

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação de Mestrado

**ANÁLISE TEÓRICA-EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ESTRUTURAIS DA PEROVSKITA DE HALETOS $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$**

Brenda Aparecida Martineli Fragoso

Pelotas, 2023

BRENDA APARECIDA MARTINELI FRAGOSO

**ANÁLISE TEÓRICA-EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ESTRUTURAIS DA PEROVSKITA DE HALETOS $\text{CS}_2\text{AGSBCL}_6$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Mateus Meneghetti Ferrer

Coorientador: Dr. João Elias Figueiredo Soares Rodrigues

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

F812a Fragoso, Brenda Aparecida Martineli

Análise teórica-experimental das propriedades eletrônicas e estruturais da Perovskita de Haleto $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ / Brenda Aparecida Martineli Fragoso ; Mateus Meneghetti Ferrer, orientador ; João Elias Figueiredo Soares Rodrigues, coorientador. — Pelotas, 2023.

58 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Perovskita de Haleto. 2. $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$. 3. Teoria do funcional da densidade. I. Ferrer, Mateus Meneghetti, orient. II. Rodrigues, João Elias Figueiredo Soares, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Elaborada por Maria Inez Figueiredo Figs Machado CRB: 10/1612

Brenda Aparecida Martineli Fragoso

ANÁLISE TEÓRICA-EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DA PEROVSKITA DE HALETO $\text{CS}_2\text{AGSBCL}_6$

Dissertação de mestrado, requisito parcial, para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 27/02/2023

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Mateus Meneghetti Ferrer (Orientador)
Doutor em Química – Universidade Federal de São Carlos

Dr. João Elias Figueiredo Soares Rodrigues (Coorientador)
Doutor em Física – Universidade de São Paulo

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

Dr. Cristian Dias Fernandes
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Pelotas

Dr. André Ricardo Fajardo (Suplente)
Doutor em Química – Universidade Estadual de Maringá

Dedico este trabalho ao meu primo/irmão Yuri Martinelli (*in memoriam*).

Agradecimentos

As minhas ancestrais, Aparecida Garcia Martinelli e Lúcia Garcia da Silva.

A minha mãe, Carla Martinelli, que enfrentou o mundo comigo desde 1995.

Aos meus avós, que foram simbolo de amparo, Sebastião Martinelli e Rosalina Fragoso.

Ao meu pai e irmão, George Fragoso e Guilherme Martinelli Fragoso.

As minhas famílias Martinelli, Garcia e Fragoso, que construíram o que sou.

As minhas amigas pra vida toda Maria Jucielma de Lima e Cristina Cardoso, minhas capivaras.

Ao meu melhor amigo, Matheus Heberlê.

Aos meus amados amigos pela companheirismo, Caio Auler, Murilo Chaves, Matheus Mororó, Yasmim Oshiro, Naiara Chinellato, Roberta Silva, Suyane Gonçalves.

Ao meu orientador Prof. Dr. Mateus Ferrer, pela orientação impecável, pelos amparo em todos os momentos difíceis e não tão difíceis assim, pela parceira, e por acreditar em mim mesmo um ano trabalhando a distância. Professor, você é mais que uma inspiração, é um exemplo de boa pessoa e bom orientador.

Aos integrantes do CCAF – Anglo (MFdoN) , minha família do laboratório.

Ao meu co-orientador Dr. João Elias Rodrigues, pela parceria ao longo do mestrado, e pela companhia de 24h por dia no ESRF.

As pessoas que conheci no *European Synchrotron Radiation Facility* – ESRF.

Aos servidores do PPGCEM – CDTec, aos funcionários da Engenharia de Materiais.

A todos que encontrei ao longo dessa caminhada chamada mestrado, pois ninguém faz ciência sozinho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), órgão de fomento a pesquisa responsável pelo suporte financeiro ao longo deste trabalho.

“O lixo vai falar, e numa boa”

Lélia Gonzalez

Resumo

FRAGOSO, Brenda Aparecida Martineli. **Análise Teórica-Experimental Das Propriedades Eletrônicas e Estruturais Da Perovskita De Haleto $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$** . 2023. 58f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

A crescente demanda por energias alternativas se tornou importante para preservação do meio ambiente. Para resolver este problema, a fotocatalise possibilitada por alguns semicondutores foi considerada como uma abordagem de baixo custo e sustentável. Os semicondutores são caracterizados por bandas de valência e condução separadas, sendo a diferença energética entre essas bandas chamada de bandgap. Novos materiais que se enquadram dentro dessa classe vêm sendo sintetizados e estudados, como o caso das perovskitas à base de haleto. Nos últimos anos, foi apresentada uma nova classe de células solares baseadas em perovskitas de haleto, se mostrando como dispositivos fotovoltaicos que apresentaram alta eficiência de conversão de energia acima de 30%. Estudos teóricos realizados através da Teoria do Funcional da Densidade, e também realizados para descrever a estrutura eletrônica da perovskita dupla $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$, que foi sintetizada e caracterizada amostras em pó de $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$, projetadas para aplicações em células solares. A fase cristalina e as características morfológicas foram pesquisadas utilizando difração de raios-x em pó, difração de nêutrons, microscopia eletrônica de varredura, em complemento com espectroscopia UV-vis. O espectro UV-vis produziu um bandgap de 2,7 eV, esse valor foi estimado de forma exata pelo modelo teórico usando o funcional HSE06 utilizando o programa CRYSTAL17. A síntese e a avaliação foram realizada de forma sistemática e inédita, e as propriedades eletrônicas foram avaliadas com objetivo principal de aplicações de conversão de energia.

Palavras-chave: Perovskita de Haleto. Teoria do Funcional da Densidade. $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$.

Abstract

FRAGOSO, Brenda Aparecida Martineli. **Theoretical-Experimental Analysis of the Electronic and Structural Properties of Halide Perovskite Cs₂AgSbCl₆**. 2023.58f. Dissertation (Master in Materials Science and Engineering) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

The growing demand for alternative energies has become important for preserving the environment. To solve this problem, photocatalysis enabled by some semiconductors has been found to be a low-cost and sustainable approach. Semiconductors are characterized by separate valence and conduction bands, and the energy difference between these bands is called bandgap. New materials that fall within this class have been synthesized and studied, as is the case of halide-based perovskites. In the last few years, a new class of solar cells based on halide perovskites has been presented, showing themselves as photovoltaic devices with high power conversion efficiencies above 30 %. Theoretical studies conducted using Density Functional Theory, and also conducted to describe the electronic structure of the Cs₂AgSbCl₆ double perovskite, which was synthesized and characterized Cs₂AgSbCl₆ powder samples designed for solar cell applications. The crystalline phase and morphological characteristics were investigated using powder X-ray diffraction, neutron diffraction, scanning electron microscopy, in complement with UV-vis spectroscopy. The UV-vis spectrum yielded a bandgap of 2.7 eV, this value was accurately estimated by the theoretical model using the HSE06 functional using the CRYSTAL17 program. The synthesis and evaluation were carried out in a systematic and unprecedented way, and the electronic properties were evaluated with the main objective of energy conversion applications.

Keywords: Halide perovskite. Density Functional Theory. Cs₂AgSbCl₆.

Lista de Figuras

Figura 1	Princípio básico de geração fotocatalítica de H ₂ através da irradiação de semicondutores. Figura adaptada de (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017b)	20
Figura 2	Representação das bandas de valência e condução de um isolante, de um semicondutor de um metal (condutor). Figura adaptada. De Farias (2015).	21
Figura 3	Estrutura de perovskita clássica ABX ₃ (CaTiO ₃). Figura adaptada de FERRER et al., (2018)	21
Figura 4	Diagrama esquemático dos 15 grupos gerados a partir da célula cúbica Pm3̄m (HOWARD & STOKES, 1998).....	22
Figura 5	Estrutura simplificada de uma célula solar com perovskita. (STENBERG, 2017).	24
Figura 6	Escada de Jacó. (PERDEW et al., 2005).	28
Figura 7	(a) Difração de raios-X em laboratório à temperatura ambiente de perovskitas duplas sintetizadas com diferentes solventes. (b) Parâmetros de rede de Cs ₂ AgSbCl ₆ em função do solvente. Figura adaptada de (RODRIGUES et al., 2021) ...	35
Figura 8	Micrografias MEV de perovskitas duplas Cs ₂ AgSbCl ₆ . preparadas usando diferentes solventes: (a) álcool isopropílico, (b) etanol, (c) ácido oleico e (d) tolueno....	37
Figura 9	Gráfico Tauc de Cs ₂ AgSbCl ₆ (amostra CASC-Etanol) para semicondutor de banda proibida indireta, que apresenta um bandgap de 2,7 eV.	37
Figura 10	Gráfico da porcentagem de desvio dos funcionais B3LYP, HSE06, PBE, PBE0.	38
Figura 11	Funcional utilizado HSE06.	39
Figura 12	Densidades calculadas de estados (DOS) da perovskita Cs ₂ AgSbCl ₆	40
Figura 13	Estrutura de banda eletrônica da dupla perovskita Cs ₂ AgSbCl ₆	41
Figura 14	Distância de ligação B-Cl (B = Ag, Sb). Figura adaptada de (RODRIGUES et al., 2021).....	46

Lista de Figuras

Figura 15	(a) Distância de ligação B-Cl (B = Ag, Sb) cloreto x coordenada fracionária. Figura adptada de (RODRIGUES et al., 2021).	46
Figura 16	Padrões de NPD selecionados em baixa temperatura. Figura adptada de (RODRIGUES et al., 2021).	46
Figura 17	Distância de ligação B-Cl (B = Ag, Sb) as linhas pontilhadas são as que melhor se ajustam aos dados experimentais. Figura adptada de (RODRIGUES et al., 2021).	47
Figura 18	Estudos topoquímicos, através dos planos cinzas, mostrando o Laplaciano da densidade eletrônica (isolinhas). É possível observar as ligações dos pares de interesse: Cs-Cl, Ag-Cl e Sb-Cl.	49
Figura 19	Espectros Raman obtidos experimentalmente para a perovskita Cs ₂ AgSbCl ₆	51

Lista de Tabelas

Tabela 1	Parâmetros de rede, tamanho de cristalito, AgCl minor percentual de peso da fase, o R _{Bragg} refere-se à reflexão fatores R baseados em intensidade, R _{wp} , o fator R do perfil ponderado e a qualidade do ajuste (Gof).....	36
Tabela 2	Parâmetros estruturais da perovskita Cs ₂ AgSbCl ₆ a 70 K obtidos no refinamento de Rietveld. usando dados de difração de nêutrons.....	43
Tabela 3	Valências obtidas do modelo de valência de ligação para átomos de Cs, Ag, Sb e Cl a partir de dados NPD a 70 Ka.....	45
Tabela 4	Parâmetros topoquímicos para as ligações Cs ₂ AgSbCl ₆ em pontos críticos.....	48
Tabela 5	Lista de modos ativos raman experimentais e calculados em condição ambiente para a perovskita cúbica ordenada Cs ₂ AgSbCl ₆	50

Lista de abreviaturas e siglas

CASC	Cs₂AgSbCl₆
DOS	Densidade de Estados
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
ILL	<i>Institut Laue Langevin</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MSDS	<i>Mean-square displacements</i>
NPD	Difração de Neutrons
QTAIM	<i>Quantum Theory Atoms in Molecules</i>
PCE	Potencial de Conversão Energética
RSD	<i>Range-Separated</i>
TFD	Teoria do Funcional da Densidade
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta/Vível

Sumário

CAPÍTULO 1 – Introdução

CAPÍTULO 2 – Objetivos

CAPÍTULO 3 – Revisão de Literatura

3.1	Energias Renováveis	18
3.1.1	<i>Energia Solar Fotovoltaica</i>	18
3.1.2	<i>Produção de H₂</i>	19
3.2	Semicondutores	20
3.3	Perovskita.....	21
3.3.1	<i>Perovskita de Haleto</i>	22
3.4	Teoria do Funcional da Densidade.....	24

CAPÍTULO 4 – Materiais e Métodos

4.1	Simulação Computacional.....	30
4.2	Síntese	31
4.3	Difração de Raio-X (DRX)	31
4.4	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	32
4.5	Difração de Neutrons	32
4.6	Espectrofotometria UV-Vis	33
4.7	Espectroscopia Raman	34

CAPÍTULO 5 – Resultados

5.1	Difração Raios-X	35
5.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	36
5.3	Gap óptico por espectroscopia UV-vis	37
5.4	Metódos Computacionais	38
5.5	Difração de Nêutrons	41
5.6	Análise Topoquímica	48
5.7	Propriedades Vibracionais.....	50

CAPÍTULO 7 – Conclusão

Agradecimentos	53
-----------------------------	-----------

Referências Bibliográficas	54
---	-----------

CAPÍTULO 1 – Introdução

A crescente demanda por energias alternativas torna indispensável a busca por novos materiais que possibilitem um processo de conversão de energia. Esse tema também demanda de materiais ecologicamente viáveis e baixo custo de produção (FOTEINIS *et al.*, 2018). Dentro do contexto de produção energética, os semicondutores vêm sendo estudados em aplicações como componentes em célula solares, células combustíveis e fotocatalisadores para a produção de hidrogênio (VILLAFÁN-VIDALES *et al.*, 2019). Em particular, as células solares são composta pela junção de duas camadas de semicondutores, gerando correntes elétricas quando são expostas à radiação solar.

Dentre os materiais, nos últimos anos as perovskitas de haleto se destacam nas pesquisas, sendo apresentada como uma forte candidata para a nova geração de células solares devido aos seus menores valores de *bandgap* em relação as perovskitas óxidas. Essa classe de materiais apresenta a fórmula química do tipo ABX_3 onde *A* e *B* são cations e *X* é um anion de haletos e não oxigênio (ZHOU *et al.*, 2022).

As pesquisas sobre estes materiais vêm ganhando cada vez mais destaque devido ao seu baixo custo e disponibilidade (HUANG *et al.*, 2018). As propriedades de algumas perovskitas de haleto de chumbo estão bem difundidas na literatura, o que inclui o potencial de aplicação como células solares, diodos e fotodetectores (YANG *et al.*, 2015). Por outro lado, um desafio para o uso em larga escala de perovskitas de haleto de chumbo é a sua toxicidade, limitando essas perovskitas à base de chumbo (XIANG *et al.*, 2022).

No entanto, as pesquisas têm se concentrado em estudos de perovskitas sem chumbo como fontes de energia verde, como células solares de perovskita sem chumbo. (HOEFLER; TRIMMEL; RATH, 2017; SHI *et al.*, 2017). Para essas aplicações, os problemas a serem superados são a melhoria da eficiência de conversão de energia e a estabilidade dos materiais (ROY; KHARE, 2022). Algumas alternativas apresentadas foram a substituição do Pb por metais não tóxicos ou menos tóxicos, mantendo boas propriedades ópticas e elétricas (XIE *et al.*, 2023), como as perovskitas de haletos à base de Bi e Sb que demonstraram ter um alto coeficiente de absorção, *bandgaps* ajustáveis, baixo custo, boa estabilidade e sem problemas

quanto à sua toxicidade (FAROOQ *et al.*, 2022).

Neste trabalho, a estrutura perovskita de haleto dupla $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ é avaliada em detalhes. Modelos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (TFD) e técnicas experimentais foram usadas juntas para explorar a estrutura e as propriedades deste sistema. Este estudo pode fornecer a base para uma melhor compreensão da estrutura e propriedades deste material.

Os modelos teóricos elaborados via TFD foram utilizados para descrever a estrutura eletrônica do material estudado. O uso de ferramentas computacionais tem apresentado grande relevância no entendimento das propriedades de materiais, principalmente tratando-se de uma classe pouco explorada experimentalmente como é o caso das perovskitas de haleto (HE; LIU, 2023). O uso da TFD com metodologia adequada pode ser muito eficiente ao calcular as propriedades estruturais e eletrônicas do estado fundamental do sistema. Esses métodos teóricos se destacam no entendimento da relação entre a estrutura e propriedades dos materiais onde apresenta um menor custo computacional ao ser comparado a outros métodos teóricos.

CAPÍTULO 2 – Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é o conhecimento estrutural e eletrônico detalhado sobre perovskita de haleto $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ a partir da combinação de modelos teóricos via o Teoria do Funcional da Densidade (TDF) com métodos experimentais de caracterização.

De forma específica, esta pesquisa pretende:

Avaliação teórica

- a) Elaborar os modelos teóricos otimizados;
- b) Avaliar dos fonôns de rede para a validação da otimização e para informações sobre a caracterização do material;
- c) Informações sobre as propriedades vibracionais do $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ através dos cálculos da Teoria do Funcional da Densidade.

Avaliação experimental

- d) Síntetizar do material;
- e) Caracterizar da perovskita $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$;
- f) Avaliar o as propriedades estruturais;
- g) Avaliar as mudanças morfológicas promovidas por diferentes solventes.

CAPÍTULO 3 – Revisão de Literatura

3.1 Energias Renováveis

Conforme o Estudos do Plano Decenal de Expansão de Energia até 2030 do Governo Federal do Brasil (2022), as energias renováveis são as consideradas inesgotáveis, sendo renovadas em intensidade que conseguem suprir a utilização, e a preocupação com os impactos ambientais gerados na produção de energia fez com que alguns termos ganhassem destaque pois são fontes de energia cuja renovação natural e se renova o suficiente para serem consideradas inesgotáveis na escala de tempo humana. Isso é, a velocidade com que a fonte é consumida é menor que a taxa que ela é renovada. As fontes de energias renováveis no Brasil, como a solar, gerada através da radiação solar é uma alternativa sustentável para o desenvolvimento elétrico e energético para os que buscam a transição da matriz energética.

3.1.1 Energia Solar Fotovoltaica

A energia solar fotovoltaica produz eletricidade através das células fotovoltaicas e essas células são componentes básicos do sistema utilizando o efeito fotovoltaico para converter a radiação solar em energia elétrica. Os painéis solares fotovoltaicos são produzidos para geração de energia em larga escala e para fins domésticos (PEREIRA *et al.*, 2006). Essas células produzem correntes contínuas a partir da radiação solar e o uso desta corrente contínua difere de uma instalação para outra, dependendo da finalidade da última. As instalações fotovoltaicas também estão conectadas às redes de distribuição de energia elétrica e a taxa de desempenho médio anual de 80% foi adotada para simplificar a análise e representa o desempenho de um gerador solar fotovoltaico bem projetado e instalado com equipamentos certificados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

As células solares combinadas em circuitos possibilitam a produção de correntes maiores e conseqüentemente de mais energia que quando separadas. Atualmente as células solares mais comuns são à base de silício, metal muito abundante no planeta e presente em transistores e semicondutores.

O efeito fotovoltaico ocorre a partir da excitação de elétrons nas camadas

semicondutoras pela radiação solar. A energia incidente supera um valor de *gap* característico dos materiais, os elétrons se deslocam para a camada *n*, enquanto a ausência do elétron de sua posição inicial, denominada buraco, se desloca para a camada *p*. A diferente concentração de cargas gera um campo elétrico e uma consequente corrente que é a energia elétrica de saída da célula solar fotovoltaica.

As células à base de silício, porém, estão se aproximando do limite teórico do Potencial de Conversão Energético (PCE) em 33,16% (RÜHLE; SHALOM; ZABAN, 2010). Essa limitação estimula o desenvolvimento de outras tecnologias que possam ser mais baratas ou fáceis de produzir. O tamanho possibilita flexibilidade desses materiais e diferentes aplicações. Mais recentemente, uma terceira geração de células fotovoltaicas trata do estudo e desenvolvimento de tecnologias emergentes como células de perovskitas (RAPHAEL *et al.*, 2017).

3.1.2 Produção de H₂

A produção de hidrogênio a partir da radiação solar é difundida para produzir eletricidade, utilizando somente sua queima para produzir água como subproduto, considerado uma tecnologia sustentável. Honda e Fujishima (1972) desenvolveram a primeira célula fotoeletroquímica para produção de hidrogênio e oxigênio a partir da água via eletrodos semicondutores (FUJISHIMA; HONDA, 1972), o que torna os materiais semicondutores promissores para utilização em conversão de energia luminosa em energia elétrica, surgindo assim a aplicação da fotocatalise como uma alternativa renovável para produção de H₂ (KUDO; MISEKI, 2009).

O processo de fotocatalise é feito na presença de um fotocatalisador (semicondutor), em temperatura e pressão ambiente, o que torna a produção de hidrogênio através da fotocatalise um processo viável economicamente e ambientalmente (DIMITRIEV; YOSHIDA; SUN, 2020). A estrutura eletrônica do semicondutor realiza um papel importante no processo de fotocatalise. Os semicondutores tem a estrutura de bandas de condução (BC) e bandas de valência (BV) separadas por um diferença de energia conforme cada semicondutor, essa diferença de energia é chamada de *bandgap*. Para produção de H₂ é necessário um semicondutor com *bandgap* favorável, onde a radiação solar que irá irradiar nesse semicondutor seja capaz de excitar o elétron, e com a posição de bandas adequadas, onde a banda de valência vai estar favorável pra oxidar e a banda de condução

favorável para reduzir os compostos em questão conforme Figura 1 (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

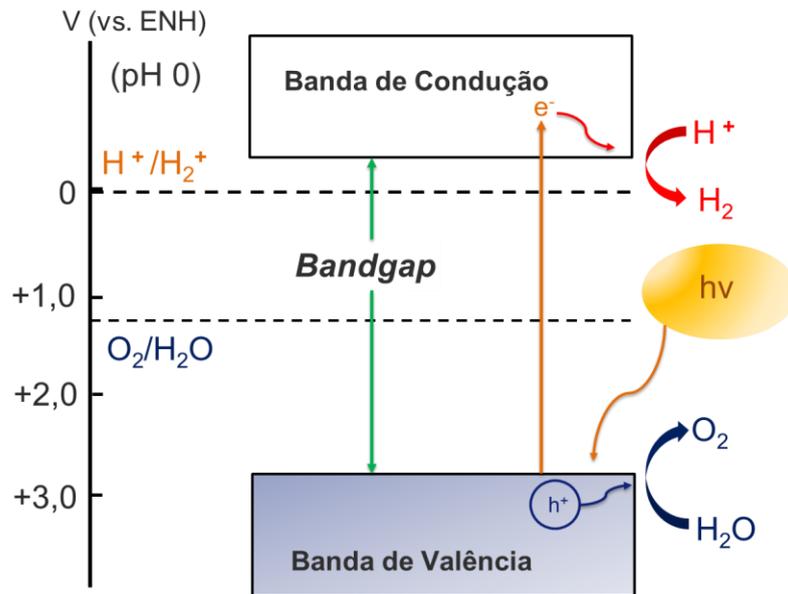


Figura 1 – Princípio básico de geração fotocatalítica de H₂ através da irradiação de semicondutores. Figura adaptada de (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017b)

3.2 Semicondutores

Os semicondutores são materiais cujas condutividades elétricas estão situadas entre as dos metais e a dos isolantes. Os materiais semicondutores têm uma banda de valência totalmente preenchida por elétrons e uma banda de condução vazia. A separação entre estas duas bandas de energia é da ordem de 1eV, chamada *bandgap*. Os semicondutores de perovskita de haleto tem excelentes propriedades optoeletrônicas, onde conseguem atingir um ótimo desempenho em células solares fotovoltaicas com *bandgaps* ajustáveis e baixo custo (LEIJTENS *et al.*, 2018).

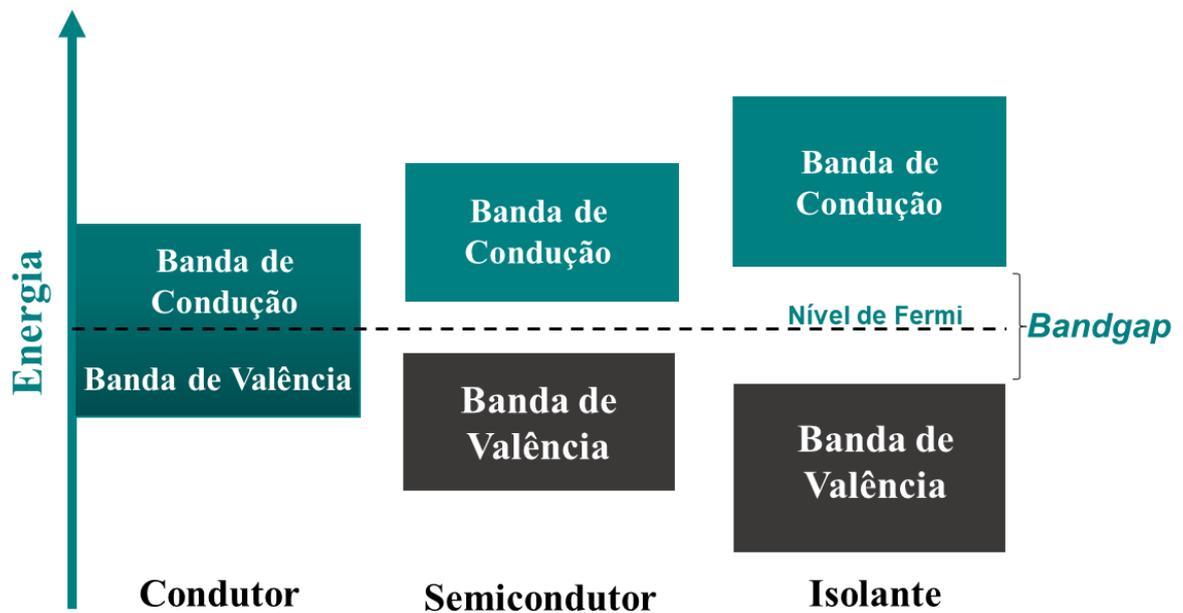


Figura 2 – Representação das bandas de valência e condução de um isolante, de um semicondutor de um metal (condutor). Figura adaptada De Farias (2015).

3.3 Perovskita

A perovskita clássica é um óxido de cálcio e titânio (CaTiO_3) e compõe uma classe de compostos minerais com estrutura ABX_3 , onde A e B são cátions e X é um ânion, que liga a ambos os cátions "A" e "B" e podem ser uma variedade de íons, desde que, o cátion A seja divalente e o cátion B sejam tetravalentes (ex: CaTiO_3 , BaTiO_3) (RIGONI, 2014).

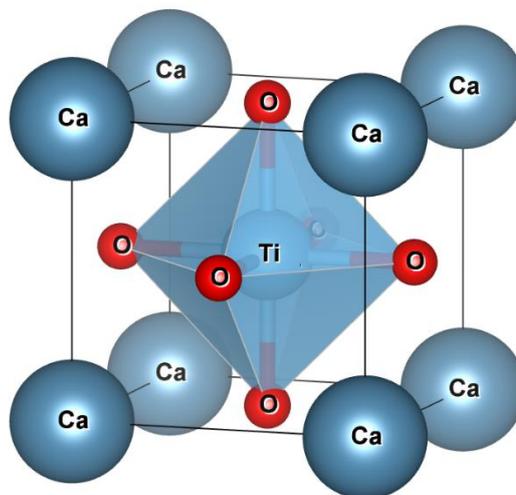


Figura 3 – Estrutura de perovskita clássica ABX_3 (CaTiO_3). Figura adaptada de FERRER *et al.*, (2018).

A maioria das perovskitas são óxidos muito estáveis sob condições de temperatura e pressão ambiente (VASALA; KARPPINEN, 2015) porém, esta estabilidade é geralmente acompanhada por grandes *bandgaps*.

Estruturalmente, os *titls* estruturais em perovskitas são importantes para entender suas propriedades. A teoria de grupo (Figura 4) auxiliou a evolução estrutural a partir da célula $Pm\bar{3}m$ (GLAZER, 1972; WOODWARD, 1997). Os diferentes tipos de inclinações geram diferentes estruturas e energias de superfícies, sendo assim, uma terminação pode ser mais estável que a outra (LIU *et al.*, 2012).

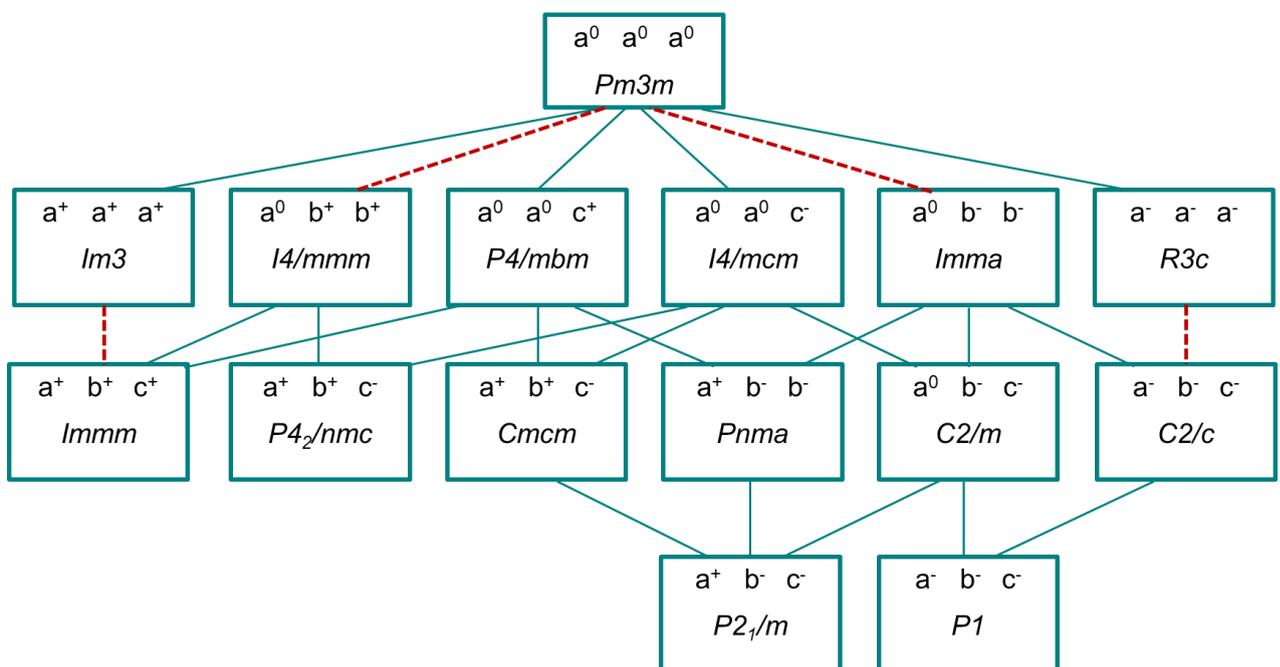


Figura 4 – Diagrama esquemático dos 15 grupos gerados a partir da célula cubica $Pm\bar{3}m$ (HOWARD & STOKES, 1998).

Kojima *et al.*, 2009 foi o primeiro a estudar a perovskita de iodeto de metilamônio (MA = CH_3NH_3 e chumbo (MAPbI_3) e a perovskita de brometo de metilamônio e chumbo (MAPbBr_3) para mostrar conversão de energia solar em energia elétrica atingindo um potencial de conversão energética igual a 3,8% (KOJIMA *et al.*, 2009). Esse potencial de conversão de energética foi o necessário para novos estudos de células fotovoltaicas que não incluíssem os baseados no silício, como semicondutor.

3.3.1 Perovskita de Haleto

Novas variações composicionais vêm sendo avaliadas dentro da família das

perovskitas, como é o caso das perovskitas de haleto. As perovskitas de haleto de chumbo são conhecidas por se degradarem em ambientes umidados e quente (MANSER *et al.*, 2016) após longa exposição à luz, e são propensas a migração de vacância de íons ou haletos, levando à operação instável de dispositivos fotovoltaicos (EAMES *et al.*, 2015 ; MELONI *et al.*, 2016), ao mesmo tempo que a presença de chumbo causa preocupações sobre o potencial impacto ambiental desses materiais (BABAYIGIT *et al.*, 2016).

As perovskitas de haleto sem chumbo são uma classe de materiais que está revolucionando a área de energia solar fotovoltaica devido seu potencial de substituição de células solares a base de silício, com um menor custo e uma grande diversidade. Tendo maiores valores de conversão de energia, essas perovskitas de haleto são materiais promissores investigados na terceira geração de células solares fotovoltaicas.(YAN; SAUNDERS, 2014; GAO; GRÄTZEL; NAZEERUDDIN, 2014).

Uma subclasse das perovskitas de haleto simples, são as conhecidas como perovskitas duplas de haleto. As perovskitas duplas de haletos mais estudadas foram relatadas como possuindo uma estrutura cúbica de face centrada pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ e com parâmetro de rede variando de aproximadamente 10–12 Å (VOLONAKIS *et al.*, 2016). A estrutura é semelhante à estrutura perovskita ABX_3 , composta por uma rede 3D de octaedros conectados aos cantos, com íons Cs^+ no centro dos interstícios do cuboctaedro. Ao contrário das perovskitas haletos onde a estrutura perovskita é obtida apenas por octaedro centrado em B^{2+} , a estrutura perovskita dupla haleto é construída alternando octaedros B' e B'' centrados de $B'X_6$ e $B''X_6$ em uma estrutura 3D.

As células solares de perovskitas podem ser compostas por uma camada absorvente (perovskita) colocada entre uma camada de transporte de elétrons e uma camada de transporte de buracos. O dispositivo é fechado com a presença de um eletrodo metálico (Au, Ag ou Al), sobre a camada de transporte de buracos (SONG *et al.*, 2015). As perovskitas de haleto tem maior facilidade em promoção de elétrons tendo em vista seu menor *bandgap*, comparadas as perovskitas óxidas.

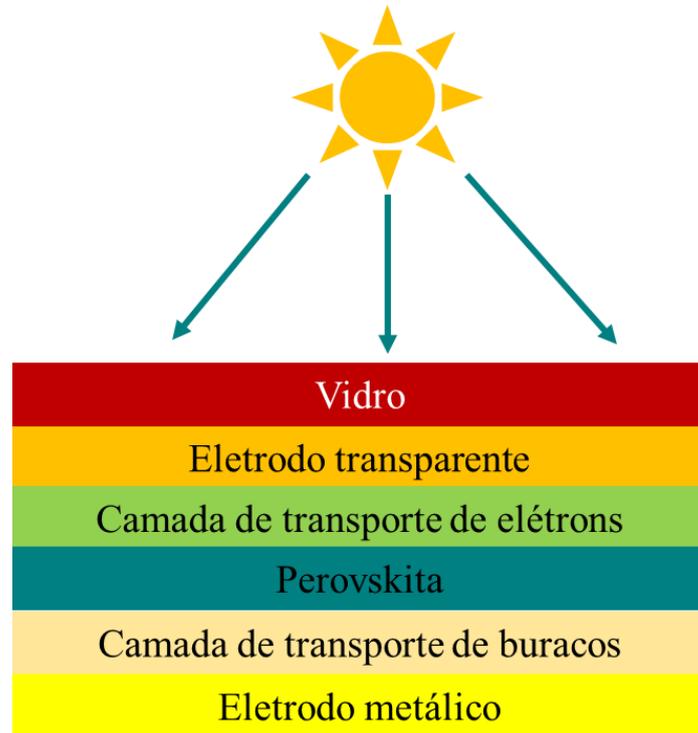


Figura 5 – Estrutura simplificada de uma célula solar com perovskita. (STENBERG, 2017).

3.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade 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.

A resolução da equação de Schrödinger, onde:

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

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:

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (2)$$

onde,

(3)

$$\nabla_{\alpha}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\alpha}^2}$$

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

(4)

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

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

(5)

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|}$$

- R_{α} raios nucleares;
- r_i raios eletrônicos.

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

(6)

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

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

(7)

$$\hat{V}_{nn} = - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$$

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, na qual a energia cinética é considerada a idéia de um gás de elétrons não interagente de densidade uniforme, um modelo fictício

de densidade eletrônica constante.

No modelo Thomas-Fermi a equação:

(8)

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

(9)

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

Hohenberg & Kohn (1964) são precursores da definição moderna da Teoria do Funcional da Densidade, sendo declarada através de dois teoremas, o primeiro teorema estabelece 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 refere-se ao 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, $E|\bar{\rho}| \geq E|\rho| = E_0$. (MORGAN & COUTINHO, 2007). Sendo assim, o teorema de Hohenberg e Hohn 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 se baseia nos teoremas de Hohenberg & Kohn, onde 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 ao movimento dos núcleos, que serve para desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, considerando esse movimento eletrônico que ocorre no campo fixo nuclear.

Os elétrons responsáveis pela energia cinética do sistema está sujeita a

energia potencial devido a interação elétron-elétron e a energia potencial externa é devido aos núcleos. Sendo assim, utiliza-se o hamiltoniano eletrônico simplificado:

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

onde, $\hat{T}_n = 0$ e $\hat{V}_{nn} = \text{constante}$.

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 :

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

Já , a equação de Schrödinger para um problema eletrônico é escrita como:

$$\hat{H}_e \Psi^e(R_1, \dots, R_k; r_1 \sigma_1, \dots, r_N \sigma_N) = E_\kappa(R_1, \dots, R_k) \Psi^e(R_1, \dots, R_k; r_1 \sigma_1, \dots, r_N \sigma_N) \quad (12)$$

Onde, 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.

Por outro lado, 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 permitiu 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:

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

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

(14)

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

A teoria de Hartree-Fock não pertence a TFD, porém serve como uma tentativa para obtenção de soluções aproximadas da equação de Schrödinger. Essa metodologia auxilia no progresso da capacidade computacional, onde os funcionais híbridos podem utilizar parcialmente do seu potencial de troca exata.

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 genelarizado (GGA), meta (GGA) e híbrido (GGA). Perdew *et al.*, (2005) classificou esses métodos na “Escada de Jacó” (Figura 6), onde cada degrau representaria uma hierarquia, onde cada degrau apresenta uma melhoria no funcional de troca-correlação.

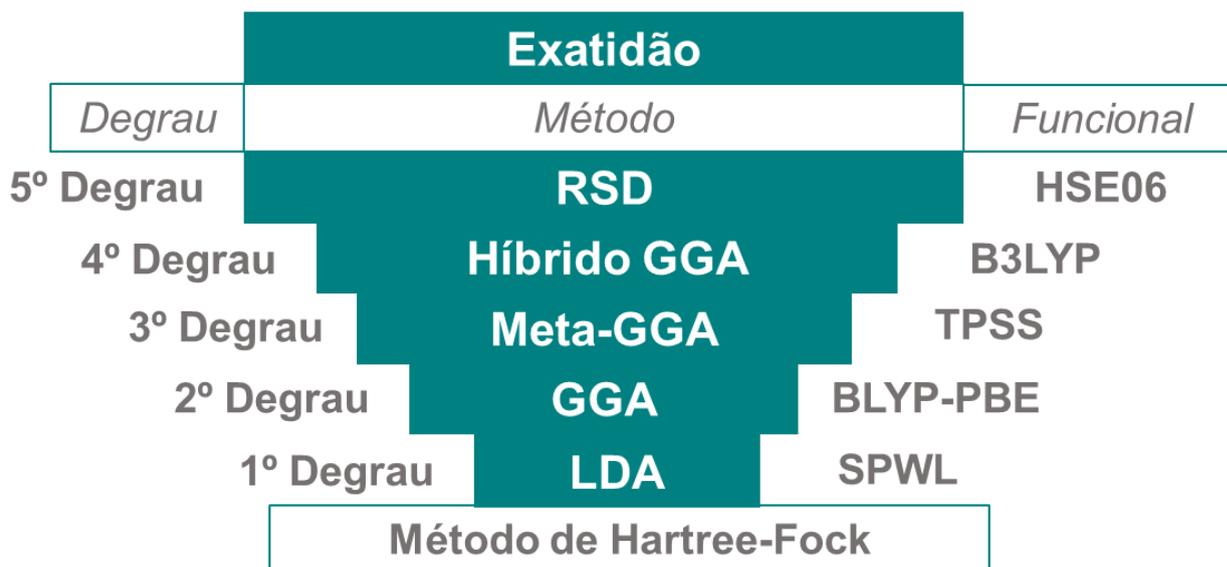


Figura 6 – Escada de Jacó. (PERDEW *et al.*, 2005).

O primeiro degrau LDA (*Local Density Approximation*) à teoria do funcional da densidade $\rho(r)$, é descrito como potencial de troca e potencial de correlação. (DOVESI *et al.*, 2014). O segundo degrau GGA (*Generalized Gradient Approximation*) leva em consideração a densidade $\nabla \rho(r)$, como o BLYP e PBE. O terceiro degrau meta-GGA leva em consideração o Laplaciano, a segunda derivada da sensidade eletrônica $\nabla^2 \rho(r)$, como o TPSS e M06-L e o quarto degrau, por vez é ocupado por

funcionais híbridos, como o B3LYP e PBE0, dentro do quarto degrau também tem os funcionais *Range-Separated* (RSD), conhecidos como HSE06 e HISS.

CAPÍTULO 4 – Materiais e Métodos

Para que os objetivos deste estudo fossem alcançados, diferentes materiais e métodos foram empregados nas diversas etapas deste trabalho.

4.1 Simulação Computacional

Os modelos teóricos foram criados através da Teoria do Funcional da Densidade (TFD) utilizando o pacote *CRYSTAL17* (DOVESI *et al.*, 2018). Para modelar uma estrutura via Teoria do Funcional da Densidade, é preciso escolher primeiramente um conjunto de bases atômicas. Para o átomo de Cs foi desenvolvida por Hay e Wadt “HAYWSC-31 (1d) G” (LAUN; VILELA OLIVEIRA; BREDOW, 2018). Já os átomos de Ag, Sb e Cl foram bases com valência tripla- ζ e qualidade de polarização denominada “POB_TZVP_2018” desenvolvida por (BREDOW *et al.*, 2018). Todas as bases se encontram disponíveis no site do *CRYSTAL17*. Posteriormente, foram realizados testes com os funcionais, inicialmente com o funcional B3LYP (HERTWIG; KOCH, 1997, e posteriormente com o funcional HSE06, realizando os cálculos de densidade dos estados (DOS) e estrutura de bandas com o mesmo funcional.

Para o processo de otimização foram utilizados os critérios de truncamento para convergência na energia total no pacote *CRYSTAL17* das integrais bieletrônicas, Coulomb e séries de troca HF são definidos de acordo com cinco limites que, foram definidos como 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} e 10^{-16} . Os fatores de desvio foram um conjunto de 8 e 8 para Pack-Monkhorst e Gilat net. Todas as quantidades referentes aos k pontos da "rede de Gilat" são determinadas por interpolação dos valores calculados exatamente nos k pontos da rede Pack-Monkhorst, e usado para encontrar o valor da energia de Fermi por integração.

A estrutura otimizada foi utilizada para os modos vibracionais de Raman, sendo estimados a partir de segundas derivadas numéricas da energia total. As intensidades e espectros foram obtidos de acordo com um tratamento perturbativo dentro do método acoplado de Hartree-Fock/Kohn-Sham (MASCHIO *et al.*, 2012) e após a confirmação dos modos, foram feitas simulações dos espectros.

Os parâmetros topológicos foram utilizados para estimar os tipos de ligações

presentes na estrutura através da Teoria Quântica: Átomos em Moléculas (*QTAIM*) realizada com o programa *TOPOND* dentro do pacote *CRYSTAL17* (CASASSA *et al.*, 2015; GATTI; SAUNDERS; ROETTI, 1994).

4.2 Síntese

A seção experimental foi feita pelo coorientador João Elias Rodrigues (European Synchrotron Radiation Facility) e colaborador Carlos Escanhoela (Universidade Federal do ABC). Os materiais utilizados na seção experimental foram CsCl (99%), AgCl (99,99%), SbCl₃ (99,99%), álcool isopropílico (99,9%), álcool etanol (99,9%), ácido oleico (99%) e tolueno (99%), os produtos químicos foram obtidos da *Sigma-Aldrich*. Todos os materiais foram utilizados conforme recebidos sem purificação adicional. O HCl foi sintetizado com 37% do peso na água.

A perovskita **Cs₂AgSbCl₆** foi sintetizada através da reação em solução. Primeiramente, foi adicionado AgCl (41,7 mg) e SbCl₃ (65,9 mg) e misturados na razão molar de 1:1, posteriormente dissolvidos em 20 mL de HCl (*Synth*) sob agitação constante a 80°C, e outra solução foi preparada contendo uma razão molar de 2:1 de CsCl (97,7 mg) em 5 mL de HCl a 80°C e depois adicionada à solução quente, que permaneceu transparente e a dissolução completa foi adicionada à 10 mL do solvente álcool isopropílico (CASC-Isop), etanol (CASC-Etanol), tolueno (CASC-Tolueno) ou ácido oleico (CASC-Oleico).

Após a adição dos solventes, foi formado um precipitado amarelo no fundo do béquer, e esse pó amarelo foi recolhido e lavado com álcool isopropílico por centrifugação até pH ≈ 6 à temperatura ambiente e posteriormente o pó foi então seco em dessecador por uma noite.

4.3 Difração de Raio-X (DRX)

A Difração de raios-X é uma técnica muito difundida para a avaliação da estrutura cristalina de materiais. Tal técnica avalia o resultado de um processo em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos do cristal, sem mudanças de comprimento de onda durante o processo. A análise do comportamento de difração desses feixes determina o tipo de estrutura cristalina do material. Um feixe difratado é produzido por espalhamento quando ocorre algumas condições geométricas, expressas pelas lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (15)$$

onde se relaciona a distância entre os planos do cristal (d), o ângulo de difração dos feixes de raios-X (θ) e do comprimento de onda da radiação monocromática utilizada (λ). (BLEICHER & SASAKI, 2000).

Para a caracterização, as propriedades estruturais foram estudadas por difração de raios-X (DRX) através da geometria de transmissão em um difratômetro *STADI-P* com radiação Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) selecionada por um cristal de Ge (111), operando a uma tensão de tubo de 40 kV e uma corrente de 40 mA, essas medidas de difração de raios-X em pó foram realizadas em Darmstadt – Alemanha. Foram coletadas em Baden – Suíça, as intensidades difratadas através do detector de microfita de silício, Mythen 1K, com intensidades na faixa de 5° a 60° (2θ), e tamanhos de passo de 0,015° e 300 s de tempo de integração a cada 1,05° em temperatura ambiente. A difração de raios-X foi utilizada para confirmar que a fase obtida no modelo teórico foi a mesma do modelo experimental. Para o refinamento *Rietveld* da difração de raios-X foi utilizado o programa *FullProof*.

4.4 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A utilização da microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que capaz de fornecer informações detalhadas, com aumento de até 300.000 vezes. A Figura 20 gerada por meio do MEV é formada por meio da incidência de um feixe de elétrons no material que promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, e absorvidos. A apresentação da imagem eletrônica apresenta tons de cinza e representa o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados (DUARTE *et al.* 2003). O uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL JSM-6010LA) foi utilizado para avaliar as diferentes formas de partículas com os diferentes solventes e o *software ImageJ* foi usado para medir os tamanhos de partículas.

4.5 Difração de Neutrons

A difração de neutrons é uma técnica de ótima precisão para auxiliar na

obtenção de informações estruturais do material, principalmente sobre a média das distorções locais dos centros atômicos que compõem o material. Para os padrões de difração de pó de nêutrons de baixa temperatura (NPD) foi utilizado o difratômetro D20, na faixa de 10° a 140° com comprimento de onda de 1,540 Å usando um *He-flow* criostato, apenas para a amostra Cs₂AgSbCl₆-Etanol, coletada no *Institut Laue-Langevin* (ILL) localizado em Grenoble – França.

Para os comprimentos de espalhamento de correntes de nêutrons foram usados Cs (5,42(2) fm), Ag (5,922(7) fm), Sb (5,57(3) fm) e Cl (9,5792(8) fm) e os padrões de difração de nêutrons foram analisados através o método de *Rietveld* com o programa *FullProf*. (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993). Para as análises dos dados radiográficos também foi realizada com o método de *Rietveld*, através do *software TOPAS-Academic v.6*, que forneceu os parâmetros estruturais e as formas dos picos dos padrões XRPD.

4.6 Espectrofotometria UV-Vis

A absorção de radiação UV-vis é baseada em medidas de absorção da radiação eletromagnética, nas regiões visível e ultravioleta (UV) do espectro. A região ultravioleta está na faixa de 200 a 400 nm com energia ao redor de 150 a 72 k.cal.mol⁻¹ e a região do visível está na faixa de 400 a 800 nm com energia ao redor de 72 a 36 k.cal.mol⁻¹. As energias dessa magnitude correspondem à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas. A determinação de intensidade é absolvida na amostra e o cálculo quântico são descritos pela Lei de Beer-Lambert, conforme equação 16.

(16)

$$I = I_0 10^{-\epsilon lc}$$

onde, I_0 é a intensidade da radiação incidente, I é a intensidade transmitida pela amostra e l é o comprimento. (KREUZER *et al.*, 1978).

A espectroscopia UV-vis de refletância foi usada para sondar a capacidade de absorção da amostra Cs₂AgSbCl₆-Etanol e o espectro de refletância óptica pó foi coletado à temperatura ambiente usando um espectrofotômetro *Varian Cary 5000 UV-vis*. Para estimar o *bandgap* óptico foi feito a partir da função de *Kubelka–Munk*:

(17)

$$[F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}]$$

4.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza uma fonte monocromática de luz, que ao atingir um objeto é espalhada, resultando em luz de energia diferente da incidente ou de mesma energia. Essa interação da luz com a matéria determina a constituição ou composição de um material, fornecendo informações para a identificação molecular da substância, elemento, vibrações e frequência, auxiliando o entendimento sobre a rede dos cristais e a estrutura molecular. Um feixe de radiação laser monocromático de baixa potência ilumina a área de interesse e ao incidir sobre a área é espalhado em todas as direções, porém, somente uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência ou comprimento de onda diferente da onda incidente. (FARIA *et al.*, 1997).

Os espectros de Raman foram feitos usando um EZRaman-*N* da *Enwave Optronics* para os cálculos de dinâmica de rede através de uma fibra óptica conectada a uma objetiva de microscópio de 40x. Dez espectros de 30 s foram obtidos com um laser verde (532 nm) com potência de 75 mW. Todos os espectros foram corrigidos pelo fator térmico Bose-Einstein antes do ajuste pelos picos do perfil Lorentziano, incluindo uma linha de base linear e fornecendo informações sobre as propriedades vibracionais da perovskita Cs₂AgSbCl₆.

CAPÍTULO 5 – Resultados

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos por meio da difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, gap óptico por espectroscopia UV-vis, métodos computacionais, difração de nêutrons, análise topoquímica e propriedades vibracionais.

5.1 Difração Raios-X

As Difrações de raios-X à temperatura ambiente para os amostras da perovskita dupla $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ obtidas em diferentes solventes estão apresentadas na (Figura 7a). Todas as amostras têm a mesma estrutura cúbica com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (SG: #225, Oh 5) e $Z = 4$. (ZHOU *et al.*, 2022b). Isso significa que as amostras obtidas foram sintetizadas em seu estado ordenado, em que os átomos de Ag e Sb ocupam diferentes sítios *Wyckoff*.

A (Figura 7b) mostra os parâmetros de rede em função dos solventes de síntese e os parâmetros derivados do refinamento de *Rietveld* (Tabela 1). Os parâmetros de rede exibiram uma diferença de 0,05% entre as amostras CASC-Oleic e CASC-Et indicando valores muito próximos dos parâmetros de rede entre as diferentes sínteses. Todos os pós $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ preparados apresentaram fase secundária de AgCl com valores abaixo de 2,1% em peso para ácido oleico, tolueno e etanol. A avaliação do tamanhos de cristalitos a partir dos refinamentos *Rietveld* revelaram tamanhos submicrométricos abaixo de 350 nm.

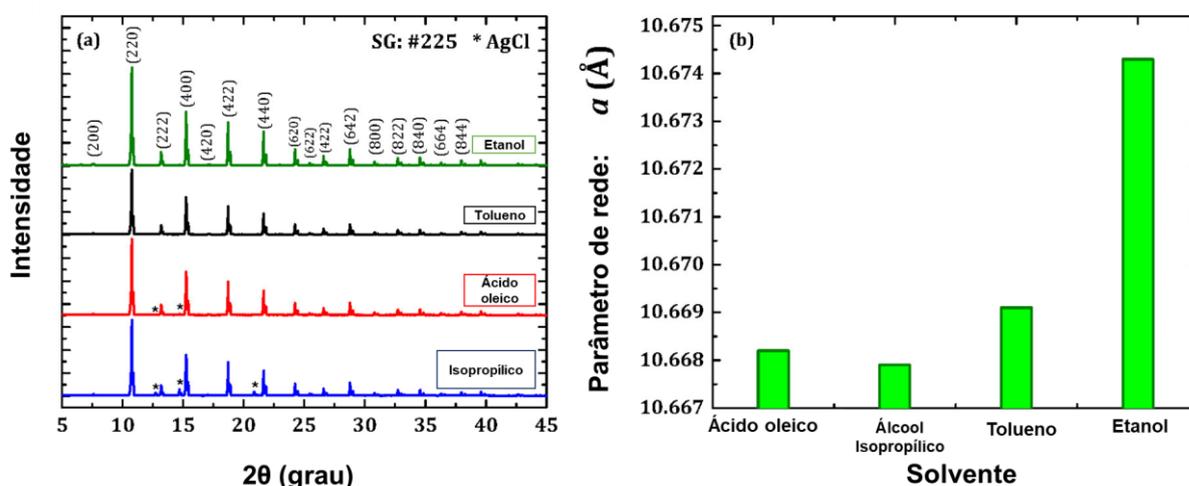


Figura 7 – (a) Difração de raios-X em laboratório à temperatura ambiente de perovskitas duplas sintetizadas com diferentes solventes. (b) Parâmetros de rede de $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ em função do solvente.

Figura adaptada de (RODRIGUES *et al.*, 2021)

Tabela 1 – Parâmetros de rede, tamanho de cristalito, AgCl minor percentual de peso da fase, o R_{Bragg} refere-se à reflexão fatores R baseados em intensidade, R_{wp}, o fator R do perfil ponderado e a qualidade do ajuste (GoF).

Solvente	Ácido oleico	Álcool isopropílico	Tolueno	Etanol
sistema cristalino	cúbico	cúbico	Cúbico	cúbico
grupo espacial	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Difração de raios-X				
a (Å)	10.6682(1)	10.6678(1)	10.6690(2)	10.6742(1)
vol. (Å ³)	1214.16(3)	1214.24(4)	1214.48(5)	1216.64(2)
tamanho do cristal (nm)	236(14)	308(22)	225(10)	295(18)
AgCl (%)	2.1	8.3	0.3	1.3
R _{exp} (%)	3.34	3.26	3.44	3.21
R _{wp} (%)	7.86	7.96	6.81	9.42
R _{Bragg} (%)	1.75	2.27	1.67	3.51
GoF	2.35	2.44	1.98	2.93

5.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A morfologia do pó foi avaliada por microscópio eletrônico de varredura (MEV). A (Figura 8) representa as micrografias para amostras preparadas com diferentes solventes durante o cristalização da solução de HCl. Os microcristais estão cristalizados em forma octaédrica regular, exceto a amostra CASC-Tolueno, que cresceu de forma não homogênea na maioria dos casos. As dimensões das partículas octaédricas em função dos solventes na Tabela 1 e visivelmente possuem tamanhos diferentes.

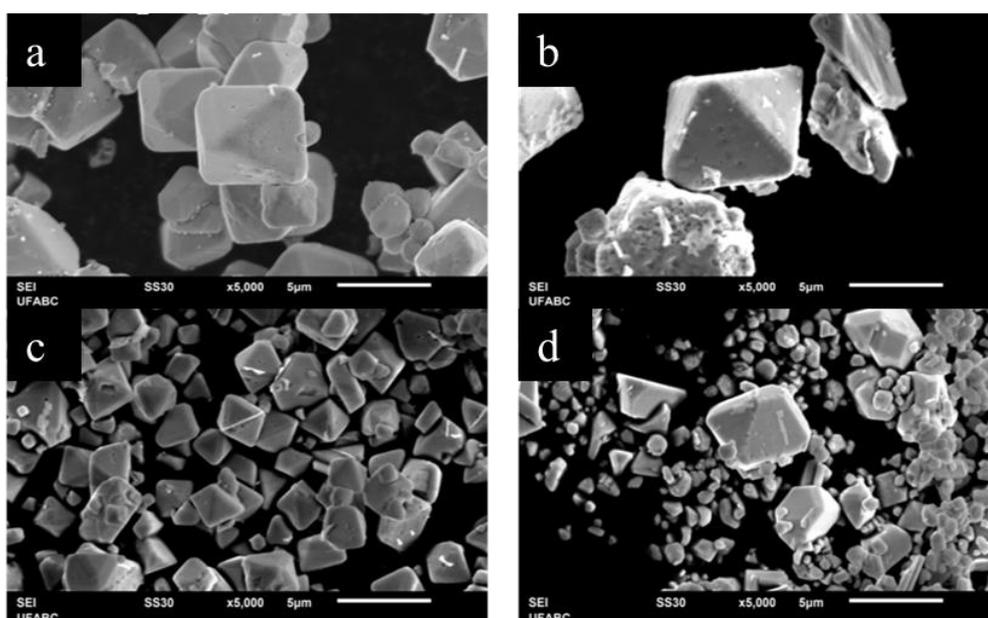


Figura 8 – Micrografias MEV de perovskitas duplas $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$. preparadas usando diferentes solventes: (a) álcool isopropílico, (b) etanol, (c) ácido oleico e (d) tolueno.

5.3 Gap óptico por espectroscopia UV-vis

A partir de uma avaliação geral dos resultados anteriores, levando-se em consideração a quantidade de segunda fase e homogeneidade morfológica, optou-se por dar continuidade apenas as amostras CASC-Etanol.

A espectroscopia UV-vis foi então usada para sondar a capacidade de absorção e estimar o *bandgap* da amostra CASC-Etanol. Método de tauc e O gráfico da função de *Kubelka-Munk* em função da energia pode ser observado na Figura 9.

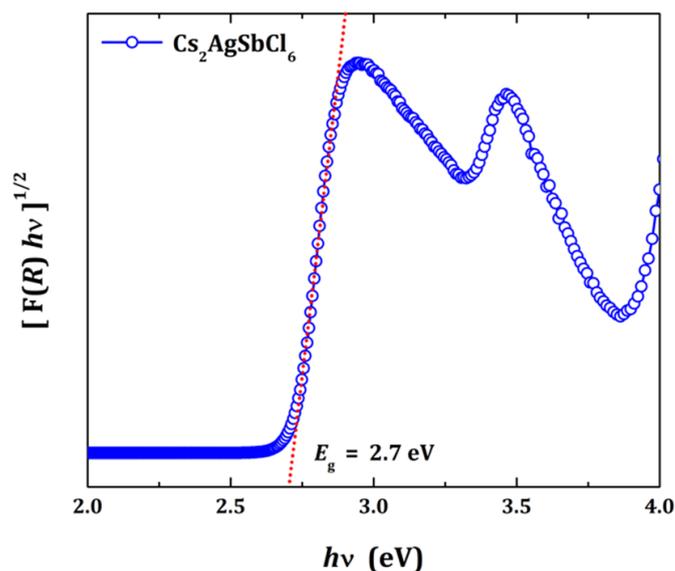


Figura 9 – Gráfico Tauc de $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ (amostra CASC-Etanol) que apresenta um *bandgap* de 2,7 eV.

A extrapolação da porção linear da região inclinada mostra que o material apresenta um valor de *bandgap* de 2,7 eV, valor igual ao estimado a partir dos modelos teóricos. Tal resultado também está de acordo com os resultados encontrados na literatura usando diferentes rotas de síntese (2,53–2,57 eV) (DAHL *et al.*, 2019). Essa diferença é devido os procedimentos de síntese utilizados. Diferentes métodos possibilita variações estruturais e morfológicas que definitivamente mudam o comportamento óptico e eletrônico.

5.4 Métodos Computacionais

Partindo dos dados de parâmetro de rede e simetria observados nos refinamentos Rietveld, foram elaborados a estrutura inicial para o modelo e sua posterior otimização com diferentes funcionais. A Figura 10 e 11 apresentam os desvios de bandas e de rede da estrutura otimizada para todos os funcionais avaliados a fim de encontrar o que melhor descreve o sistema real. De acordo com estes resultados, fica evidente que o funcional HSE06 apresentou os resultados mais próximos aos dados experimentais encontrados na literatura. O funcional utilizado no cálculo é o HSE06 (Heyd – Scuseria – Ernzerhof), um funcional de troca-correlação que usa o potencial de Coulomb para calcular a porção de troca de energia, melhorando a eficiência computacional (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2006). A Figura 10 apresenta os desvios, quanto mais próximo de 0 o funcional estiver, mais próximo ele está do modelo real, o funcional HSE06 escolhido apresenta o menor desvio dos parâmetros de rede do sistema otimizado, mostrando uma melhor simulação.

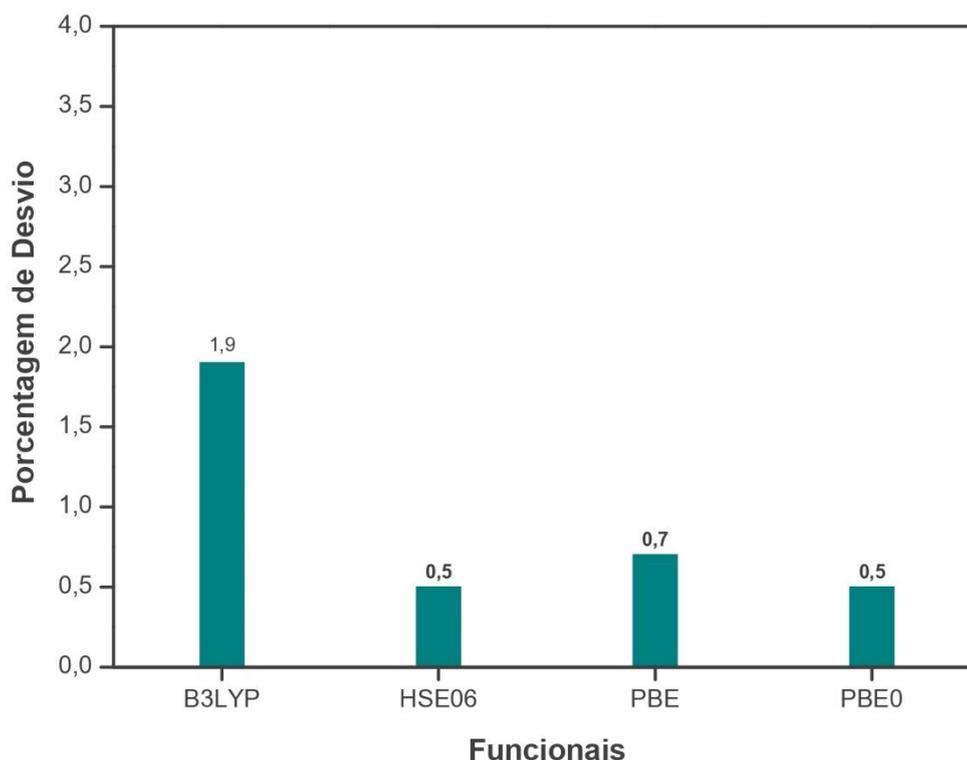


Figura 10 – Gráfico da porcentagem de desvio dos funcionais B3LYP, HSE06, PBE, PBE0.

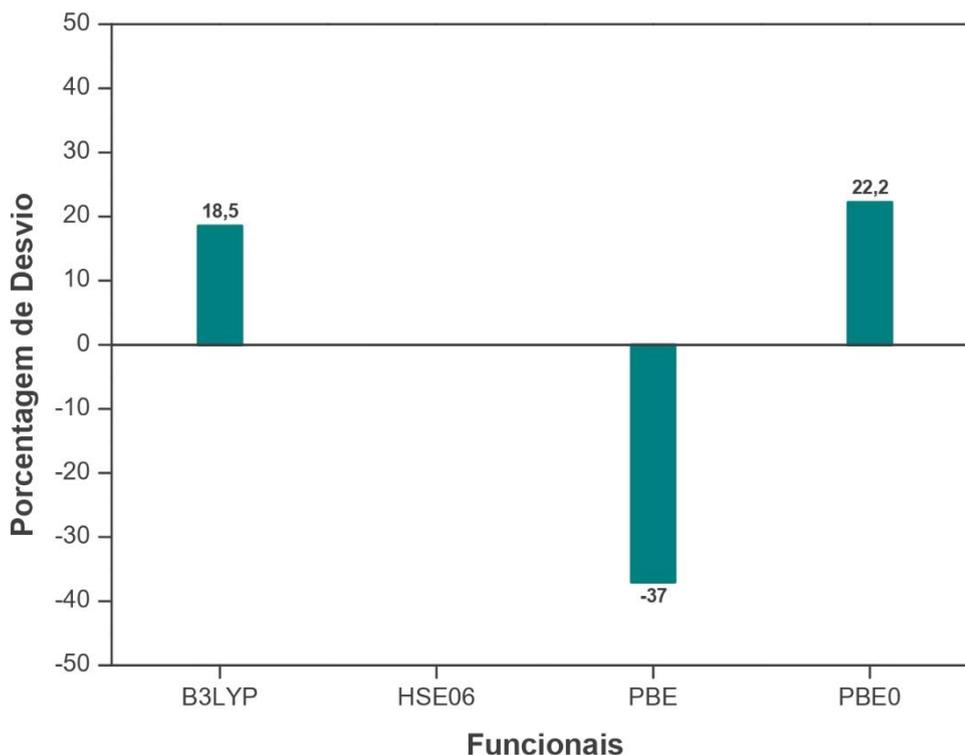


Figura 11 – Funcional utilizado HSE06.

Com o funcional definido, foi dado início à extração dos resultados sobre as propriedades eletrônicas do modelo. A Densidade de Estados (DOS) de um sistema descreve a distribuição de estados que compõem a banda de valência e banda de condução do material. O cálculo de densidade dos estados (DOS) (Figura 12) mostra que a banda de valência é composta majoritariamente por estados de Cl, enquanto a banda de condução tem uma maior contribuição dos estados de Cs. O valor de *bandgap* foi de 2.7 eV, o mesmo valor de *bandgap* obtido experimentalmente.

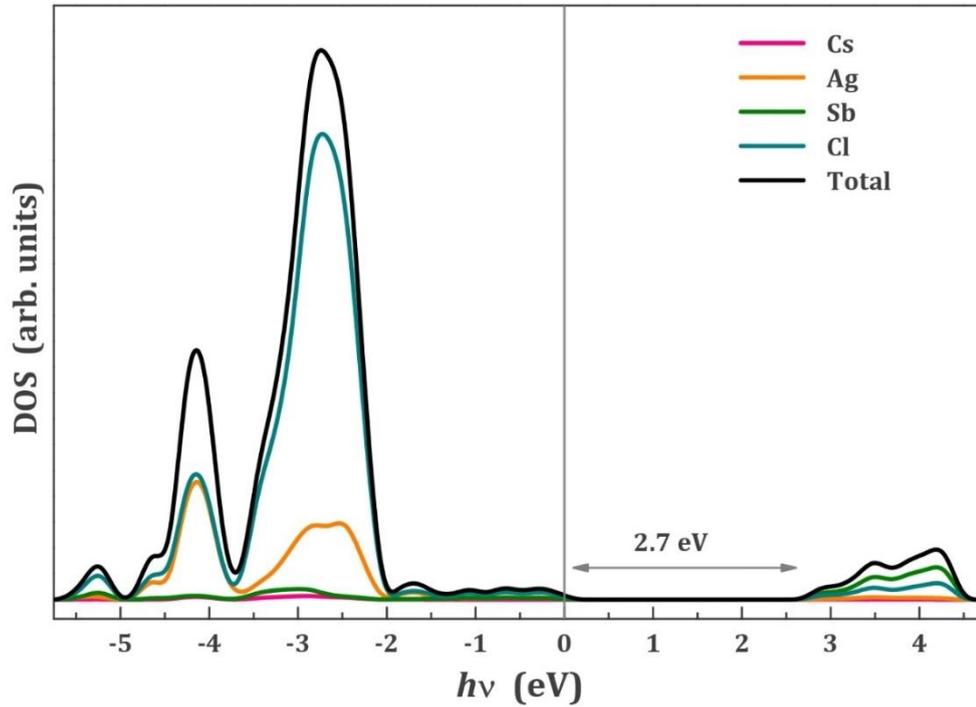


Figura 12 – Densidades calculadas de estados (DOS) da perovskita Cs₂AgSbCl₆.

A Figura 13 apresenta a estrutura de bandas do Cs₂AgSbCl₆. A estrutura de bandas representa informações complementares ao DOS já que fornece informações sobre as transições eletrônicas observadas nestes materiais. A estruturas de bandas mostra que no Cs₂AgSbCl₆ a transição eletrônica ocorre de forma indireta entre os pontos K X-L (Topo da banda de valência em X e o fundo da banda de condução em L).

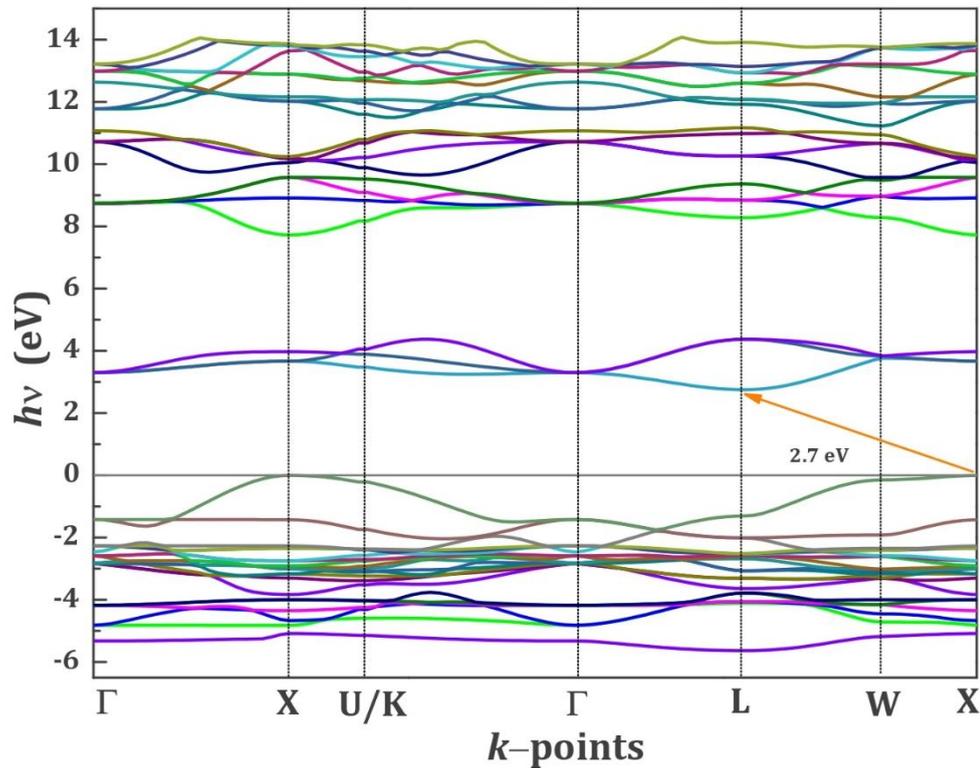


Figura 13 – Estrutura de banda eletrônica da dupla perovskita Cs₂AgSbCl₆.

5.5 Difração de Nêutrons

A difração de nêutrons foi realizada para obter mais informações sobre a estrutura cristalina do CASC-Etanol a fim de melhor entender defeitos estruturais que possam gerar modificações nas propriedades. Os padrões de difração de baixa temperatura foram registrados entre 70 e 200 K. Por exemplo, o padrão NPD a 70 K é exibido junto com seu refinamento *Rietveld* (Figura 16) A (Tabela 2) mostra os detalhes da estrutura cristalina, incluindo parâmetros de rede, coordenadas fracionárias e deslocamentos isotrópicos (U_{eq} , unidades de \AA^2).

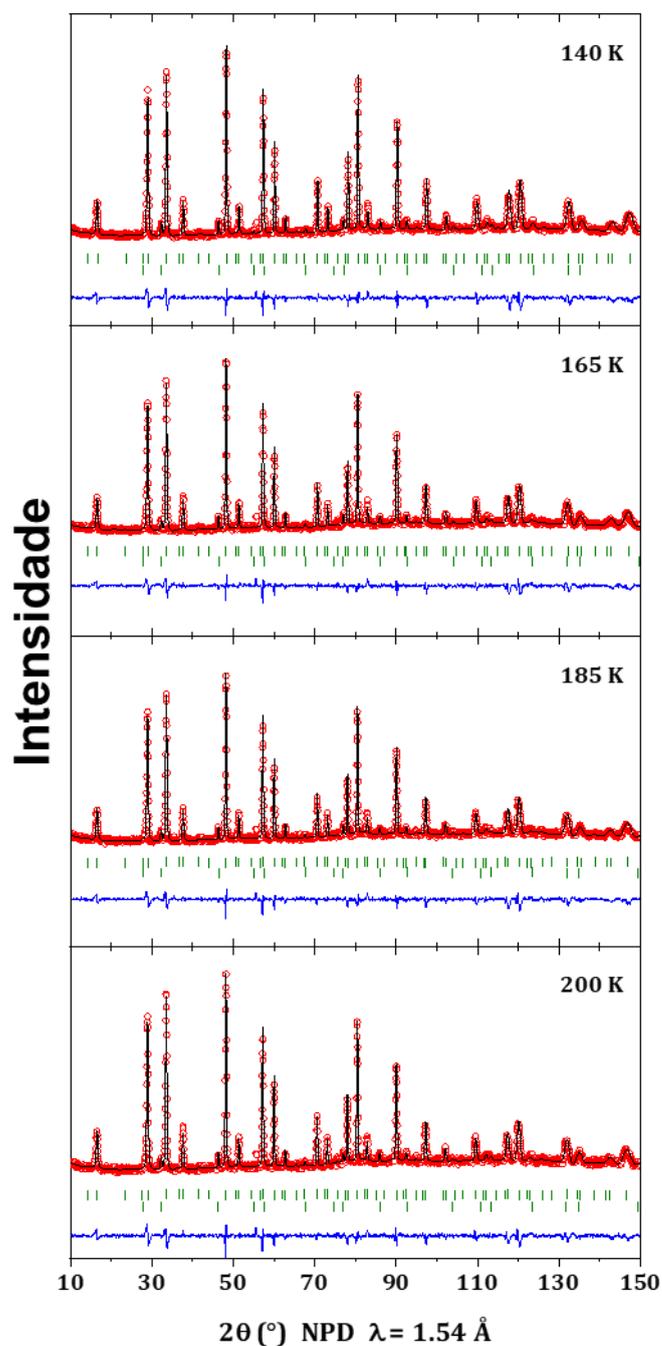


Figura 14 – Padrões de NPD selecionados em baixa temperatura. Figura adaptada de (RODRIGUES et al., 2021).

As tentativas de refinar os padrões NPD usando a fase cúbica desordenada $Pm\bar{3}m$ falharam. Além disso, um estudo da desordem antissítio produziu uma superestrutura ordenada de longo alcance quase perfeita 1:1.

O grupo espacial cúbico $Fm\bar{3}m$ descreve assim uma perovskita com uma subestrutura de halita tipo NaCl para cátions Ag/Sb. Portanto, os cátions Ag (sítios 4b)

e Sb (sítios 4a) são distribuídos alternadamente na sequência .../Ag/Sb/Ag/Sb... ao longo da direção $[111]_c$ direção da sistema cúbico $Fm\bar{3}m$, que produz uma estrutura 3D de octaedros. As cavidades abertas formadas por esta estrutura são ocupadas por átomos de Cs (em sítios 8c). Essa distribuição tem a vantagem de melhorar as propriedades dielétricas no regime de microondas para aplicações de comunicação, como filtros, ressonadores e antenas (SŌMIYA, 2003).

Tabela 2 – Parâmetros estruturais da perovskita $Cs_2AgSbCl_6$ a 70 K obtidos no refinamento de *Rietveld*. usando dados de difração de nêutrons.

Átomo	Sítio Wyckoff	X	Y	Z	Ueq ($10^{-3} \times \text{Å}^2$)
Cs	8c	0.25	0.25	0.25	5.2(4)
Ag	4b	0.50	0.50	0.50	13.7(10)
Sb	4a	0.00	0.00	0.00	0.1(2)
Cl	24e	0.2469(2)	0.00	0.00	9.1(4)
parâmetros da célula unitária				fatores de confiabilidade	
a (Å)	10.6183(2)			Rp	6.26
V (Å ³)	1.197.195			Rexp	4.19
ρ (g·cm ⁻³)	3.929			Rwp	8.30
				RBragg	7.68
				χ^2	3.92

Para as perovskitas ABX_3 , ocorrem distorções estruturais, como a inclinação octaédrica, devido à diminuição das distâncias das ligações atômicas A–O. Por exemplo, o $SrTiO_3$ tem uma transição de fase cúbica (SG: $Pm\bar{3}m$) para tetragonal (SG: $I4/mcm$) a 110 K, como resultado da inclinação octaédrica, conforme Glazer $a^0a^0c^-$. (GLAZER, 1972 ; 1975). Esta transição de fase foi encontrada também em temperatura ambiente e alta pressão a 9,6 GPa em $SrTiO_3$. (GUENNOU *et al.*, 2010). As possíveis distorções no composto CASC-Etanol, foram analisadas por NPD de baixa temperatura. A (Figura 16) apresenta os padrões NPD em algumas temperaturas selecionadas. Em toda a faixa de temperatura (70-200 K), não foi observado qualquer sinal de possíveis distorções, que normalmente ocorrem como divisão de pico.

Embora a transição de fase não tenha sido detectada, foi possível supor qual célula unitária é esperada devido à diminuição das distâncias de ligação. Conforme Woodward (1997), a célula unitária de baixa simetria que segue a notação de Glazer $a^0a^0c^-$ tem o grupo espacial tetragonal $I4/m$ (SG: #87, $C4h^5$). A possibilidade de observar esta fase seria obtida sob condições de alta pressão ou até para temperaturas inferiores a 70 K. Portanto, foi possível concluir que a fase ordenada

CASC-Et cúbica pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ é estruturalmente estável a baixa temperatura até 70 K. Esse resultado corrobora com os estudos de estrutura cristalina dependente da temperatura em $Cs_2AgSbBr_6$ (WEI *et al.*, 2019).

Na faixa de temperatura 120 a 400 K, não foi observada nenhuma evidência de transição de fase ou decomposição da amostra em alta temperatura. No entanto, a transição $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ foi relatada para $Cs_2AgBiBr_6$ a 122 K. (SCHADE *et al.*, 2019).

A valência de cátions e ânions para a perovskita dupla $Cs_2AgSbCl_6$ pode ser estimada usando o modelo de valência de ligação (LUFASO; WOODWARD, 2001; PAULING, 1929).

(18)

$$V_i = \sum_j s_{ij}$$

onde, a valência da ligação indica a interação cátion-ânion separada pela distância d_{ij} :

(19)

$$s_{ij} = \exp\left[\frac{R_{ij} - d_{ij}}{B}\right]$$

R_{ij} e B representam as quantidades empíricas: B é em torno de 0,37 (BRESE; O'KEEFFE, 1991; BROWN; ALTERMATT, 1985). A valência calculada pode ser usada para avaliar a deformação da rede pelo fator de discrepância d_i , como a diferença entre o $V_{i(ox)}$ e a soma de valência de ligação calculada $V_{i(calc)}$: $d_i = V_{i(ox)} - V_{i(calc)}$. Um índice de instabilidade global (GII) relaciona a soma de valência de ligação calculada com as valências formais ideais, ou seja:

(20)

$$GII = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i^2\right)^{1/2}$$

A análise do BVM do padrão NPD coletado a 70 K mostra que Cs tem uma valência próxima de $1 +$ [BVS = 0,88(8)], Ag se aproxima de $1 +$ [BVS = 1,19(4)], Sb tem um estado de valência em torno $3 +$ [BVS = 2,87(7)], enquanto o estado de valência de Cl é $1 -$ [BVS = 0,97(5)].

Tabela 3 – Valências obtidas do modelo de valência de ligação para átomos de Cs, Ag, Sb e Cl a partir de dados NPD a 70 K.

Átomo	Coordenadas	$\langle d_{ij} \rangle$ (Å)	Distorção ($\times 10^{-4}$)	Valência	BVS
Cs	12	3.754(3)	-0.002	1+	0.88(8)
Ag	6	2.687(3)	0.000	1+	1.19(4)
Sb	6	2.621(9)	-0.001	3+	2.87(7)
Cl	6	3.387(7)	234.476	1-	0.97(5)

GII (%)		R_{ij} (Å)	
(a)	6.93	Cs1+-Cl1-	2.791
(b)	6.11	Ag1+-Cl1-	2.090
(c)	9.03	Sb3+-Cl1-	2.350
		B	0.370

* GII: índice de instabilidade global nas três direções cristalográficas (x, a; y, b; z, c); R_{ij} e B são quantidades empíricas da equação 19.

A variação dos parâmetro de rede “a” em função da temperatura pode ser observado na (Figura 14), o coeficiente de expansão térmica linear ($\alpha_T \sim 3,35 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) é observado em $\text{Cs}_2\text{AgSb}_6\text{Br}_6$ ($\sim 3,68 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). A ligação Ag-Br tem um papel fundamental na expansão da rede da dupla perovskita de brometo (WEI *et al.*, 2019).

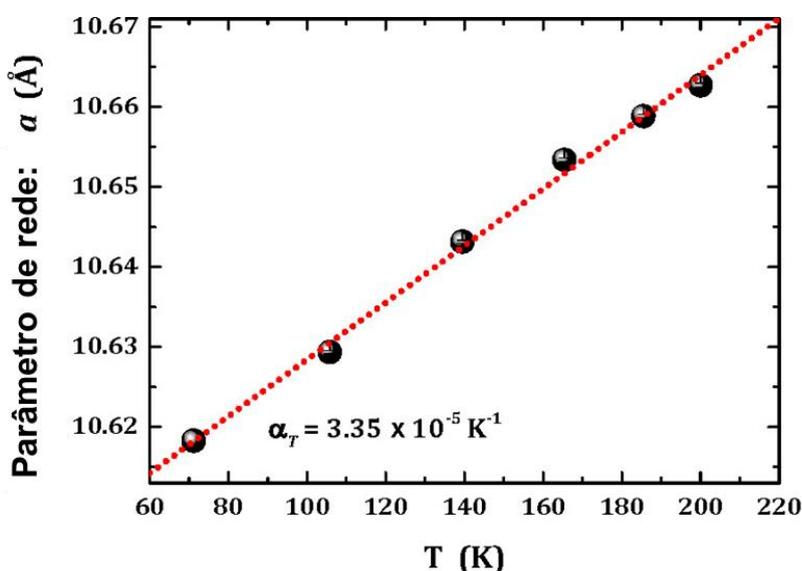


Figura 15 – Distância de ligação B-Cl (B = Ag, Sb). Figura adaptada de (RODRIGUES *et al.*, 2021).

A (Figura 15) destaca a distância de ligação média Ag-Cl e Sb-Cl obtidas no refinamento.

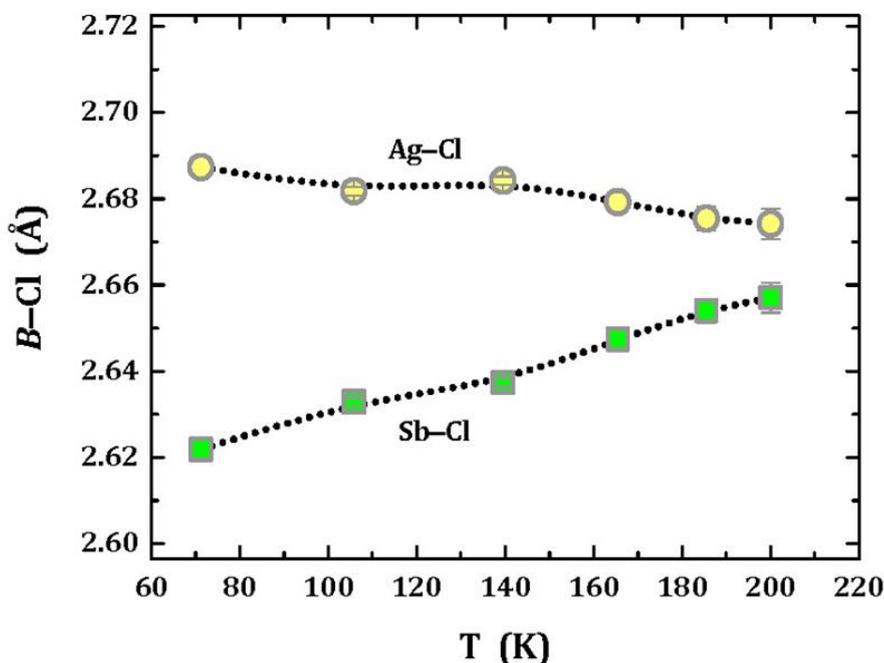


Figura 16 – (a) Distância de ligação B-Cl (B = Ag, Sb) cloreto x coordenada fracionária. Figura adaptada de (RODRIGUES *et al.*, 2021).

A partir da Figura 15, pode-se verificar que a ligação Ag-Cl responde com uma rápida expansão térmica negativa ou um comportamento quase independente da temperatura que estaria relacionado à tendência dos ânions Cl se deslocarem ao longo do sítio 24e (x,0,0) em função da temperatura, aproximando-se do valor $x \approx 0,25$ com o aquecimento.

Por extrapolação, o tamanho de $[\text{AgCl}_6]$ e $[\text{SbCl}_6]$ octaedros fica igual em $T \sim 280$ K, ou seja, a estrutura cristalina da perovskita $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ se aproxima da desordem como a de $\text{Cs}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{Cl}_3$ com o grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$. Apesar dos valores semelhantes para comprimentos de espalhamento de nêutrons de Ag e Sb, (5,922(7) e 5,57(3), respectivamente), o refinamento de *Rietveld* foi sensível às diferentes ocupações dos sítios *Wyckoff* 4b e 4a em toda a faixa de temperatura, dentro dos desvios padrão.

A partir do refinamento de *Rietveld*, os deslocamentos quadráticos médios (MSDs) das espécies atômicas foram derivados como parâmetros de deslocamento isotrópicos (U_{eq} , unidades de Å^2) e se encontram apresentados na Figura 17.

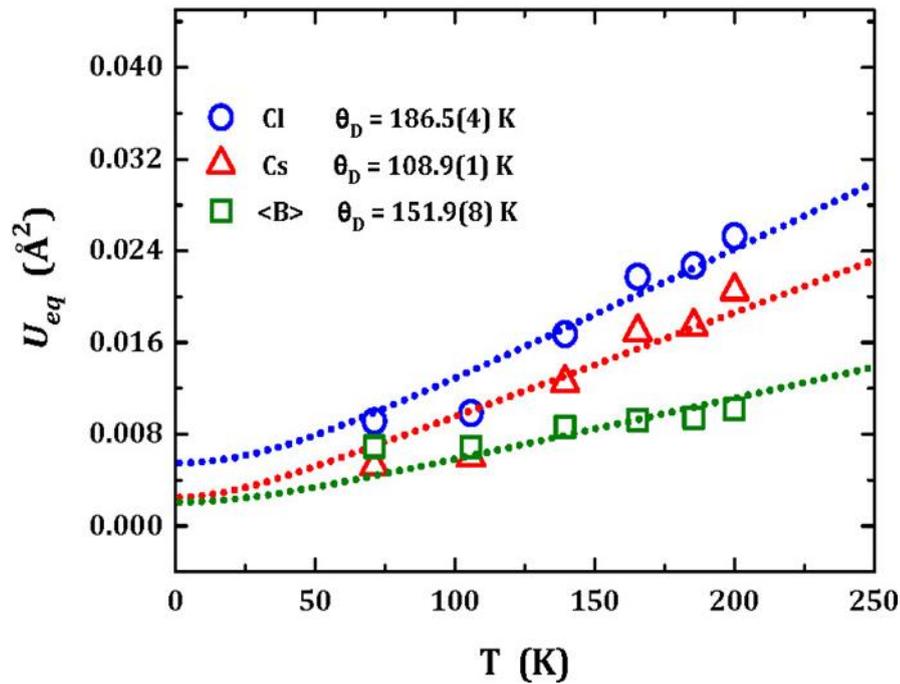


Figura 17 – Distância de ligação B-Cl (B = Ag, Sb) as linhas pontilhadas são as que melhor se ajustam aos dados experimentais. Figura adaptada de (RODRIGUES *et al.*, 2021).

A dependência da temperatura dos MSDs é descrita na estrutura do modelo *Debye*, (FELDMAN; HORTON, 1963):

(21)

$$U_{eq} = d_S^2 + d_D^2$$

onde,

(22)

$$d_D^2 = \frac{3\hbar^2 T}{mk_B \theta_D^2} \left[\frac{T}{\theta_D} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx + \frac{\theta_D}{4T} \right]$$

- d_D^2 indica a desordem intrínseca ou deslocamento estático;
- θ_D é a temperatura de *Debye*;
- m é a massa do átomo;
- K_B é a constante de Boltzmann;
- \hbar é a constante de *Planck* reduzida;
- T é a temperatura absoluta.

Os valores de desordem estática estavam ligeiramente abaixo de zero ($\sim 10^{-4} \text{ \AA}^2$) nos ajustes iniciais, posteriormente, foi considerado d_B^2 igual a zero para todos os átomos. Para os átomos de Ag e Sb, o valor médio adotado U_{eq} para representar o parâmetro de deslocamento isotrópico do sítio B, $\langle B \rangle$.

Os valores de temperatura *Debye* ajustados para Cs, $\langle B \rangle$ e Cl se aproximam de 109, 152 e 186 K, respectivamente. A partir desses valores, a rigidez de ligação pode ser estimada através do potencial harmônico de uma partícula (OPP) (WILLIS & PRYOR, 1975 ; NAKATSUKA *et al.*, 2018), definido desse modo:

(23)

$$V_{OPP}(d) = \frac{K}{2} d_B^2$$

onde,

(24)

$$K = \frac{mk_B^2 \theta_D^2}{3\hbar^2}$$

O K representa uma constante de força em unidades de $\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$, sendo dependente da temperatura de *Debye*. Os valores próximos obtidos foram K : 0,93(3) $\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ para Cs, 1,57(1) $\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ para $\langle B \rangle$ e 0,73 $\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ para Cl, significando que a ligação do par $\langle B \rangle$ –Cl deve ser mais rígido que Cs–Cl.

5.6 Análise Topoquímica

A avaliação das diferentes ligações do $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ também foram avaliadas de acordo com uma análise topoquímica dos modelos teóricos construídos (Tabela 4).

Tabela 4 – Parâmetros topoquímicos para as ligações $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ em pontos críticos.

ligação	ρ	$\nabla^2 \rho$	$ V /G$	H/ρ
Cs–Cl	0.006	0.021	0.79	0.15
Ag–Cl	0.035	0.113	1.11	–0.10
Sb–Cl	0.049	0.069	1.35	–0.19

- Densidade Eletrônica (ρ);
- Laplaciano da Densidade Eletrônica ($\nabla^2\rho$);
- Densidade de Campo Virial (V);
- Densidade de Energia Lagrangiana Kinect (G);
- Energia Total (H).

A avaliação dos parâmetros topológicos é feita de forma comparativa com trabalhos referências no assunto e, os valores positivos de $\nabla^2\rho$ para as três diferentes ligações indicam que nenhuma delas possui caráter covalente predominante. O parâmetro adimensional $|V|/G < 1$ e o valor positivo do grau de ligação H/ρ para o Cs–Cl mostram que esta ligação apresenta um caráter predominante de ligação iônica. Porém, uma razão adimensional $|V|/G > 1$ e valores negativos do grau de ligação H/ρ para as ligações dos pares Ag–Cl e Sb–Cl foram classificados como uma característica transitória. Especificamente, dentro das características transitórias, a comparação entre os valores Ag–Cl e Sb–Cl ($|V|/G$ mais próximo de 1 e maior valor de H/ρ) mostra que o par Ag–Cl tem uma contribuição iônica mais importante do que na ligação Sb–Cl.

Os mapas Laplacianos de dois planos diferentes, que incluem essas três ligações, podem ser observadas na (Figura 18).

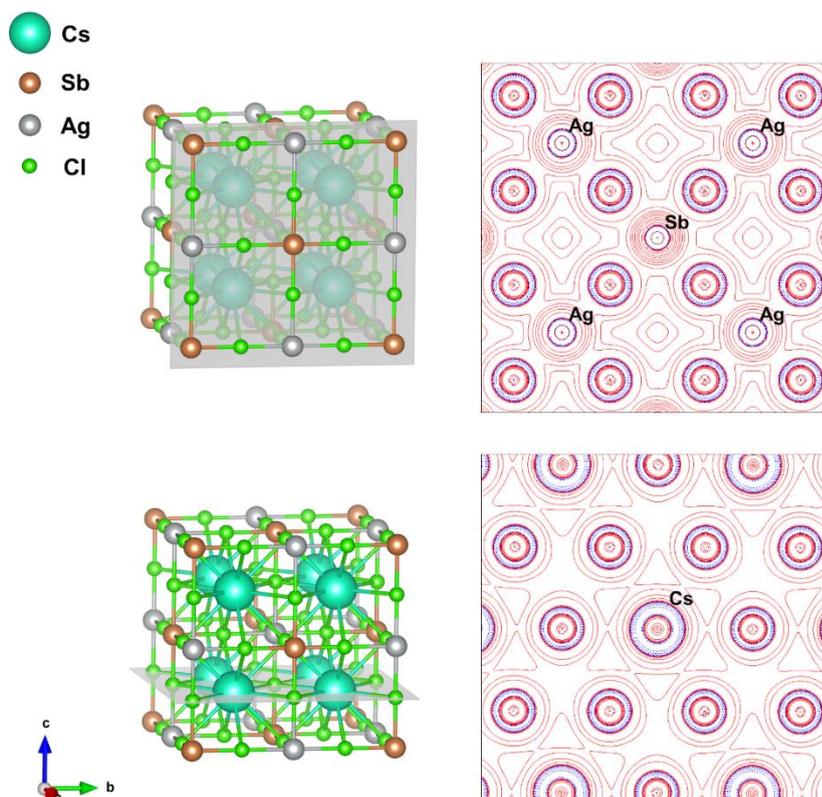


Figura 18 – Estudos topoquímicos, através dos planos cinzas, mostrando o Laplaciano da densidade

eletrônica (isolinhas). É possível observar as ligações dos pares de interesse: Cs–Cl, Ag–Cl e Sb–Cl.

5.7 Propriedades Vibracionais

Com base na estrutura cristalina otimizada obtida via Teoria do Funcional da Densidade (TFD), foram calculados também os modos Raman da perovskita dupla $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$. De acordo com as previsões da teoria dos grupos (ROUSSEAU; BAUMAN; PORTO, 1981) quatro modos ativos Raman ($\Gamma_R = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{2g}$) estão previstos para a fase cúbica do grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (SG: #225, O_h^5) com a distribuição atômica. Os átomos de Cs e Cl estão localizados nos sítios 8c e 24e *Wyckoff*, os responsáveis pela atividade Raman (representação irreduzível: A_{1g} , E_g e F_{2g}) (RODRIGUES *et al.*, 2018; DIAO *et al.*, 2013).

A perovskita ordenada 1:1 tem uma rede octaédrica bem definida de $[\text{AgCl}_6]$ e $[\text{SbCl}_6]$, na qual os movimentos translacionais da rede vêm das ligações dos pares Cs–Cl, significando que as vibrações de baixo número de onda são principalmente devido aos modos de rede (translação e/ou libração) de Cs contra unidades Cl e $[\text{BCl}_6]$. As vibrações de alto número de onda, em vez disso, seriam abordadas pelo modelo octaédrico virtual (AYALA *et al.*, 2007), considerando os modos internos de uma única unidade molecular octaédrica. Para esse caso é preciso esperar a resposta vibracional do grupo molecular $[\text{SbCl}_6]$, uma vez que esta unidade é mais fortemente ligada em relação ao $[\text{AgCl}_6]$. Os íons de prata contribuem para o espectro vibracional como deslocamentos rígidos contra íons cloreto.

Conforme calculado anteriormente por meio da teoria dos grupos moleculares (NATH, 1934), uma unidade octaédrica isolada $[\text{SbCl}_6]$ tem as seguintes vibrações livres: alongamentos Sb–Cl simétricos A_{1g} (ν_1) e assimétricos E_g (ν_2), flexões simétricas F_{2g} (ν_5) e assimétricas $2F_{1u}$ (ν_3 , ν_4), translação (F_{1u}), rotação (F_{1g}), e os modos inativos Raman. Usando a análise de grupo de sítio molecular (HORNIG, 1948), a unidade octaédrica seria inserida nos sítios 4b dentro do grupo espacial $Fm\bar{3}m$, e a correlação entre os movimentos octaédricos e os modos de rede pode ser derivado.

O espectro Raman possui (i) um movimento de rede como uma translação Cs–Cl e (ii) três vibrações octaédricas internas ν_1 , ν_2 e ν_5 .

Tabela 5 – Lista de modos ativos raman experimentais e calculados em condição ambiente para a

perovskita cúbica ordenada $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$.

simetria	ν expt, cm^{-1}	ν HSE, cm^{-1}	atribuição
$F_{2g}(1)$	56 ^a	54.4	T
$F_{2g}(2)$	118	116.8	ν 5
$E_g(1)$	217	194.8	ν 2
$A_{1g}(1)$	217	300.6	ν 1

^a $F_{2g}(1)$ foi estimado a partir de um sobretom que aparece em 112 cm^{-1} .

A oscilação dos modos vibracionais é relacionada com a presença de elementos pesados nas perovskitas duplas $\text{Cs}_2\text{AgB}''\text{X}_6$ ($B'' = \text{Bi}, \text{Sb}$; $X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$), oscilando com valores de número de onda baixos.

A Tabela 5 resume os modos ativos Raman para a perovskita $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$. Por exemplo, a vibração mais simétrica do $[\text{SbCl}_6]$ octaedro (ν 1) está localizada em 288 cm^{-1} (HSE: $300,6 \text{ cm}^{-1}$). O modo de tradução T (F_{2g}) aparece em 56 cm^{-1} (HSE: $54,4 \text{ cm}^{-1}$). Ainda que este modo esteja fora da faixa disponível no espectrômetro Raman, um sobretom em 112 cm^{-1} foi encontrado e então atribuído a T (F_{2g}). Os modos internos restantes de $[\text{SbCl}_6]$ octaedros (ν 2 e ν 5) estão localizados em 217 cm^{-1} (HSE: $194,8 \text{ cm}^{-1}$) e 118 cm^{-1} (HSE: $116,8 \text{ cm}^{-1}$). A (Figura 19) apresenta os espectros Raman experimentais e calculados de $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$. Para este ajuste, foram utilizados quatro picos de perfil Lorentziano.

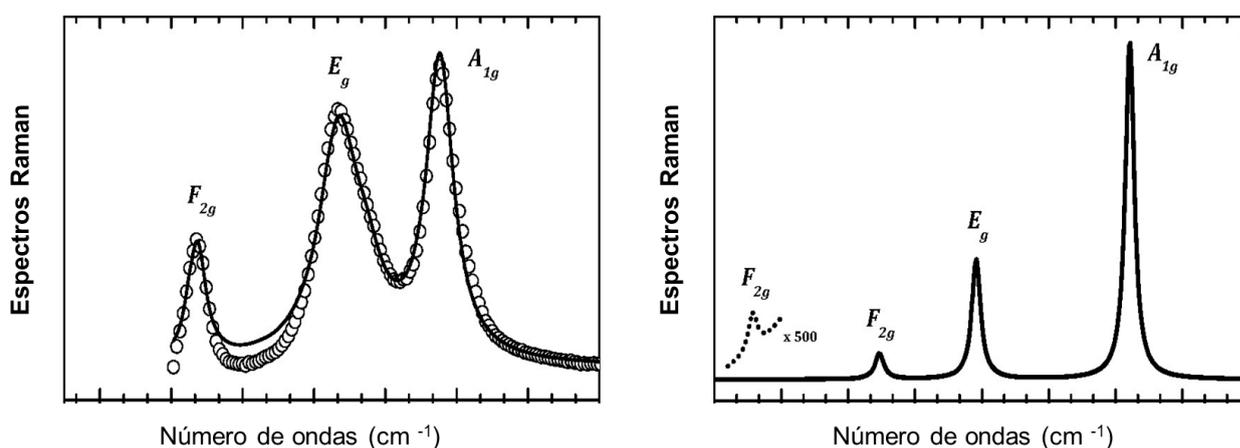


Figura 19 – Espectros Raman obtidos experimentalmente para a perovskita $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$.

CAPÍTULO 7 – Conclusão

Neste trabalho foram feitas a síntese da perovskita $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ a partir de solução de HCl, as caracterizações e a avaliação teórica estrutural via o Teoria do Funcional da Densidade. O ordenamento a longo alcance 1:1 entre os cátions Ag^+ e Sb^{3+} , foi avaliado por difração de nêutrons, posteriormente a estrutura foi refinada através do método *Rietveld* no grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ com temperaturas na faixa de 70-200 K, o parâmetro posicional x para ânions Cl^- evoluiu para $x \approx 0,25$ à medida que a temperatura aumenta. Além disso, através da avaliação térmica é observado que a $T \sim 280\text{K}$ os tamanhos dos octaedros AgCl_6 e SbCl_6 ficam iguais.

A partir da evolução térmica dos fatores de deslocamento quadráticos médios, a rigidez de ligação pode ser estimada através do potencial harmônico de uma partícula. O resultado é que as ligações (Ag,Sb)-Cl são, menos harmônicas em relação as ligações de Cs-Cl, que é confirmada através dos estudos topoquímicos teóricos gerados nos modelos computacionais evidenciando o caráter transitório da ligação Sb-Cl.

O bandgap de 2,7 eV foi confirmado através do espectro UV-vis um *bandgap* de 2.7 eV, valor esse, que foi estimado de forma exata pelo modelo teórico via TFD usando o funcional HSE06, esse valor de badgap corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 459,3 nm, localizando o filtro de absorção da perovskita dentro da região do visível, demonstrando potencial a aplicações fotovoltaica.

A síntese e a avaliação teórica foram realizadas de forma sistemática e inédita, e as propriedades eletrônicas foram avaliadas com objetivo principal de aplicações de conversão de energia, auxiliando no avanço dos estudos das células e painéis fotovoltaicos, como resistência, durabilidade e crescimento de materiais emergentes.

Agradecimentos

A todos colaboradores dessa pesquisa, Joao Elias F. S. Rodrigues, Carlos Escanhoela, Guilherme Sombrio, Mateus Ferrer, Consuelo Ivarez-Galván, Maria Teresa Fernández-Díaz, Jose Souza, Fabio Ferreira, Carlos Pecharromán e José Antonio Alonso.

Referências Bibliográficas

AYALA, A. P. et al. Raman investigation of A_2CoBO_6 (A=Sr and Ca, B=Te and W) double perovskites. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 12, p. 123511, 15 jun. 2007.

BRESE, N. E.; O'KEEFFE, M. Bond-valence parameters for solids. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 47, n. 2, p. 192–197, 1 abr. 1991.

BROWN, I. D.; ALTERMATT, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 41, n. 4, p. 244–247, 1 ago. 1985.

CASASSA, S. et al. Electron density analysis of large (molecular and periodic) systems: A parallel implementation. **Journal of Computational Chemistry**, p. n/a-n/a, jul. 2015.

DAHL, J. C. et al. Probing the Stability and Band Gaps of $Cs_2AgInCl_6$ and $Cs_2AgSbCl_6$ Lead-Free Double Perovskite Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 9, p. 3134–3143, 14 maio 2019.

DIMITRIEV, O.; YOSHIDA, T.; SUN, H. Principles of solar energy storage. **Energy Storage**, v. 2, n. 1, fev. 2020.

DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, 4 jul. 2018.

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.

FELDMAN, J. L.; HORTON, G. K. Interpretation of Debye-Waller Factors. **Physical**

Review, v. 132, n. 2, p. 644–647, 15 out. 1963.

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.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, jul. 1972.

GATTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea. **The Journal of Chemical Physics**, v. 101, n. 12, p. 10686–10696, 15 dez. 1994.

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.

GUENNOU, M.; BOUVIER, P.; KREISEL, J.; MACHON, D. Pressure-Temperature Phase Diagram of SrTiO₃ up to 53 GPa. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2010, 81 (5), 1–10.

HE, C.; LIU, X. The rise of halide perovskite semiconductors. **Light: Science & Applications**, v. 12, n. 1, p. 15, 15 jan. 2023.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [*J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003)]. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 21, p. 219906, 7 jun. 2006.

HORNIG, D. F. The Vibrational Spectra of Molecules and Complex Ions in Crystals. I. General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 11, p. 1063–1076, nov. 1948.

HUANG, J. et al. Rich Chemistry in Inorganic Halide Perovskite Nanostructures. **Advanced Materials**, v. 30, n. 48, p. 1802856, 10 nov. 2018.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, n. 1, p. 253–278, 2009.

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review** 140.4A, A1133-A1138. 1965.

KRUKAU, A. V. et al. Influence of the Exchange Screening Parameter on the Performance of Screened Hybrid Functionals. **J. Chem. Phys.**, 125, n. 22, p. 224106, 2006.

LAUN, J.; VILELA OLIVEIRA, D.; BREDOW, T. Consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 39, n. 19, p. 1285–1290, 15 jul. 2018.

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.

LEIJTENS, T. et al. Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors. **Nature Energy**, v. 3, n. 10, p. 828–838, 9 jul. 2018.

LUFASO, M. W.; WOODWARD, P. M. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program *SPuDS*. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 57, n. 6, p. 725–738, 1 dez. 2001.

MARQUES, F.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para a geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, 10 fev. 2017a.

MASCHIO, L. et al. *Ab initio* analytical infrared intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 20, p. 204113, 28 nov. 2012.

NATH, N. S. N. The normal vibrations of molecules having octahedral symmetry.

Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A, v. 1, n. 4, p. 250–259, out. 1934.

PAULING, L. THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, n. 4, p. 1010–1026, 1 abr. 1929.

PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Erratum: Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v.78, n.7, p.1396-1396, 1997.

PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v.77, n.18, p.3865-3868, 1996.

RODRIGUES, J. E. F. S.; CASTRO, P. J.; PIZANI, P. S.; CORRER, W. R.; HERNANDES, A. C. Structural Ordering and Dielectric Properties of Ba₃CaNb₂O₉-Based Microwave Ceramics. **Ceram. Int.** 2016, 42, 3– 9.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. **Phys. B** 1993, 192 (1–2), 55– 69.

RAPHAEL, E. et al. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: UMA NOVA TECNOLOGIA EMERGENTE. **Química Nova**, 2017.

RODRIGUES, J. E. F. S. et al. Experimental and Theoretical Investigations on the Structural, Electronic, and Vibrational Properties of Cs₂AgSbCl₆ Double Perovskite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 51, p. 18918–18928, 29 dez. 2021.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 253–290, jan. 1981.

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.

SŌMIYA, S. Ceramics. Em: **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2003. p. 569–619.

THOMAS, L. H.. **The calculation of atomic fields**. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, pp. 542-548. 1927.

USMAN, M.; YAN, Q. Recent Advancements in Crystalline Pb-Free Halide Double Perovskites. **Crystals** 2020, 10 (2), 62.

SONG, T.-B. et al. Perovskite solar cells: film formation and properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 17, p. 9032–9050, 2015.

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.

VILLAFÁN-VIDALES, H. I. et al. Hydrogen from solar thermal energy. Em: **Solar Hydrogen Production**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 319–363.

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.

WEI, F.; DENG, Z.; SUN, S.; HARTONO, N. T. P.; SENG, H. L.; BUONASSISI, T.; BRISTOWE, P. D.; CHEETHAM, A. K. Enhanced Visible Light Absorption for Lead-Free Double Perovskite Cs₂AgSbBr₆. **Chem. Commun.** 2019, 55 (26), 3721– 3724.

WILLIS, B. T. M.; PRYOR, A. W. Thermal Vibrations in Crystallography; **Cambridge University Press**, 1975.

WOODWARD, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Crystallogr.*, **Sect. B: Struct. Sci.** 1997, 53 (1), 32– 43.

YU, C.-J. Advances in Modelling and Simulation of Halide Perovskites for Solar Cell Applications. **J. Phys. Energy** 2019, 1 (2).

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.

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.

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.

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.

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.