

ESTUDO TEÓRICO DA PEROVISKITA (CsPb_2Br_5)

BRENDA FRAGOSO¹; LORENZO CASTAGNO²; JOÃO ELIAS RODRIGUES³;
MATEUS FERRER⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – brendamartinelli@icloud.com

²Universidade Federal de Pelotas – lorenzo.lcastagno@gmail.com

³European Synchrotron Radiation Facility – rodrigues.joaoelias@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – mateusmferrer@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energias alternativas se tornou importante para preservação do meio ambiente. Para resolver este problema, a fotocatálise possibilitada por alguns semicondutores foi considerada como uma abordagem de baixo custo e sustentável (FOTEINIS *et al*, 2018).

Os semicondutores são caracterizados por bandas de valência e condução separadas, sendo a diferença energética entre essas bandas chamada de *band gap*. A ativação de um semicondutor na fotocatálise é ativada pela absorção de fótons com energia superior ao *band gap* que resulta na promoção de um elétron e da banda de valência para a banda de condução (NOGUEIRA, 1995).

Dentre os diversos materiais semicondutores, a peroviskita é uma classe de materiais com candidatos que apresentam propriedades optoeletrônicas com grande potencial de aplicação. (MAYRINCK *et al*, 2020). Dentro deste contexto, novos materiais que se enquadram dentro dessa classe vêm sendo sintetizados e estudados, como o caso das perovskitas à base de haletos. (CARVALHO *et al*, 2018).

O Brometo de Césio e Chumbo (CsPb_2Br_5) é uma peroviskita de haleto considerada atualmente como um material inovador e não convencional. (RAPHAEL *et al*, 2017). Porém, ainda é um material que carece de estudos teóricos a fim de dar bases para o entendimento de suas propriedades e de como podem ser manipuladas.

O objetivo deste estudo é realizar simulações do *bulk* de CsPb_2Br_5 , a fim de explorar as suas propriedades eletrônicas e estruturais. Tal trabalho visa a criação de um modelo inicial de boa confiabilidade que possa fornecer bases para o entendimento de suas propriedades e que sirva de ponto de partida para estudos futuros de otimização das mesmas.

2. METODOLOGIA

A Teoria do Funcional de Densidade foi estabelecida a partir dos teoremas de HOHENBERG & KOHN (1964). Essa teoria é usada para estudar a estrutura eletrônica, principalmente o estado fundamental de sistemas de muitos corpos, como átomos, moléculas e sólidos. Com a TFD, as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas usando funcionais, sendo um método versátil disponível para estudos de química computacional. A simulação computacional (*bulk*) é realizada através de aproximações periódicas da Teoria do Funcional de Densidade (TFD) implementada em pacotes computacionais como CRYSTAL17 (DOVESI *et al*, 2014). O funcional utilizado no cálculo é o PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof).



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As simulações computacionais foram focadas inicialmente em cálculos para estimar os valores de *band gap*, afim de relacionar com os dados experimentais encontrados na literatura. A partir dos dados obtidos com o funcional PBE, foi obtido um *band gap* de 3,1 eV, conforme Tabela 1.

Tabela 1: Valores de *band gap* com o funcional PBE vs. Dados experimentais de band gap da literatura (ZHIWEI *et al*, 2018).

BAND GAP	
DFT	
PBE	3,1 eV
Literatura	2,3 eV

Um comparativo com o valor experimental encontrados na literatura mostrou uma hiper estimação de 0,8eV.

A Figura 1 apresenta um gráfico de densidade de estados (DOS) a fim de se avaliar as contribuições das bandas de condução e valência.

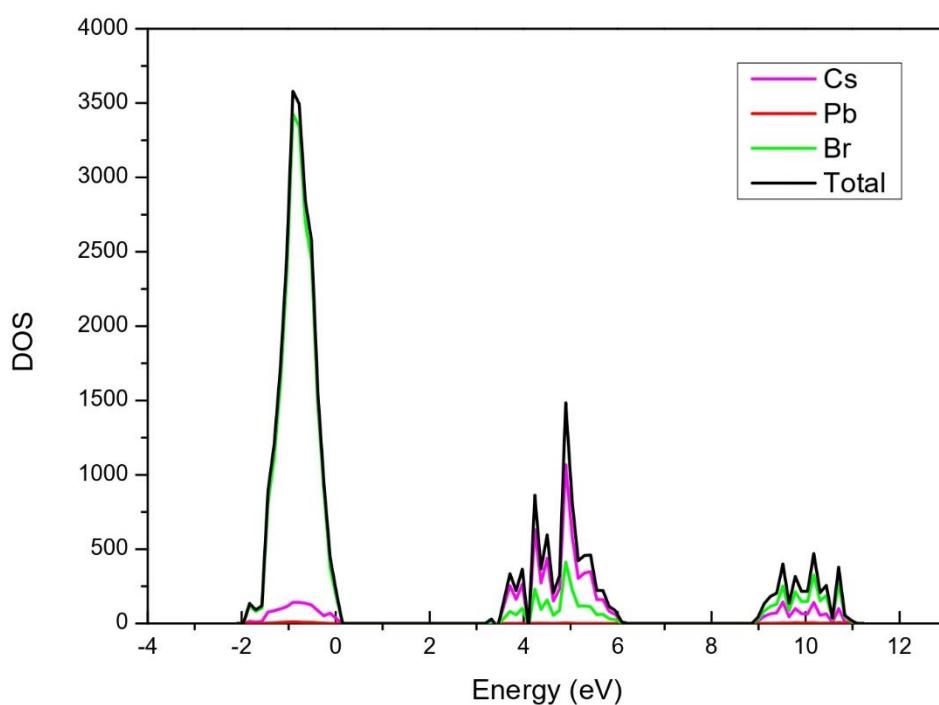


Figura 1: DOS do funcional PBE otimizado para a peroviskita CsPb_2Br_5 .

A banda de valência é composta majoritariamente por estados de Br, enquanto a banda de condução tem uma maior contribuição dos estados de Cs.

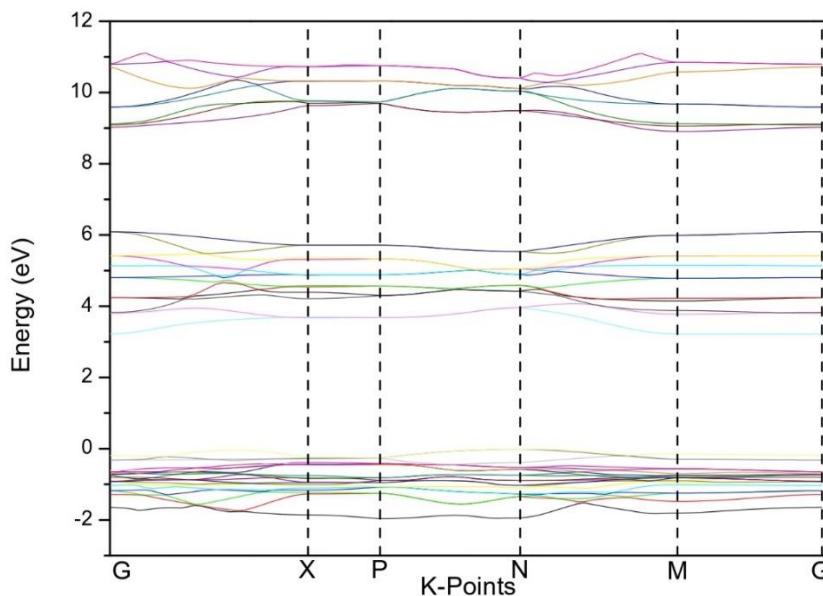


Figura 2: Estrutura de bandas da peroviskita CsPb_2Br_5 .

O gráfico das estruturas de bandas (Figura 2) da peroviskita CsPb_2Br_5 apresenta uma transição indireta N-Gama. Transições indiretas normalmente são favoráveis para aplicações onde se deseja dificultar a recombinação de elétrons e buracos, como o caso de fotocatálise.

Os valores dos cálculos de frequência RAMAN obtidas com o DFT + PBE e sua comparação com a frequência RAMAN experimental podem ser vistos na Tabela 2. A comparação entre os modos demonstra que a questão vibracional mostrou ótima concordância.

Tabela 2: Valores de simetria, frequência de Raman obtidas computacionalmente e frequências de Raman obtidas experimental (HADJIEV *et al*, 2018).

Simetria	Frequências RAMAN obtidas com DFT + PBE (cm^{-1})	Frequência RAMAN experimental
B1g	40	39
A1g	59	51
B2g	73	69
B1g	83	80
A1g	87	81
A1g	129	134
B2g	148	152

A partir de um bom modelo é possível fazer a correlação direta da estrutura e propriedades finais, otimizando as propriedades do mesmo. Os resultados obtidos nos cálculos mostram que há necessidade de ajustes para um melhor ajuste do band gap em comparação com os resultados da literatura.

4. CONCLUSÕES



O modelo teórico da perovskita de haleto (CsPb_2Br_5) obteve bons resultados, sendo possível a criação de um modelo teórico com boa concordância em comparação com os dados experimentais. O entendimento da parte estrutural dos modelos nos permite a avaliação de estabilidade e transições de fase, mas também a questão da aplicação. Os modelos bem montados nos fornece dados sobre as propriedades eletrônicas, magnéticas, sensoras, catalíticas, fotovoltaicas, luminescentes, bactericidas, viricida (pandemia), entre várias outras.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARVALHO, G; COSTA, P; OLIVEIRA, D; CRUZ, L. Cristalização de Filmes de Perovskita Depositados por SPay. **VII Congresso Brasileiro de Energia Solar**. 11, 2018, p. 1 – 7.

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.

FOTEINIS, S; BORTHWICK, A. G. L; FRONTISTIS, Z; MANTZAVINOS, D; CHATZISYMEON, E. Environmental sustainability of light-driven processes for wastewater treatment applications. **Journal of Cleaner Production**, 182(1), 2018, p. 8 –15.

HADJIEV, V; WANG, C; WANG, Y; SU, X; CALDERON, H; HERNANDEZ, F. Phonon fingerprints of CsPb_2Br_5 . **Journal of Physics: Condensed Matter**. 30, 2018, p. 5 – 20.

HOHENBERG, P. e KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas, **Phys. Rev.**, 136, B864, 1964.

MAYRINCK, C; FONSECA, A; SCHIAVON, M. Nanocristais de Perovskitas Coloidais: Histórico, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**. 8, 2020, p. 1 – 43.

NOGUEIRA, R. F. P. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO_2 e luz solar**. 1995. 71. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas.

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

RAPHAEL, E; SILVA, M; SZOSTAK, R; SCHIAVON, M; NOGUEIRA, A. Perovskites solar cells: a new emerging technology. **Química Nova**. 4, 2017, p 1 – 10.

ZHIWEI, M; LI, F; GUANGJYU, Q; WANG, L; CHUANG, L; WANG, K; GUANJUN, X; ZOU, B. Pressure response to the structure and optical properties in two-dimensional perovskite-like CsPb_2Br_5 microplates. **Nanoscale**. 11, 2018, p. 1 - 13.