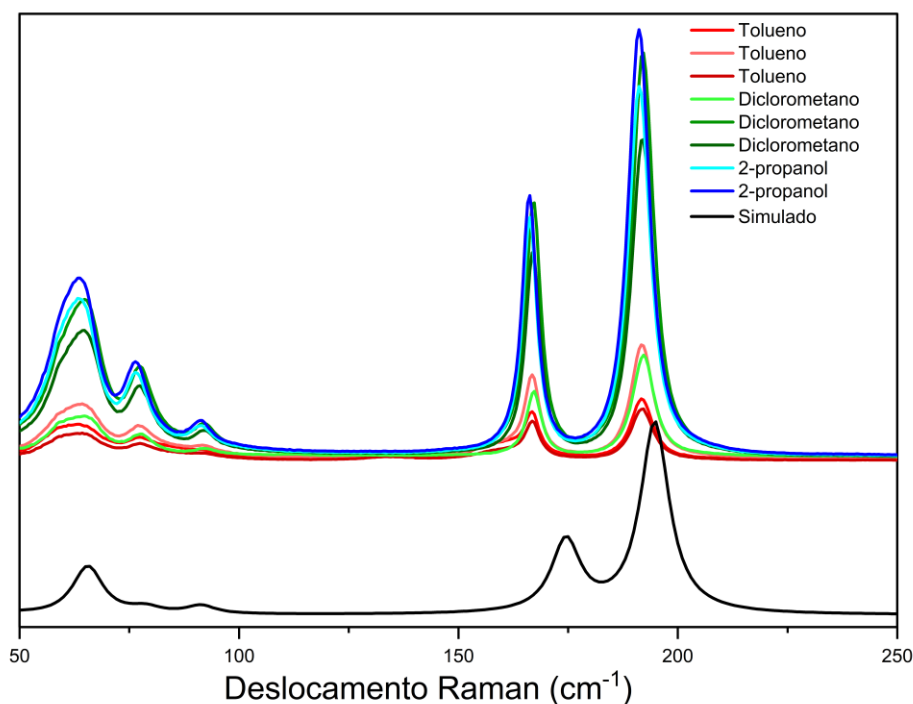


Figura 11 - Espectroscopia Raman das amostras de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, em que se observa o espectro simulado em comparação com os resultados experimentais.

Segundo Valakh [57] são formados octaedros de BiBr_6 na estrutura da perovskita que devem apresentar 5 modos vibracionais, 2 A_{1g} e 3 E_g , com os átomos de Bi tendo duas vibrações atribuídas a eles, sendo uma E_g e outra A_{1g} , nas posições 167 cm^{-1} e 192 cm^{-1} , respectivamente, enquanto que os modos vibracionais restantes seriam referentes ao movimento dos átomos de Br, um E_g correspondente a vibração do octaedro no eixo xy, enquanto que as demais seriam vibrações deformacionais. Além disso, o estudo de Valakh somente identificou as naturezas dos modos vibracionais em 167 cm^{-1} e 192 cm^{-1} .

Em relação a isso, a simulação computacional elucidou questões como a identificação da natureza dos modos vibracionais. Utilizando os meios computacionais, observa-se uma convergência na definição do caráter de cada modo vibracional, sendo que, segundo os valores obtidos, o modo em $50,5$ é A_{1g} , em $64,6 \text{ cm}^{-1}$ é A_{1g} , E_g em 66 cm^{-1} , E_g em $78,7 \text{ cm}^{-1}$, A_{1g} em $91,3 \text{ cm}^{-1}$, E_g em $174,4 \text{ cm}^{-1}$ e A_{1g} em $194,7 \text{ cm}^{-1}$.

A figura 12 apresenta a comparação entre os espectros dos pós obtidos utilizando tolueno, diclorometano e 2-propanol, com a adição do espectro Raman simulado com o funcional HSE06. Os modos vibracionais observados para o material sintetizado de CSB são coincidentes entre si, com modos em 67 cm^{-1} , 74 cm^{-1} , 182 cm^{-1} e 211 cm^{-1} , além de indicar um possível modo em 53 cm^{-1} . Liu *et al.* [58] relatam que o modo em 182 cm^{-1} corresponde a um modo vibracional A_{1g} de alongamento, enquanto o modo em 211 cm^{-1} é atribuído a um E_g de alongamento, descrevendo também como um único modo centrado em 77 cm^{-1} , natureza E_g e com caráter de flexão, toda a banda de baixa frequência. A análise detalhada revela contribuições distintas próximas de 66 cm^{-1} e 73 cm^{-1} . As posições dos modos, a variação entre experimental e simulado, átomos envolvidos e natureza das vibrações estão detalhadas na Tabela 2.

De acordo com os resultados da simulação TFD, utilizando o funcional híbrido HSE06, tem-se boa compatibilidade entre resultados experimentais e teóricos, especialmente em relação aos modos simulados em $53,5 \text{ cm}^{-1}$, $67,2 \text{ cm}^{-1}$

Tabela 2 - Análise dos modos vibracionais da amostra de CSB e da simulação por TFD. Os modos sinalizados por * representam o mesmo modo degenerado Eg, separado para melhor descrever.

Experimental (cm-1)	Simulado (cm-1)	Varição (cm-1)	Modo	Átomos Envolvidos	Tipo
53	53,5	0,5	A1g	Cs-Br-Sb	Rotacional
67	67,2	-0,2	A1g	Br-Cs	Alongamento
74*	72,5*	-1,5	Eg	Br-Cs-Br e Br-Sb-Br	Rotacional
74*	72,5*	-1,5	Eg	Br-Cs e Sb-Br-Cs	Alongamento e Rotacional
106	109,3	3,3	A1g	Sb-Br-Cs	Flexão
182	195,0	13	Eg	Br-Sb e Br-Sb-Br	Alongamento
211	221,8	10,8	A1g	Sb-Br-Cs	Alongamento

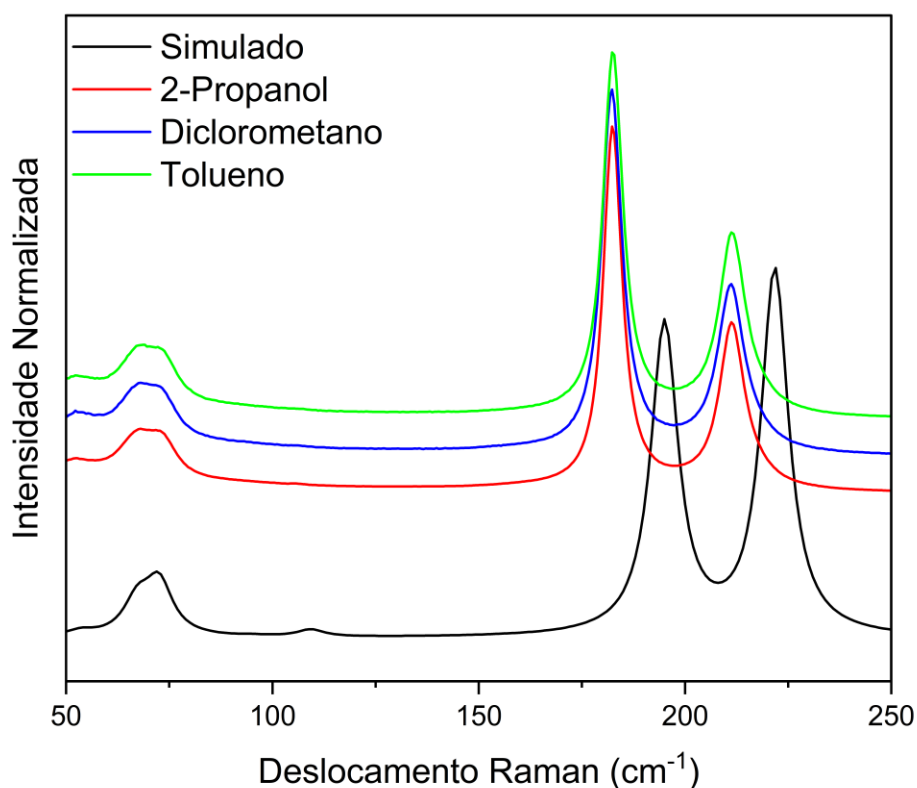


Figura 12 - Espectroscopia Raman das amostras de $Cs_3Sb_2Br_9$, em que se observa o espectro simulado em comparação com os resultados experimentais.

e $72,5 \text{ cm}^{-1}$, revelando possíveis modos A_{1g} (rotacional), A_{1g} (alongamento) e E_g (rotacional e alongamento/rotacional), respectivamente. Os modos vibracionais de maior intensidade estão posicionados em $194,0 \text{ cm}^{-1}$ e $221,8 \text{ cm}^{-1}$, um deslocamento dos valores obtidos experimentalmente próximo de 10 cm^{-1} , o que ainda é considerado aceitável, descritos como E_g (alongamento entre Br-Sb e Br-

Sb-Br) e A_{1g} (alongamento entre Sb-Br-Cs), respectivamente. É observado, também, um modo A_{1g} de flexão em 109 cm^{-1} com correspondente em 106 cm^{-1} de baixa intensidade nas medidas experimentais em pressão atmosférica e que ganha considerável intensidade em 2 GPa, como será descrito adiante.

Da necessidade de elencar a melhor configuração de síntese para a realização dos estudos em altas pressões e em razão dos bons resultados obtidos em ambas as perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ e $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ utilizando o antissolvente 2-propanol, tanto em definição quanto intensidade dos modos vibracionais, este foi elencado para realizar a síntese da perovskita dupla $\text{Cs}_3\text{BiSbBr}_9$.

Na Figura 13 são exibidas as espectroscopias Raman do CBSB sintetizado em 2-propanol e os espectros simulados com os funcionais HSE06 e HSE06-D3, em que, na Figura 13 (a) é identificada um deslocamento dos espectros simulados em direção a valores maiores (*blue shift*), especialmente nos modos de maior frequência. Na simulação de HSE06 foi obtido boa conformidade e pequeno desvio para valores superiores na primeira seção, abaixo de 150 cm^{-1} , como é possível verificar na Tabela 3. Por outro lado, a simulação utilizando o funcional HSE06-D3 obteve melhor conformidade no formato das bandas vibracionais da segunda seção, acima de 150 cm^{-1} , que mesmo apresentando grande *blue shift*, manteve a concordância com a simulação citada anteriormente quanto à natureza das vibrações, também detalhada na Tabela 3.

Na Figura 13 (b), a análise dos resultados experimentais indica que, na primeira seção, de 50 cm^{-1} a 150 cm^{-1} há seis modos vibracionais centrados em 54 cm^{-1} , 66 cm^{-1} , 78 cm^{-1} , 88 cm^{-1} , 100 cm^{-1} e 133 cm^{-1} . Nos resultados da simulação com o funcional HSE06 para a primeira seção são observados modos vibracionais em $52,0\text{ cm}^{-1}$, $66,1\text{ cm}^{-1}$, $70,0\text{ cm}^{-1}$, $90,0\text{ cm}^{-1}$, $104,6\text{ cm}^{-1}$ e $132,7\text{ cm}^{-1}$. De forma análoga ao citado anteriormente, a simulação com o funcional HSE06-D3 indica modos vibracionais em $63,4\text{ cm}^{-1}$, $79,5\text{ cm}^{-1}$, $83,9\text{ cm}^{-1}$, $95,1\text{ cm}^{-1}$, $110,0\text{ cm}^{-1}$ e $150,4\text{ cm}^{-1}$. Nesta seção do espectro Raman é possível perceber como as simulações superestimaram os deslocamentos Raman em direção de números de onda mais elevados, com exceção das contribuições vibracionais relacionadas ao

modo em 78 cm^{-1} , que possivelmente estão invertidas. Apesar disso, as formas de linha apresentadas pelos modelos teóricos reproduzem adequadamente o comportamento experimental, além de estarem em concordância a respeito da natureza vibracional de cada modo.

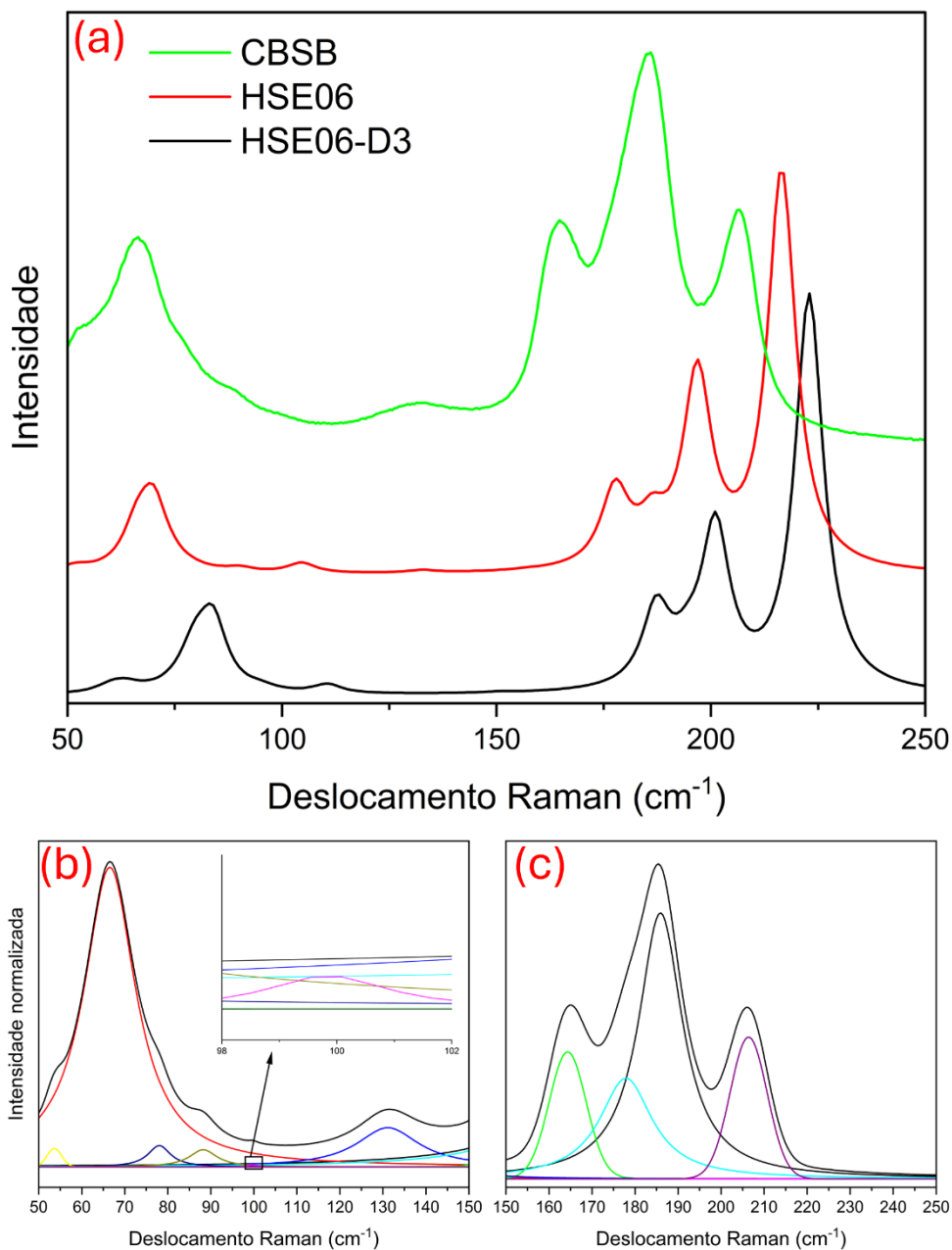


Figura 13 – (a) Resultados teóricos e experimentais de espectroscopia Raman da perovskita dupla $\text{Cs}_3\text{BiSbBr}_9$, com ênfase em (b) modos vibracionais convolucionados na primeira seção do espectro, entre 50 e 150 cm^{-1} e (c) modos vibracionais da segunda seção, entre 150 e 250 cm^{-1} .

Na Figura 13 (c), referente à segunda seção, a amostra de CBSB apresenta modos vibracionais em 164 cm⁻¹, 178 cm⁻¹, 186 cm⁻¹ e 206 cm⁻¹. O modelo simulado HSE06 prevê modos correspondentes em 177,6 cm⁻¹, 186,3 cm⁻¹, 196,8 cm⁻¹ e 216,5 cm⁻¹, enquanto o HSE06-D3 posiciona os modos em 150,4 cm⁻¹, 187,0 cm⁻¹, 194,0 cm⁻¹, 201 cm⁻¹ e 222,9 cm⁻¹. Esta seção apresenta boa correlação entre os resultados obtidos, contudo, as simulações continuam apresentando deslocamentos positivos nos números de onda em relação aos valores experimentais.

A respeito da natureza das vibrações obtidas por simulação, discriminadas na Tabela 3, pode-se notar que ambos funcionais corroboram quanto à caracterização (coluna Modo) e os responsáveis pela vibração, porém se contradizem em frequências mais baixas, especialmente < 96 cm⁻¹.

Tabela 3 - Análise dos modos vibracionais da amostra de CBSB e das simulações por TFD.

CBSB			HSE06			HSE06-D3				
Posição (cm-1)	Posição (cm-1)	Variação (cm-1)	Modo	Átomos Envolvidos	Tipo	Posição (cm-1)	Variação (cm-1)	Modo	Átomos Envolvidos	Tipo
54	52	-2	A _{1g}	Cs-Br-Sb	Rotac.	63,4	9,4	A _{1g}	Br-Cs-Br	Rotac.
66	69,7	3,7	E _g	Br-Bi-Br	Rotac.	83,9	17,9	E _g	Br-Cs	Along.
78	65,5	-12,5	A _{1g}	Br-Cs	Along.	79,5	1,5	A _{1g}	Cs-Br Cs-Br-Bi	Rotac.
88	90	2	E _g	Br-Sb-Br	Rotac.	95,1	7,1	E _g	Sb-Br-Cs	Rotac.
100	104,6	4,6	A _{1g}	Sb-Br-Cs	Flexão	110,6	10,6	A _{1g}	Sb-Br-Cs	Flexão
131	132,7	1,7	E _g	Br-Sb-Br	Outro	150,4	19,4	E _g	Br-Cs-Br	Flexão Outro
164	177,6	13,6	E _g	Br-Bi	Along.	187,0	23,0	E _g	Br-Bi	Along.
178	186,3	8,3	A _{1g}	Br-Bi	Along.	194,0	16,0	A _{1g}	Br-Bi	Along.
186	196,8	10,8	E _g	Br-Sb Br-Sb-Br	Along.	201,0	15	E _g	Br-Sb Br-Sb-Br	Along.
206	216,5	10,5	A _{1g}	Sb-Br-Cs	Along.	222,9	16,9	A _{1g}	Sb-Br-Cs	Along.

É importante destacar que as simulações computacionais para CBSB apresentaram diversos modos vibracionais ativos que foram desconsiderados devido a sua baixa intensidade. Para a simulação desta configuração é necessário realizar uma substituição manual em um dos átomos do sítio metálico, que originalmente é interpretado como simétrico (trocando por exemplo um dos átomos de bismuto por um antimônio), com isso causando uma quebra de simetria na estrutura P-3m1. Os diversos modos ativos de baixa intensidade (<1%) foram então removidos da discussão, pois acabam não sendo impactantes na forma do espectro observado, tanto na simulação quanto no experimental.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

As análises térmicas a seguir foram realizadas com o objetivo de observar a estabilidade térmica e a resistência à degradação em altas temperaturas, em atmosfera inerte. Estas análises foram pertinentes não só para relatar o comportamento dos materiais sob altas temperaturas, mas também para explorar possíveis mudanças estruturais motivadas pela adição de calor.

Na figura 14, observa-se as curvas de massa relativa por temperatura das amostras de CBB 2P, CSB 2P e CSB CC em um comparativo de propriedades entre as diferentes perovskitas, bem como mudanças motivadas pela substituição no antissolvente empregado. A análise referente à amostra CBB 2P mostra a primeira perda acentuada de massa entre 450 °C e 532 °C, com uma diminuição de aproximadamente 21% da massa inicial, com a próxima perda acentuada de massa logo na sequência em 545 °C até 782 °C, restando aproximadamente 2% de massa residual. Além disso, nota-se uma mudança na taxa de decréscimo de massa em aproximadamente 618 °C.

As amostras de CSB tem comportamento similar entre si, com ligeiras mudanças. A amostra de CSB 2P tem seu primeiro decréscimo de massa entre 268 °C e 378 °C, totalizando aproximadamente 30%. O próximo ponto de diminuição da massa é notado em 452 °C até 580 °C, com perda de 35% da

massa inicial, aproximadamente. Uma terceira faixa de decréscimo de massa acontece em 592 °C e termina em 712 °C, restando apenas 5% de massa residual. Por fim, a amostra de CSB CC apresenta a mesma temperatura inicial de perda de massa e se estende até 392 °C, com diminuição de 34% da massa inicial. A segunda perda de massa se inicia em 480 °C e encerra em 593 °C, com decréscimo de 30% de massa. A terceira perda de massa em CSB CC tem início em 626 °C e termina em 765 °C, restando aproximadamente 2% de massa. As massas residuais das três amostras seguem diminuindo à medida que a temperatura aumenta até 900°C, em que todas as amostras resultam em menos de 0,5% de massa remanescente.

A amostra de CBSB apresenta uma temperatura inicial de degradação intermediária às duas outras composições. É observada o início da perda de massa em aproximadamente 364 °C, encerrando em 536 °C, com uma diminuição de 24% de massa. Entretanto, o segundo declínio de massa inicia-se em temperaturas mais altas, no intervalo de 588 °C até 890 °C, extinguindo toda a amostra, cerca de 75% da massa inicial. Além disso, é possível distinguir mudanças na taxa de degradação, uma diminuição na perda de massa em aproximadamente 655 °C e um aumento 800 °C.

Estas análises revelam que as três formulações resistem muito bem a temperaturas de até 250 °C, mas que após isso, somente a amostra de CBB 2P manteve sua composição, até aproximadamente 450 °C. Segundo Shi *et al.* [59], o aumento da temperatura causa a decomposição das perovskitas nos reagentes iniciais, CsBr e BiBr₃/SbBr₃, a discrepância entre as propriedades é uma consequência dos valores de degradação dos reagentes iniciais, com o SbBr₃ tornando-se gasoso próximo de 280 °C e o BiBr₃ tornando-se gasoso próximo de 450 °C, de acordo com diversos fabricantes de reagentes. Uma hipótese para as demais perdas de massa é a formação de compostos intermediários de menor energia de ligação que facilitam a volatilização do composto CsBr, que de acordo com o próprio fabricante, tem seu ponto de ebulição próximo de 1300 °C. Torna-se interessante a realização de ensaios auxiliares para desvendar esta questão.

Ainda na Figura 14, desta vez no gráfico inserido de DSC, foram analisadas as três composições com amostras preparadas utilizando 2-propanol, até 450 °C. Para a amostra de CBB 2P, nenhum indicador de mudança física foi observado. Já na amostra de CSB 2P, foram encontradas regiões que indicam a ocorrência de reações endotérmicas entre aproximadamente 270 °C e 380 °C, bem como um pico em 440 °C. Este resultado reafirma a volatilização que ocorre nas perovskitas baseadas em antimônio, ao mesmo tempo que a ausência de demais picos ou vales na medida afirma que o material não sofre transição de fase motivada por aumento de temperatura. O mesmo acontece durante o aquecimento na amostra de CBSB 2P, com início e fim da região de degradação de antimônio próximo das temperaturas de 280 °C e 360 °C com um pico em 445 °C. Entretanto, durante o resfriamento desta amostra, são encontrados picos de elevada intensidade em 425 °C, 335 °C e 320 °C. Estudos detalhados para avaliar a composição mostram-se interessantes para preencher as lacunas.

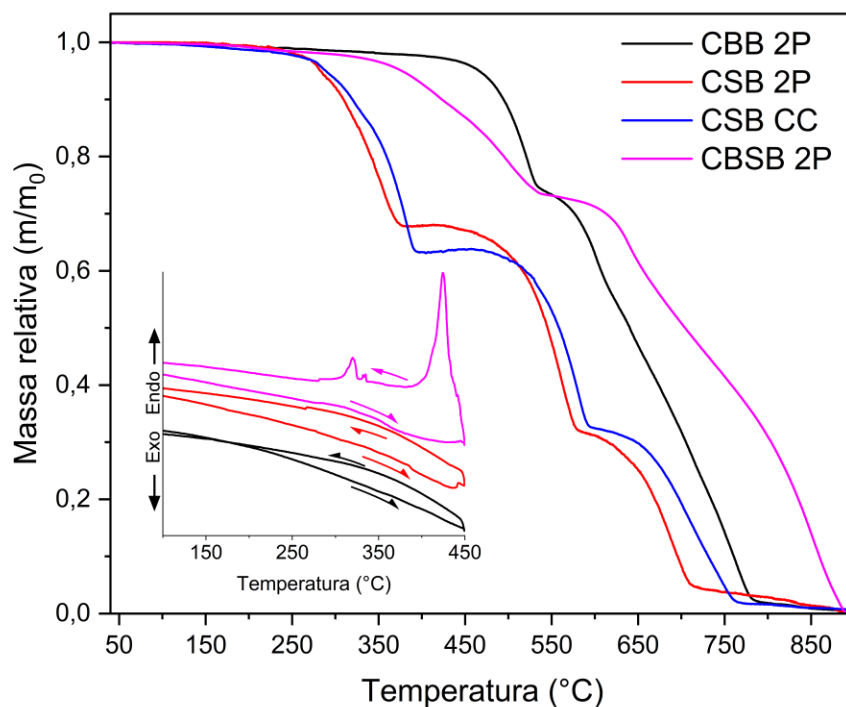


Figura 14 - Análise termogravimétrica das amostras de Cs₃Bi₂Br₉ 2-propanol e Cs₃Sb₂Br₉ 2-propanol e diclorometano, e no gráfico inserido, calorimetria exploratória diferencial de Cs₃Bi₂Br₉ 2-propanol e Cs₃Sb₂Br₉ 2-propanol.

4.4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE ALTAS PRESSÕES POR EOS

Explorando as funcionalidades das simulações computacionais possibilitadas pelo CRYSTAL, foram desenvolvidas simulações dos materiais propostos em altas pressões por meio das equações de estados (EOS) implementadas no programa. O desenvolvimento destes modelos quânticos é significativamente custoso, necessitando de muito poder de processamento e tempo ininterrupto de uso dos clusters. Por conta disso, e demais limitações estruturais, foram realizadas as simulações das perovskitas simples CBB e CSB, explorando as fases trigonal P-3m1 e monoclinica C2/c, em análise fina entre 0 GPa e 8 GPa, e outra até 100 GPa, de caráter mais exploratório.

A Figura 15 apresenta a variação no volume relativo das células unitárias com o aumento da pressão, para a perovskita CBB, em que é possível observar que a fase monoclinica possibilita uma acomodação mais otimizada de seus átomos, assumindo volumes menores a partir de 8 GPa de pressão. A diferença se evidencia ainda mais quando analisado até 100 GPa, em que a estrutura monoclinica demonstra significativa vantagem. Entretanto, é importante ressaltar

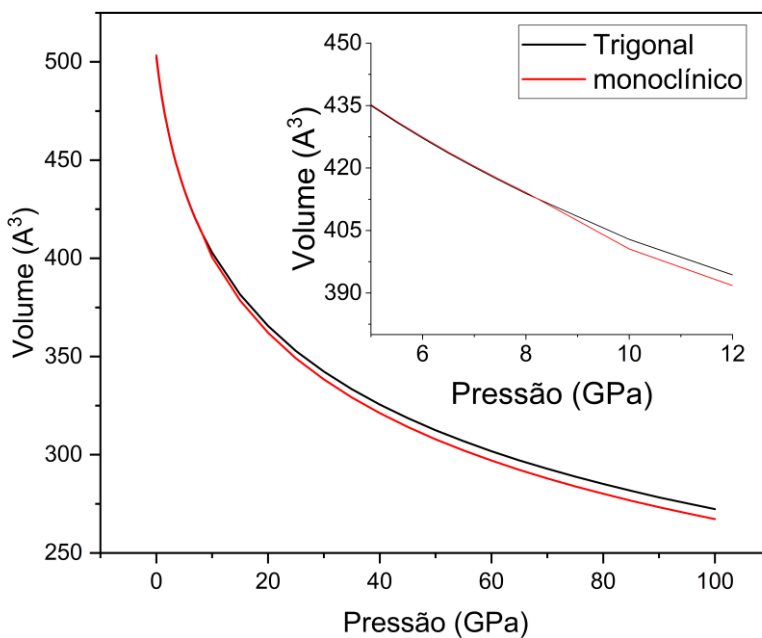


Figura 15 - Simulação de altas pressões na perovskita CBB relacionando pressão e volume.

que os cálculos do CRYSTAL travam a geometria em estruturas cristalinas, realizando um estudo termodinâmico, não levando em conta mecanismos que podem levar a amorfização, por exemplo.

Por outro lado, a Figura 16 relaciona a variação da pressão com a energia livre de Gibbs, que dita a espontaneidade das reações e mudanças nos materiais. O gráfico apresenta a diferença de energia livre de Gibbs calculada como $\Delta G = G_{\text{monoclínica}} - G_{\text{trigonal}}$. Valores positivos de ΔG indicam que a energia livre da estrutura trigonal é menor, revelando maior estabilidade termodinâmica dessa fase. De forma análoga, valores negativos apontariam preferência pela fase monoclinica. Na pressão de 0 GPa é observado que a energia livre de Gibbs é favorável à fase trigonal, vindo a mudar somente acima de 8 GPa, com a diferença entre os valores se intensificando à medida que se aumenta a pressão. Ambos os resultados da Figura 15 e 16 corroboram com o indicativo de que ocorra uma transição de fases nesta faixa de pressão.

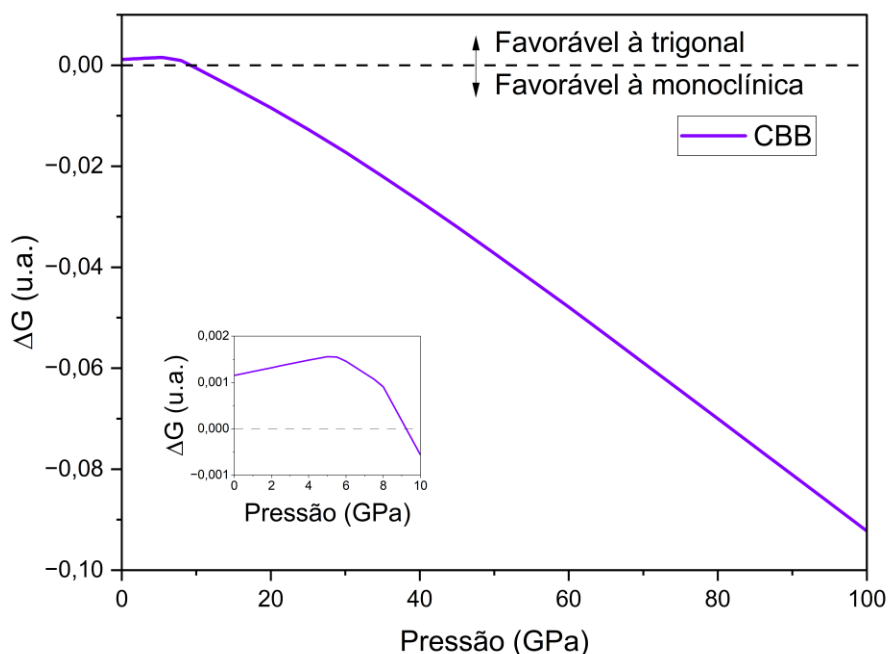


Figura 16 - Simulação de altas pressões na perovskita CBB relacionando pressão e a diferença de energia livre de Gibbs entre as fases trigonais e monoclinicas.

Samanta *et al.* [54], verifica em seu trabalho a transição em 6 GPa utilizando a técnica de difração de raios-X *in situ* com célula de bigornas de

diamante. A simulação computacional superestimou os valores para a transição de fase que foram observados experimentalmente em, aproximadamente, 2 GPa.

De maneira análoga ao material anterior, a perovskita CSB foi analisada por meio de EOS. Na Figura 17, é observada a variação no volume da célula unitária em função da pressão, porém, diferentemente do material CBB, não há alteração da fase mais estável ao longo de toda a faixa de pressão simulada. Desde as pressões mais baixas, ilustradas na Figura 17 (a), até as mais elevadas, Figura 17 (b), a estrutura trigonal demonstra menor volume em função da pressão em comparação com a configuração monoclinica.

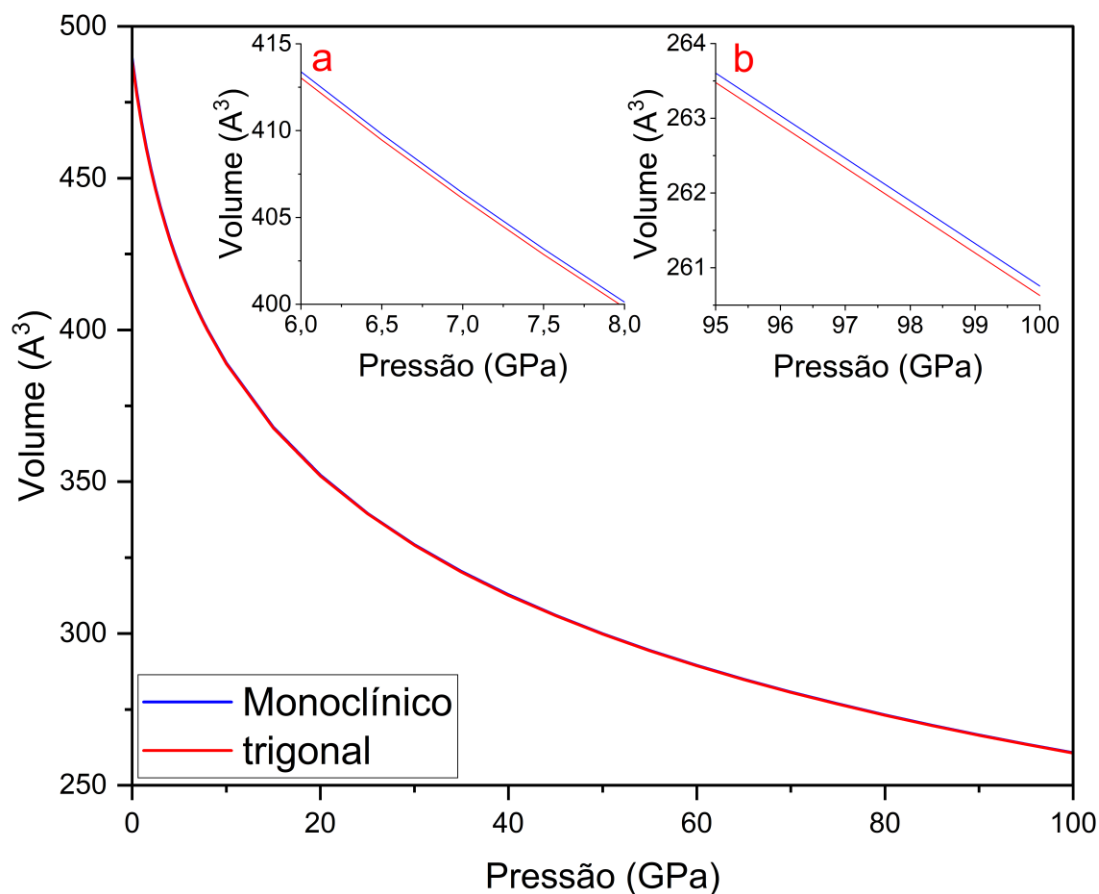


Figura 17 - Simulação de altas pressões na perovskita CSB relacionando pressão e volume. O gráfico inserido (a) revela uma aproximação na região entre 6 e 8 GPa, enquanto que o gráfico inserido (b) mostra a região entre 95 e 100 GPa.

A Figura 18 corrobora a ausência de uma transição de fase, conforme sugerido pelas simulações computacionais. Como todos os pontos avaliados exibem $\Delta G > 0$, conclui-se que a fase trigonal P-3m1 é a mais estável em toda a faixa investigada.

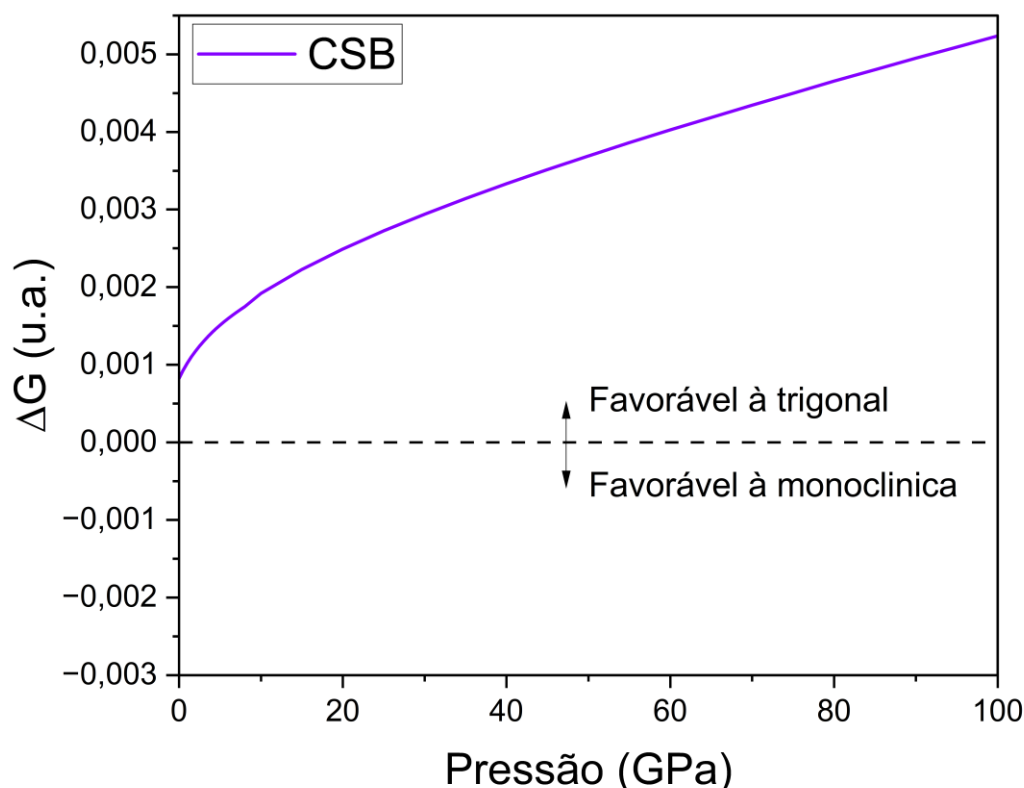


Figura 18 - Simulação de altas pressões na perovskita CSB relacionando pressão e a diferença de energia livre de Gibbs entre as fases trigonais e monoclinicas.

4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM ALTAS PRESSÕES

A proposta inicial deste trabalho era o estudo de mudanças estruturais motivadas pelas altas pressões através da técnica de DRX. Porém, em virtude de limitações operacionais decorrentes de problemas estruturais no acelerador Sirius, optou-se pela realização de espectroscopias Raman sob altas pressões como estratégia alternativa, assegurando a continuidade do estudo.

Segundo Samanta *et al.* [54], o material CBB sofre transições de fase quando submetido a altas pressões em 1,3 GPa e 3,1 GPa dentro do mesmo grupo espacial estável em pressão atmosférica, P-3m1, e em 6 GPa para uma

estrutura de menor simetria, identificado como triclínica P-1. Esse estudo explorou as características estruturais do CBB até 25 GPa, onde foi observada uma tendência para a amorfização, com o pico referente a fase P-1 convertendo-se gradualmente em um halo amorfo. Este mesmo trabalho também apresenta a evolução do espectro Raman com o aumento da pressão, revelando a total desconstrução dos modos vibracionais a partir de 15,8 GPa, com posterior reconstrução ao descarregar a pressão, mostrando-se um processo reversível.

Com base nisso, investigações foram realizadas nas amostras de CSB e CBSB para verificar seu comportamento vibracional em altas pressões e sua reversibilidade quando submetidas à pressão de 40 GPa.

A Figura 19 apresenta o conjunto de medidas Raman obtidas sob diferentes pressões da amostra de CSB, até 14 GPa. O modo vibracional M, centrado em 73 cm^{-1} , é caracterizado como um modo E_g de alongamento, conforme indicado pela simulação computacional. Este modo evolui com o aumento da pressão, deslocando-se para maiores números de onda e perdendo definição até 14 GPa. O modo N, centrado em 115 cm^{-1} , pode ser associado ao modo observado na simulação por TFD (Figura 12) em 109 cm^{-1} , definido como A_{1g} de flexão entre Sb-Br-Cs. Conforme a pressão aumenta, é possível notar um incremento gradual na intensidade do modo vibracional N, detectado pela última vez em 14 GPa. É observado a emergência de um terceiro modo, identificado como R, em 12 GPa. A hipótese para a formação deste modo é uma possível separação de R do modo M, originalmente E_g (duplamente degenerado), tornando os dois modos A_{1g} . Além disso, os modos R, M e N são totalmente desconstruídos entre 14 e 19,8 GPa, discutido adiante, na Figura 21.

Destaca-se ainda, na Figura 19, o modo O de natureza E_g de alongamento, em 185 cm^{-1} e o modo Q, A_{1g} de alongamento em 215 cm^{-1} , os quais se deslocam para valores mais elevados de deslocamento Raman com o aumento da pressão. Esse comportamento é comum quando se submete materiais ao aumento de pressão, refletindo o enrijecimento das ligações químicas. Ocorre, também, redução na intensidade do sinal absoluto.

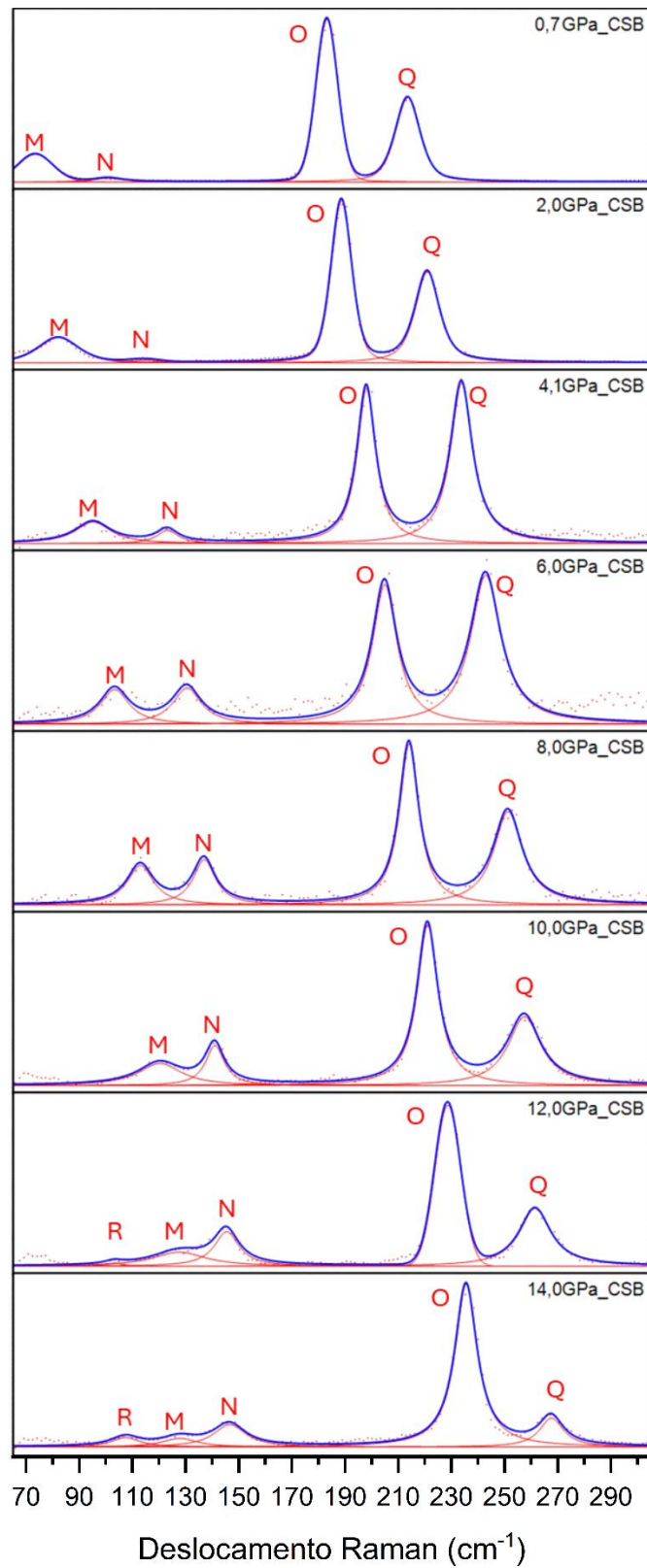


Figura 19 – Ajuste de modos vibracionais e análise da variação em função da pressão, na amostra de CSB.

A Figura 20 apresenta a evolução do centro dos modos vibracionais obtidos no ajuste de modos realizado. Os modos O e Q exibem comportamento marcadamente linear, com coeficientes de determinação R^2 de 99,8% e 97,0%, respectivamente, indicando uma evolução uniforme sob compressão. Já os modos M e N mostram redução na taxa de deslocamento em função da pressão, refletida nos valores de R^2 de 96,3% para M e 92,1% para N, sugerindo um desvio da tendência linear devido à influência de modos adjacentes ou à proximidade de uma transformação estrutural. Possivelmente, essa variação refere-se à divisão do modo E_g de M em dois modos A_{1g} distintos M e R, corroborando com a hipótese levantada anteriormente. O modo R, detectado somente em dois pontos experimentais, apresenta $R^2 = 100\%$, mas esse valor não possui significado estatístico, devido ao número limitado de medições.

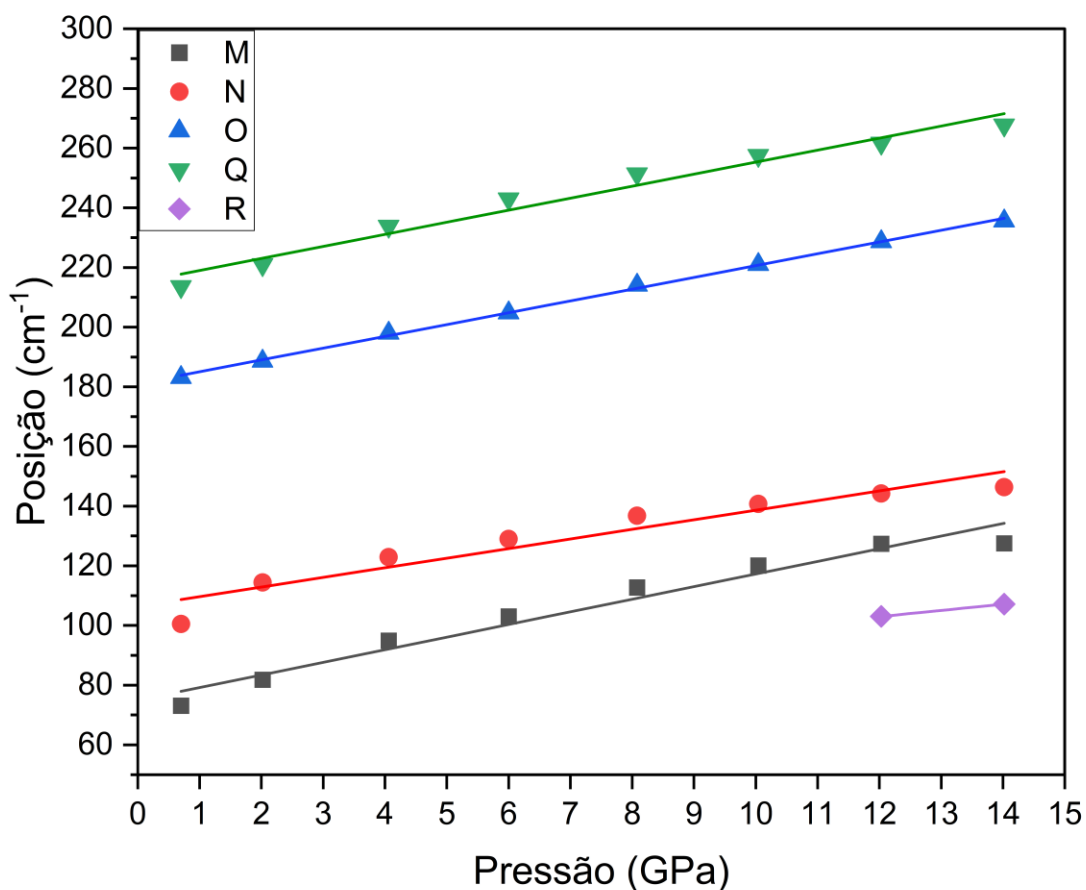


Figura 20 - Evolução do deslocamento do centro dos modos vibracionais com o aumento da pressão na amostra de CSB.

Na Figura 21, é verificada a desconstrução dos modos vibracionais e uma grande queda na intensidade ao atingir 19,8 GPa, indicando possível aumento de desordem estrutural sob altas pressões, ou seja, diminuição da simetria e ordem de longo alcance em octaedros de SbBr_6 , o que pode ser interpretado como indicativo de amorfização do material neste intervalo de pressão. Ao elevar a pressão a 38,8 GPa não se observou modificação no espectro Raman além do *blue shift* das bandas e o contínuo declínio na intensidade do sinal. Além disso, é interessante pontuar que há o indicativo de uma resposta fluorescente motivada pelo aumento de pressão nos espectros de 4,0 GPa e 6,0 GPa, que não foi observada na descarga de pressão em 5,5 GPa.

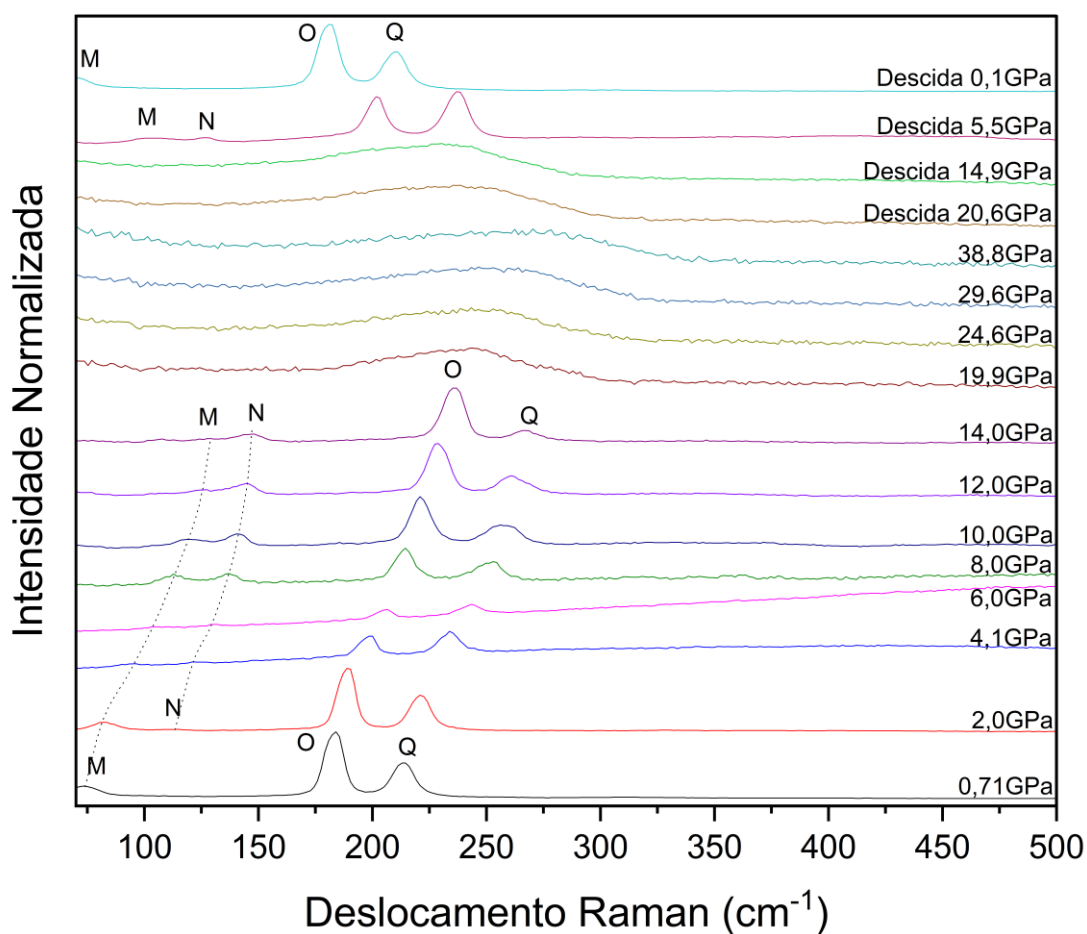


Figura 21 - Evolução da espectroscopia Raman da amostra CSB pelo aumento da pressão.

Na Figura 22, durante o descarregamento de pressão na MDAC, destacam-se as medidas de descida de pressão em 5,5 GPa e 0,1 GPa, em que é observado a reconstrução dos modos vibracionais em um processo completamente reversível, com a reaparição dos modos vibracionais. Também é observado em 0,1 GPa um leve aumento na largura a meia altura dos modos O e Q, além de um leve deslocamento ($<1,5 \text{ cm}^{-1}$) para valores menores de número de onda. Diversos fatores podem levar a este efeito, como tensão residual, alteração na microestrutura ou variação de temperatura pela incidência do laser.

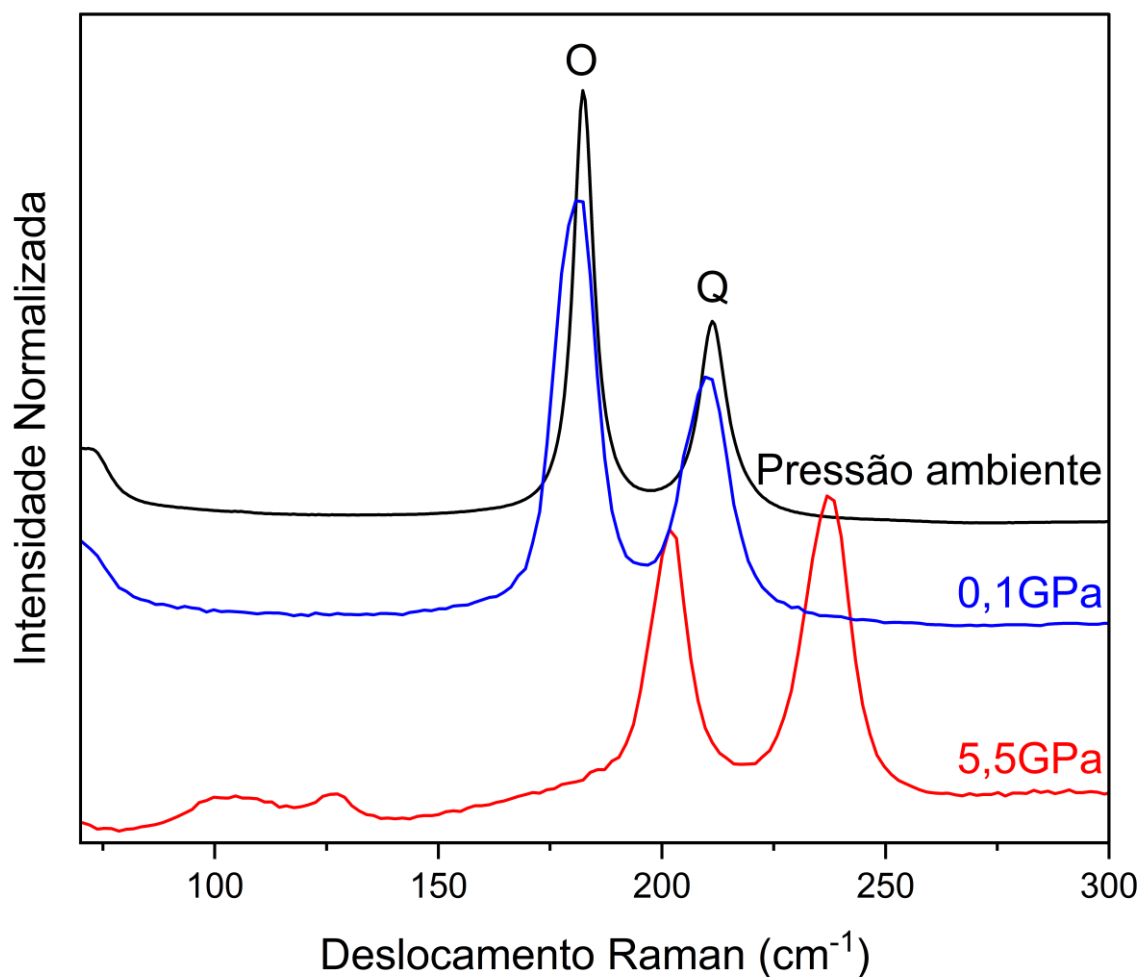


Figura 22 - Análise dos espectros Raman das amostras de CSB durante a liberação da pressão e comparação com o espectro obtido anteriormente em pressão ambiente.

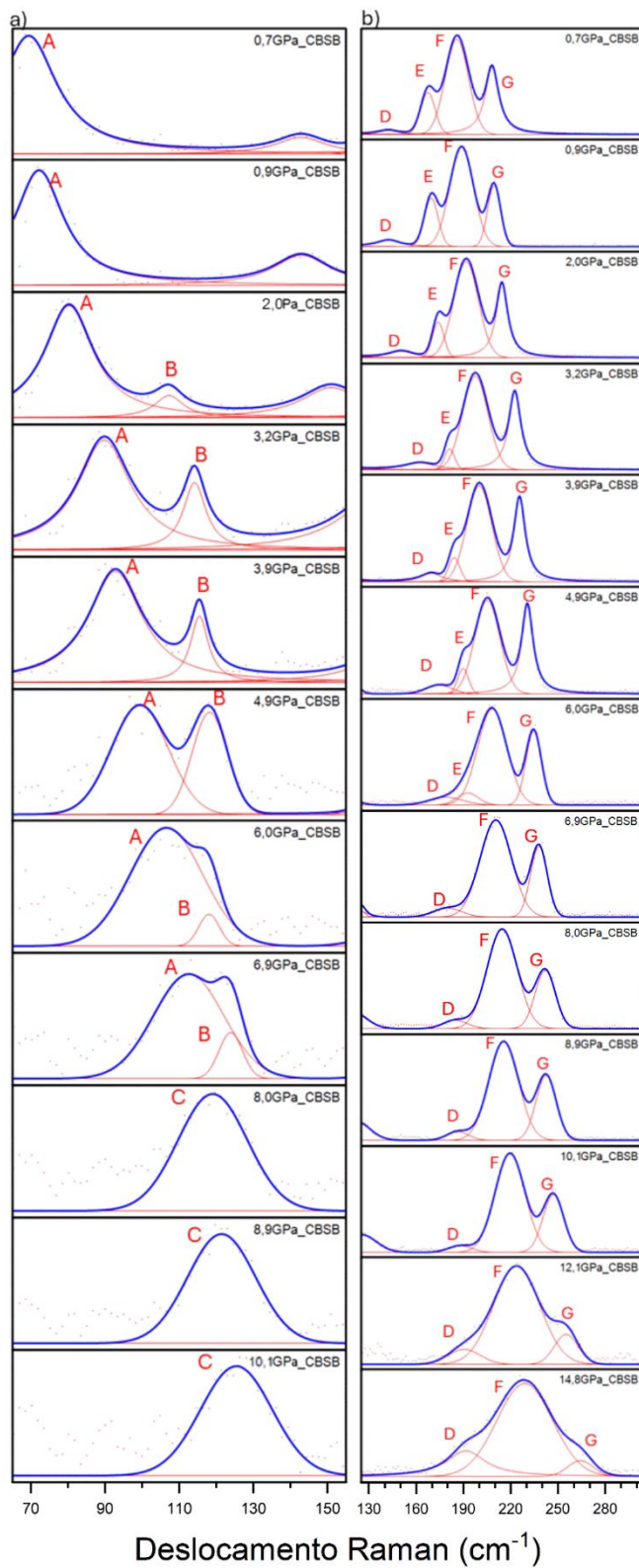


Figura 23 - Ajuste de modos vibracionais e análise da variação em função da pressão, na amostra de CBSB entre (a) 70 cm^{-1} e 150 cm^{-1} e (b) 130 cm^{-1} e 300 cm^{-1} .

A Figura 23 apresenta os espectros Raman do composto CBSB em função da pressão. Na Figura 23 (a), são identificados dois modos relevantes referentes aos modos de menor frequência, A e B. Verifica-se uma banda Raman A em 70 cm^{-1} , possivelmente a sobreposição de múltiplos modos vibracionais, discutidos na Figura 13 (b), caracterizada majoritariamente como E_g , que se apresenta mais claramente em 80 cm^{-1} em 2 GPa, devido o deslocamento para frequências mais altas. Nessa mesma pressão ocorre o aparecimento de um modo B em 107 cm^{-1} , cuja hipótese sugere um modo A_{1g} (Sb-Br-Cs) de flexão relacionado ao modo em 100 cm^{-1} , anteriormente visto. Este aumenta gradualmente de intensidade com a elevação da pressão, para então se sobrepor com o modo A em 6 GPa. A evolução nos subseqüentes aumentos de pressão mostra diminuição de intensidade e largura a meia altura, até que o modo B não seja mais identificado em 8 GPa, indicando diminuição da ordem local entre antimônio, bromo e césio.

A Figura 23 (b) apresenta os espectros Raman a partir de 130 cm^{-1} , do composto CBSB em função da pressão. São identificados quatro modos principais, designados como D, E, F e G, centrados inicialmente em $142,1\text{ cm}^{-1}$, $167,3\text{ cm}^{-1}$, $185,6\text{ cm}^{-1}$ e $208,0\text{ cm}^{-1}$, correspondentes aos modos E_g sem consenso nas simulações entre a vibração de Br-Sb-Br ou Br-Cs-Br, E_g associado ao alongamento Br-Bi, a banda majoritariamente E_g de alongamento Br-Sb e Br-Sb-Br e A_{1g} de alongamento Sb-Br-Cs, respectivamente. Estes modos vibracionais deslocam-se para maiores números de onda com o aumento da pressão, devido ao enrijecimento das ligações químicas. Entretanto, constata-se que o modo E perde intensidade com o aumento de pressão, coalescendo com o modo F em 6,9 GPa, indicativo de diminuição da simetria local e parcial perda da ordem cristalina dos octaedros de BiBr_6 , enquanto os octaedros de SbBr_6 mantêm periodicidade e simetria. A desconstrução total destes modos só é alcançada a partir de 12,1 GPa, sugerindo forte desordem estrutural e possível tendência à amorfização da rede cristalina sob altas pressões.

Em 12,1 GPa, observa-se na Figura 23 (b) a perda de definição dos modos vibracionais Raman, com grande alargamento de picos e queda de intensidade,

que sugere desordem estrutural e possível tendência à amorfização, ou uma transição cineticamente impedida.

Em análise mais detalhada, a Figura 24 apresenta a evolução do deslocamento Raman dos modos vibracionais, obtidos a partir do ajuste espectral, juntamente com o ajuste linear correspondente para cada modo. Os modos A e B exibem um comportamento linear, coerente com o enrijecimento das ligações químicas sob compressão, efeito amplamente esperado em experimentos de alta pressão. Além disso, é constatada uma mudança de comportamento próxima à pressão de 8 GPa, assim como nos demais modos vibracionais, indicada pela variação na inclinação das retas, com os modos A e B transformando-se no modo C.

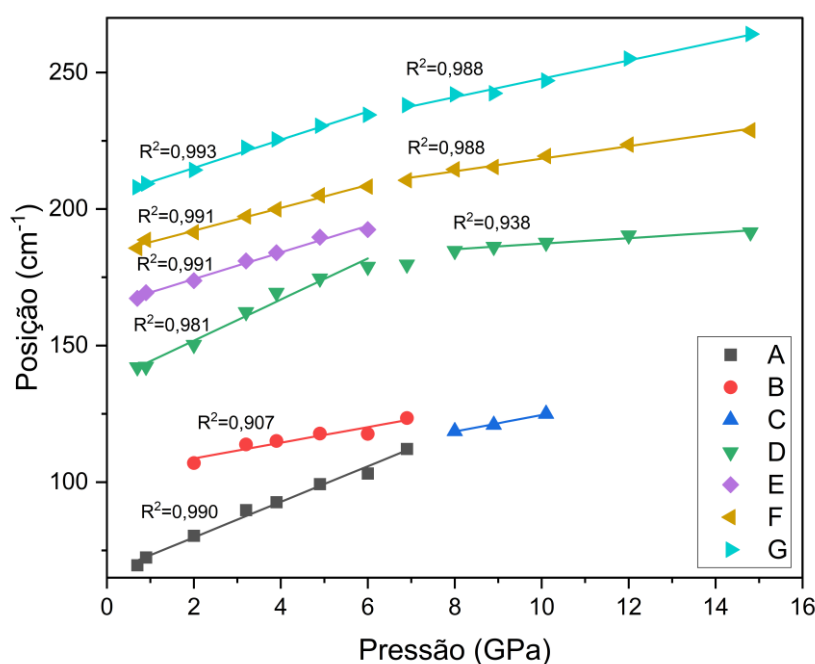


Figura 24 - Evolução do deslocamento do centro dos modos vibracionais com o aumento da pressão na amostra de CBSB.

Também na Figura 24, referente aos modos de maior frequência, observam-se que os modos D, F e G apresentam dois comportamentos que melhor os descrevem, um anterior a 6 GPa e outro posterior, coincidindo com o desaparecimento do modo E.

Ademais, os modos de menor intensidade apresentaram significativa dispersão nos pontos experimentais, consistente com a baixa intensidade do modo, que se confunde parcialmente com ruído e background, reduzindo a precisão na determinação de suas posições.

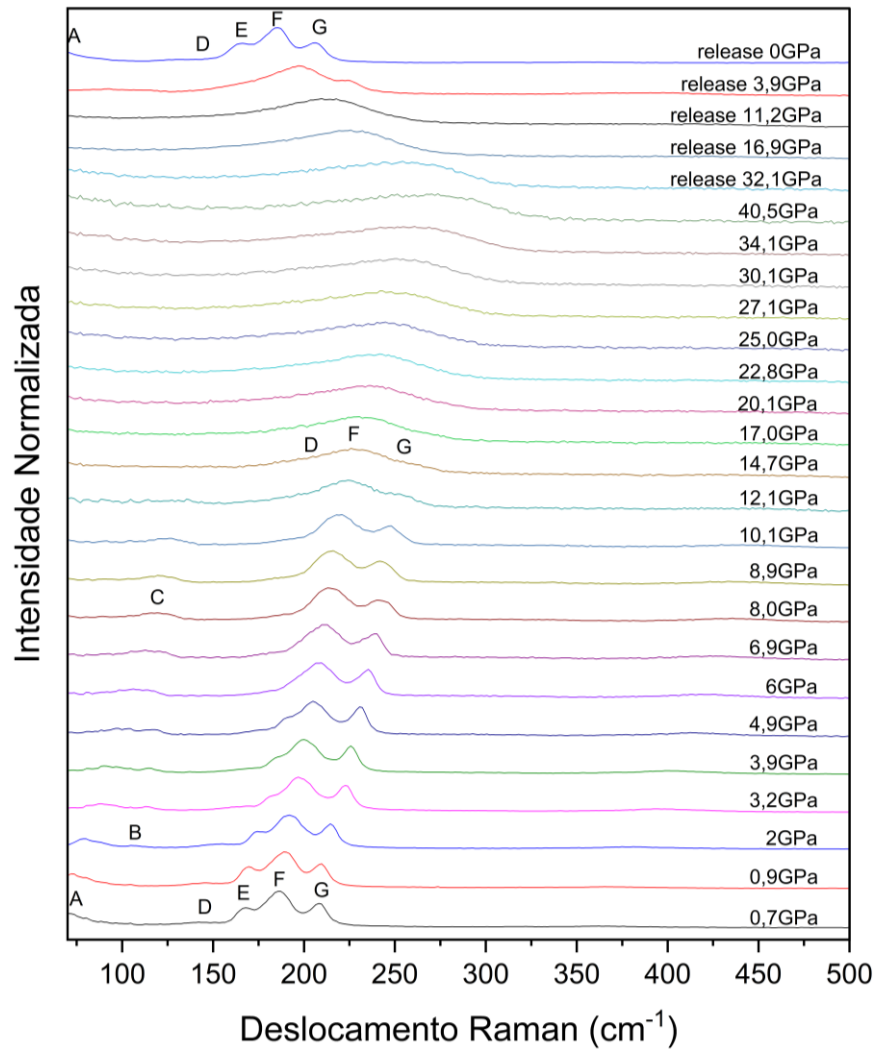


Figura 25 - Evolução da espectroscopia Raman da amostra CBSB pelo aumento da pressão.

A Figura 25 revela que, mesmo com o aumento da pressão até 40 GPa, nenhum novo modo Raman foi identificado, apenas um deslocamento contínuo da banda Raman remanescente em direção a maiores números de onda, sem definição espectral, evidenciando o predomínio de comportamento amorfo sob compressão extrema. O procedimento de descompressão incluiu medições de

espectroscopia Raman em mais cinco pontos de pressão. Nos pontos próximos de 32, 17 e 11 GPa, não foram observadas reconstrução dos modos Raman, apenas o recuo da banda vibracional remanescente para menores números de onda, coerente com o relaxamento da rede cristalina.

Na figura 26 pode-se observar como os modos vibracionais de alta frequência ressurgem a partir de 3,9 GPa, com modos ainda bastante alargados, indicando o início da recuperação da simetria local, possivelmente retardada pela

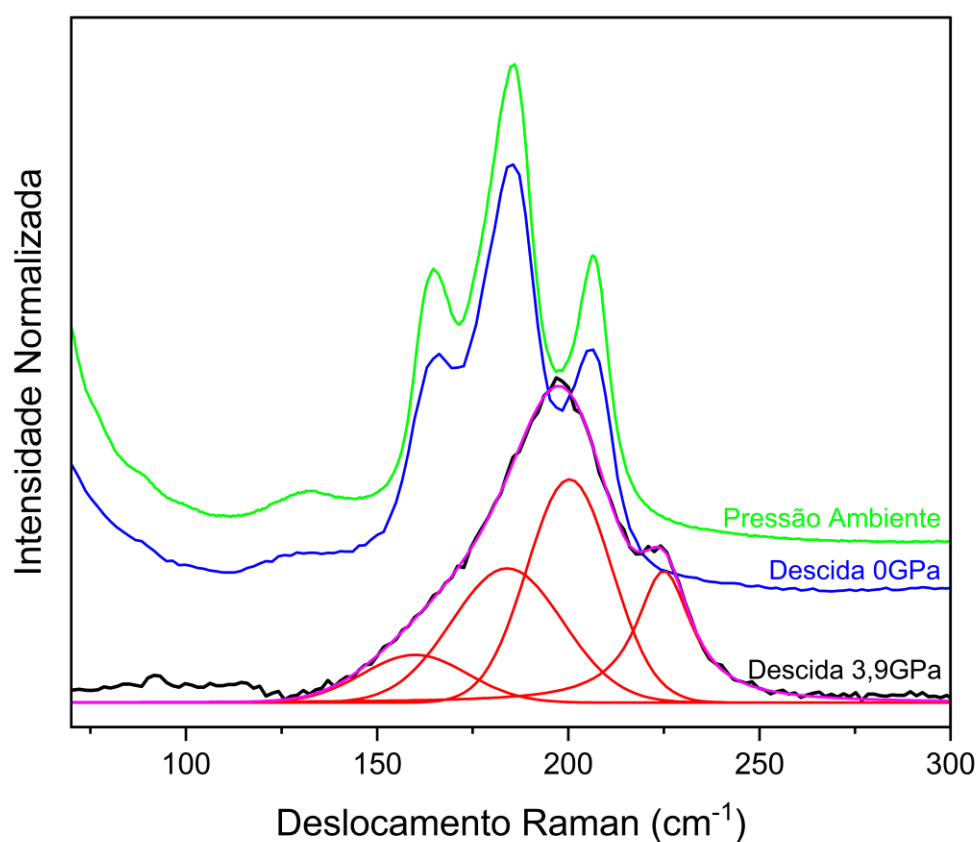


Figura 26 - Análise dos espectros Raman das amostras durante a liberação da pressão e comparação com o espectro obtido em pressão ambiente.

cinética de reordenação estrutural. Finalmente, em 0 GPa, observa-se a reformação completa dos modos Raman originais, evidenciando que o sistema apresenta comportamento reversível após o ciclo de compressão e descompressão.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho reúne informações valiosas a respeito das perovskitas de haleto livres de chumbo $Cs_3Bi_xSb_{2-x}Br_9$ tanto em trabalhos experimentais, com investigações empregando técnicas como DRX, espectroscopia Raman e altas pressões com o uso de DAC, quanto usando simulações computacionais por TFD.

Primeiramente, pode-se afirmar que as perovskitas foram obtidas de forma satisfatória, na fase trigonal P-3m1 desejada, utilizando o método LARP, um método fácil, rápido e que possibilita tunabilidade nas características do sintetizado através da variação de fatores de síntese, como temperatura, solventes, concentração, entre outros. As perovskitas sintetizadas neste trabalho foram obtidas à temperatura ambiente e sem necessidade de controle de atmosfera.

As difrações de raios-X das amostras indicam que o método de síntese obteve amostras na fase trigonal P-3m1. No caso da perovskita CBSB, a síntese resultou em uma solução sólida homogênea, um dos principais objetivos do trabalho. Além disso, estas caracterizações serão base para investigações futuras em altas pressões por DRX *in situ*.

De forma complementar a identificação realizada pelos DRX, as espectroscopias Raman em pressão ambiente também desempenharam papel importante na caracterização do material. Enquanto o DRX apresenta a cristalografia do material, os espectros Raman corroboraram a afirmação de que a composição e as ligações realizadas estavam de acordo com o proposto. Além disso, o espectro da simulação computacional ao ser relacionada com o experimental possibilitou a validação do modelo proposto por TFD, enquanto que o próprio modelo propõe elucidar a respeito da natureza dos modos vibracionais, seu caráter vibracional e quais os grupos vibrantes, algumas vezes revelando modos de mais baixa intensidade que sempre estiveram ativos e que ganham maior destaque com a perturbação do sistema (como o aumento da pressão).

Explorando ainda mais as possibilidades das simulações, o emprego de equações de estados apresentou previsões de comportamento sob altas pressões

para as perovskitas simples CBB e CSB. Ao criar os modelos em estrutura trigonal P-3m1 e monoclinica C2/c, desenvolveu-se um estudo termodinâmico em função da pressão a respeito do comportamento do volume e da energia livre de Gibbs, de cada fase, que revelou a tendência de transição de fase próximo de 8 GPa em CBB, porém não mostrou a mesma tendência para CSB, indicando maior estabilidade da fase trigonal na faixa de 0 até 100 GPa.

Ainda sobre a temática de transições de fases, foram realizadas análises de DSC em atmosfera inerte, em busca de picos exotérmicos/endotérmicos, indicando uma possível modificação estrutural motivada pelo aumento de temperatura. Na faixa analisada, até 450 °C, foi obtido regiões de reação endotérmica do composto CSB entre 270 °C e 380 °C e um pico em 440 °C, aproximadamente. A amostra de CBSB apresenta similaridade, com regiões endotérmicas entre 280 °C e 360 °C e em 445 °C. Durante o resfriamento, a análise detectou três picos intensos, levantando-se a hipótese de ocorrência de recristalização em diferentes etapas, consequência da degradação parcial da amostra (estudos necessários). Junto desta análise, também foi desempenhada a técnica de TGA, até 900 °C. Ambas caracterizações indicam que as perovskitas não passam por mudanças de fase, sendo que as regiões observadas no DSC da amostra CSB e CBSB durante o aquecimento corroboram a perda de massa por degradação térmica. A amostra de CBB degrada em temperaturas mais altas, a partir de 450 °C, não estando presente na análise de DSC.

Por último, ao analisar os dados das espectroscopias Raman obtidas em alta pressão na linha EMA, nota-se que a aplicação de pressão modifica drasticamente os materiais estudados. A amostra de CSB revela uma tendência à amorfização entre 14,0 e 19,8 GPa, além de levantar a hipótese de separação do modo M de natureza E_g em dois modos não-degenerados A_{1g} , entre 10 e 12 GPa. Mesmo com o aumento de pressão até 38,8 GPa, obteve-se reversibilidade no processo, retornando aos modos vibracionais observados no espectro em pressão ambiente. Ademais, notou-se possíveis respostas fluorescentes do material em 4 e 6 GPa, que serão reavaliadas futuramente.

Ao analisar os espectros Raman em alta pressão da amostra CBSB observam-se algumas modificações, como o grande aumento de intensidade no modo B em 2 GPa e posterior congelamento entre 6,9 e 8 GPa. Também é identificada a progressiva perda de intensidade e definição, até o total congelamento do modo E em 6,9 GPa. A evolução para uma possível amorfização é notável, com a desconstrução dos modos de baixa frequência, entre 10 e 12 GPa, diminuição da intensidade e aumento da largura à meia altura dos modos de alta frequência até 14,8 GPa. Ao descarregar a pressão, é constatada a reversibilidade do processo, com o descongelamento dos modos vibracionais de alta frequência observado primeiramente em 3,9 GPa.

6 REFERÊNCIAS

- [1] FOTEINIS, S. *et al.* Environmental sustainability of light-driven processes for wastewater treatment applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 8–15, 1 maio 2018.
- [2] VILLAFÁN-VIDALES, H. I. *et al.* Hydrogen from solar thermal energy. Em: **Solar Hydrogen Production**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 319–363.
- [3] ZHOU, Y. *et al.* A brief review on metal halide perovskite photocatalysts: History, applications and prospects. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 911, p. 165062, ago. 2022a.
- [4] HUANG, J. *et al.* Rich Chemistry in Inorganic Halide Perovskite Nanostructures. **Advanced Materials**, v. 30, n. 48, p. 1802856, 10 nov. 2018.
- [5] YANG, Y. *et al.* Low surface recombination velocity in solution-grown CH₃NH₃PbBr₃ perovskite single crystal. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 7961, 6 nov. 2015.
- [6] XIANG, G. *et al.* Strain-induced enhancement of carrier transport and optical absorption in Cs₃Bi₂Br₉ perovskite. **Solid State Communications**, v. 354, p. 114918, out. 2022.
- [7] HOEFLER, Sebastian F.; TRIMMEL, Gregor; RATH, Thomas. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. **Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly**, v. 148, p. 795-826, 2017.
- [8] SHI, B.; BAI, X.; YAO, C. An end-to-end trainable neural network for image-based sequence recognition and its application to scene text recognition. **IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence**, v. 39, n. 11, p. 2298-2304, 2016.
- [9] ROY, P.; KHARE, A. Understanding the strategies to attain the best performance of all inorganic lead-free perovskite solar cells: Theoretical insights. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 11, p. 15881–15899, set. 2022.
- [10] XIE, B. *et al.* Lead-Free Cs₃Bi₂Br₉ perovskite In-situ growth on 3D Flower-like g-C₃N₄ microspheres to improve photocatalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139662, jan. 2023.
- [11] FAROOQ, U. *et al.* Bandgap engineering of lead-free ternary halide perovskites for photovoltaics and beyond: Recent progress and future prospects. **Nano Energy**, v. 92, p. 106710, fev. 2022.
- [12] MAO, H. K., Mao, W.L. Theory and Practice: Diamond-Anvil Cells and Probes for High P-T Mineral Physics Studies. Treatise on Geophysics, **Elsevier**, p. 263–291, 2007.
- [13] HE, C.; LIU, X. The rise of halide perovskite semiconductors. **Light: Science & Applications**, v. 12, n. 1, p. 15, 15 jan. 2023.
- [14] KASAI, H. *et al.* A novel preparation method of organic microcrystals. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 31, n. 8A, p. L1132, 1992.
- [15] NALWA, H. *et al.* Fabrication of organic nanocrystals for electronics and photonics. **Advanced Materials**, 5: 758-760. 1993.
- [16] ZHANG, F. *et al.* Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X= Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology. **ACS nano**, v. 9, n. 4, p. 4533-4542, 2015.

- [17] KIM, M. *et al.* Facile synthesis of Cs₃Bi₂Br₉ perovskite nanoplates with low-polarity antisolvents for photodetection applications. **Materials Letters**, v. 333, p. 133577, 2023.
- [18] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. [S.l.]: LTC, 2012.
- [19] FRAGOSO, B. A. M. Análise Teórica-Experimental das Propriedades Eletrônicas e Estruturais da Perovskita de Haleto Cs₂AgSbCl₆. 2023. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Pelotas.
- [20] LI, F. *et al.* Recent advances in strain-induced piezoelectric and piezoresistive effect-engineered 2D semiconductors for adaptive electronics and optoelectronics. **Nano-Micro Letters**, v. 12, n. 1, p. 106, 2020.
- [21] HOSSAIN, M. K. *et al.* An extensive study on multiple ETL and HTL layers to design and simulation of high-performance lead-free CsSnCl₃-based perovskite solar cells. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 2521, 2023.
- [22] ASSIREY, E. A. R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, n. 6, p. 817-829, 2019.
- [23] FERRER, M. M. *et al.* Quantitative evaluation of the surface stability and morphological changes of Cu₂O particles. **Heliyon**, v.5, n.10, p.e02500, 2019.
- [24] SMART, S. *et al.* Perovskite membrane reactors: fundamentals and applications for oxygen production, syngas production and hydrogen processing. In: **Membranes for Clean and Renewable Power Applications**. Woodhead Publishing, 2014. p. 182-217.
- [25] GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 28, n. 11, p. 3384–3392, 15 nov. 1972.
- [26] WOODWARD, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 53, n. 1, p. 32–43, 1 fev. 1997.
- [27] LIU, Q.-J. *et al.* Orthorhombic SrHfO₃ (001) surfaces: Surface structure and electronic properties with first-principles calculations. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 989, p. 59–64, 2012.
- [28] HOWARD, C. J.; STOKES, Harold T. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. Erratum. **Acta Crystallographica Section B**, v. 58, n. 3-2, p. 565-565, 2002.
- [29] VASALA, S.; KARPPINEN, M. A₂B'B''O₆ perovskites: A review. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, n. 1–2, p. 1–36, maio 2015.
- [30] MANSER, J. S. *et al.* Making and breaking of lead halide perovskites. **Accounts of chemical research**, v. 49, n. 2, p. 330-338, 2016.
- [31] EAMES, C. *et al.* Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. **Nature communications**, v. 6, n. 1, p. 7497, 2015.
- [32] MELONI, S. *et al.* Ionic polarization-induced current–voltage hysteresis in CH₃NH₃PbX₃ perovskite solar cells. **Nature communications**, v. 7, n. 1, p. 10334, 2016.
- [33] BABAYIGIT, A. *et al.* Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organism *Danio rerio*. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, p. 18721, 2016.

- [34] YAN, J.; SAUNDERS, B. R. Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. **Rsc Advances**, v. 4, n. 82, p. 43286-43314, 2014.
- [35] GAO, P.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 8, p. 2448-2463, 2014.
- [36] MISHRA, M. *et al.* A high-performance yet cost-effective Cu/Ag bimetallic SPR biosensor augmented by halide perovskite integration: Unlocking ultra sensitivity and affordable urine-glucose sensing. **Sensing and Bio-Sensing Research**, p. 100884, 2025.
- [37] VOLONAKIS, G. *et al.* Lead-Free Halide Double Perovskites via Heterovalent Substitution of Noble Metals. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 7, p. 1254–1259, 7 abr. 2016.
- [38] UR REHMAN, Z. *et al.* Ab initio insight into the structural, vibrational, electronic, optical, magnetic, and thermal properties of lead-free perovskite Cs₃Sb₂Cl₉ for solar cell application. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 182, p. 111548, 2023.
- [39] ERBA, A. *et al.* CRYSTAL23: A Program for Computational Solid State Physics and Chemistry. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 19, 6891-6932 (2023)
- [40] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo. Editora Livraria da Física. 2007
- [41] PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v.77, n.18, p.3865-3868, 1996.
- [42] PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Erratum: Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v.78, n.7, p.1396-1396, 1997.
- [43] DOVESI, R. *et al.* CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. **Quantum Chemistry**, v. 114, n. 19, p. 1287–1317, 2014.
- [44] PASCALE, F. *et al.* The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code. **Journal of computational chemistry**, v. 25, n. 6, p. 888-897, 2004.
- [45] PROSANDEEV, S. A. *et al.* First-order Raman spectra of AB_{1/2}B_{1/2}O₃ double perovskites. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, v. 71, n. 21, p. 214307, 2005.
- [46] ERBA, A. *et al.* High pressure elastic properties of minerals from ab initio simulations: The case of pyrope, grossular and andradite silicate garnets. **The Journal of chemical physics**, v. 140, n. 12, 2014.
- [47] DOVESI, R. *et al.* Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, 4 jul. 2018.
- [48] MAO, H. K. *et al.* Solids, liquids, and gases under high pressure. **Reviews of Modern Physics**, v. 90, n. 1, p. 015007, 2018.
- [49] KLOTZ, S. *et al.* Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 7, p. 075413, 2009.
- [50] MAO, H. K.; XU, J.-A.; BELL, P. M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 91, n. B5, p. 4673-4676, 1986.

- [51] LAUN, J.; BREDOW, T. BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality of the sixth period for solid-state calculations. **Journal of computational chemistry**, v. 42, n. 15, p. 1064-1072, 2021.
- [52] LAUN, J.; BREDOW, T. BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations. **Journal of computational chemistry**, v. 43, n. 12, p. 839-846, 2022.
- [53] OLIVEIRA, D. V., *et al.* BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 40, n. 27, p. 2364-2376, 2019.
- [54] SAMANTA, D. *et al.* Pressure-induced emergence of visible luminescence in lead free halide perovskite Cs₃Bi₂Br₉: effect of structural distortion. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 6, p. 3432-3440, 2021.
- [55] LAZARINI, F. Caesium enneabromodibismuthate (III). **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 33, n. 9, p. 2961-2964, 1977.
- [56] PRADHAN, A.; JENA, Milan Kumar; SAMAL, Saroj L. Understanding of the Band Gap Transition in Cs₃Sb₂Cl_{9-x}Br_x: Anion Site Preference-Induced Structural Distortion. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 6, p. 6952-6961, 2022.
- [57] VALAKH, M. Y. *et al.* The Raman spectra of the family crystals Cs₃Bi₂Br₉, Rb₃Bi₂Br₉ and Rb₃Sb₂Br₉. **Journal of molecular structure**, v. 436, p. 309-313, 1997.
- [58] LIU, P. *et al.* Lead-free Cs₃Sb₂Br₉ Single crystals for high performance narrowband photodetector. **Advanced Optical Materials**, v. 8, n. 21, p. 2001072, 2020.
- [59] SHI, M. *et al.* Tuning exciton recombination pathways in inorganic bismuth-based perovskite for broadband emission. **Energy Material Advances**, 2022.