

## ESTUDO TEÓRICO DO MATERIAL $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$

LORENZO LEMOS CASTAGNO<sup>1</sup>; BRENDA APARECIDA MARTINELLI  
FRAGOSO<sup>2</sup>; MATEUS MENEGHETTI FERRER<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [lorenzo.lcastagno@gmail.com](mailto:lorenzo.lcastagno@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [brendamartinelli@icloud.com](mailto:brendamartinelli@icloud.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mateusmferrer@gmail.com](mailto:mateusmferrer@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

A família perovskitas tem conquistado seu espaço nos estudos de materiais por diversos motivos, entre eles, suas propriedades opto elétricas. Diversos materiais que se enquadram dentro deste grupo apresentam potenciais de aplicações diversos, dispositivos fotovoltaicos, fotocatalíticos e fotoluminescentes.

Dentro deste contexto, a presença de metais pesados na composição de certas perovskitas com grande potencial de aplicação é um assunto de extrema importância, uma vez que, esses materiais, após o fim da sua vida útil, não conseguem ser totalmente reciclados e acabam intoxicando o meio ambiente (GHOSH *et al*, 2020).

Logo, a busca por materiais livres de metais pesados e a melhoria de suas propriedades para que sejam compatíveis às anteriores têm sido foco de muitos pesquisadores.

Recentemente, estudos têm mostrado que as perovskitas a base de haleto, como o caso da  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ , são possíveis candidatos para a nova geração de cerâmicas tecnológicas, fato que tem atraído grande atenção (PEIDONG *et al*, 2020).

Neste estudo, temos como objetivo elaborar um modelo teóricos do  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ , de modo a avaliar os aspectos e propriedades ópticas e eletrônicas do material para que assim, possamos entender melhor suas aplicações e funções. Um modelo adequado é um ponto de partida para o entendimento de como modificar e otimizar as propriedades finais do material.

### 2. METODOLOGIA

Os modelos periódicos foram construídos a partir de simulação computacional (*bulk*), com base na Teoria do Funcional de Densidade (TDF), utilizando os pacotes computacionais do *CRYSTAL 17* (DOVESI *et al*, 2014). Para as aproximações dos efeitos não clássicos das partículas, utilizou-se o funcional PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof).

Os centros atômicos do Césio bismuto e Bromo foram definidos por conjuntos de bases Gaussianas de valência triplo-zeta com qualidade de polarização desenvolvida por Bredow e Coworkers.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de entendermos melhor as características elétricas do material vigente, realizamos o cálculo de *band gap da estrutura otimizada*. Ao final do cálculo, obtivemos um resultado de 3.4 eV, assim, definindo o material como um

semicondutor de gap alto. Um gráfico da densidade de estados (DOS) do modelo otimizado pode ser observado na Figura 1.

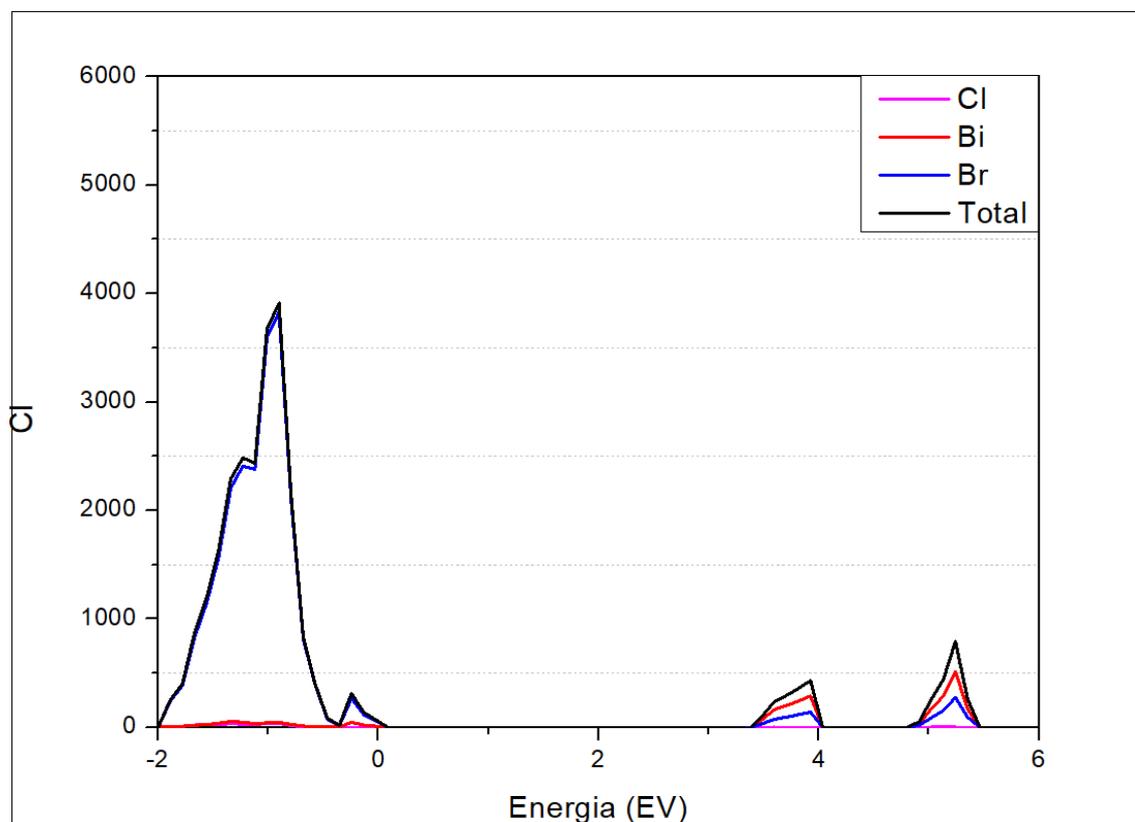


Figura 1: Densidade de estados do  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ .

Comparando o resultado adquiridos pelos cálculos realizados no trabalho (3.4 eV) e comparando com dados experimentais disponíveis na literatura (2.7 eV) é possível observar uma pequena hiper estimação de aproximadamente 0,7 eV, conforme Tabela 1. Além disso, a Figura 1 mostra que a banda de valência próxima da região de *band gap* é composta majoritariamente por orbitais de Cloro, e já banda de condução possui maior quantidade de orbitais de Bismuto o que caracteriza um processo de excitação de orbitais Cl-Bi

Mesmo com a boa concordância dos valores, mais cálculos serão realizados futuramente para ajuste do modelo.

Tabela 1: Valores de *band gap* obtidos durante os cálculos vs. Dados experimentais de *band gap* da literatura.

<i>BAND GAP</i>	
DFT	
PBE	3,4 eV
Literatura	2,7 eV

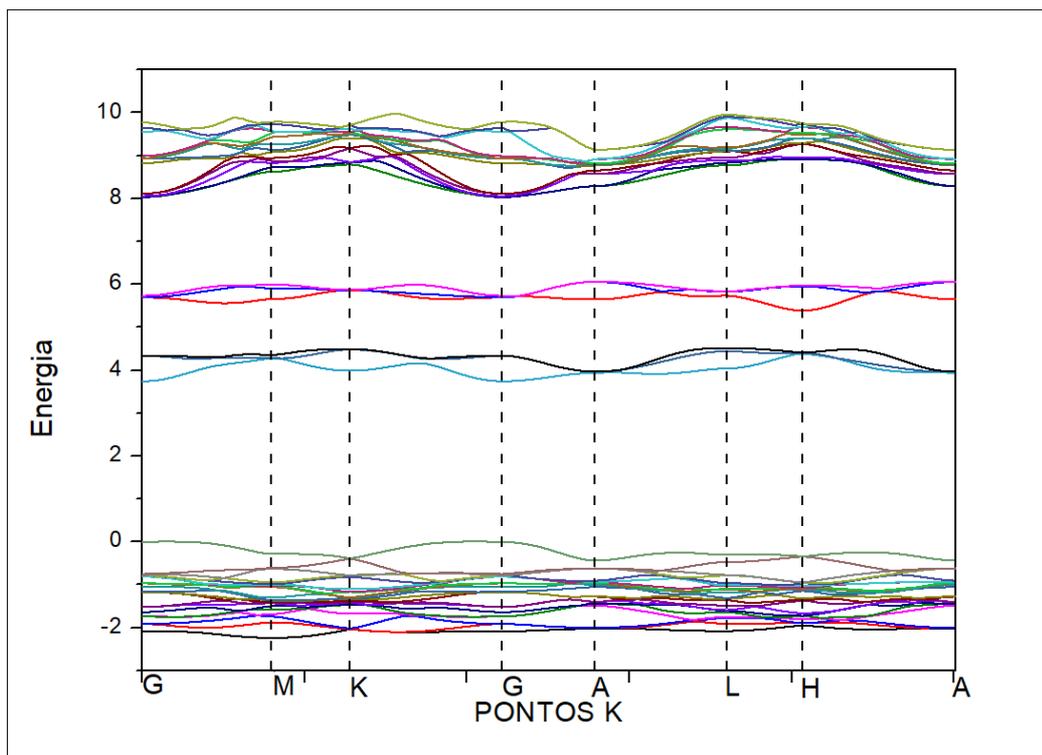


Figura 2: Estrutura de bandas do  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ .

A Figura 2 demonstra a estrutura de bandas do atual modelo do  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ , onde prevê uma transição direta do tipo  $\Gamma-\Gamma$

Tabela 2: Valores de simetria, frequência de Raman obtidas em bulk e frequências de Raman obtidas experimental (ESRF – ILL). Por PISTOR *et al.* (2020).

Simetria	Frequências RAMAN obtidas com DFT + PBE ( $\text{CM}^{-1}$ )	Frequência RAMAN segundo PISTOR <i>et al.</i> (2020)
Eg	24	27
A1u	35	37
A1g	63	63
A2u	76	76
A1g	93	91
A2g	151	167
A1g	197	192

Os modelos vibracionais foram calculados a fim de obtermos uma validação final dos modelos, já que é de extrema importância um bom ajuste estrutural e eletrônico do sistema para que possamos estimar os seus modos.

Após os termos dos cálculos começamos a comparar os resultados obtidos com os resultados já disponíveis na literatura e encontramos uma ótima concordância, o que demonstrou a efetividade dos cálculos.

#### 4. CONCLUSÕES

Até o determinado momento não temos como determinar todas as características do  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  e suas aplicações. No entanto, os resultados obtidos até agora têm apresentado ótima concordância com os valores experimentais.

Os modelos foram considerados um sucesso pela equipe, uma vez que tratamos de uma simulação de primeiro princípio. Um modelo adequado abre caminho para o melhor entendimento em relação a estrutura e propriedades e permite apresentar formas de como as propriedades das células fotovoltaicas, fotocatalíticas e fotoluminescentes podem ser melhoradas

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DOVESI, R; ORLANDO, R; ERBA, A; ZIRCOVICH-WILSON, C. M; CIVALLERI, B; CASSASSA, S; MASCHIO, L; FERRABONE, M; DE LA PIERRE, M; D'ARCO, P; NOËL, Y; CAUSÀ, M; RÉRAT, M; KIRTMAN, B. CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. **International Journal of Quantum Chemistry**, 114, 2014, p. 1287–1317.

GHOSH, S; MUKHOPADHYAY, S; PAUL, S; PRADHAN, B; KUMAR, S; Control Synthesis and Alloying of Ambient Stable Pb-Free  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9(1-x)\text{I}_9x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Perovskite Nanocrystals for Photodetector Application. **Applied Nano Materials**, 2020, p. 11107 – 11117.

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. **J. Comput. Chem**, 2021, p. 10- 50.

PEIDONG, S; LIU, Y; ZHANG, J; CHEN, C; YANG, B; ZHANG, C; ZHAO, X; Pb-Based Perovskite Solar Cells and the Underlying Pollution behind Clean Energy: Dynamic Leaching of Toxic Substances from Discarded Perovskite Solar Cells. **Phys. Chem. Lett.** 2020, 11, 8, p. 2812–2817.

PERDEW, J; BURKE, K; ERNZERHOF, M; Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, 1996, 77, p. 1- 4.

PISTOR, P; MEYNS, M; GUC, M; WANG, H-C; MARQUES, M; XAVIER, A; CABOT, A; ROCA, V; Advanced Raman spectroscopy of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  double perovskites and identification of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  secondary phases. **Scripta Materialia**, 184, 2020, p. 24 – 39.

OLIVEIRA, D; PEINTINGER, M. F; LAUN, J; BREDOW, T; 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**, 2019, p. 40.

ZHONG, J; YUJIN, L; WANJUN, L; CHUANXI, Z; WENJIE, M; Reducing current fluctuation of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  perovskite photodetectors for diffuse reflection imaging with wide dynamic range. **Science Bulletin**, 2020, p. 1371 – 1379.