

ANÁLISE DA ESTRUTURA CsPb₂Br₅ E CsPb₂Br₄I À NÍVEL DE BULK

FRANCIELEN SAN MARTINS RODRIGUES¹; MATEUS MENEGHETTI
FERRER²; JOÃO ELIAS F. S. RODRIGUES³

¹Universidade Federal de Pelotas – francielensmr2@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – mmferrer@ufpel.edu.br

³CELLS-ALBA Synchrotron Light Source, E-08290 Barcelona, Spain –
rodrigues.joaobelias@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis como o consumo de petróleo, gás e carvão, têm se tornado um dos maiores problemas ambientais responsáveis pelo aumento de gases que elevam o efeito estufa e colaboram para o aquecimento global (HAN et al., 2023; FAGIOLARI et al., 2022).

Assim, dispositivos de armazenamento e conversão de energias estão apresentando grande demanda nos setores industriais e acadêmicos. Dentre esses dispositivos podemos citar as células solares, baterias e diodos (TEWARI et al., 2022; DAHIYA et al., 2021).

Dentre as classes de materiais com grande interesse de estudo nessas aplicações, encontram-se as perovskitas, representadas pela fórmula geral ABX₃, sendo A e B referentes aos cátions e X ao ânion na estrutura, definindo assim, uma rede de octaedros (BX₆) (AKKERMAN; MANNA, 2020). Os subgrupos dessa classe de materiais podem variar dependendo do ordenamento parcial ou total, remoção dos cátions ou ânions ligantes. Nesse contexto, um subgrupo que tem atraído atenção corresponde as perovskitas de haleto, nas quais contêm em sua estrutura a presença de sítios de cátions monovalentes (A), muitas vezes sendo metilamônio (MA), formamidino (FA) e céσιο (Cs), e cátions divalentes (B) geralmente tratando-se da presença de chumbo (Pb) e estanho (Sn). Por conseguinte, os ânions são compostos por halogenetos como cloro (Cl), bromo (Br) e iodo (I) (TEWARI et al., 2022; AKKERMAN; MANNA, 2020).

Uma alternativa para essa classe de materiais são as possíveis substituições dos grupos orgânicos por inorgânicos. Dessa maneira a CsPbBr₃ e a CsPbI₃ se caracterizam como perovskitas de haleto totalmente inorgânicas. Uma vantagem desses materiais são suas excelentes propriedades ópticas, contudo, esse material apresenta o desafio quanto a sua estabilidade na fase cúbica a temperatura ambiente, passando por uma transição de fase que não possui estrutura na classe das perovskitas (ZHANG, Chen et al. 2023; Protesescu, Loredana, et al. 2015; ALONSO et al. 2024).

Assim, no presente estudo os autores ALONSO, Jose Antonio et al. 2024, sintetizaram a perovskita CsPb₂(Br_{5-x}I_x) (x= 0, 1), analisando o padrão de difração de raios-X em temperatura ambiente e dependente da temperatura. Outros estudos complementares foram realizados, como o de propriedades eletrônicas avaliando a energia de *bandgap*.

2. METODOLOGIA

A síntese do material foi feita através de parcerias com os autores ALONSO, Jose Antonio et al. 2024, pelo método mecanossíntese utilizando um

moinho de bolas planetário, contendo determinadas quantidades de CsBr, CsI e PbBr₂, trabalhando em atmosfera de N₂.

A difração de raios-X (DRX) foi obtido em laboratório, com a utilização de um difratômetro de raios-X Bruker D5 e radiação Cu-K α com comprimento de onda K α 1 de 1,5418 Å e para a realização de estudos mais aprofundados da estrutura cristalográfica, o material foi submetido a difração de raios-X síncrotron com alta resolução angular na estação de Difração de Pó (PD) da linha de luz BL04-MSPD da Fonte de Luz Síncrotron ALBA (Barcelona, Espanha), com feixe incidente de energia de 38 keV ($\lambda = 0.32620$ Å). Os padrões dependentes de temperatura foram registrados e um refinamento da estrutura cristalina foi realizado através do método Rietveld.

As medidas de energia de *bandgap* foram obtidas em temperatura ambiente através da reflectância difusa óptica em um espectrofotômetro UV-Vis-NIR (Varian Cary 5000 operando na faixa óptica ultravioleta-visível e infravermelho próximo) e os valores de energia entre as bandas foi estimado pelo método de Tauc.

Os testes de simulação computacional à nível de bulk foram obtidos através de estudo de TFD com métodos de aproximações periódicas, implementados em pacotes computacionais presentes nos softwares como o CRYSTAL 17, que por meio do uso de funcionais e utilizando bases de dados de elétrons tornam possível a realização dos cálculos.

O funcional para a simulação desse material foi o PBE, levando em consideração os efeitos de correlação eletrônica de longo alcance por meio das correções D3 propostas por Grimme. Após encontrar um *bandgap* próximo de dados experimentais, identificou-se o tipo de *gap* do material e identificou-se e os estados preenchidos nas bandas de valência e condução através da densidade dos estados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese dos compostos gerou um pó de coloração branca cinzenta para o material CsPb₂Br₅, enquanto a CsPb₂Br₄I apresentou coloração amarelada ao final da síntese. A identificação cristalográfica dos materiais foi obtida através do DRX em temperatura ambiente, demonstrada na Figura 1a e 1b, identificando as características da estrutura como a simetria tetragonal e grupo espacial I4/mcm. Os parâmetros de rede do material foram de $a = 8.4954$ Å, $c = 15.1784$ Å, e $V = 1095.4$ Å³ para CsPb₂Br₅ e $a = 8.5947$, $c = 15.4460$ Å, e $V = 1140.1$ Å³ para a CsPb₂Br₄I. Já os modelos teóricos apresentaram parâmetros de rede de $a = 8.44$ e $b = 14.73$ para a CsPb₂Br₅, similar aos valores encontrado experimentalmente e $a = 8.50$ e $b = 14.86$ para o CsPb₂Br₄I, valores esses um pouco abaixo dos obtidos nos experimentos.

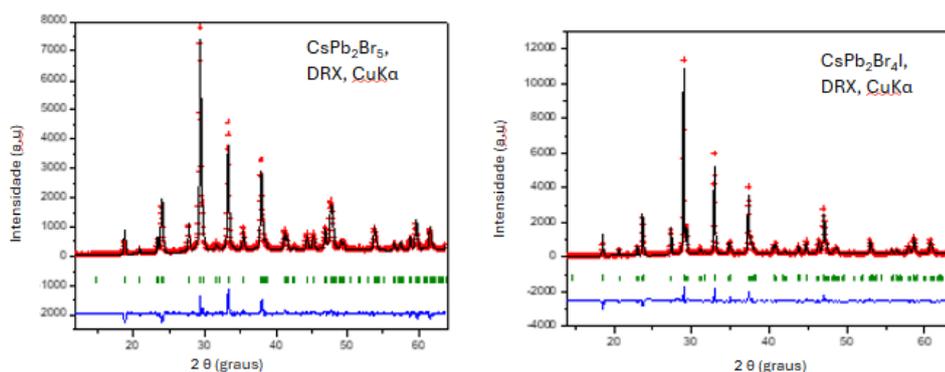


Figura 1: Difratogramas (a) CsPb₂Br₅ e (b) CsPb₂Br₄I em temperatura ambiente. Figura adaptada de ALONSO, Jose Antonio et al. 2024.

Dos padrões de temperatura obtidos, para as amostras de Br₅ e Br₄I, a célula unitária na estrutura tetragonal é mantida até 573K e a variação dos parâmetros ocorreu de forma regular conforme era esperado pela expansão térmica. Na Figura 2, os perfis analisados, calculados e a diferença entre eles obtida pelo refinamento Rietveld pode ser observada.

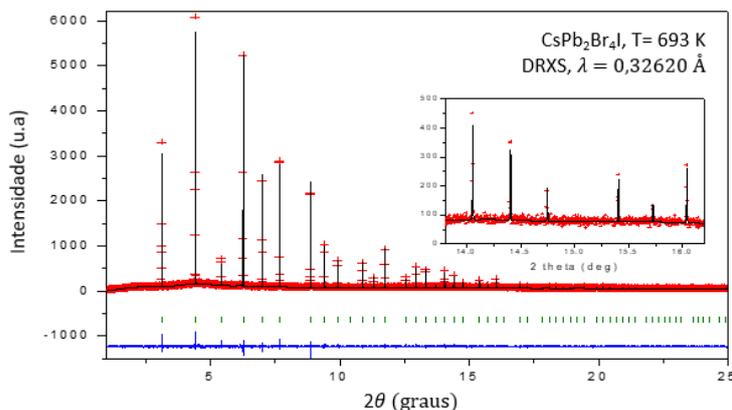


Figura 2: Perfis de difração a partir dos dados coletado de DRXS a 693 K e refinados pelo método Rietveld. Figura adaptada de ALONSO, Jose Antonio et al. 2024.

Através dos estudos teóricos de bandas, notou-se uma transição eletrônica indireta, devido a uma lacuna de banda indireta dos pontos do caminho N a Γ , com um valor de *bandgap* de 3,02 eV para a CsPb₂Br₅ e uma redução na banda proibida quando o iodo é adicionado a rede, passando agora para um *bandgap* de 2,89 eV. Apesar de ligeiramente diferente dos resultados obtidos experimentalmente, esses valores foram considerados satisfatórios devido a uma menor quantidade de iodo nos modelos teóricos. Em relação a densidade dos estados, as bandas estão majoritariamente preenchidas por orbitais de Br e Pb, tendo a banda de valência composta principalmente pelos orbitais Br e a banda de condução com orbitais Pb. As estruturas de bandas e a densidade dos estados preenchidos pode ser observada na Figura 3a e 3b, respectivamente para as estruturas CsPb₂Br₅ e CsPb₂Br₄I, e o *bandgap* experimental na Figura 3c.

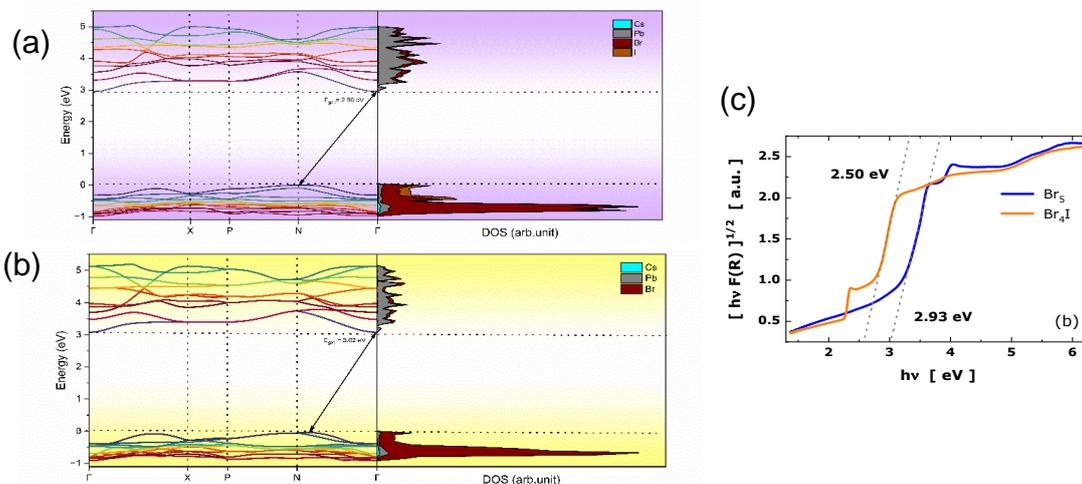


Figura 3: Estrutura de bandas e densidade de estados (a) CsPb₂Br₅ e (b) CsPb₂Br₄I em temperatura ambiente (c) *bandgap* experimental. Figura adaptada de ALONSO, Jose Antonio et al. 2024.

4. CONCLUSÕES

A síntese do material e as caracterizações experimentais realizadas pelos parceiros demonstrou os resultados esperados para o material. A simulação computacional utilizando o DFT se mostrou próximo aos dados de estrutura de bandas, indicando um *bandgap* indireto nos valores de 3,02 eV para a estrutura CsPb₂Br₅ e 2,89 eV quando adicionado o iodo, sendo considerados satisfatórios.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, Jose Antonio et al. Temperature and Pressure Effects on Phase Transitions and Structural Stability in CsPb₂Br₅ and CsPb₂Br₄I Perovskite-Derived Halides, 2024. **(in print)**

HAN, B; ZHAO, J; LUO, Z; CAI, F; YUAN, Z. Energy Storage Research of Metal Halide Perovskites for Rechargeable Batteries. **Nano Energy**, [S.l.], p.108646, 2023.

FAGIOLARI, L; SAMPÒ, M; LAMBERTI, A; AMICI, J; FRANZIA, C; BORDOADO, S; BELLA, F. Integrated energy conversion and storage devices: Interfacing solar cells, batteries and supercapacitors. **Energy Storage Materials**, [S.l.], 2022.

TEWARI, N.; LAM, D.; LI, C. H. A.; HALPERT, J. E. Recent advancements in batteries and photo-batteries using metal halide perovskites. **APL Materials**, [S.l.], v.10, n.4, 2022.

DAHIYA, Y; HARIRAM, M; KUMAR, M; JAIN, A; SARKAR, D. Modified transition metal chalcogenides for high performance supercapacitors: Current trends and emerging opportunities. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.l.], v.451, p.214265, 2022.

AKKERMAN, Q. A.; MANNA, L. What defines a halide perovskite? **ACS energy letters**, [S.l.], v.5, n.2, p.604–610, 2020.

ZHANG, Chen et al. Compósitos de TiO₂ CsPbBr₃@ CsPb₂Br₅@ ultraestáveis para diodos fotocatalíticos e emissores de luz branca. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 15, n. 29, p. 35216-35226, 2023.

Protesescu, Loredana, et al. "Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. **Nano letters** 15.6, 3692-3696, 2015.