

## MODELAGEM QUÂNTICA DO BULK DA $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ VIA DFT

**FRANCIELEN SAN MARTINS RODRIGUES<sup>1</sup>; JOSÉ ARTIGAS DOS SANTOS LARANJEIRA<sup>2</sup>; MATEUS MENEGHETTI FERRER<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas - UFPEL – francielensmr2@hotmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” - UNESP – jose.laranjeira@unesp.br*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas - UFPEL – mmferrer@ufpel.edu.br*

### 1. INTRODUÇÃO

Perovskitas de haleto (PH) são uma subclasse que originasse através de variações na estequiometria das perovskitas clássicas (AKKERMANN E MANNA, 2020). Esses materiais vêm atraindo atenção significativa devido as suas propriedades ópticas, eletrônicas e de conversão de energia, nos quais estudos demonstram eficiências acima de 25% quando aplicados em células solares (CHU et al., 2022; UDDIN et al., 2024; YANG et al., 2023; TEWARI et al., 2022).

A iodeto de Césio e Bismuto ( $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ) apresenta uma das possíveis variações estequiométricas que leva a formação de dois octaedros dos quais compartilham suas faces e se encontram separados pelos íons de  $\text{Cs}^+$ . A presença do  $\text{Bi}^{3+}$  é uma alternativa interessante para a substituição do  $\text{Pb}^{2+}$ , que apesar de não apresentar eficiências semelhantes, torna os materiais mais ecológicos (AKKERMANN E MANNA, 2020; AHMAD et al., 2022; HOSSAIN et al., 2023).

A  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  se enquadra em um sistema cristalino hexagonal, com indexação no grupo espacial  $P6_3/mmc$  nº (194) de acordo com a ficha cristalina (CIF) disponível no ICSD no banco de dados BdEC – Bases de Estruturas Cristalinas. Em relação as propriedades ópticas, seu *band gap* experimental na literatura é descrito com variações entorno de 2 e 2,6 eV (ZHANG et al., 2018; AHMAD et al., 2022; ZHANG et al., 2020; ACHARYYA et al., 2023). Os modos vibracionais que caracterizam o material são reportados com 15 modos ativos distribuídos entre os níveis  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  e  $E_{2g}$  disponibilizados para consulta no Bilbao Crystallographic Server.

A teoria do funcional da densidade (DFT) como uma metodologia de estudo teórico na investigação de propriedades e comportamentos tanto da física, química e da ciência dos materiais é de grande relevância de acordo com as vantagens de baixo custo, e resultados excelentes com a vasta gama de possibilidade de funcionais (ABOELNAGA et al., 2021; PANDEY et al., 2021; BURSCH et al., 2022).

Dessa forma, a utilização do DFT permite avanço no desenvolvimento tecnológico, além de possibilitar a melhoria de materiais e viabilizar o estudo de novos compostos com o objetivo de compreender suas propriedades e avaliar possíveis aplicabilidades. Com o crescente interesse da comunidade científica pelas PH, o uso de estudos teóricos colabora com a experimentação, que pode ser desafiadora devido ao alto custo e às questões de segurança na síntese.

### 2. METODOLOGIA

A simulação computacional a nível de *bulk* da  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  foram realizadas com o auxílio do método de aproximações periódicas que integram a DFT, implementados em pacotes computacionais, como o CRYSTAL 23 (ERBA et al., 2022).

Na etapa inicial da execução da metodologia, o CIF com as informações estruturais da  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  foram obtidos através do banco de dados BdEC na ficha de número 01-070-0666 (CHABOT E PARTHE, 1978). As bases utilizadas foram as POB\_TZVP\_rev-2 e o funcional determinado nesse estudo foi o PBE com a necessidade da adição de correções de dispersão como a D3 de Grimme (PERDEW et al., 1996; GRIMME, 2006).

Dentre os cálculos realizados, as frequências foram importantes para avaliar as vibrações atômicas na rede cristalina no ponto  $\Gamma$  por meio de abordagens Hartree-Fock/Kohn-Sham Acoplada-Perturbada (*INTCPHF*). Após a confirmação da estrutura pelas frequências do material, a estrutura de bandas foi avaliada para identificação da lacuna entre bandas e determinação da zona proibida, seguida da densidade de estados que visa a probabilidade de ocupação do elétron no orbital.

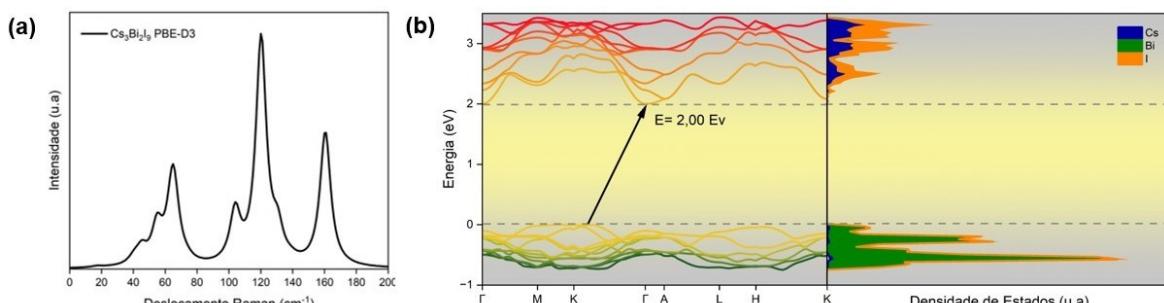
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A célula unitária para a  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , assim como as informações contidas no CIF, demonstraram nos cálculos seu pertencimento ao grupo espacial  $P6_3/mmc$ , de estrutura hexagonal. A otimização do sistema gerou os parâmetros que podem ser comparados brevemente com a literatura na Tabela 1.

**Tabela 1:** Parâmetros de rede obtidos para a estrutura  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  e comparação com valores repostados na literatura.

Parâmetro de Rede $a = b$	Parâmetro de Rede $c$	Volume	Referência
8,263 Å	20,887 Å	1235,159 Å <sup>3</sup>	Este trabalho.
8,578 Å	22,024 Å	1403,687 Å <sup>3</sup>	HOSSAIN et al., 2023.
8,404 Å	21,183 Å	1295,66 Å <sup>3</sup>	CHABOT; PARTHE, 1978. ( <i>ICSD</i> )

As frequências Raman foram aplicados para determinação de estrutura e outras propriedades. Os padrões de vibração dos átomos da  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  foram confirmados teoricamente por duas metodologias. Na Figura 1a, o espectro Raman mostram oito modos vibracionais de intensidade perceptíveis e dois modos com intensidades baixas de difícil observação localizados em 73,81 e 138,96 cm<sup>-1</sup>. A identificação dos modos no espectro revelou que seriam três modos atribuídos ao  $A_{1g}$ , quatro ao  $E_{2g}$  e três ao  $E_{1g}$ , que de acordo com ACHARYYA et al., (2023) em seu trabalho, o espectro experimental é muito semelhante ao obtido nesse trabalho.



**Figura 1:** (a) Espetro Raman teórico da estrutura  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . (b) Estrutura de bandas eletrônicas calculada via DFT e a densidade de estados com a ocupação dos elétrons nos orbitais próximos ao nível de Fermi.

A Figura 1b representa a análise da estrutura de bandas da  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  para o modelo de bulk, no qual o *band gap* do material foi estimado como indireto com o valor de 2,00 eV, assim como sugerido em trabalhos experimentais. O caminho percorrido pelo elétron na zona de Brillouin tem seus topes de bandas partindo do ponto K em direção ao ponto  $\Gamma$ . Ainda na Figura 1b, a densidade de estados pode ser observada e identificado que a contribuição dos elétrons ocupados nos orbitais são preferencialmente de Bi e I na banda de valência e uma contribuição de Cs e I na banda de condução.

#### 4. CONCLUSÕES

Os estudos teóricos realizados até esta etapa do trabalho, por meio de simulações DFT da estrutura hexagonal da perovskita de haleto  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , foram satisfatórios. A estrutura teve seus parâmetros de rede comparados e confirmados com a literatura, além de terem sido verificados por meio das análises de frequências. As caracterizações eletrônicas, tanto da estrutura de bandas, revelando a natureza indireta do *gap* com valor de 2,00 eV, quanto da densidade de estados, descrevendo as possíveis ocupações dos orbitais, foram realizadas de forma eficiente, fornecendo indicações de aplicações potenciais para o material.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akkerman, Q. A. and Manna, L. (2020). **What defines a halide perovskite?** ACS energy letters, 5(2):604–610.
- Chu, L., Zhai, S., Ahmad, W., Zhang, J., Zang, Y., Yan, W., and Li, Y. (2022). **High-performance large-area perovskite photovoltaic modules.** Nano Research Energy, 1(2).
- Uddin, M. S., Al Mashud, M. A., Toki, G. I., Pandey, R., Zulfiqar, M., Saidani, O., Chandran, K., Ouladsmane, M., and Hossain, M. K. (2024). **Lead-free ge-based perovskite solar cell incorporating tio2 and cu2o charge transport layers harnessing over 25% efficiency.** Journal of Optics, 53(4):3726–3742.
- Yang, T., Gao, L., Lu, J., Ma, C., Du, Y., Wang, P., Ding, Z., Wang, S., Xu, P., Liu, D., et al. (2023). **One-stone-for-two-birds strategy to attain beyond 25% perovskite solar cells.** Nature Communications, 14(1):839.
- Tewari, N., Lam, D., Li, C. H. A., and Halpert, J. E. (2022). **Recent advancements in batteries and photo-batteries using metal halide perovskites.** APL Materials, 10(4).
- Ahmad, K., Khan, M. Q., Khan, R. A., and Kim, H. (2022). **Numerical simulation and fabrication of pb-free perovskite solar cells (fto/tio2/cs3bi2i9/spiro-meotad/au).** Optical Materials, 128:112458.
- Hossain, M. K., Ishraque Toki, G., Samajdar, D., Rubel, M., Mushtaq, M., Islam, M. R., Rahman, M. F., Bhattacharai, S., Bencherif, H., Mohammed, M. K., et al. (2023). **Photovoltaic performance investigation of cs3bi2i9-based perovskite solar cells with various charge transport channels using dft and scaps-1d frameworks.** Energy & Fuels, 37(10):7380–7400.

**BDEC – Bases de Estruturas Cristalinas.** Disponível em:  
<https://bdec.dotlib.com.br/>.

**Bilbao Server. Bilbao Crystallographic Server.** Disponível em:  
<https://www.cryst.ehu.es/>.

Zhang, L., Liu, C., Wang, L., Liu, C., Wang, K., and Zou, B. (2018b). **Pressure-induced emission enhancement, band-gap narrowing, and metallization of halide perovskite  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ .** Angewandte Chemie International Edition, 57(35):11213–11217.

Acharyya, P., Pal, K., Ahad, A., Sarkar, D., Rana, K. S., Dutta, M., Soni, A., Waghmare, U. V., and Biswas, K. (2023). **Extended antibonding states and phonon localization induce ultralow thermal conductivity in low dimensional metal halide.** Advanced Functional Materials, 33(41):2304607.

Aboelnaga, A., Mansour, E., Ahmed, H. A., and Hagar, M. (2021). **Synthesis of asymmetric pyrazoline derivatives from phenylthiophenechalcones; dft mechanistic study.** Journal of the Korean Chemical Society, 65(2):113–120.

Zhang, Y., Liu, Y., Xu, Z., Ye, H., Yang, Z., You, J., Liu, M., He, Y., Kanatzidis, M. G., and Liu, S. (2020). **Nucleation-controlled growth of superior lead-free perovskite  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  single-crystals for high-performance x-ray detection.** Nature communications, 11(1):2304.

Pandey, N., Mehata, M. S., Pant, S., and Tewari, N. (2021). **Structural, electronic and nlo properties of 6-aminoquinoline: a dft/td-dft study.** Journal of Fluorescence, 31(6):1719–1729.

Bursch, M., Mewes, J.-M., Hansen, A., and Grimme, S. (2022). **Best-practice dft protocols for basic molecular computational chemistry.** Angewandte Chemie International Edition, 61(42):e202205735.

Chabot, B. and Parthe, E. (1978).  **$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  and  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  with the hexagonal  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  structure type.** Structural Science, 34(2):645–648.

Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). **Generalized gradient approximation made simple.** Physical review letters, 77(18):3865.

Erba, A., Desmarais, J. K., Casassa, S., Civalleri, B., Donà, L., Bush, I. J., Searle, B., Maschio, L., Edith-Daga, L., Cossard, A., et al. (2022). **Crystal23: A program for computational solid state physics and chemistry.** Journal of Chemical Theory and Computation, 19(20):6891–6932.

Grimme, S. (2006). **Semiempirical gga-type density functional constructed with a long range dispersion correction.** Journal of computational chemistry, 27(15):1787–1799.