

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Programa de Pós-graduação em Física**

Isadora Costa Coppo

**SÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS**  
**DE CRISTAIS  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$**

Belo Horizonte  
2025

Isadora Costa Coppo

# SÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE CRISTAIS $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof. Ariete Righi

Coorientador: Prof. Marcos Assunção Pimenta

Belo Horizonte

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C785s Coppo, Isadora Costa.

Síntese e propriedades ópticas de cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  / Isadora Costa Coppo. – 2025.

74 f. : il.

Orientadora: Ariete Righi.

Coorientador: Marcos Assunção Pimenta.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,  
Departamento de Física.

Bibliografia: f. 67-74.

1. Semicondutores. 2. Síntese. 3. Espectroscopia de Raman.  
4. Fotoluminescência. I. Título. II. Righi, Ariete. III. Pimenta, Marcos Assunção.  
IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 537.311.322 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

## ATA

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 780ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR ISADORA COSTA COPPO** orientada pela professora Ariete Righi e coorientada pelo professor Marcos Assunção Pimenta para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA, área de concentração Física**. No dia dez de outubro de dois mil e vinte e cinco, reuniu-se presencialmente, em primeira sessão, às nove horas e trinta minutos, e, em segunda sessão, às quatorze horas, a Comissão Examinadora composta pelos professores **Ariete Righi** (Orientadora - Departamento de Física/UFMG), **Marcos Assunção Pimenta** (Coorientador - Departamento de Física/UFMG), **Karla Balzuweit** (Departamento de Física/UFMG) e **Leandro Malard Moreira** (Departamento de Física/UFMG), para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo **ISADORA COSTA COPPO** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de "**Síntese e propriedades ópticas de cristais CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>**". A candidata fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação da candidata.

Belo Horizonte, 10 de Outubro de 2025.

Profa. Ariete Righi  
Orientadora da estudante  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Marcos Assunção Pimenta  
Coorientador da estudante  
Departamento de Física/UFMG

Profa. Karla Balzuweit  
Departamento de Física/UFMG

Profa. Leandro Malard Moreira  
Departamento de Física/UFMG

**Candidata:** Isadora Costa Coppo



Documento assinado eletronicamente por **Isadora Costa Coppo, Usuária Externa**, em 13/10/2025, às 12:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por **Karla Balzuweit, Professora do Magistério**



**Superior**, em 13/10/2025, às 13:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Ariete Righi, Professora do Magistério Superior**, em 13/10/2025, às 20:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Malard Moreira, Professor do Magistério Superior**, em 14/10/2025, às 07:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Assunção Pimenta, Professor(a)**, em 14/10/2025, às 10:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4635536** e o código CRC **CE3F6117**.

---

# Agradecimentos

Agradeço aos meus pais pelo apoio que me deram em toda graduação em Física e principalmente nos últimos 2 anos durante o mestrado, mesmo com toda a distância. À minha irmã por ter sido uma das primeiras pessoas a me apoiar nessa trajetória.

Agradeço à minha orientadora Ariete Righi por ter me recebido mesmo vindo de outra área da Física, por todos os ensinamentos sobre Raman, sínteses, estudo de artigos, pela paciência nesta reta final, e por ser uma inspiração como cientista para mim. Ao meu coorientador Marcos Pimenta por todos os ensinamentos sobre Raman e Teoria de Grupos. Ao professor Thiago Bueno da UFES, que foi o meu orientador na graduação e me incentivou a ingressar no programa de mestrado da UFMG. A todos os amigos que fiz no Laboratório de Espectroscopia Raman e na UFMG, pelas risadas e trocas de experiências.

Aos meus amigos mais próximos Ana Laura, Fátima, Graziela, Guilherme, Helene e Laíssa, por me apoiarem até aqui mesmo de longe, por toda a nossa amizade durante esses anos e principalmente nos momentos mais difíceis. Ao meu namorado Lucas por ser meu conforto, por me fazer tão bem ao seu lado, por todo apoio e escuta principalmente nos momentos de estresse do mestrado. Ao Daniel, Isabelle, Júlia, Sarah e Tita, minhas amigas em Vitória que sempre encontro e me divirto quando estou por lá. À Iamara, amizade desde o ensino fundamental e que estudou Física na graduação comigo. À Tereza por todos os anos de amizade e pela recepção que foi muito importante assim que me mudei para BH, mesmo morando em bairros distantes todas as vezes que nos vemos são ótimas.

À uma das amigas mais recentes que tenho Beatriz, que também me acolheu em BH, por todos os momentos e conversas que fazem parecer que nos conhecemos a muito mais tempo. Aos meus amigos Aleksander e Gabriel, com quem continuo me divertindo junto sempre que nos falamos, mesmo por mensagem. Às minhas amigas de internet Bruna, Camila, Francielle, Jessica, Livia, Munich, Rafaella e Tereza, que sei que posso desabafar e trocar experiências. À minha psicóloga Bárbara que sabe mais do que ninguém de todas as inseguranças e evoluções que tive até aqui.

Agradeço às agências que fomentam a ciência no Brasil, em especial agradeço a CAPES, CNPQ e FAPEMIG.

E a todos que me ajudaram até aqui.

# Resumo

O  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  é um haleto inorgânico com a fórmula química  $\text{AB}_2\text{X}_5$ , comumente conhecido como "perovskita 2D". Nos últimos anos, as estruturas ligadas às perovskitas de baixa dimensionalidade têm ganhado a atenção da comunidade científica por suas interessantes características de fotoluminescência, baixo custo e facilidade de síntese. O  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  se destaca como um candidato promissor para o uso em dispositivos emissores de luz e *lasers*. Esse cristal é um semiconductor com *gap* de energia em torno de 3,09 eV, teoricamente. Sua estrutura é formada por camadas de íons  $[\text{Pb}_2\text{Br}_5]^-$  intercalados por  $\text{Cs}^+$ , que constituem uma rede tetraédrica, pertencente ao grupo de espaço  $I4/mcm$  ( $D_{4h}^{16}$ ). Este trabalho consiste na síntese de cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  e na investigação de suas propriedades ópticas pelas técnicas de espectroscopia Raman e fotoluminescência. Os cristais foram sintetizados pelos métodos de crescimento por evaporação aquosa à temperatura constante (ETC) para quatro temperaturas distintas e por cristalização por evaporação do anti-solvente (AVC). O crescimento por ETC de temperatura baixa (ambiente) mostrou-se o mais favorável para a formação de cristais puros de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , com formato de plaquetas planas e esbranquiçadas. Os demais crescimentos produziram cristais com aglomerados de camadas, de tons amarelados ou alaranjados. As composições químicas foram confirmadas de forma semi-quantitativa na proporção Cs:Pb:Br de 1:2:5 por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As posições dos modos vibracionais Raman do  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  estão de acordo com os valores obtidos por cálculos teóricos por DFT. Observamos os modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$  no plano cristalográfico  $ab$ , e no plano  $ac$  ou  $bc$  foram observados, pela primeira vez, dois modos  $E_g$  em concordância com os cálculos teóricos. Em uma amostra cultivada a 40 °C, detectamos modos Raman da perovskita  $\text{CsPbBr}_3$ , sugerindo que este cristal foi gerado juntamente com  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  durante a síntese. A partir das medidas de Raman polarizado foi investigada a dependência angular das intensidades dos modos no cristal sintetizado por AVC. Devido ao crescimento em aglomerado de camadas ocorreu uma superposição das polarizações e não foi observado o comportamento esperado para nenhuma das simetrias dos modos, mas um comportamento aproximado. Todos os cristais exibiram picos de fotoluminescência, com valores variando entre 2,34 e 2,38 eV, que correspondem à região visível e que não estão de acordo com o *gap* teórico na região UV. Propomos que a origem da emissão no visível esteja relacionada à existência de defeitos nos cristais ou à presença de  $\text{CsPbBr}_3$  na estrutura, dependendo da temperatura de crescimento.

**Palavras-chave:**  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ ; perovskita de haleto; sínteses; espectroscopia raman; raman polarizado; fotoluminescência;

# Abstract

CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> is an inorganic halide with chemical formula AB<sub>2</sub>X<sub>5</sub>, commonly known as "2D perovskite". In recent years, low-dimensional perovskite-related structures gained attention in the scientific community due to its interesting photoluminescence properties, low cost and facilitated synthesis. CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> stands out as a promising candidate for light-emitting devices and lasing applications. This crystal is a semiconductor that exhibits an indirect bandgap around 3,09 eV. The structure is composed by [PbBr<sub>5</sub>]<sup>-</sup> ions layers intercalated by Cs<sup>+</sup>, in a tetragonal lattice that belongs in the I4/mcm (D<sub>4h</sub><sup>16</sup> space group. This work consists in the synthesis of CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> crystals and investigation of their optical properties. The crystals were synthesized by aqueous evaporation at constant temperature (ETC) and anti-solvent vapor-assisted crystallization (AVC). Crystal growth by ETC at room temperature turned out to be the most favorable method to obtain purest CsP<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> crystals, with plain white-colored platelets. The other crystals presented clusters of layers in their structures, with yellow or orange tones. The chemical compositions were confirmed semi-quantitatively by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) in the Cs:Pb:Br proportion of 1:2:5. The Raman vibrational modes positions of CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> are in accordance with the theoretic calculated values by DFT. We observed the A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub> and B<sub>2g</sub> modes at the *ab* crystallographic plane, and in the *ac* or *bc* plane two E<sub>g</sub> modes were identified for the first time in accordance with the theoretical values. In one of the samples grown at 40 °C we detected Raman modes from the CsPbBr<sub>3</sub> perovskite, suggesting that this crystal formed together with CsP<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> during the synthesis. The angular dependence of the Raman modes intensities was investigated with polarized Raman in a AVC crystal. Due to the clusters of layers in the structure a superposition of the polarizations took place and the expected behavior of the intensities wasn't obtained, but an approximated one. All crystals exhibited photoluminescent peaks with values from 2,34 to 2,38 eV. This range corresponds to the visible region which is not in accordance with CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> theoretical bandgap at the UV region. We propose that the origin of the emissions are due to defects on the crystals or CsPbBr<sub>3</sub> on the structure, depending on the temperature growth.

**Keywords:** CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>; halide perovskite; synthesis; raman spectroscopy; polarized raman; photoluminescence;

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Propriedades vibracionais e eletrônicas de CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub></b>	<b>12</b>
2.1	Perovskitas de haleto	12
2.2	Perovskita CsPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	16
2.2.1	Métodos de síntese	17
2.2.2	Fotoluminescência e Absorção UV-Vis	23
2.3	Propriedades vibracionais	30
<b>3</b>	<b>Espalhamento Raman</b>	<b>36</b>
3.1	Descrição Clássica	36
3.2	Equipamentos	43
<b>4</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>47</b>
4.1	Síntese de CsPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	47
4.2	Composição química e morfologia	50
4.3	Propriedades vibracionais e eletrônicas	56
<b>5</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>65</b>
	<b>Referências</b>	<b>67</b>

# 1 Introdução

As perovskitas de haleto de chumbo ganharam a atenção da comunidade científica nos últimos anos devido as suas notáveis propriedades ópticas com potencial aplicação em dispositivos opto-eletrônicos. [1–5] Esta classe emergente de semicondutores, representada pela fórmula geral  $APbX_3$  (onde A é um cátion orgânico/inorgânico e X é um ânion halogênio), exibe alto coeficiente de absorção de luz, longos comprimentos de difusão de portadores e um gap ajustável na região do visível, obtidos por meio de diferentes composições halogêneas. As perovskitas híbridas orgânica-inorgânicas do tipo  $CH_3NH_3PbX_3$  (X = Cl, Br e I) são consideradas as mais adequadas para uso em fotovoltaicos, enquanto as perovskitas totalmente inorgânicas  $CsPbX_3$  se destacam como principais concorrentes em dispositivos emissores de luz e aplicações como laser. [6, 7] Dentre as perovskitas inorgânicas de haleto de chumbo, o recente surgimento de estruturas associadas às perovskitas de baixa dimensão é atribuído as suas características atrativas de fotoluminescência. [2] O  $CsPb_2Br_5$  é um composto que se destaca como um candidato promissor para dispositivos emissores de luz e aplicações como *laser*. [8]

O  $CsPb_2Br_5$  é um material semicondutor que possui uma estrutura formada por camadas bidimensionais, na qual o íon  $Cs^+$  está intercalado entre os poliedros  $[Pb_2Br_5]^-$ . Ele tem a simetria tetragonal de corpo centrado pertencente ao grupo de espaço  $I4/mcm$  ( $D_{4h}$ ), com duas unidades de fórmula por célula unitária. [2, 3] O  $CsPb_2Br_5$  foi considerado um material metaestável, obtido como um produto secundário durante as sínteses das perovskitas  $CsPbBr_3$  e/ou como um produto convertido a partir de nanocristais de  $CsPbBr_3$ . Atualmente vários trabalhos sintetizaram micropós, monocristais e soluções coloidais desses nanocristais de  $CsPb_2Br_5$ . [9–11]. Embora esses trabalhos concordem sobre a estrutura e composição do  $CsPb_2Br_5$ , eles divergem bastante na interpretação de suas propriedades ópticas intrínsecas, que atualmente é um assunto de controvérsia na literatura. Alguns trabalhos sugerem que nanoplaquetas e microplacas de  $CsPb_2Br_5$  apresentam fortes propriedades de emissão no verde. Entretanto, estudos sobre nanocristal de  $CsPb_2Br_5$  sugerem que o material tem uma natureza de *gap* indireto em torno de 3,1 eV e sem fotoluminescência no visível, concordando com cálculos teóricos. [12]

O  $CsPb_2Br_5$  pode ser obtido por diferentes métodos de síntese, tais como crescimento por soluções à temperatura fixa, [4, 5, 13–15] cristalização por vapor anti-solvente (AVC), [2] deposição química de fase vapor (CVD), [9] *hot-injection*, [10], até mesmo pela conversão de nanocristais da perovskitas em fase aquosa. [11, 16, 17] Este trabalho teve como finalidade sintetizar os cristais  $CsPb_2Br_5$  por duas técnicas de síntese: crescimento por solução aquosa a temperatura fixa e cristalização por evaporação do anti-solvente. Além disso, investigamos as propriedades ópticas desses cristais utilizando as técnicas de espalhamento Raman e

fotoluminescência. No segundo Capítulo, apresentamos uma revisão bibliográfica sobre o material, discutindo os métodos de síntese, as propriedades vibracionais e a controvérsia relacionada à origem da fotoluminescência. O Capítulo 3 traz a descrição clássica sobre o espalhamento Raman e os equipamentos utilizados no trabalho. No capítulo 4, mostramos os nossos resultados, começando pela descrição dos dois métodos de síntese empregados para o crescimento dos cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . A análise da composição química e da morfologia dos cristais foram investigadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Por fim, os estudos das propriedades vibracionais e de fotoluminescência são apresentados para as diferentes temperaturas de síntese e para o método de evaporação de anti-solvente. No capítulo 5 apresentamos as conclusões e as possíveis investigações futuras deste estudo.

## 2 Propriedades vibracionais e eletrônicas de $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$

### 2.1 Perovskitas de haleto

A perovskita é um composto com a fórmula química  $\text{ABX}_3$ , onde os elementos A e B representam cátions de tamanhos diferentes e X é um ânion. A estrutura base de mais alta temperatura é uma rede cúbica na qual os vértices são ocupados por octaedros  $\text{BX}_6$ , enquanto o cátion A se encontra no centro. A Figura 2.1 apresenta os desenhos esquemáticos de uma perovskita na fase cúbica, mostrando as orientações dos octaedros  $\text{BX}_6$  nos vértices da rede cristalina e o cátion A no centro. [18] Os cátions A e B podem ser ocupados por vários elementos químicos com raios atômicos diferentes, de modo que é possível obter diversas perovskitas. [18, 19] Na natureza, as perovskitas são encontradas principalmente como óxidos, sendo a maioria silicatos. Pode-se encontrar também outros materiais como fluoretos, arsenetos, cloretos, dentre outros. [18] A primeira perovskita descoberta foi o mineral  $\text{CaTiO}_3$  em 1839, pelo mineralogista alemão Gustav Rose nos Montes Urais na Rússia. O nome foi dado em homenagem ao mineralogista russo Lev Alekseyevich von Perovski. [20] Em 1926, Victor Goldschmidt determinou a sua estrutura cristalina e estabeleceu uma relação entre os raios dos íons que a compõem. [20] A relação, conhecida como fator de tolerância de Goldschmidt, [20] define a estabilidade e a distorção das redes cristalinas, e é expressa por:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (2.1)$$

sendo  $t$  o fator de tolerância e  $r_A, r_B, r_X$  os raios dos átomos A, B e X, respectivamente. [20] O fator de tolerância de Goldschmidt restringe os tamanhos relativos dos íons, e quando o valor  $t$  está no intervalo  $0,9 < t < 1,0$ , a estrutura é cúbica. [19, 20] Fora desse intervalo, quando  $t < 0,8$  ou  $t > 1,0$ , tende a formar uma estrutura ortorrômbica ou hexagonal, respectivamente. [20]

O fator de tolerância de Goldschmidt teve um impacto significativo nos estudos sobre perovskitas e no desenvolvimento de novas perovskitas, por mais de 90 anos. [22] No entanto, pesquisas apontam que 74% dos materiais  $\text{ABX}_3$  caracterizados conseguem diferenciar corretamente entre perovskitas e não perovskitas, sendo que para compostos que contêm haleto de maior peso, a precisão é reduzida, variando entre 51% para cloretos, 56% para brometos e 33% para iodetos. Um novo fator de tolerância  $\tau$  é apresentado por Bartel *et al.*, [22] expressado por:

$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - n_A \left( n_A - \frac{r_A/r_B}{\ln(r_A/r_B)} \right), \quad (2.2)$$

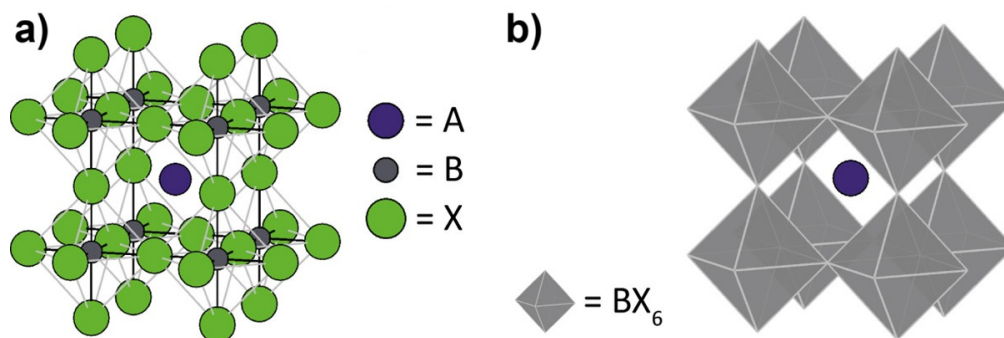


Figura 2.1 – Desenho esquemático da estrutura cristalina de uma perovskita  $\text{ABX}_3$  na fase cúbica evidenciando a) todos os átomos e b) apenas os octaedros  $\text{BX}_6$  e os átomos A. Figura adaptada da referência [21].

em que  $n_A$  é o estado de oxidação de A e  $r_A > r_B$  por definição. Neste caso, a condição para o cristal ser considerado uma perovskita por esse fator é de  $\tau < 4,18$ . A precisão deste novo fator de tolerância aumentou para 92% na classificação de materiais perovskitas. [22]

As perovskitas podem ser classificadas como as orgânicas, inorgânicas, de óxidos, entre outros. [19, 21, 23] A Figura 2.2 mostra a tabela periódica destacando os elementos mais propícios a ocuparem as posições catiônicas A e B. Observa-se que quase todos os elementos, exceto aqueles na fase gasosa ou líquida, podem ocupar qualquer uma das duas posições na estrutura. Nas perovskitas de haleto, os ânions X são halogêneos ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$  e  $\text{I}$ ) no lugar do oxigênio. Os cátions B são cátions metálicos divalentes como  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Sn}^{+2}$  e os cátions monovalentes A podem ser moléculas orgânicas ou átomos de cério, que classifica as perovskitas orgânicas e inorgânicas-orgânicas, respectivamente. [18, 23] Nos últimos anos, as perovskitas de haleto ganharam destaque na literatura por suas notáveis propriedades físico-químicas, tornando-se candidatas promissoras para aplicações optoeletrônicas, tais como, células solares, diodos emissores de luz, lasers e detectores. [22, 23] Em 2009, Kojima *et al.* realizaram o primeiro trabalho com o uso de perovskitas orgânica na produção de célula solar. [24] Eles mostraram que nanocristais de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  e  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  são eficazes para sensibilizar o  $\text{TiO}_2$  na conversão de luz visível em células fotoeletroquímicas. A célula fotovoltaica baseada em  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , com sensibilidade espectral de até 800 nm, alcançou uma eficiência de conversão de energia solar de 3,8%, enquanto a célula baseada em  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  apresentou uma alta foto voltagem de 0,96 V. [24] Em 2011, Im *et al.* desenvolveram uma célula solar composta por nanocristais de  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  e  $\text{TiO}_2$  com uma melhor eficiência de conversão solar de 6,54% na intensidade solar de 100  $\text{mW}\cdot\text{cm}^2$ . [25]

O potencial das perovskitas de haleto orgânicas-inorgânicas mostrou avanço significativo em aplicações fotovoltaicas, conforme a revisão realizada por Jena *et al.* [23] As perovskitas de haleto apresentam uma excelente absorção na região do visível, o que as torna vantajosas para essas aplicações. [23] No caso das orgânicas-inorgânicas, os cátions

IA	A-Site Cation																0						
H	B-Site Cation																He						
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII						IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac																					
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

Figura 2.2 – Tabela periódica com destaque dos elementos possíveis para ocuparem o cátion A, representados pela cor verde, e para ocuparem no cátion B, representados pela cor azul. [19]

de metilamônio ( $\text{MA}^+$ ) e formamidínio ( $\text{FA}^+$ ) foram extensivamente estudados como a parte orgânica dos compostos, em combinação com os cátions de Cs, Rb, e ânions I, Br e Cl. Smecca *et al.* investigaram a estabilidade de perovskitas híbridas  $\text{MAPbI}_3$  e  $\text{FAPbI}_3$ , e concluíram que  $\text{MA}^+$  acelera a degradação à temperatura ambiente. [26] Substituir o cátion orgânico para obter um material totalmente inorgânico mostrou-se uma estratégia para aprimorar a estabilidade da perovskita. Desse modo, as perovskitas totalmente inorgânicas com a fórmula  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ) ganharam atenção [23].

Protesescu *et al.* [7] sintetizaram nanocristais coloidais de perovskitas de haleto que emitem fotoluminescência (PL) em toda a faixa do espectro visível, variando de acordo com a concentração dos halletos. A Figura 2.3(a) mostra os nanocristais coloidais de perovskitas de haleto puros  $\text{CsPbX}_3$ , com  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  e sistemas mistos com diferentes proporções de  $X = \text{Cl}/\text{Br}, \text{Br}/\text{I}$ . Os espectros de fotoluminescência das soluções coloidais são apresentados na Figura 2.3(b) com a energia de excitação 400 nm para todos, exceto para as amostras  $\text{CsPbCl}_3$  com 350 nm. As perovskitas  $\text{CsPbX}_3$  são comumente obtidas nas fases ortorrômbica ou monoclinica em condições ambientes de temperatura e pressão, e apresentam uma transição para fase cúbica a alta temperatura. [7, 27, 28] Por exemplo, o cristal  $\text{CsPbBr}_3$  transita para a fase cúbica a partir de 130 °C. [29]

Nos últimos anos, outras composições químicas de perovskitas tem sido investigadas, tais como as perovskitas híbridas de haleto bidimensionais (2D), como as fases Ruddlesden-Popper e Dion-Jacobson, que apresentam melhor estabilidade que as perovskitas 3D. [30] Na Figura 2.4 Lin *et al.* [31] representaram três cristais da família Cs-Pb-Br.  $\text{CsPbBr}_3$

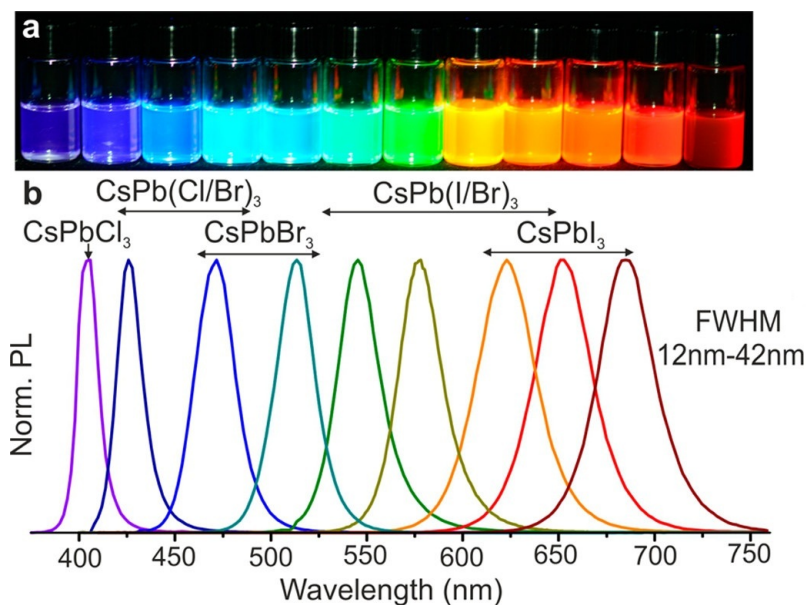


Figura 2.3 – Nanocristais coloidais de perovskitas  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) exibem energias de *gap* ajustáveis em toda a região do espectro visível com uma emissão fina e brilhante: a) Soluções coloidais dispersas no tolueno sob iluminação de uma lâmpada UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ); b) Espectro de PL ( $\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$  para todos, exceto  $350 \text{ nm}$  para as amostras  $\text{CsPbCl}_3$ ). Figura adaptada da referência [7].

possui um arranjo 3D,  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  trata-se de uma rede bidimensional por conta de seu arranjo em camadas entre  $\text{Cs}^+$  e  $[\text{Pb}_2\text{Br}_5]^-$ , e  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  apresenta octaedros  $\text{PbBr}_6$  isolados por íons  $\text{Cs}^+$  circundantes, de modo que possa ser considerado um arranjo 0D. [31] Os compostos  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  e  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ , não apresentam a fase cúbica em nenhum intervalo de temperatura, e são comumente referidos por termos como "semelhante a perovskitas", ou "derivada de perovskita".

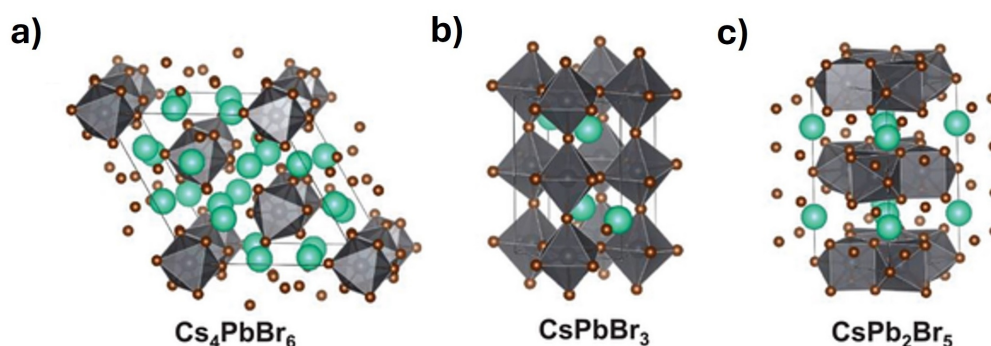


Figura 2.4 – Estruturas cristalinas dos cristais a)  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  com simetria trigonal, b)  $\text{CsPbBr}_3$  com simetria ortorrômbica e c)  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  com simetria tetragonal, sendo Cs átomos azul claro, Br átomos laranjas e Pb átomos cinzas. Figura adaptada da referência [31].

Han *et al.* sintetizaram soluções de nanoplaquetas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  e fabricaram diodos emissores de luz (LEDs) verdes e fotodetectores, e relatam um bom desempenho dos

dispositivos. [10] A síntese foi feita pelo método *Hot Injection*, e a solução foi aplicada em um *chip* de LED, com um LED azul atuando como fonte de excitação. Para o fotodetector, a solução foi aplicada a um eletrodo baseado em  $\text{SiO}_2$ . Zhou *et al.* [32] também produziram LEDs de nanocristais de  $\text{CsPbBr}_3$  e  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , que exibiram uma eficiência luminosa de 57,65 lm/W e estabilidade adequada na condições usuais de ar e umidade.

Murugadoss *et al.* [33] desenvolveram células solares de perovskitas a partir de  $\text{CsPbI}_3$  e  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , pelo método *drop casting*, onde uma solução precursora é aquecida e gotejada em um substrato pré aquecido. A eficiência de poder de conversão dessas células solares de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  foi de 2,82%, e apresentaram boa estabilidade térmica. [33]. Além dessas aplicações, o  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  foi aplicado por Sardar *et al.* [34] como um supercapacitor. O  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  foi sintetizado e combinado com *carbon black* e Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) para formar um eletrodo.

## 2.2 Perovskita $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$

A perovskita inorgânica  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , pertence aos materiais *quasi*-bidimensionais (2D) por não possuir interação de Van der Waals, tem atraído atenção devido ao seu potencial para aplicações optoeletrônicas. É um material semiconductor com *gap* indireto de 3,1 eV. [2], e pertence ao grupo de espaço tetragonal  $I4/mcm$  ( $D_{4h}^{16}$ ), com duas fórmulas por célula unitária ( $Z = 2$ ). A rede cristalina possui uma morfologia de camadas, onde os planos 2D estão perpendiculares ao eixo cristalográfico (001). [3] A Figura 2.5 ilustra a estrutura de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  mostrando o caráter bidimensional do material, formada por camadas de íons  $[\text{Pb}_2\text{Br}_5]^-$  intercaladas por  $\text{Cs}^+$ . As ligações de Cs-Br são mostradas na Figura 2.5-b).

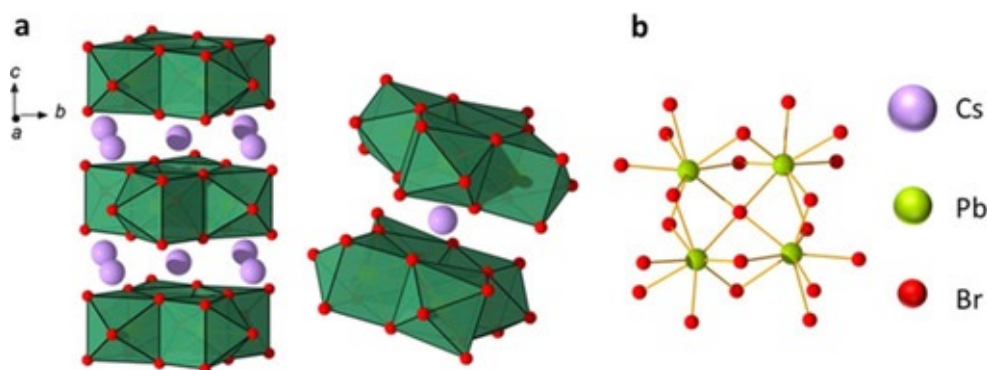


Figura 2.5 – Representações esquemáticas da a) estrutura cristalina de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  e b) coordenação das ligações Pb-Br no cristal. Figura adaptada da referência [2].

A representação esquemática da estrutura de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  ao longo do plano cristalográfico *ab* está representada na Figura 2.6. As Figuras 2.6-(b) e (c) mostram as coordenações do Pb e os diferentes comprimentos de ligação Pb-Br no poliedro  $\text{PbBr}_8$ .

$\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  possui dois átomos de Br em posições cristalográficas diferentes, bromos na posição  $4c$  ( $\text{Br}_1$ ) e outros na posição  $16l$  ( $\text{Br}_2$ ). [35] Na Tabela 2.1 estão apresentados os parâmetros de rede e coordenadas atômicas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  obtidos por Nazarenko *et al.* [36] por difração de raios-x de monocristal. Os parâmetros foram obtidos na base de dados *Inorganic Crystallographic Structure Satabase* (ICSD #254290).

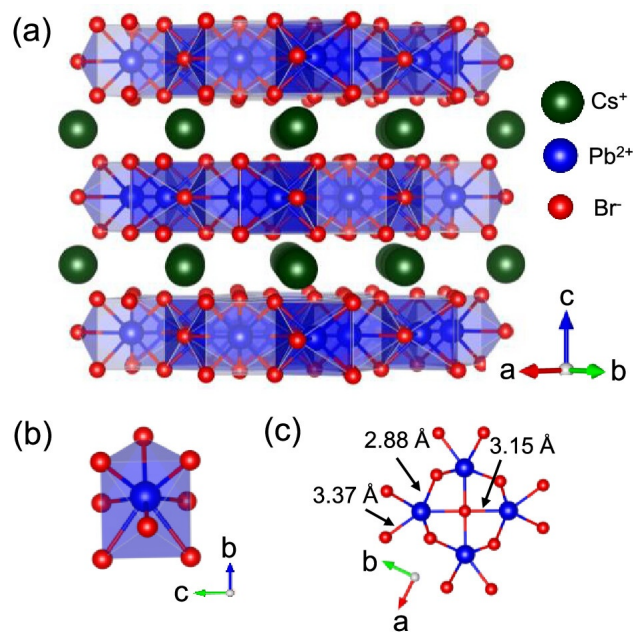


Figura 2.6 – a) Estrutura cristalina de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  vista ao longo do plano cristalográfico  $ab$ . b) Ambiente de coordenação de Pb. c) Diferentes comprimentos de ligações Pb-Br no poliedro  $\text{PbBr}_8$ . Figura adaptada da referência [37].

Tabela 2.1 – Parâmetros de rede e coordenadas atômicas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , com base ao ICSD#254290. [36]

Volume ( $\text{\AA}^3$ )	Parâmetros de rede ( $\text{\AA}$ )		Átomo	Coordenadas atômicas		
	a/b	c		x	y	z
1092,7(3)	8,4833(10)	15,1830(18)	Cs	0,5000	0,5000	0,7500
			Pb	0,3306(3)	0,8306(3)	0,5000
			$\text{Br}_1$	0,1539(6)	0,6539(6)	0,6291(6)
			$\text{Br}_2$	0,5000	0,5000	0,5000

### 2.2.1 Métodos de síntese

Os métodos de síntese de cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  são diversos, e por isso, as dimensões e formas dos cristais podem variar conforme o método e os parâmetros de controle da síntese empregados, como temperatura e solventes. Existe também algumas facilidades na

síntese do material, uma vez que pode ser realizada à temperatura ambiente e utilizando solventes de baixa toxicidade, como etanol e água. [5]

Os cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  podem ser obtidos pelos métodos de síntese: deposição química a vapor (CVD), *hot injection*, evaporação a temperatura fixa e precipitação química. Shen *et al.* [9] sintetizaram microsferas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , mostradas na Figura 2.7, pelo método CVD. Eles utilizaram  $\text{CsBr}$  e  $\text{PbBr}_2$  como os precursores e uma lâmina de silício (100) como substrato em um forno de quartzo. Durante todo o processo, o tubo de quartzo foi evacuado com uma bomba mecânica e um fluxo de argônio de 30 sccm foi utilizado como gás transportador. O forno foi pré-aquecido a 600 °C durante 30 minutos e, posteriormente, mantido nessa temperatura por 15 minutos. [9] Han *et al.* [10] sintetizaram os cristais pelo método *hot injection* em três temperaturas diferentes, que consiste em uma mistura de uma solução precursora com surfactantes sob atmosfera de gás nitrogênio a alta temperatura, seguido pela injeção de outro precursor. Eles utilizaram  $\text{PbBr}_2$  e 1-octadeceno (ODE) como precursores, n-octilamina (OCA) e ácido oleico (OA) como surfactantes. A solução precursora de oleato de Cs foi injetada após 30 minutos a 100 °C de atmosfera de nitrogênio. [10]

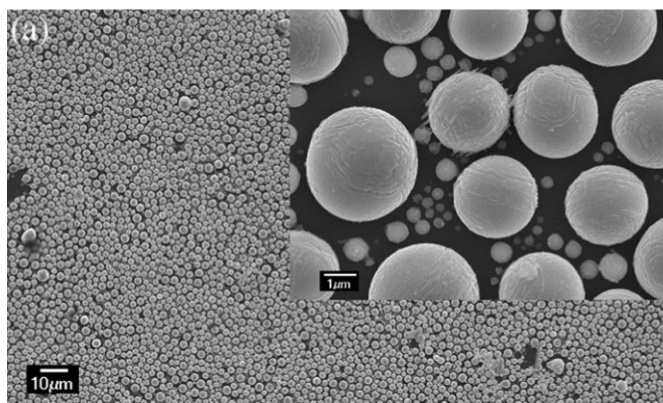


Figura 2.7 – Imagem MEV das microsferas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Figura adaptada da referência [9].

Os métodos de precipitação química e evaporação a temperatura constante para a obtenção de cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  também foram utilizados. Esses métodos consistem na mistura dos produtos precursores  $\text{CsBr}$  e  $\text{PbBr}_2$  com um ou mais solventes, na temperatura abaixo de 60 °C. Com a evaporação dos solventes, a solução se torna supersaturada e ocorre a precipitação dos cristais. Na Figura 2.8-a) pode-se observar uma representação da síntese preparada por Wu *et al.* [4]. Os precursores foram misturados em uma solução aquosa com HBr na concentração de 48wt%, e a medida que ocorreu a evaporação, surge o crescimento de cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Na Figura 2.8-b) são mostradas imagens dos cristais antes e depois do aquecimento, com e sem iluminação ultravioleta. Pode-se observar a mudança de cor dos cristais para amarelada e o surgimento da luminescência verde após o aquecimento do cristal.

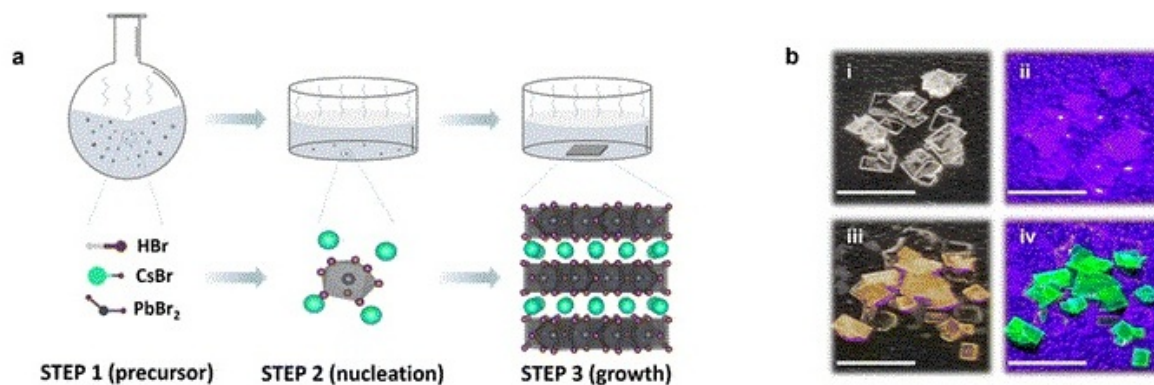


Figura 2.8 – a) Diagrama esquemático da síntese de cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . b) Imagens de cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  antes (i e ii) e depois (iii e iv) de um recozimento térmico e (ii e iv) sob iluminação ultravioleta (UV). Figura adaptada da referência [4]

Wang R. et al. [5] sintetizaram os cristais com a mistura de água e etanol como solventes. Os precursores CsBr e PbBr<sub>2</sub> foram dissolvidos em água, etanol, ou ambos, e gotejados em um substrato com temperatura variando entre 20 e 70 °C, como representado na Figura 2.9. Na figura 2.10 estão representados os cristais obtidos para cada diferente temperatura de substrato. Os autores observaram que no substrato a 25 °C os cristais são mais planos e quadrados, enquanto nos substratos a 45 °C os cristais possuem o mesmo formato quadrado mas com dimensões maiores e nos substratos mantidos a 50 °C, os cristais apresentam um formato piramidal. Eles concluíram que a temperatura do substrato é o fator chave para a evolução da morfologia e a variação da espessura das *flakes* de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ .

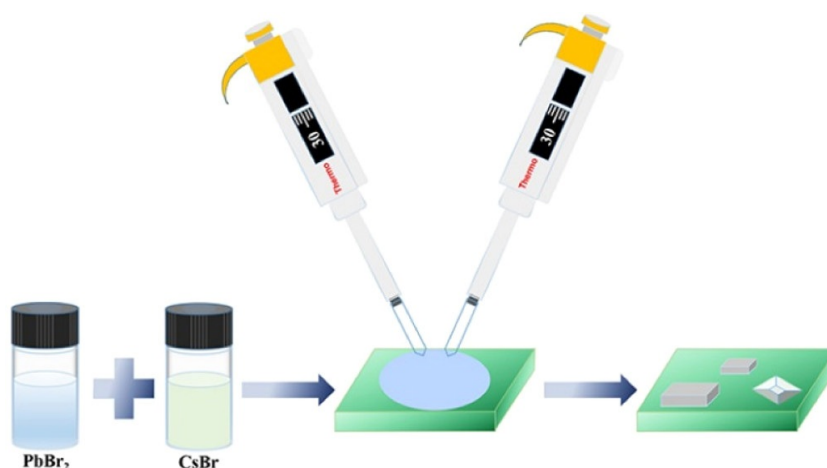


Figura 2.9 – Diagrama esquemático do processo de preparação de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Figura adaptada da referência [5].

Wang K. *et al.* [13] sintetizaram  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  por misturas de DMF, HABr,  $\text{PbBr}_2$  e CsBr, variando as proporções  $\text{PbBr}_2:\text{HABr}:\text{CsBr}$ . As soluções foram gotejadas em tolueno e ocorreu a precipitação de nanocristais, apresentados na Figura 2.11 (d-f). Os autores verificaram as medidas de difração de raios-x para cada amostra e identificaram que para a proporção 3:2:1 formou apenas nanocristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Na proporção 2:2:1 apresentou os picos de difração correspondendo aos cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  e  $\text{CsPbBr}_3$ , e em 1:2:1 apenas as do  $\text{CsPbBr}_3$ . Enquanto Sun *et al.* [14] cresceram os cristais com proporções variadas de  $\text{PbBr}_2:\text{CsBr}$ , misturados com DMF, ácido oleico (OA) e oleilamina (OLA). As soluções finais foram misturadas ao tolueno. Eles observaram que diferentes proporções de  $\text{PbBr}_2:\text{CsBr}$  formam os diferentes cristais, tal que a proporção 1:4 formou cristais de  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ , 1:1 formou  $\text{CsPbBr}_3$  e 2:1 formou  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Na Figura 2.12 estão apresentados as imagens TEM e HRTEM juntamente com as distribuições dos diferentes tamanhos dos cristais sintetizados por esse método. [11]

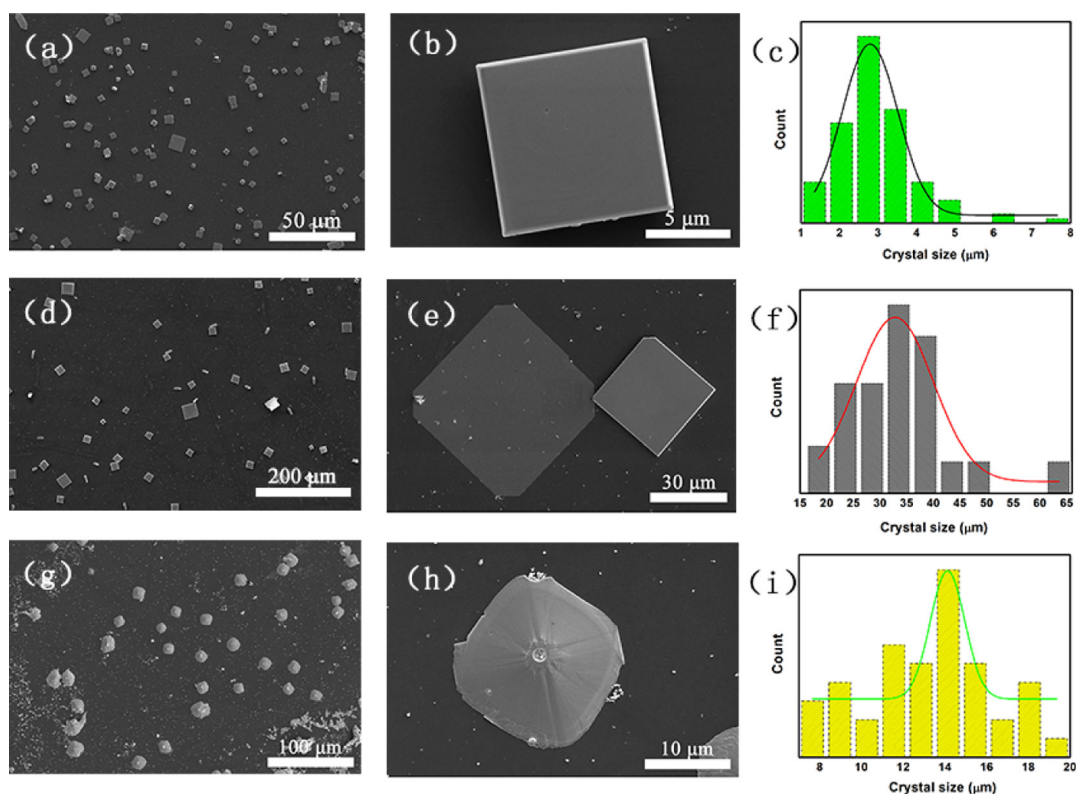


Figura 2.10 – (a), (d), (g) Imagens de microscopia eletrônica dos cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  preparados em substratos a temperaturas 25, 45 e 55 °C, respectivamente. (b), (e), (h) Imagens de detalhes em diferentes ampliações de (a), (d), (g), respectivamente. (c), (f), (i) Distribuições dos tamanhos dos cristais correspondentes para as três diferentes temperaturas de substratos. [5]

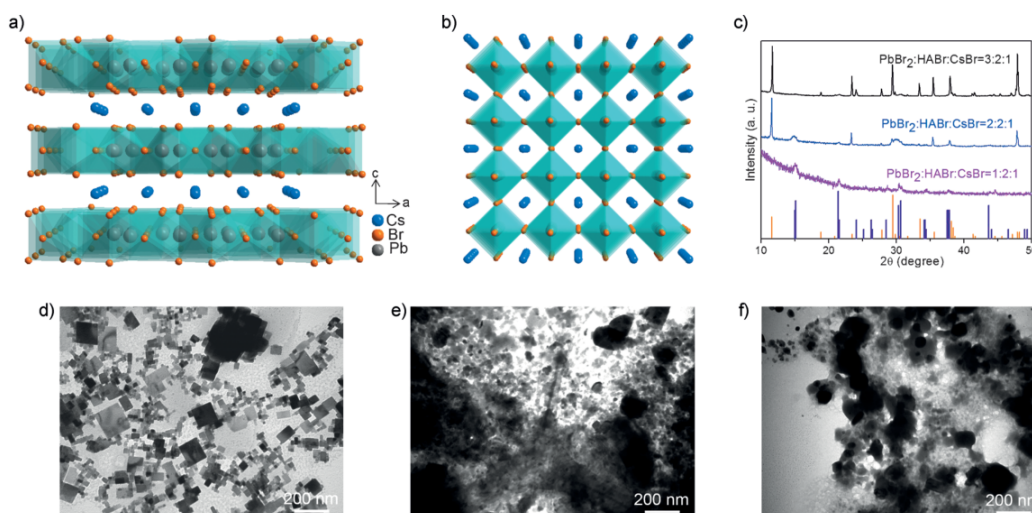


Figura 2.11 – Representações esquemáticas da estrutura cristalina de a)  $CsPb_2Br_5$  e b)  $CsPbBr_3$ . c) Medidas de difração de raio-x dos produtos preparados a diferentes proporções de precursores. As reflexões de Bragg estão em linha laranja para o  $CsPbBr_3$  4 em azul escuro para o  $CsPb_2Br_5$ ; d)-f) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos produtos das respectivas proporções de  $PbBr_2:HABr:CsBr = 3:2:1, 2:2:1$  e  $1:2:1$ . [13]

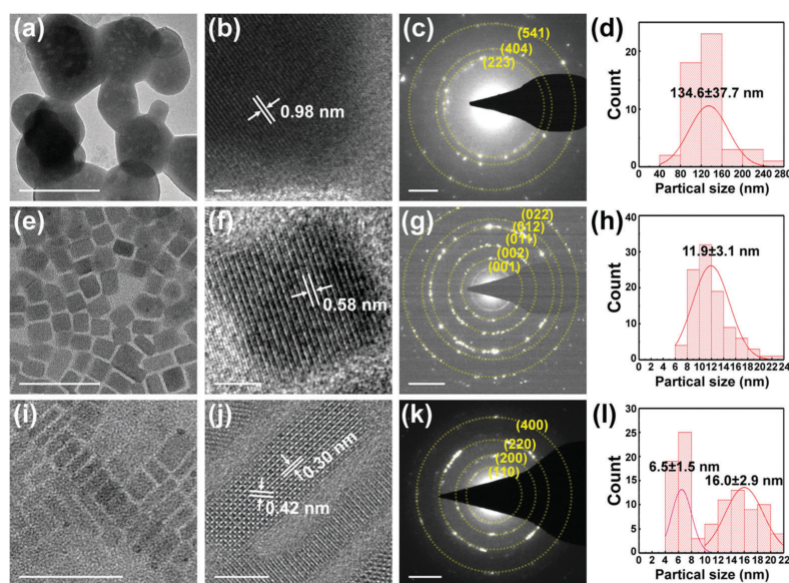


Figura 2.12 – Caracterização dos nanocristais preparados a diferentes proporções  $C_{PB}:C_{CB}$  ( $C_{CB} = 0,04$  M). Os nanocristais  $Cs_4PbBr_6$  preparados a  $C_{PB}:C_{CB} = 0,5$  são apresentados em (a) Microscópio de transmissão eletrônico (TEM), (b) TEM de alta resolução (HRTEM), (c) Difração de elétron em área selecionada (SAED), e (d) Distribuição de tamanhos dos cristais.  $CsPbBr_3$  preparados a  $C_{PB}:C_{CB} = 2$ : (e) TEM, (f) HRTEM, (g) SAED, e (h) Distribuição de tamanhos. Os nanocristais  $CsPb_2Br_5$  preparados a  $C_{PB}:C_{CB} = 5$ : (i) TEM, (j) HRTEM, (k) SAED, e (l) Distribuição de tamanhos. As barras de escala em (a), (e) e (i) são 50 nm, em (b), (f) e (j) de 5 nm, e em (c), (g) e (k) são de  $2 \text{ nm}^{-1}$ .

Zhou *et al.* [15] investigaram a rota de síntese dos cristais  $CsPbBr_3$ ,  $CsPb_2Br_5$  e  $Cs_4PbBr_6$ , controlando a temperatura e diferentes solventes (DMSO ou água). Foram obtidos os três compostos em pó para diferentes quantidades de água e DMSO. Na Figura 2.13 os autores apresentaram as imagens de microscopia MEV das três fases cristalinas e o diagrama de fase para diferentes quantidades de DMSO e água. A transição de fase entre os compostos na presença de um solvente também foi investigada por Su *et al.* [11], Wang C. *et al.* [16] e Wang Y. *et al.* [17]. Estes autores relataram que ao colocar cristais de  $CsPbBr_3$  na água ocorreu uma mudança de cor dos cristais, passando de laranja para esbranquiçados, que precipitam na água como  $CsPb_2Br_5$ , processo apresentado na Figura 2.14. [11]

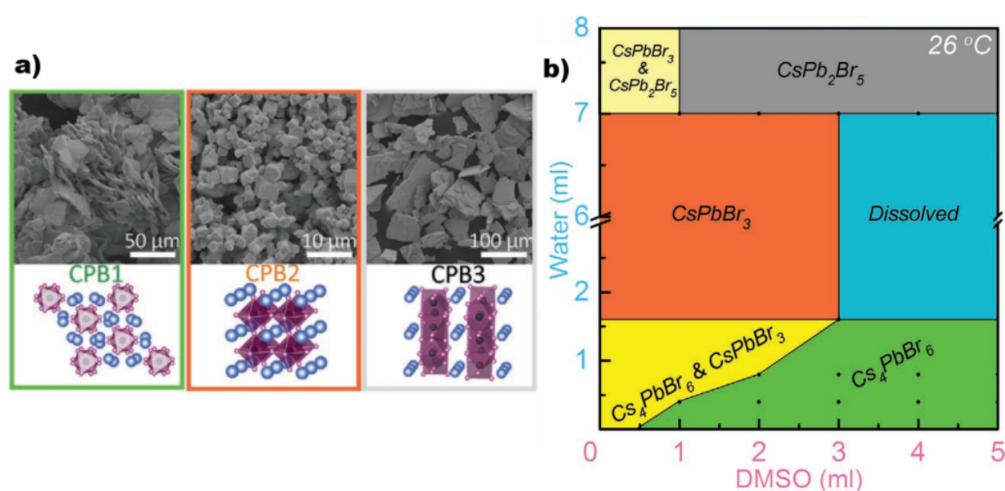


Figura 2.13 – (a) Imagens MEV de  $Cs_4PbBr_6$  (CPB1),  $CsPbBr_3$  (CPB2) e  $CsPb_2Br_5$  (CPB3) e suas respectivas estruturas esquemáticas. (b) Diagrama de fases do sistema trifásico Cs-Pb-Br com diferentes quantidades de DMSO e água adicionados (onde  $CsBr = 4$  mmol,  $PbBr_2 = 1$  mmol,  $DMSO = 2$  mL). Figura adaptada da referência [15].

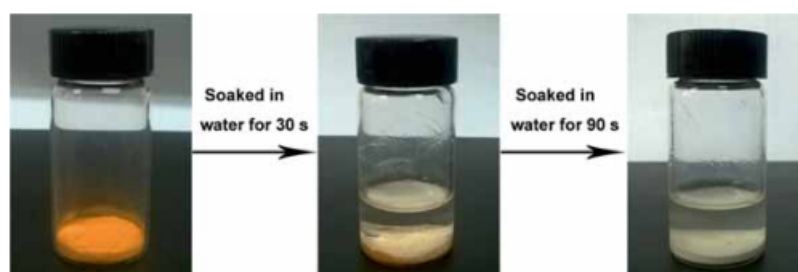


Figura 2.14 – Mudança de cor de  $CsPbBr_3$  ao ser mergulhado na água após 30 segundos e após 90 segundos. [11]

Dursun *et al.* [2] sintetizaram cristais de  $CsPb_2Br_5$  pelo método anti-solvente (*anti-solvent vapor-assisted crystallization* - AVC), num processo de duas etapas, como mostrado na Figura 2.15-a). Os produtos  $CsBr$  e  $PbBr_2$  foram misturados em um recipiente com o solvente DMSO para formar a solução precursora, e colocados dentro de um recipiente

maior, contendo o anti-solvente metanol (MeOH). Este último recipiente foi mantido fechado para impedir a evaporação. Em 48 horas, inicia a nucleação e precipitação de cristais laranja  $\text{CsPbBr}_3$ , devido a difusão de MeOH em DMSO. Em seguida, os cristais crescem e lentamente convergem para cristais transparentes de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  após cinco semanas.

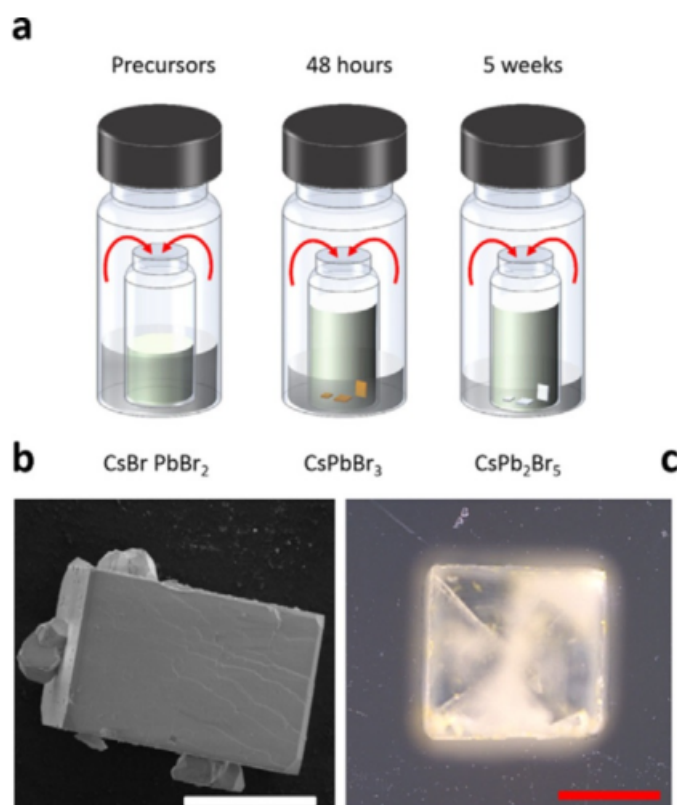


Figura 2.15 – a) Diagrama esquemático dos cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  obtidos pelo método AVC. b) Imagem de MEV. c) Imagem ótica do cristal  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . As barras brancas e vermelhas correspondem a distância de  $200\ \mu\text{m}$ . [2]

## 2.2.2 Fotoluminescência e Absorção UV-Vis

Apesar de uma vasta pesquisa sobre a fotoluminescência dos cristal  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , uma forte divergência existe na literatura. Existem duas propostas sobre a origem da luminescência no verde desse cristal, que pode ser devido a inclusão de cristais  $\text{CsPbBr}_3$  [9, 16, 38, 39] ou a presença de defeitos estruturais. [17, 30, 40] Vários grupos sintetizaram cristais transparentes, em tamanhos nanométricos ou milimétricos, que exibem um gap na região do ultravioleta. O *gap* de energia de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  está em torno de 3,09 eV de acordo com Dursun *et al.* [2], que calculou por Teoria do Funcional da Densidade (DFT), em acordo com os valores obtidos por com os cálculos teóricos feitos por outros autores. [3, 5, 11, 16, 38, 41, 42] O valor do *gap* está na faixa de energia no espectro ultravioleta, de modo que o esperado é que este material não apresente emissão de fotoluminescência na região do visível. Na Figura 2.16-(a) estão representados os espectros de absorção

experimental e o coeficiente de absorção calculado por Dursun *et al.* [2] O espectro de absorção experimental exhibe uma energia de *gap* em torno de 3,35 eV (370 nm). As Figuras 2.16(b) e (c) mostram as estruturas de bandas eletrônicas e a densidade de estados por cálculos DFT com o potencial GGA/PBE, respectivamente. Dursun *et al.* obtiveram um *gap* indireto entre o topo da banda de valência no ponto X e o mínimo da banda de condução no ponto  $\Gamma$  de 3,09 eV e um *gap* direto de 3,19 eV no ponto  $\Gamma$ . As densidades de estados projetadas indicam que as contribuições predominantes para as bandas de valência próximas ao nível de Fermi são do Br-4p, enquanto as bandas de condução são originadas do Pb-6p. Os cátions  $\text{Cs}^+$  não influenciam diretamente para os estados eletrônicos nesta região de energia.

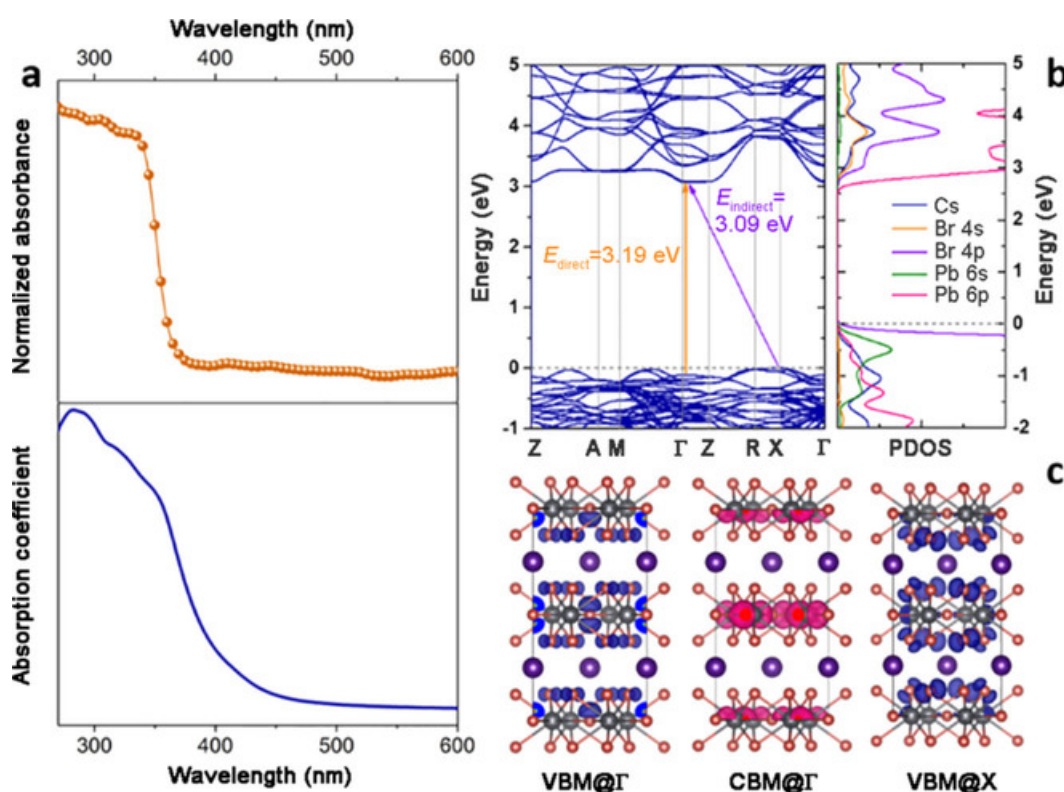


Figura 2.16 – a) Espectro de absorção experimental (linha laranja) e coeficiente de absorção calculado em unidades arbitrárias (linha azul) do  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . b) Estrutura de bandas eletrônicas e densidade de estados calculadas por DFT. c) Distribuição de densidade de cargas das bandas de valência e de condução no ponto  $\Gamma$  e bandas de vacância no ponto  $X$ . [2]

Wang C. *et al.* [16] associaram MEV e fotoluminescência para investigar cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  a fim de correlacionar diretamente PL com a estrutura, e então distinguir defeitos pontuais de nanocristais embutidos como centros luminescentes. Eles propuseram que a emissão no verde se deve a existência de cristais remanescentes de  $\text{CsPbBr}_3$  após contato com a água. [16] Os autores afirmam que os cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  são resistentes e precipitam na presença de água, mas durante o processo de secagem formam-se cristais de  $\text{CsPbBr}_3$  nas bordas deles. As imagens das Figuras 2.17(a)-(d) revelam as superfícies

dos grãos de pó branco de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  escuras, enquanto as suas bordas são brilhantes. No caso dos cristais  $\text{CsPbBr}_3$ , todo o material emite luz verde de forma bastante uniforme. Os autores identificaram cristais emissivos apenas na região das bordas.

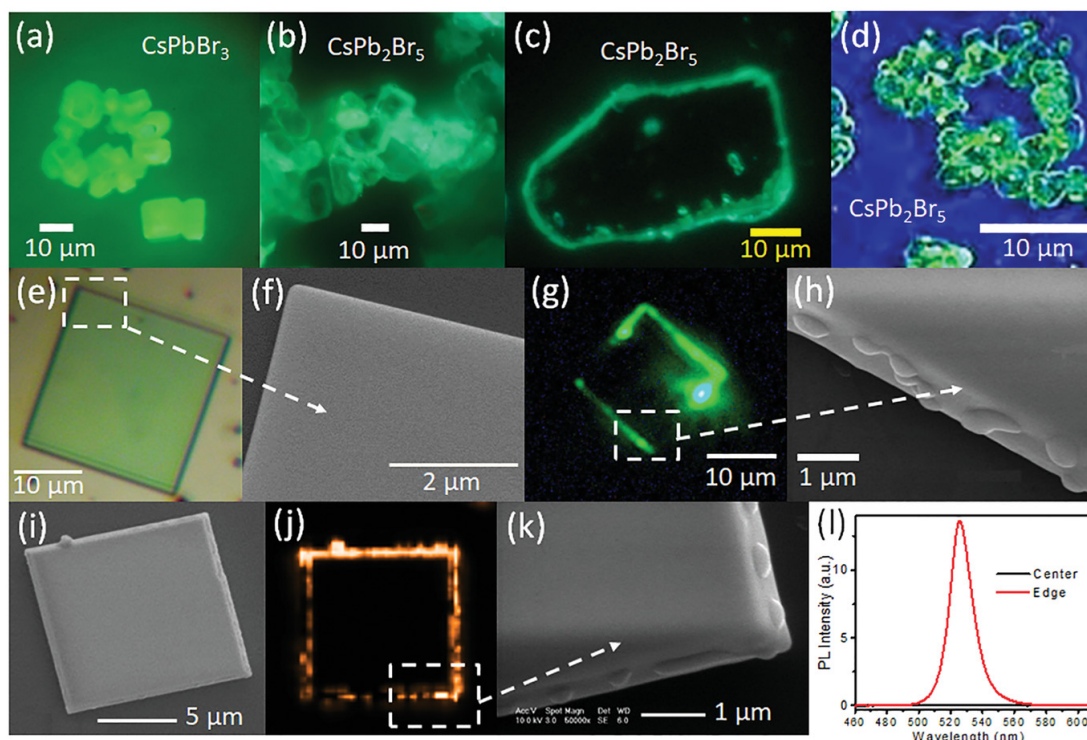


Figura 2.17 – Imagens de PL sob luz UV (365 nm) de microplacas de (a)  $\text{CsPbBr}_3$ , (b),(c)  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , e (d) nanoplaquetas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . (e) Imagem ótica e (f) MEV de uma plaqueta de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  não emissiva. (g) Imagens de PL (laser 488 nm) e (h) MEV de uma plaqueta de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  com bordas emissivas. (i) MEV, (j) Mapeamento por microscopia confocal e (l) Espectro de PL de outra plaqueta de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  com bordas emissivas. A PL foi excitada por um laser 488 nm. [16]

Outros autores também propõem que a emissão a 520 nm dos cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  é provinda da presença de  $\text{CsPbBr}_3$ . [9] Shen *et al.* sintetizaram amostras no formato de microesferas pelo método de deposição química de fase vapor (CVD). O padrão de difração de raios-X demonstra que a amostra tem simetria tetragonal, confirmando a estrutura de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Entretanto, as medidas Raman comprovam a existência da fase  $\text{CsPbBr}_3$ , que acreditam que explica a origem da fotoluminescência a 520,3 nm à temperatura ambiente. Pode-se observar na Figura 2.18 um pico de fotoluminescência próximo a 520 nm.

Os trabalhos realizados em soluções coloidais de nanocristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  também observaram a emissão de fotoluminescência em torno de 520 nm. Wang *et al.* [13] sintetizaram suspensões coloidais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  de cor amarelada, que quando expostas a irradiação da luz UV (365 nm) emitem luz verde, como pode ser visto nas Figuras 2.19(a)-(b). Os espectros de absorção UV/Vis e emissão de fotoluminescência dos nanocristais são apresentados na Figura 2.19(c), que exibe um banda simétrica centrada em 512 nm com

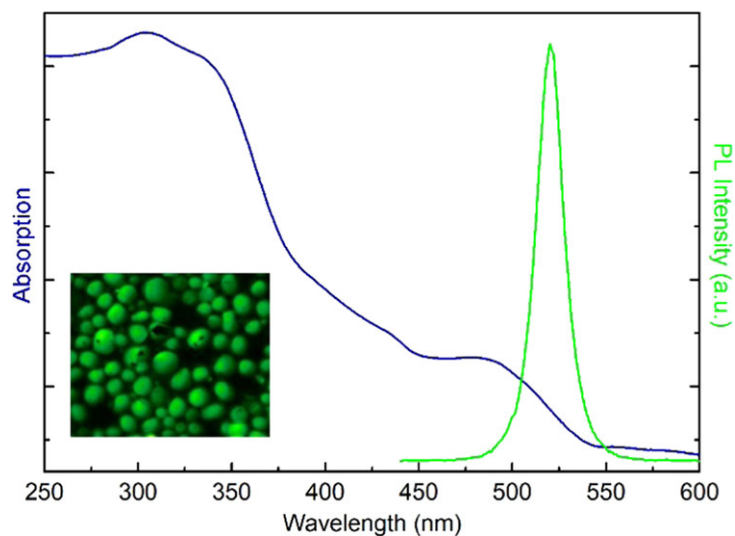


Figura 2.18 – Espectros de absorção (linha azul) e PL (linha verde) das microesferas a temperatura ambiente. Imagem das microesferas luminescentes de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  [9]

uma largura total na metade do máximo de 12 nm. Eles obtiveram um rendimento quântico absoluto de fotoluminescência (PLQY) das nanoplaquetas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  em solução de tolueno de cerca de 87%. A absorbância também mostra um pico próximo a 400 nm, que corresponde ao valor teórico previsto para o gap do  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ .

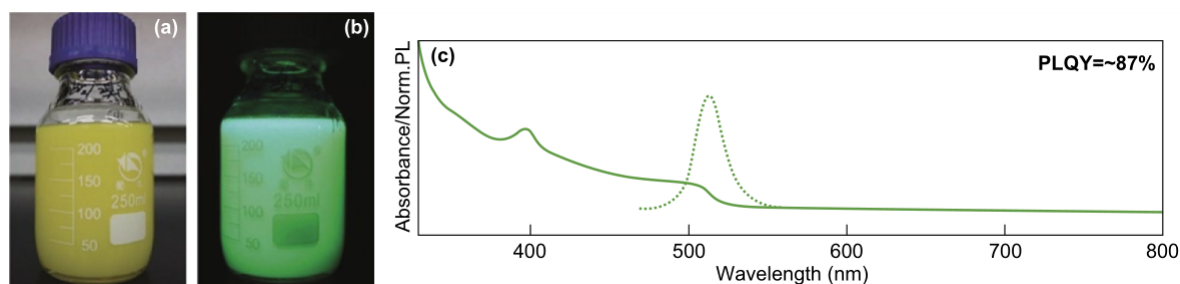


Figura 2.19 – (a),(b) Fotografias da suspensão coloidal de nanocristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  obtidas sob condições ambientais e irradiação com luz UV (365 nm), respectivamente. (c) Espectro de absorção (linha contínua) e de fotoluminescência (linha pontilhada) da amostra. Figura adaptada da referência [13].

A Figura 2.20 mostra os espectros de absorção e emissão de PL de  $\text{CsPbBr}_3$  e  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  medidos por Su *et al.*, que sintetizaram os cristais em pó a partir de uma precipitação química. [11] Os picos dos espectros de absorção correspondem ao valor *gap* de cada material. A emissão de fotoluminescência em  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  foi em uma região próxima a de  $\text{CsPbBr}_3$  em torno de 527 nm.

As plaquetas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  sintetizadas por Wu *et al.* [4] apresentaram emissão de PL na região do visível após serem aquecidas a 150 °C. Os autores investigaram essa emissão, bem como a emissão de nanocristais de  $\text{CsPbBr}_3$ , para identificar a origem do fenômeno em ambos os materiais. Na Figura 2.21(a) estão apresentadas as curvas de PL e

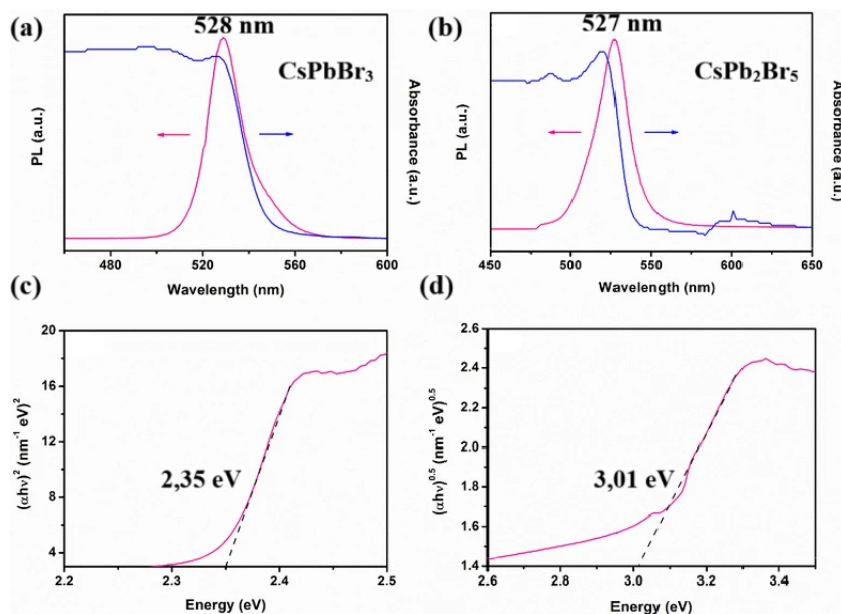


Figura 2.20 – Fotoluminescência (linha vermelha) e absorvância (linha azul) de a)  $\text{CsPbBr}_3$  e b)  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ ; c) *gap* direto de  $\text{CsPbBr}_3$  a partir do espectro de absorção, d) *gap* indireto de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  a partir do espectro de absorção. Figura adaptada da referência [11].

excitação por PL (PLE) de  $\text{CsPbBr}_3$  e  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  após o aquecimento. Pode-se observar que as PLE de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  (linha azul) e  $\text{CsPbBr}_3$  (linha preta) encontram-se em regiões distintas, sendo a de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  entre o intervalo de 365 a 515 nm. [4]. A emissão de PL foi registrada em 534 nm para  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  (linha verde) e em 515 nm para  $\text{CsPbBr}_3$  (linha laranja). Os autores também fizeram medidas de PL em função da potência nos dois cristais, e o ajuste está apresentado na Figura 2.21(b). Eles realizaram um ajuste linear de cada material, sendo obtida a intensidade de excitação de  $\text{CsPbBr}_3$  com um expoente de ordem 1,0, que representa uma emissão de origem excitônica. [4] O expoente obtido no ajuste das medidas  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  foi de 0,84, por ser menor que 1,0 não apresenta a mesma origem de  $\text{CsPbBr}_3$ . Desse modo, os autores identificaram que os cristais possuem emissões de fotoluminescência diferentes, e propõem que a presença de defeitos de vacância em  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  apareceram após o aquecimento dos cristais e originaram a PL.

A fim de compreender a discrepância na literatura sobre a fotoluminescência do  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , Iyijanat *et al.* investigaram as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do cristal *bulk* e de sua monocamada, utilizando cálculos de Teoria do Funcional de Densidade. Eles observaram que os átomos de Cs não interferem na estrutura eletrônica do cristal, mas contribuem para estabilizar as ligações  $\text{Pb}_2\text{Br}_5$ . [12] Foram investigadas as propriedades do material em monocamada com a formação de defeitos de vacâncias. Os átomos de Br têm duas posições não equivalentes na estrutura: um no plano interno da camada do poliedro Pb-Br,  $\text{Br}_i$ , e outro na superfície dessa camada,  $\text{Br}_s$ , e possuem as menores energias de formação de vacâncias. Portanto, os defeitos de vacâncias  $\text{VBr}_i$  e

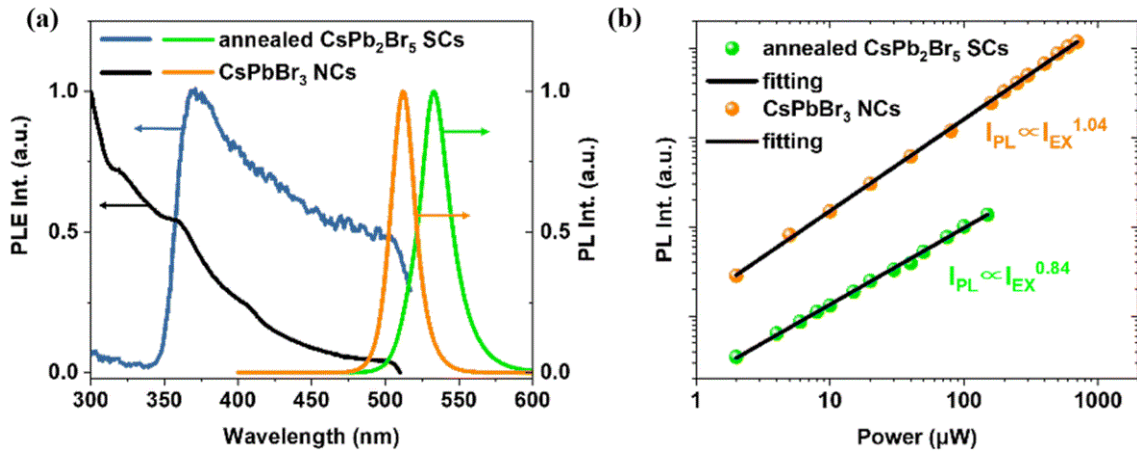


Figura 2.21 – (a) Espectros de PLE de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  após aquecimento (linha azul) e  $\text{CsPbBr}_3$  (linhas preta), espectros de PL de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  após aquecimento (linha verde) e  $\text{CsPbBr}_3$  (linha alaranja). (b) Intensidade de emissão em função da potência de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  após aquecimento (pontos verdes),  $\text{CsPbBr}_3$  (pontos verdes) e os respectivos ajustes lineares (linhas pretas). Figura adaptada da referência [4].

$\text{VBr}_s$  são os mais suscetíveis a se formar em  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . [12] A formação de vacâncias de Pb e Cs são as menos prováveis, e tornam uma monocamada de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  uma condutividade tipo p. [12] Na Figura 2.22 estão representadas as estruturas e o diagrama de bandas de cada vacância em uma monocamada de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , considerando o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (VCM).

Yin et al. [39] também investigaram teórica e experimentalmente os defeitos pontuais em perovskitas inorgânicas Cs-Pb-Br para explicar a origem de um centro de luminescência verde induzido por defeitos. [39] Eles calcularam a energia de formação de defeitos pontuais e os níveis de transição de carga correspondentes para as perovskitas por meio de cálculos DFT. Eles investigaram três condições de composição: rica em Br/com pouco Pb, condição moderada e rica em Pb/com pouco Br. Na Figura 2.23 estão representados os tipos de vacâncias, os níveis de energia calculados e a distribuição de densidade de carga dos defeitos de  $V_{Br}$  para cada cristal. Na condição de menos Pb e mais Br, a vacância de Cs ( $V_{Cs}$ ) é dominante, pois possui a menor energia de formação. [39] Em condições moderadas,  $V_{Cs}$  é dominante em  $\text{CsPbBr}_3$  e  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ , já as vacâncias de Br ( $V_{Br}$ ) tanto para  $\text{Br}_i$  como para  $\text{Br}_s$ , são dominantes em  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . [39] Na condição rica em Pb e com pouco Br, as vacâncias  $V_{Br}$  são dominantes para os três materiais. Também calcularam a energia de defeitos dos anti-sítios  $\text{Pb}_{Cs}$ ,  $\text{Pb}_{Br}$  e  $\text{Cs}_{Br}$ , que possuem energia de formação maior que as de defeitos de vacâncias, pois íons são energeticamente mais difíceis de serem deslocados. [39]

Pradhan et al. [37] investigaram a formação progressiva termodinamicamente de nanopartículas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  pela síntese de estado sólido ao longo do tempo. [37] Eles observaram que o pó puro de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  exibe uma emissão rosa-avermelhada de amplo

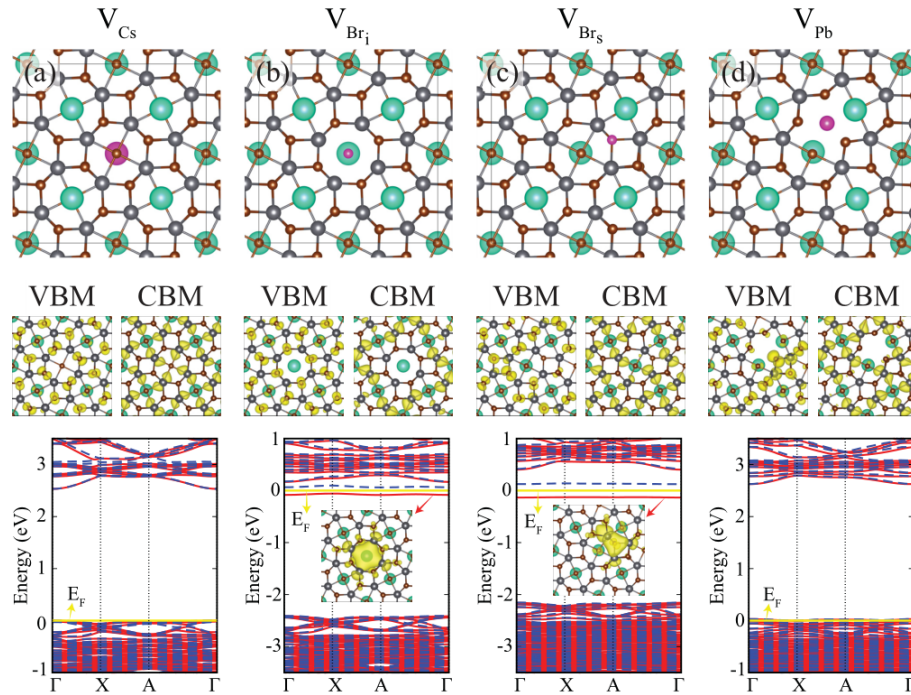


Figura 2.22 – Representações esquemáticas da estrutura vista de cima, bandas de decomposição de densidades de carga de VBM e CBM, e estruturas de banda eletrônicas de uma monocamada ds- $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  com (a) Vacância de Cs, (b) Vacância de  $\text{Br}_i$ , (c) Vacância de  $\text{Br}_s$ , e (d) Vacância de Pb. Os átomos rosas ilustram átomos removidos. As linhas amarela, vermelha e azul no diagrama de bandas ilustram o nível de Fermi, banda de *spin* majoritária e mínima, respectivamente. [12]

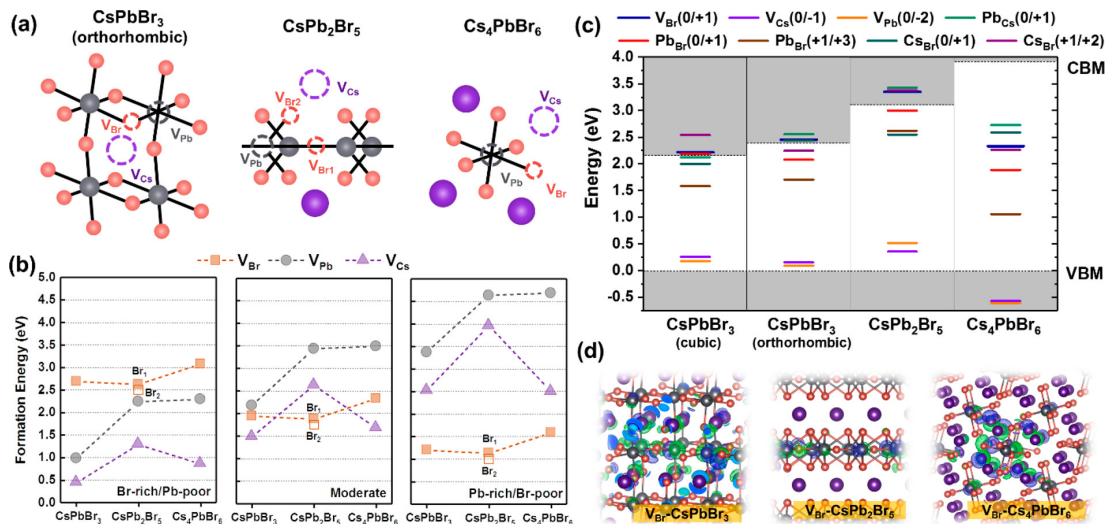


Figura 2.23 – a) Ilustrações das vacâncias  $V_{\text{Cs}}$ ,  $V_{\text{Pb}}$  e  $V_{\text{Br}}$ . b) Energias de formação de defeito calculadas para  $\text{CsPbBr}_3$  ortorrômico,  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  e  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  nas três condições de composição dos cristais. c) Níveis de transição de energia dos defeitos nos três cristais. d) Distribuições de densidade de carga dos defeitos de  $V_{\text{Br}}$ . Os *gaps* foram calculados usando o método de correção de HSE+SOC. [39]

espectro, abrangendo do espectro visível ao infravermelho próximo ( $\sim 500$  a  $850$  nm). Os autores sintetizaram o cristal em pó a partir de uma síntese de estado sólido envolvendo os precursores  $\text{CsBr}$  e  $\text{PbBr}_2$ , e com um tempo de espera de 60 h pós síntese observaram mudanças na aparência do cristal e no comportamento de PL. [37] Logo após a síntese, o pó obtido estava amarelado e contendo  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  e  $\text{CsPbBr}_3$ , e após 60 h se tornou um pó branco contendo apenas  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , sendo as composições verificadas por XRD. [37] Na Figura 2.24 observamos o comportamento dos espectros de absorção e PL durante as 60 h de síntese. Pode-se notar uma emissão verde intensa até desaparecer lentamente enquanto um pico em 710 nm ganha intensidade durante o intervalo de tempo. Os autores concluem que obtiveram  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  puro e que nessa forma policristalina em pó exibe emissão de 500 nm até o infravermelho próximo.

## 2.3 Propriedades vibracionais

O  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  pertence ao grupo de ponto  $D_{4h}$  com duas unidades de fórmula por célula unitária, resultando em 48 graus de liberdade de vibração ( $3N_{\text{cel}} = 48$ ) [3, 43], como já foi discutido na Sessão 3.1. Hadjiev *et al.* investigaram os modos vibracionais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  com base em cálculos teóricos de Teoria de Perturbação do Funcional de Densidade (DFPT) e também realizaram medidas experimentais de espectroscopia Raman polarizada. Na Figura 2.25 apresentamos os espectros Raman de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  medidos a temperatura ambiente (295 K) e a baixa temperatura (80K). Eles utilizaram quatro configurações de polarização, sendo as polarizações de luz incidente  $\vec{e}_i$  e a de luz espalhada  $\vec{e}_s$  estão orientadas na mesma direção: ( $\vec{e}_i$  [1 1 0];  $\vec{e}_s$  [1 1 0]) e ( $\vec{e}_i$  [1 0 0];  $\vec{e}_s$  [1 0 0]), e nas outras as polarizações de luz incidente e espalhada estão orientadas perpendicularmente: ( $\vec{e}_i$  [1 0 0];  $\vec{e}_s$ [0 1 0]) e ( $\vec{e}_i$  [1 1 0];  $\vec{e}_s$  [1  $\bar{1}$  0]).

Eles previram que as representações irreduzíveis dos modos no ponto  $\Gamma$  do  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  são expressadas por: [3]

$$\Gamma = 3A_{1g} + 3A_{2g} + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 5E_g + 2A_{1u} + 5A_{2u} + 3B_{1u} + 1B_{2u} + 8E_u, \quad (2.3)$$

sendo os modos  $A_{1u}$ ,  $B_{1u}$  e  $B_{2u}$  silenciosos, ou seja, não são ativos no espalhamento Raman nem no Infravermelho (IR); [3]  $A_{2u}$  e  $E_u$  são modos acústicos, e os modos óticos  $4A_{2u}$  e  $7E_u$  ativos no IR.  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_g$  são os 18 fônons ativos em espectroscopia Raman, sendo os modos  $E_g$  duplamente degenerados. [3]

Eles também determinaram os valores dos modos Raman de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  previstos por cálculos de DFPT utilizando aproximação de gradiente generalizada (GGA) com o funcional PBESol, [44] pelo programa *Quantum Espresso* (QE). [45] Eles observaram experimentalmente 7 modos de vibrações do cristal a 80 K. A Tabela 2.2 mostra os valores dos modos Raman experimentais e teóricos com as atribuições das suas simetrias. Os

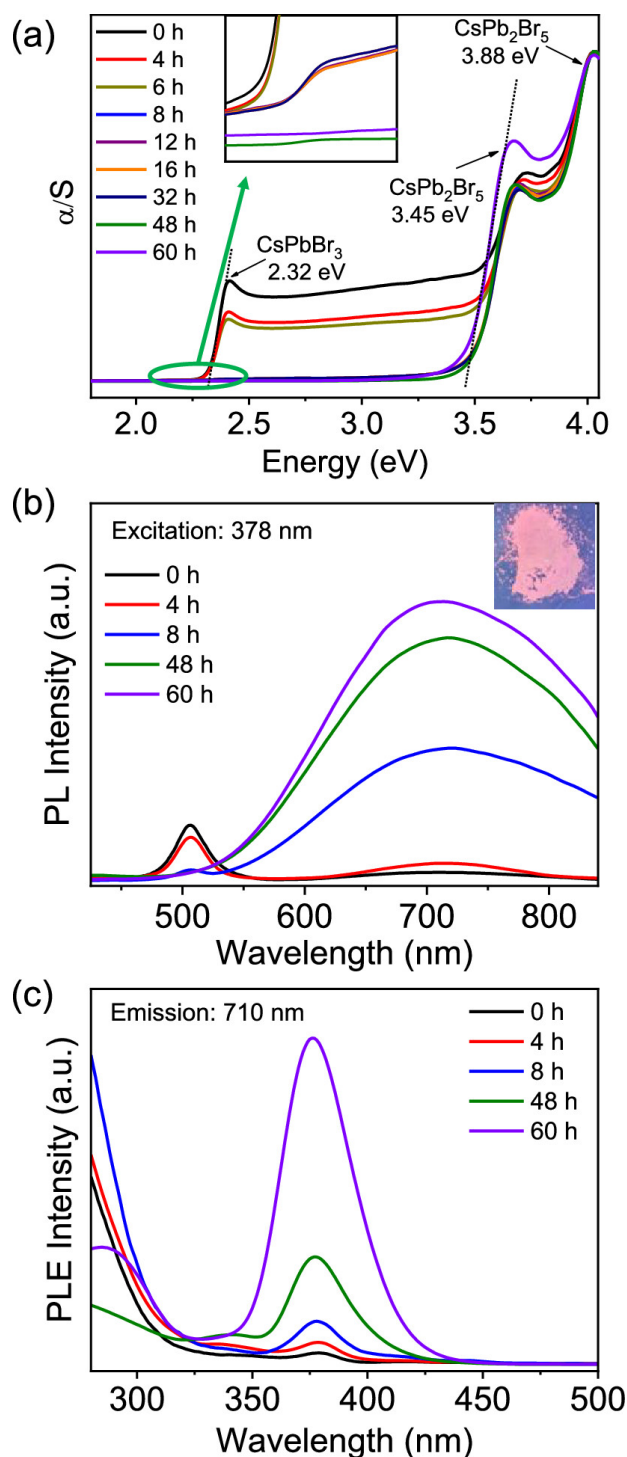


Figura 2.24 – (a) Absorção de espectro eletrônico de estado sólido ( $\alpha/S$ ) das fases ternárias de Cs-Pb-Br em diferentes intervalos de tempo após a moagem. Imagem ampliada de uma parte do espectro mostrando a conversão completa para  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  sem traços de  $\text{CsPbBr}_3$  após intervalo de 60 h. (b) PL e (c) espectro de fotoluminescência de excitação (PLE) das fases ternárias Cs-Pb-Br em diferentes tempos de espera durante a progressão da reação. Imagem ampliada em (b) mostra a emissão vermelha-rosada com a irradiação de uma lâmpada UV de 365 nm. [37]

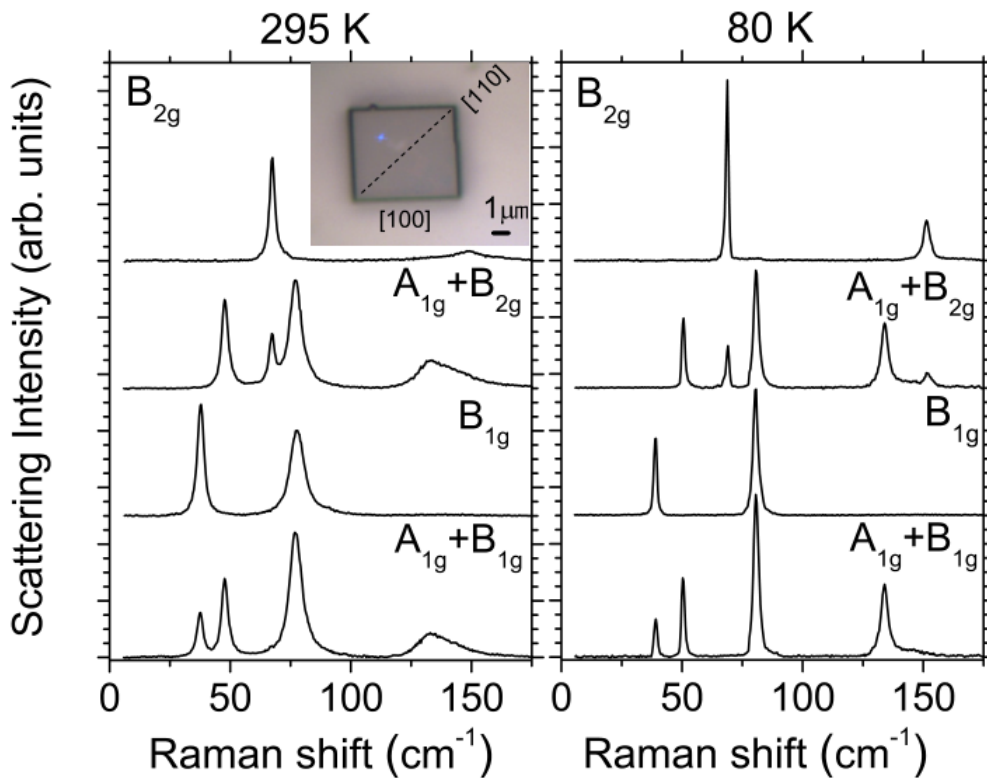


Figura 2.25 – Espectros Raman de um monocristal de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , mostrado na imagem, excitados com a linha de laser de 632,8 nm e obtidos nas configurações de retroespalhamento com a direção de propagação do feixe de laser ao longo de  $[0\ 0\ 1]$ . A espessura do cristal é de  $0,5\ \mu\text{m}$ . As direções de polarização da luz incidente ( $\vec{e}_i$ ) e espalhada ( $\vec{e}_s$ ) selecionam os modos  $B_{2g}$  ( $e_i\ [1\ 0\ 0]$ ;  $e_s\ [0\ 1\ 0]$ ),  $A_{1g} + B_{2g}$  ( $\vec{e}_i\ [1\ 1\ 0]$ ;  $\vec{e}_s\ [1\ 1\ 0]$ ),  $B_{1g}$  ( $\vec{e}_i\ [1\ 1\ 0]$ ;  $\vec{e}_s\ [1\ \bar{1}\ 0]$ ), e  $A_{1g} + B_{1g}$  ( $\vec{e}_i\ [1\ 0\ 0]$ ;  $\vec{e}_s\ [1\ 0\ 0]$ ). [3]

movimentos atômicos dos modos também foram determinados e a Figura 2.26 mostra os átomos envolvidos para os modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$ .

Os cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  crescem com as faces maiores perpendiculares ao plano cristalográfico  $(001)$ . [3] Como as medidas experimentais foram feitas nesse plano, apenas os modos com simetrias no plano  $ab$  aparecem, sendo eles  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$ . Eles não observaram o modo  $B_{2g}$  previsto teoricamente em  $95\ \text{cm}^{-1}$  teoricamente, e explicaram a ausência pela baixa intensidade Raman nas configurações utilizadas pelos autores. [3]

Wang Y. *et al.* [17] et al. investigaram a evolução dos espectros Raman durante a síntese do cristal  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , com a emersão do  $\text{CsPbBr}_3$  em água. A Figura 2.27 mostra a mudança do espectro de  $\text{CsPbBr}_3$  para o de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  com o tempo após a adição de água, com conversão após 17,5 s. A ausência de modos vibracionais de  $\text{CsPbBr}_3$  indicou que este cristal não é a origem da emissão de fotoluminescência. Os autores afirmaram que  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  policristalino originado de defeitos nas bordas do cristal foi o responsável pela emissão. [17]

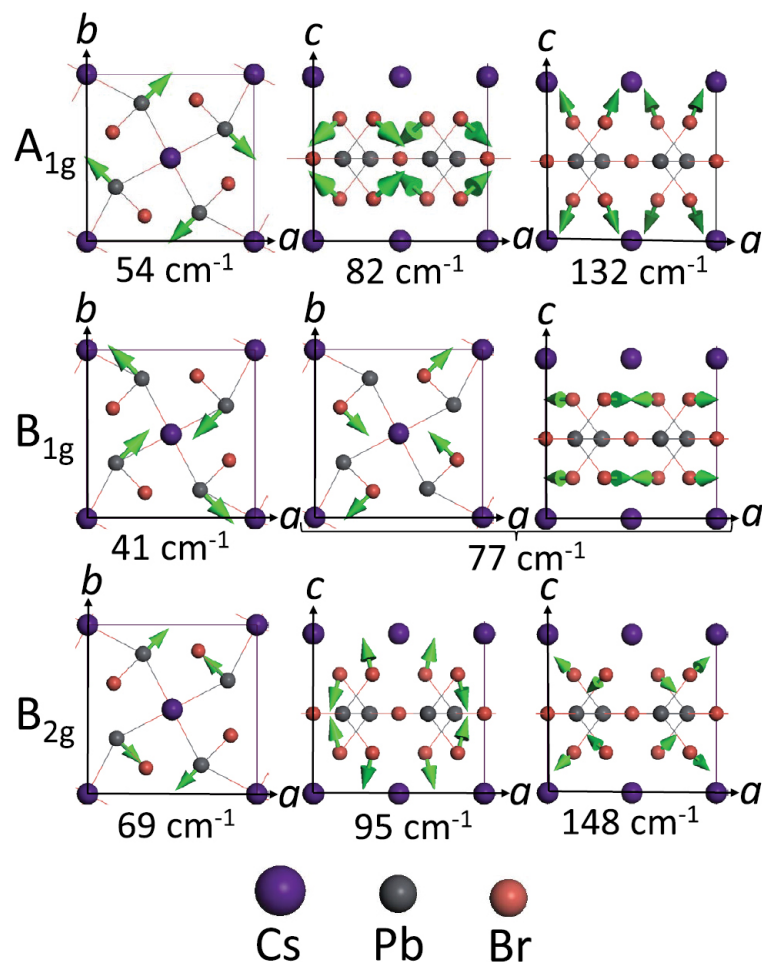


Figura 2.26 – Deslocamentos atômicos calculados para os modos Raman  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$  em  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  estão ao longo das direções cristalográficas  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  e  $[0\ 0\ 1]$ , respectivamente. Note que a célula unitária de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  contém duas camadas de  $\text{Pb-Br}$ , e os deslocamentos atômicos de apenas uma delas são mostrados para maior clareza. [3]

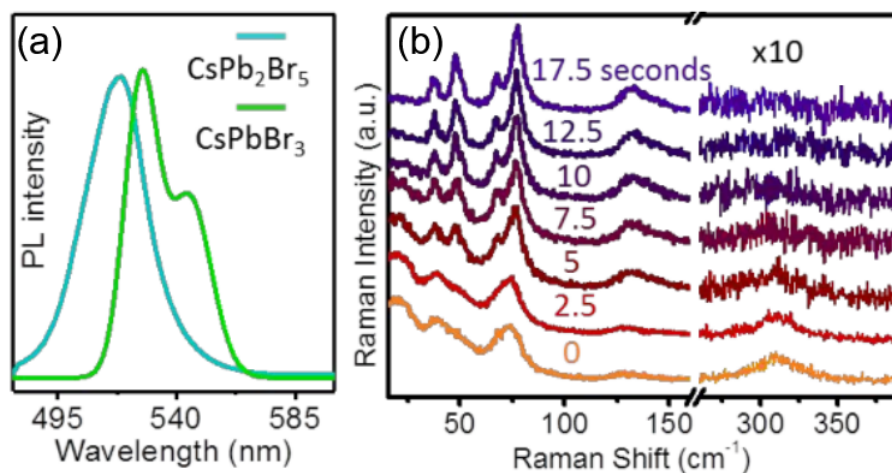


Figura 2.27 – (a) Espectro de fotoluminescência de  $\text{CsPbBr}_3$  e  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . (b) Evolução do espectro Raman ao adicionar água em  $\text{CsPbBr}_3$ . [17]

Tabela 2.2 – Frequências de fônons Raman obtidas experimentalmente a 80 K e por cálculos teóricos de DFT utilizando os potenciais PAW  $\Gamma$ -point e NC  $\Gamma$ -point em DFPT. [3]

Simetria	Exp. 80 K ( $\text{cm}^{-1}$ )	PAW $\Gamma$ -point ( $\text{cm}^{-1}$ )	NC $\Gamma$ -point ( $\text{cm}^{-1}$ )
$A_{1g}$	51	54	55
$A_{1g}$	81	82	83
$A_{1g}$	134	132	132
$B_{1g}$	39	41	42
$B_{1g}$	80	77	77
$B_{2g}$	69	69	71
$B_{2g}$	-	95	92
$B_{2g}$	152	148	147
$E_g$	-	36	31
$E_g$	-	56	52
$E_g$	-	70	64
$E_g$	-	78	76
$E_g$	-	114	113

Shen *et al.* [9] sintetizaram cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  por CVD e reproduziram o espectro Raman e sinais de Raman ressonante do material, resultados apresentados na Figura 2.28. Os autores apresentam os picos da Figura 2.28-a), medida feita a 10 K, como uma composição de modos de fônons básicos  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$ , que correspondem aos números de onda  $30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $50 \text{ cm}^{-1}$  e  $150 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. O modo  $30 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao cristal  $\text{CsPbBr}_3$ , e não foi identificado no espectro a temperatura ambiente. [9] O pico mais largo em 2,292 eV corresponde à emissão de PL investigada pelos autores. Na Figura 2.28-b) apresenta um espectro Raman de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , com picos mais intensos localizados em  $77 \text{ cm}^{-1}$ ,  $105 \text{ cm}^{-1}$  e  $132 \text{ cm}^{-1}$ . [9] Shen *et al.* [9] concluem que os cristais sintetizados cresceram com impurezas de  $\text{CsPbBr}_3$ .

Pradhan *et al.* [37] mediram a dependência térmica dos espectros Raman num intervalo de temperatura de 77 K a 300K, em amostras obtidas num processo de moagem. [37] Na Figura 2.29 estão apresentados as evoluções dos espectros Raman em função da temperatura. Pode-se observar os picos mais intensos posicionados em 35, 47, 65, 77, 130 e  $147 \text{ cm}^{-1}$ , e esses modos vibracionais estão relacionados ao poliedro  $\text{PbBr}_8$  da estrutura do cristal. [37] A 77 K pode-se observar essa separação em quatro picos bem definidos em 65, 77, 130 e  $147 \text{ cm}^{-1}$ . Os picos de baixa frequência  $33 \text{ cm}^{-1}$  e  $44 \text{ cm}^{-1}$  em 300 K também são relacionados a  $\text{PbBr}_8$ , devido à vibrações anarmônicas na rede. [37]

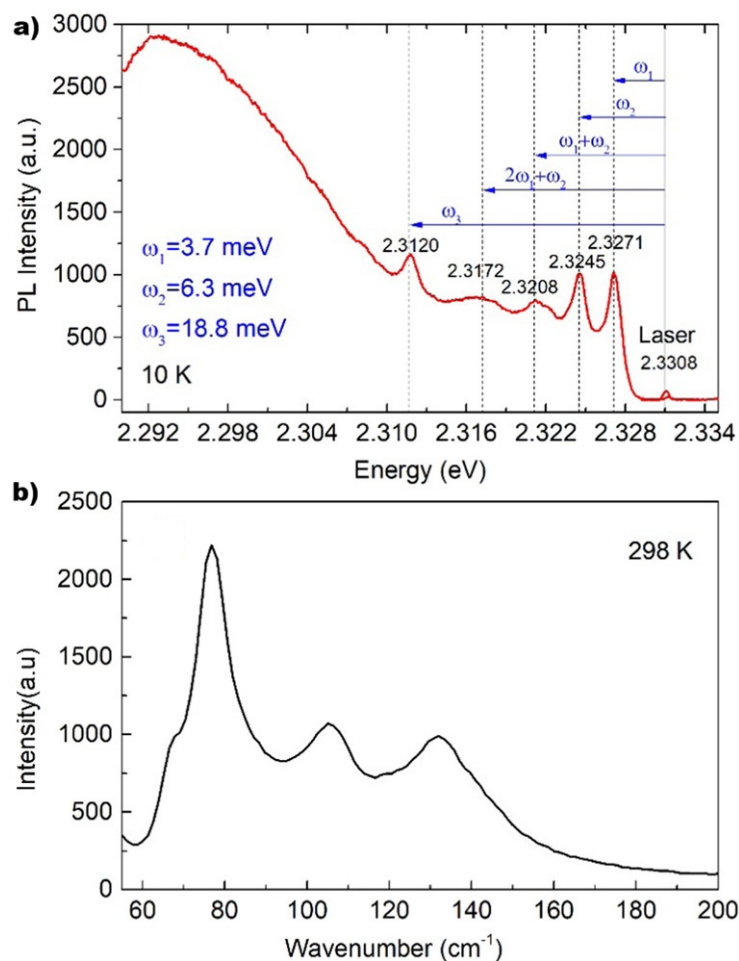


Figura 2.28 – a) Análise detalhada de sinais de Raman ressonante obtidos a 10 K pela energia de excitação de um laser 532 nm. b) Espectro Raman de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  obtido em temperatura ambiente sob energia de excitação de um laser 632,8 nm. Figura adaptada da referência [9].

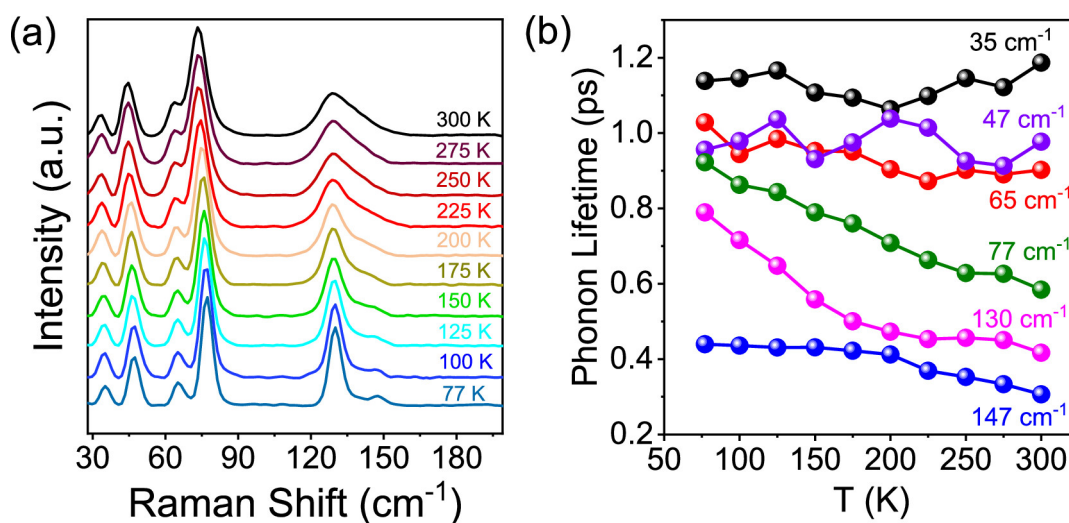


Figura 2.29 – a) Espectro Raman de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  em diferentes faixas de temperatura e b) Tempo de vida dos fônons correspondentes. [37]

## 3 Espalhamento Raman

O físico indiano Chandrasekhara V. Raman descobriu o fenômeno de espalhamento inelástico da luz em 1928. [46] Realizou um experimento em que a luz de raios solares é dispersa pelas moléculas em líquidos, de forma que a radiação difusa, que possui o mesmo comprimento de onda que o feixe incidente, é acompanhada por uma radiação dispersa com a frequência maior e menor. Esta diferença entre as frequências das radiações incidente e espalhada está relacionada à criação ou aniquilação de fônons no material. Esse efeito foi nomeado em homenagem ao cientista, que foi agraciado com o Prêmio Nobel em Física por sua descoberta no ano de 1930. [47] A maior parte da luz é espalhada de forma elástica, fenômeno conhecido por espalhamento Rayleigh. Uma parte menor é o espalhamento inelástico, que representa aproximadamente  $10^{-5}$  da intensidade do feixe incidente, efeito conhecido como espalhamento Raman. [47] Nesse capítulo vamos discutir a teoria de espalhamento Raman pela descrição clássica, e descrever os equipamentos Raman utilizados no estudo das propriedades vibracionais do cristal  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ .

### 3.1 Descrição Clássica

Consideramos um feixe incidente de luz monocromática, descrito por um campo elétrico  $\vec{E}$  dado pela expressão:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_0 t), \quad (3.1)$$

onde  $\vec{E}_0$  é a amplitude máxima,  $\vec{k}$  é o vetor de onda e  $\omega_0$  a frequência angular da luz.

Se o feixe incide sobre uma molécula ou cristal, o campo elétrico oscilante induz um momento de dipolo elétrico  $\vec{P}_{ind}$ , representado por:

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t) = \overleftrightarrow{\alpha} \vec{E}(\vec{r}, t) = \overleftrightarrow{\alpha} E_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_0 t). \quad (3.2)$$

O termo  $\overleftrightarrow{\alpha}$  é o tensor de polarizabilidade eletrônica que, em geral, depende da coordenada generalizada  $Q(r, t)$  de um determinado modo de vibração. A coordenada generalizada pode ser escrita como: [48]

$$Q(\vec{r}, t) = Q_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_m t), \quad (3.3)$$

onde  $Q_0$  é a amplitude de vibração,  $\vec{q}$  é o vetor de onda e  $\omega_m$  a frequência de modo de vibração do cristal. Podemos expandir a polarizabilidade  $\overleftrightarrow{\alpha}$  em série de Taylor em função da coordenada generalizada  $Q$ , ou seja:

$$\overleftrightarrow{\alpha}(\omega_m, Q) = \overleftrightarrow{\alpha}_0 + \left( \frac{\partial \overleftrightarrow{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots, \quad (3.4)$$

onde  $\overleftarrow{\alpha}_0$  é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e  $(\partial\overleftarrow{\alpha}/\partial Q)_0$  a variação da polarizabilidade em relação ao deslocamento dos átomos na posição de equilíbrio.

Considerando pequenas oscilações, os termos de ordens mais altas podem ser desprezados na equação 3.4. Assim, substituindo as equações 3.3 e 3.4 na 3.2 obtemos que a polarização induzida, que é dada por:

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \overleftarrow{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) + \left( \frac{\partial\overleftarrow{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 Q \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_m t). \quad (3.5)$$

Usando a relação trigonométrica  $2\cos(a)\cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$ , podemos reescrever a equação 3.5 como:

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, Q) = \overleftarrow{\alpha} \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial\overleftarrow{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 Q \vec{E}_0 \{ \cos[(\vec{k} + \vec{q})\vec{r} - (\omega_0 + \omega_m)t] + \cos[(\vec{k} - \vec{q})\vec{r} - (\omega_0 - \omega_m)t] \}. \quad (3.6)$$

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente, que dá origem ao espalhamento elástico da luz, o espalhamento Rayleigh. As componentes com as frequências  $(\omega_0 - \omega_m)$  e  $(\omega_0 + \omega_m)$  representam o espalhamento Raman (inelástico) Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Portanto, o espalhamento Raman ocorre somente se  $(\partial\overleftarrow{\alpha}/\partial Q)_0 \neq 0$ , ou seja, quando há uma variação da polarizabilidade em relação ao deslocamento da coordenada  $Q$  no ponto de equilíbrio. O espectro Raman é então formado por picos, e as distâncias desses picos em relação ao pico de espalhamento elástico correspondem às frequências dos modos normais de vibração do material.

A Figura 3.1 mostra o espectro Raman de uma molécula  $\text{CCl}_4$ , a título de ilustração, obtido com o comprimento de onda de 488 nm. O espalhamento Rayleigh está situado no ponto zero, e os modos de vibração na parte negativa referem-se ao espalhamento Stokes, e positiva ao espalhamento anti-Stokes. Os modos observados a  $218 \text{ cm}^{-1}$ ,  $314 \text{ cm}^{-1}$  e  $459 \text{ cm}^{-1}$  correspondem aos dois modos de deformação e ao modo de estiramento simétrico da molécula  $\text{CCl}_4$ , respectivamente. [49]

Uma regra importante para o espalhamento Raman em cristais é a conservação do momento linear, que deve ser obedecida pela seguinte equação:

$$\hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_s \pm \hbar\vec{q}, \quad (3.7)$$

onde  $\vec{k}_i$  é o vetor de onda da luz incidente,  $\vec{k}_s$  o vetor da luz espalhada. Os sinais + (positivo) e - (negativo) se referem aos espalhamentos anti-Stokes e Stokes, respectivamente. [48] Na figura 3.2 estão representados os diagramas vetoriais para os vetores de onda envolvidos no espalhamento Stokes e no anti-Stokes. O ângulo  $\theta$  entre a direção dos vetores de onda da luz incidente e espalhada pode ser obtido a partir da soma vetorial dos vetores, ou seja:

$$q^2 = k_i^2 + k_s^2 - 2k_i k_s \cos\theta. \quad (3.8)$$

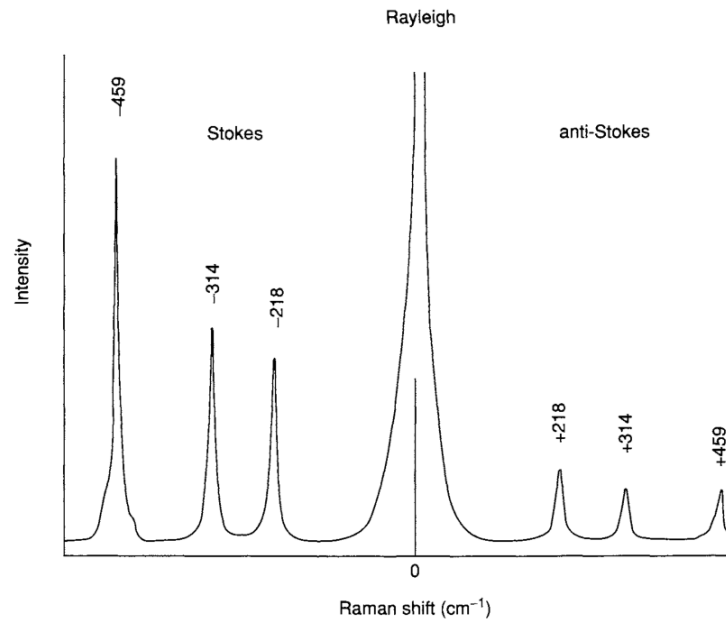


Figura 3.1 – Espectro Raman de uma molécula de  $\text{CCl}_4$  com energia de excitação 488 nm. [47]

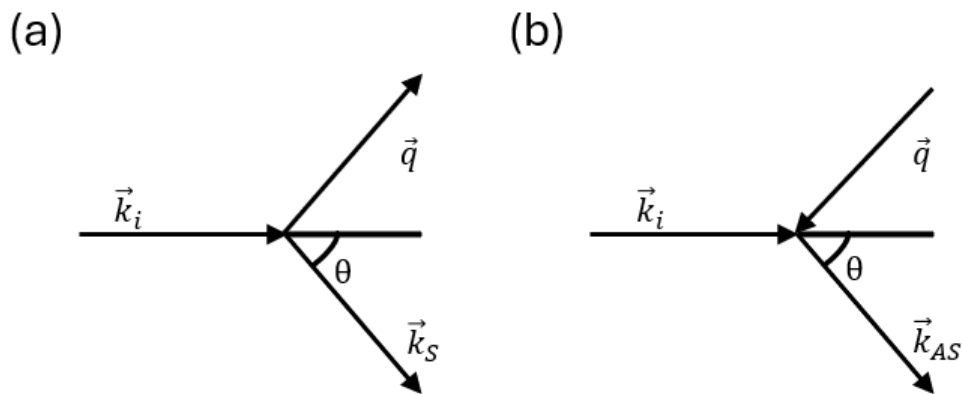


Figura 3.2 – Diagramas vetoriais para os vetores envolvidos nos espalhamentos (a) Stokes e (b) Anti-Stokes, sendo  $\theta$  o ângulo entre os vetores de onda da luz incidente e espalhada.

Para determinar  $q$  usamos a definição  $k = \frac{\omega}{c}$ , o que implica nos vetores de onda sendo expressos por:

$$k_i = \frac{\omega_i}{c}, k_s = \frac{\omega_i - \omega_m}{c}. \quad (3.9)$$

Considerando que a frequência do campo incidente é muito maior que a frequência do modo de vibração, ou seja,  $\omega_i \gg \omega_m$ , podemos aproximar  $k_i \approx k_s$ . Desse modo, temos que o vetor de onda do modo vibracional é dado por:

$$q^2 = 2k_i^2 - 2k_i^2 \cos\theta = k_i^2 \text{sen}^2 \frac{\theta}{2}. \quad (3.10)$$

Assim, determinamos  $q$  por:

$$q \approx k_i \operatorname{sen} \frac{\theta}{2}. \quad (3.11)$$

Considerando que o vetor de onda incidente está na região da luz visível, podemos concluir que o valor  $q$  num processo de retroespalhamento onde  $\theta = 180^\circ$ , é da ordem de  $\sim 10^7 \text{ m}^{-1}$ , o que representa pelo menos 1/1000 do tamanho típico da primeira zona de Brillouin. [48] Desse modo, podemos concluir que para excitações na região de luz visível, os fônons ativos por espalhamento Raman são apenas os que estão próximos do centro da zona de Brillouin, ou seja, quando  $q \sim 0$ , considerando o espalhamento Raman de primeira ordem.

As intensidades dos modos Raman Stokes são mais intensos que as dos anti-Stokes, e a razão das intensidades está relacionada com a população de fônons a determinada temperatura. Levando em conta a distribuição de Bose-Einstein dos fônons, a razão de intensidade Stokes e anti-Stokes é dada por: [50]

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left[ \frac{\omega_0 - \omega_m}{\omega_0 + \omega_m} \right]^4 e^{-\hbar\omega_m/k_B T}, \quad (3.12)$$

em que  $h$  a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. A equação 3.12 mostra que a razão entre as intensidades Stokes e Anti-Stokes  $I_S/I_{AS}$  aumenta com o aumento de  $\omega_m$ , ou seja, para os modos com frequências mais baixas a diferença entre as intensidades é menor. Essa equação geralmente é utilizada para determinar a temperatura de um material, medindo-se as intensidades dos modos Stokes e anti-Stokes de um modo de vibração, porém ela não é válida para amostras em que há o efeito Raman ressonante. [50]

A intensidade do espalhamento Raman está relacionada com a variação da polarizabilidade induzida pelo campo elétrico da radiação oscilante de um modo de vibração  $Q$ . [48] Considerando que o espalhamento inelástico ocorre quando há uma variação da polarizabilidade com o deslocamento atômico no ponto de equilíbrio, a intensidade de espalhamento  $I_s$  é dependente das polarizações das radiações espalhada e incidente, relação representada por: [48]

$$I_s \propto |\hat{e}_i \cdot \left( \frac{\partial \overleftrightarrow{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 \cdot \hat{e}_s|^2, \quad (3.13)$$

onde  $\hat{e}_i$  é um vetor unitário que representa a polarização da radiação incidente e  $\hat{e}_s$  a polarização da radiação espalhada.

Considerando no sistema de espalhamento Raman,  $Q$  representa os deslocamentos atômicos de um dado modo vibracional em torno do ponto de equilíbrio. A relação  $(\partial \overleftrightarrow{\alpha} / \partial Q)_0 \neq 0$  resulta em componentes que definem o tensor Raman de 2ª ordem: [48]

$$R_{ij} = \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0. \quad (3.14)$$

Portanto as componentes do tensor Raman são:

$$\overleftrightarrow{R} = \begin{pmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Vemos então que, para que ocorra espalhamento Raman, é preciso que pelo menos um dos elementos do tensor seja diferente de zero. Cada um dos modos vibracionais ativos em Raman é expresso por um tensor 3.15, sendo que é simétrico para condições normais de espalhamento, logo  $R_{xy} = R_{yx}$ ,  $R_{xz} = R_{zx}$  e  $R_{yz} = R_{zy}$ . Esses termos antissimétricos podem ser diferentes caso o material tenha propriedades magnéticas, por exemplo. [48]

A construção de um tensor Raman é obtida pela Teoria de Grupos, a partir de regras de seleção com base na Tabela de Caracteres do grupo de ponto do material. [47, 48, 51] Como exemplo, vamos considerar o grupo de ponto  $D_{4h}$  ( $4/mmm$ ) do cristal de rede tetragonal  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , que é o objeto de estudo desse trabalho. O grupo de ponto  $D_{4h}$  ( $4/mmm$ ) possui um eixo de rotação principal  $C_4$  (rotações de  $90^\circ$ ), quatro eixos  $C_2$  ( $180^\circ$ ) perpendiculares ao eixo principal e planos espelhos perpendiculares e paralelos aos eixos  $C_4$ , [43] que estão representados na Figura 3.3.

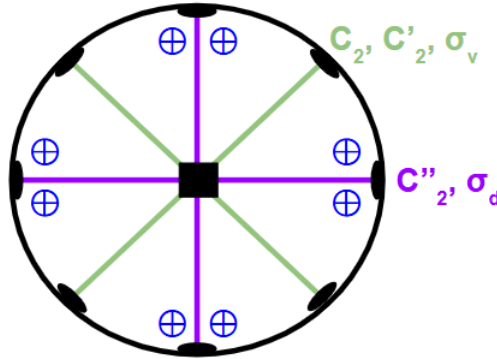


Figura 3.3 – Projecção estereográfica das operações de simetria do grupo de ponto  $D_{4h}$ , sendo  $C_2$  as rotações de  $180^\circ$ ,  $\sigma$  os planos espelhos e  $\blacksquare$  representando o eixo principal  $C_4$  e centro de inversão  $i$ .

A Tabela 3.1 do grupo  $D_{4h}$  apresenta as simetrias dos modos vibracionais e indica quais possuem deslocamento translacional ( $T_x$ ,  $T_y$  e  $T_z$ ), deslocamento rotacional ( $R_x$ ,  $R_y$  e  $R_z$ ), e as componentes do tensor Raman. [43, 47]

$\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  possui duas unidades de fórmulas química por célula unitária, ou seja, 16 átomos por célula, resultando em 48 modos de vibração, sendo 18 modos ativos em Raman. A decomposição dos fônons nas representações irredutíveis do  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  do grupo  $D_{4h}$  é dada por: [3]

$$\Gamma_{vib} = 3A_{1g} + 3A_{2g} + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 5E_g + 2A_{1u} + 5A_{2u} + 3B_{1u} + B_{2u} + 8E_u, \quad (3.16)$$

Tabela 3.1 – Representações irredutíveis do grupo  $D_{4h}$  e as funções de bases associadas. [47, 51]

Representações irredutíveis	Funções de primeira ordem	Funções quadráticas
$A_{1g}$	-	$a_{xx} + a_{yy}, a_{zz}$
$A_{1u}$	-	
$A_{2g}$	$R_z$	-
$A_{2u}$	$T_z$	-
$B_{1g}$	-	$a_{xx} - a_{yy}$
$B_{1u}$	-	-
$B_{2g}$	-	$a_{xy}$
$B_{2u}$	-	-
$E_g$	$(R_x, R_y)$	$(a_{xz}, a_{yz})$
$E_u$	$(T_x, T_y)$	-

onde os fônons  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_g$  são ativos no Raman, sendo os modos  $E_g$  duplamente degenerados. Os modos acústicos têm simetria  $A_{2u}$  e  $E_u$ , enquanto os modos  $A_{1u}$ ,  $B_{1u}$  e  $B_{2u}$  não são ativos nem no IR nem no Raman. Os restantes  $4A_{2u}$  e  $7E_u$  podem ser observados em experimentos de espectroscopia no infravermelho. A partir de Tabela 3.1 temos os tensores Raman de cada modo ativo descritos por:

$$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

$$B_{1g} = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

$$B_{2g} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

$$E_g = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ f & 0 & 0 \end{pmatrix}, E_g = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

As constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  e  $f$  são os elementos dos tensores, sendo todos diferentes de zero. É possível então determinar as simetrias dos modos através das medidas Raman em diferentes configurações de polarização das luzes incidente e espalhadas e nos diferentes planos cristalográficos da amostra. Usaremos no nosso estudo a notação introduzida por

Porto *et al.* [52] para as geometrias de espalhamento, especificada por  $\vec{k}_i(ab)\vec{k}_s$ , onde  $\vec{k}_i$  é o vetor de onda da luz incidente polarizada na direção  $\hat{a}$  e  $\vec{k}_s$  o vetor de onda da luz espalhada polarizada na direção  $\hat{b}$ . O modelo clássico fornece um bom resultado para as frequências do espectro Raman, mas para se obter uma relação para a intensidade do espectro devemos usar a descrição quântica do fenômeno de espalhamento Raman.

A dependência angular da intensidade Raman de um modo de vibração é determinada a partir da relação 3.13 de acordo com a configuração das polarizações incidente e espalhada da luz. Em uma configuração paralela, em que a polarização incidente está paralela à espalhada, ambas no plano  $ab$  de um sistema tetragonal de grupo de ponto  $D_{4h}$ , a intensidade de espalhamento é determinada a partir da expressão:

$$I_{\parallel} \propto \left| \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \end{pmatrix} \cdot R_{ij} \cdot \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix} \right|^2. \quad (3.21)$$

Em uma configuração perpendicular, onde a polarização incidente está perpendicular à polarização espalhada, a intensidade é expressada por:

$$I_{\perp} \propto \left| \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \end{pmatrix} \cdot R_{ij} \cdot \begin{pmatrix} -\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix} \right|^2. \quad (3.22)$$

A partir dessas expressões obtêm-se as relações de dependência angular da intensidade dos modos vibracionais para cada um dos tensores 3.17, 3.18 e 3.19. As expressões referentes a esses modos na configuração paralela são, respectivamente:

$$I_{\parallel}^{A_{1g}} \propto a^2, \quad (3.23)$$

$$I_{\parallel}^{B_{1g}} \propto c^2 \cos^2(2\theta), \quad (3.24)$$

$$I_{\parallel}^{B_{2g}} \propto d^2 \sin^2(2\theta). \quad (3.25)$$

Na configuração perpendicular, as relações de dependência angular são descritas por:

$$I_{\perp}^{A_{1g}} \propto 0, \quad (3.26)$$

$$I_{\perp}^{B_{1g}} \propto c^2 \sin^2(2\theta), \quad (3.27)$$

$$I_{\perp}^{B_{2g}} \propto d^2 \cos^2(2\theta). \quad (3.28)$$

Na figura 3.4 estão as representações dos gráficos polares de acordo com a dependência angular da intensidade de cada modo do grupo de ponto  $D_{4h}$ .

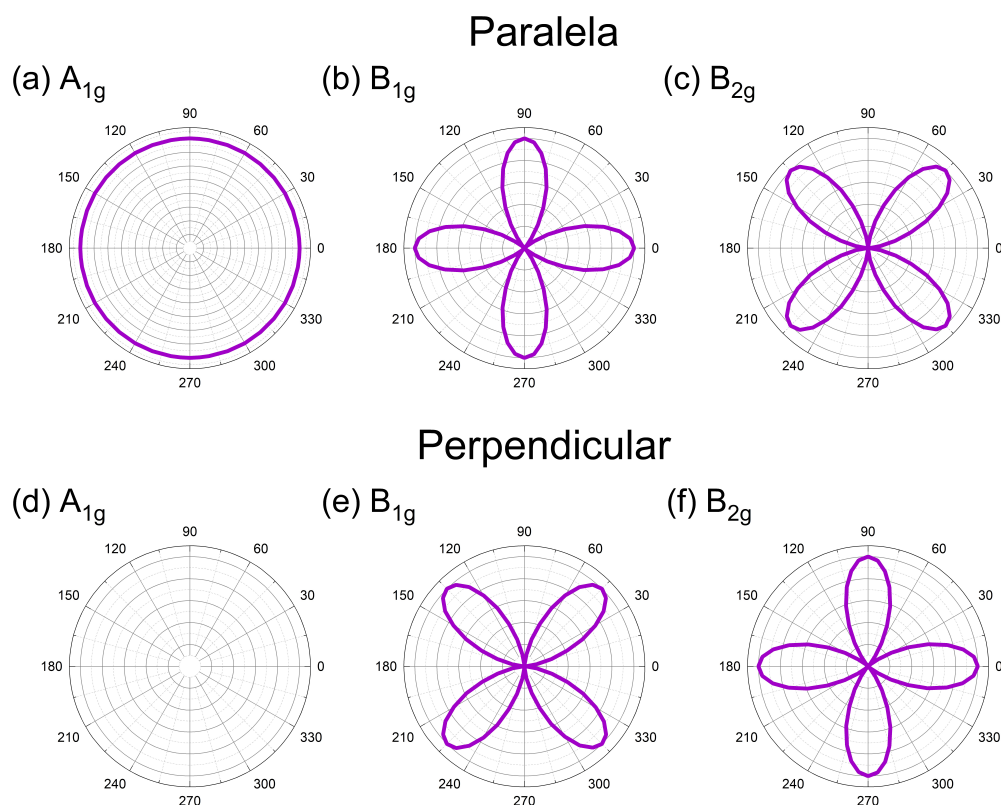


Figura 3.4 – Gráficos polares das intensidades na configuração paralela dos modos a)  $A_{1g}$ , b)  $B_{1g}$ , c)  $B_{2g}$ ; e na configuração perpendicular d)  $A_{1g}$ , e)  $B_{1g}$  e f)  $B_{2g}$ .

## 3.2 Equipamentos

Neste trabalho as medidas de Raman e de fotoluminescência foram realizadas nos espectrômetros T64000 e LabRAM HR Evolution, da marca HORIBA, situados no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG. Basicamente, um espectrômetro Raman possui as seguintes componentes: um laser monocromático contínuo, um microscópio óptico, um espectrógrafo e um detector. [47] Na figura 3.5 são mostradas fotos dos equipamentos utilizados nesse trabalho.

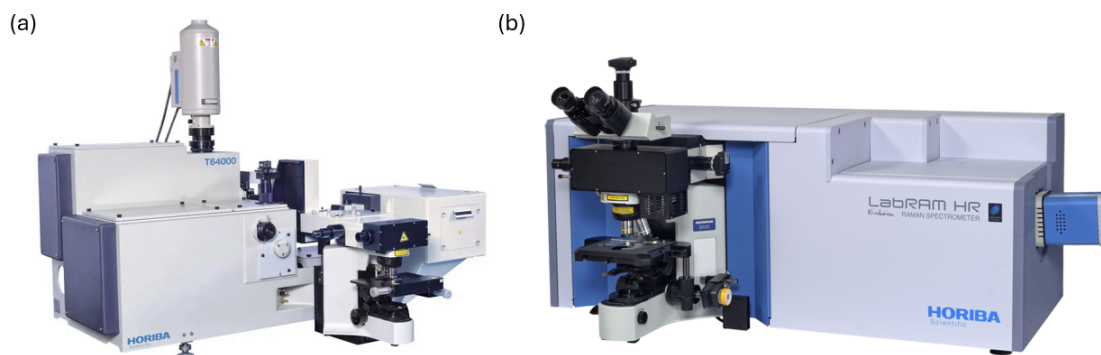


Figura 3.5 – Fotos dos espectrômetros (a) T64000 e (b) LabRAM HR Evolution. [53, 54]

O espectrômetro Raman T64000 é equipado com três monocromadores, e pode operar em duas configurações: o modo *Single*, onde se utiliza apenas um monocromador, e o modo *Triple*, em que atuam os três monocromadores. Um microscópio óptico OLYMPUS BH-2 é acoplado ao espectrômetro, e usado para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada ( $180^\circ$ ), e enviada para o espectrógrafo. O detector é uma CCD (Dispositivo de Carga Acoplada) Symphony II resfriada a nitrogênio líquido, com temperatura de operação de aproximadamente 77 K. A Figura 3.6 mostra o diagrama da configuração óptica do espectrômetro T64000. Cada monocromador é composto por uma grade de difração de 1800 linhas/mm e dois espelhos côncavos. No diagrama, MONO 1 e MONO 2 são os dois primeiros, chamados de pré-monocromadores, e o MONO 3 recebe o nome de espectrógrafo. A configuração *Triple* possui o modo Triplo-Aditivo e Triplo-Subtrativo. No modo aditivo, a luz espalhada pela amostra passa por três grades de difração, garantindo uma resolução espectral mais alta. No modo triplo, a luz passa primeiro por um duplo monocromador, que atua para eliminar a luz espalhada que possui a mesma frequência do laser. No primeiro estágio, a luz sofre uma dispersão e uma fenda na entrada do segundo estágio permite a passagem apenas do intervalo de frequências da luz espalhada que se deseja analisar, eliminando assim a luz espalhada elasticamente. No segundo estágio, a luz espalhada converge de maneira que seu foco esteja sobre a pequena fenda na saída do duplo-monocromador. Dessa forma, o duplo-monocromador, quando operando no modo subtrativo, funciona de maneira eficaz como um filtro que bloqueia o espalhamento elástico, possibilitando a realização de medições com diversas energias de excitação. Quando a luz deixa o duplo monocromador, ela é direcionada ao espectrógrafo. A luz passa por uma nova dispersão no espectrógrafo e é direcionada para o detector CCD. O computador recebe o sinal após ele ser amplificado e digitalizado. No modo single, a luz difusa capturada pela objetiva do microscópio é encaminhada diretamente ao espectrógrafo, sem a necessidade de passar pelo duplo monocromador. Nesse cenário, a intensidade do sinal detectado é maior porque o caminho óptico é mais curto, com a luz espalhada percorrendo apenas uma rede de difração. No entanto, filtros edge ou notch são necessários para bloquear a luz resultante do espalhamento elástico.

O espectrômetro LabRAM HR Evolution possui um espectrógrafo, com possibilidade de imageamento espectral com *laser* integrado, microscópio confocal Olympus e um detector EMCCD, que funciona por efeito *peltier*. O espectrógrafo é do tipo Czerny-Turner de comprimento focal 800 mm e equipado com duas grades, uma de 600 linhas/mm e outra de 1800 linhas/mm. No diagrama óptico 3.7 está representado o caminho óptico do equipamento. O feixe do *laser* interno passa pela entrada E1 e é direcionado pelos espelhos M1 e M2 para o polarizador P1, seguindo para o carrocel de filtros neutros de absorção F3. O feixe passa pela lente L1 que foca para o *pinhole* H1, em seguida é focado pela lente L3. O feixe é refletido para a amostra pelo espelho M7 e os filtros *edge* F4, utilizado para filtrar a linha do *laser*. A luz espalhada pela amostra é direcionada para o espectrógrafo, o

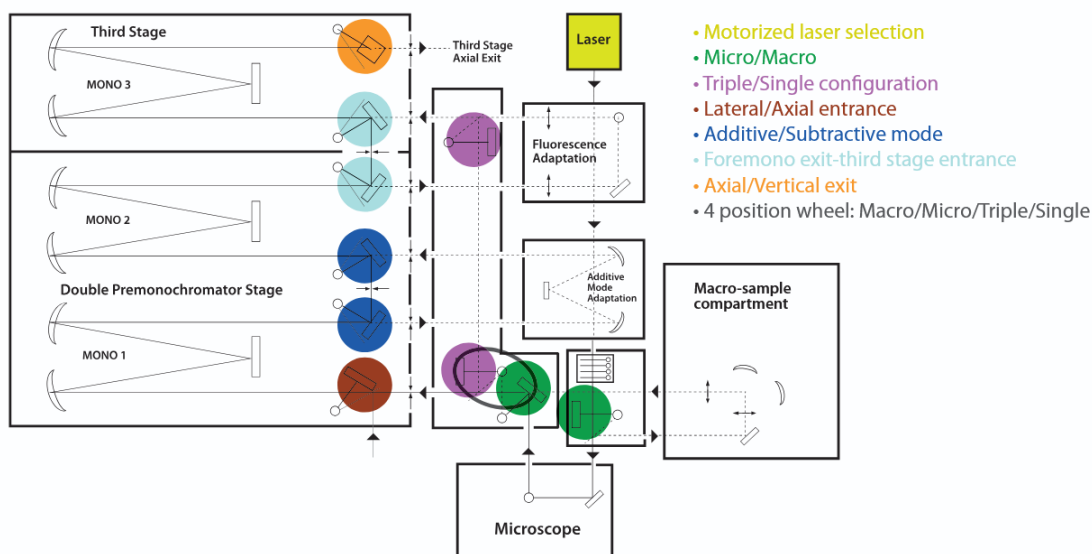


Figura 3.6 – Diagrama óptico do espectrômetro T64000. [55]

que torna o caminho óptico mais curto, e obtendo um sinal mais forte em comparação a um espectrômetro triplo monocromador.

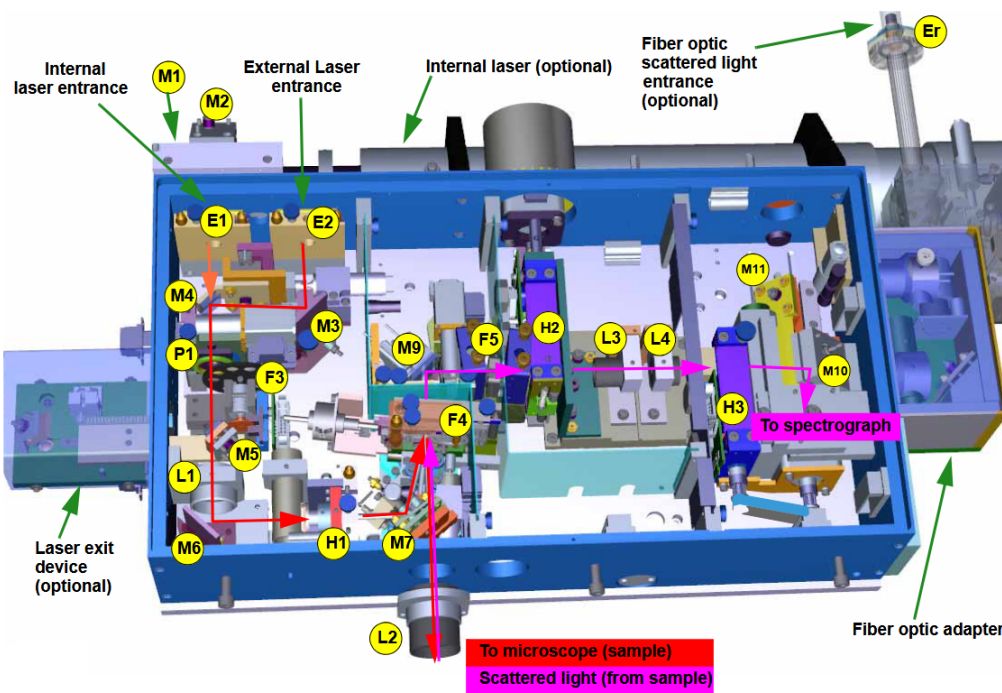


Figura 3.7 – Diagrama óptico do espectrômetro LabRAM HR Evolution.

As medidas de espalhamento Raman foram também obtidas na configuração de retro-espalhamento, de modo que a luz espalhada é coletada a 180° da luz incidente. A luz espalhada pela amostra é recebida pela objetiva dos microscópios acoplados dos espectrômetros e direcionada para o respectivo espectrógrafo. As medidas de fotoluminescência foram feitas no espectrômetro T64000, no modo de operação *Single*. As medidas de Raman polarizado foram feitas no T64000 com um retificador de onda  $\lambda/2$  no caminho óptico do

*laser* incidente, e analisador dentro do espectrômetro no caminho do feixe retroespalhado. Na Tabela 3.2 foram listados todos os *lasers* 663 e 660 nm utilizados para obter as medidas de espectroscopia Raman e o laser 442 nm como energia de excitação para as medidas de fotoluminescência.

Tabela 3.2 – *Lasers* e seus comprimentos de ondas e energia de excitação utilizados.

<b>Laser</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Energia (eV)</b>
Estado sólido - Cobolt	660	1,87
Laser a gás He-Ne - Pacific Lasertec	633	1,96
Laser a gás He-Cd - Kimmon	442	2,80

## 4 Resultados e discussões

Neste capítulo apresentaremos os métodos de síntese utilizados para obter cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , e os estudos das propriedades vibracionais do cristal. A composição química e morfologia das amostras foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada por Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDS). Os modos vibracionais das amostras foram investigados por espectroscopia Raman, foram feitas medidas de Raman polarizado em um das amostras, apresentamos os espectros de fotoluminescência de cada cristal.

### 4.1 Síntese de $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$

Os cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  foram sintetizadas por dois métodos diferentes: o método de evaporação de solução aquosa à temperatura constante (ETC) e o método de cristalização por evaporação do anti-solvente (AVC). Para o primeiro método, as soluções foram preparadas a partir de uma mistura dos produtos  $\text{PbBr}_2$  e  $\text{CsBr}$  na proporção molar de 2:1 em água deionizada ( $\text{H}_2\text{O}$  DI). As soluções foram misturadas com um agitador magnético à temperatura aproximada de  $70^\circ\text{C}$  para aumentar a solubilidade dos produtos até obter um aspecto transparente. Depois foram colocadas em uma estufa térmica, onde a temperatura é mantida constante com uma variação de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . A Figura 4.1 apresenta um diagrama esquemático desse processo de síntese. Foram realizadas oito sínteses a quatro temperaturas diferentes: Temperatura ambiente (TA) fora da estufa,  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  e  $70^\circ\text{C}$ . Utilizaremos a nomenclatura ATA-1 para nos referir a síntese que foi realizada à temperatura ambiente e o número 1 corresponde à primeira tentativa. Adotamos a mesma nomenclatura para as demais sínteses. A Tabela 4.1 resume os parâmetros experimentais de cada síntese realizada, incluindo o solvente empregado, a temperatura, o tempo de crescimento, a limitação de evaporação, se a solução secou ou não, e a morfologia dos cristais.

A Figura 4.2 mostra as imagens ópticas dos cristais obtidos pelo método ETC. Podemos observar que os microcristais crescidos à TA são esbranquiçados e com formato de microplaquetas de espessuras finas. Para as soluções que secaram por completo, obtivemos cristais alaranjados e misturas de cristais brancos/amarelados, para as sínteses A40-2 e A60/A70, respectivamente. Para a síntese A40-1, obtivemos cristais com formato de paralelepípedos com dimensões de  $1,0 \times 1,2 \text{ mm}^2$ . Estes cresceram com aparência transparente esbranquiçada, porém, ao retirá-los da solução, observamos uma mudança para um tom amarelado a medida que secavam. Os cristais A40-2 foram os únicos que se formaram com a cor alaranjada e um aspecto granuloso de formato cúbico, semelhante aos

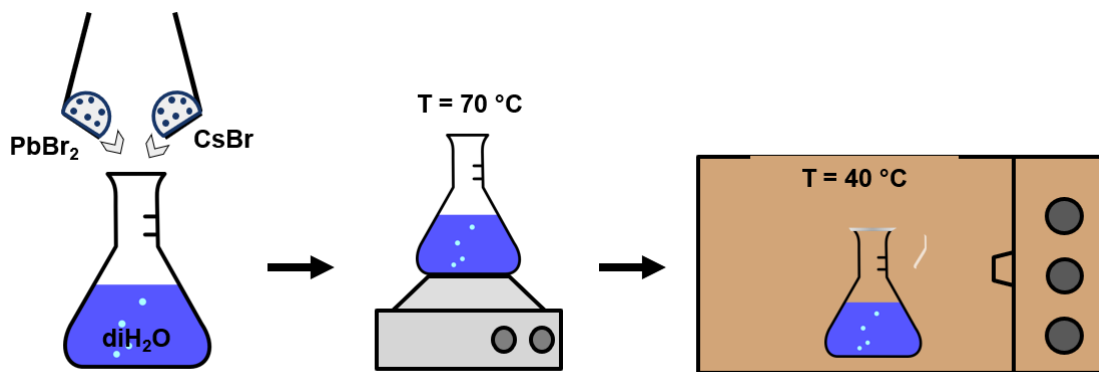


Figura 4.1 – Representação esquemática da síntese por evaporação por solução aquosa à temperatura constante.

cristais de  $\text{CsPbBr}_3$ . [28] Os cristais obtidos a 60 e 70 °C apresentam morfologia semelhante, com formato de plaquetas e uma combinação de cores amarelada e esbranquiçada.

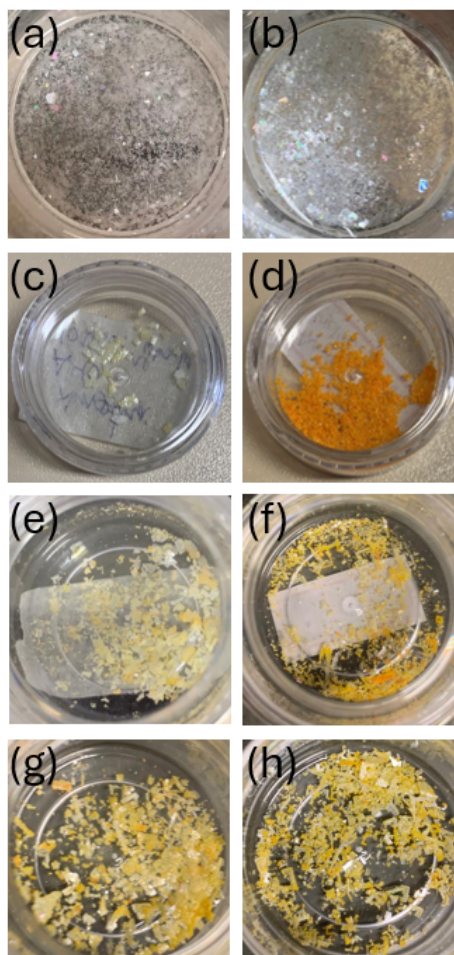


Figura 4.2 – Imagens ópticas dos cristais obtidos pelo método ETC. (a) ATA-1; (b) ATA-2; (c) A40-1; (d) A40-2; (e) A60-1; (f) A60-2; (g) A70-1 e (h) A70-2.

O método AVC foi o mesmo usado no trabalho de Dursun *et al.* descrito no Capítulo 3. A solução precursora foi preparada a partir da mistura de  $\text{PbBr}_2$  e  $\text{CsBr}$  na proporção molar de 2:1, e dissolvida em DMSO (Dimetilsulfóxido -  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ ). A solução foi misturada

com auxílio de um agitador magnético e vedada com papel alumínio com alguns furos, feitos com uma agulha de seringa. Em seguida, o béquer contendo a solução foi colocado dentro de outro béquer, com aproximadamente  $(40,0 \pm 0,5)$  ml de MeOH (metanol -  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e tampado com uma placa de pétri. A Figura 4.3 mostra o esquema dos béqueres nesse método AVC. Após 15 dias, se formaram cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  com aspecto transparente e com formato de paralelepípedos com dimensões típicas de  $0,7 \times 0,7 \text{ mm}^2$ . Nós notamos somente cristais transparentes de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  ao longo de todo o período de crescimento, sem a formação de cristais alaranjados de  $\text{CsPbBr}_3$ . Em divergência com o trabalho Dursun *et al.*, [2] que obtiveram cristais alaranjados de  $\text{CsPbBr}_3$  em um período de 48 horas, e somente conseguiram cristais transparentes de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  após 45 dias.

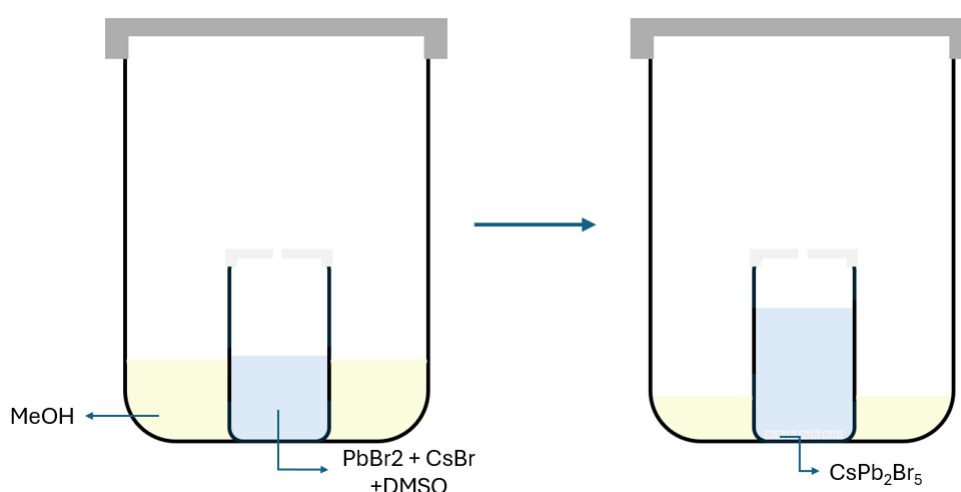


Figura 4.3 – Representação esquemática do método de síntese AVC.

Tabela 4.1 – Parâmetros de crescimento das diferentes sínteses de cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ .

Cristal	Solvente	Tempertura (°C)	Dias de crescimento	Taxa de evaporação	Solvente secou?	Morfologia
ATA-1	$\text{H}_2\text{O}$ DI	Ambiente	1 dia	Livre	Não	Transparentes
ATA-2	$\text{H}_2\text{O}$ DI	Ambiente	1 dia	Livre	Não	Transparentes
A40-1	$\text{H}_2\text{O}$ DI	40	14 dias	Limitada	Não	Transparentes
A40-2	$\text{H}_2\text{O}$ DI	40	14 dias	Limitada	Sim	Laranjas
A60-1	$\text{H}_2\text{O}$ DI	60	1 dia	Livre	Sim	Amarelados
A60-2	$\text{H}_2\text{O}$ DI	60	1 dia	Livre	Sim	Amarelados
A70-1	$\text{H}_2\text{O}$ DI	70	3 dias	Livre	Sim	Amarelados
A70-2	$\text{H}_2\text{O}$ DI	70	1 dias	Livre	Sim	Amarelados
AVC	DMSO	Ambiente	14 dias	Limitada	Não	Transparentes

As imagens dos cristais obtidos pelo método AVC são mostrados na Figura 4.4(a). Podemos observar que eles são transparentes e de formato cúbico com faces variando aproximadamente entre 0,7 a 1,0 mm. Seis semanas após a síntese, esses cristais apresentaram uma mudança de cor para cinza escuro, como apresentado na Figura 4.4(b), mesmo que mantidos em um dessecador a vácuo primário. Registramos na Figura 4.4(c)

os cristais após quarenta semanas, e podemos notar que os cristais ficaram mais escuros ainda. Não identificamos ainda o motivo dessa mudança de cor, uma vez que os cristais não apresentam degradação química.

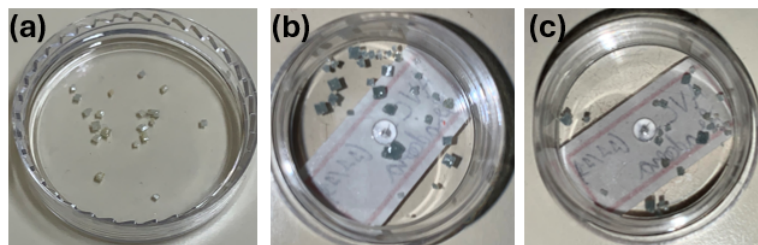


Figura 4.4 – Imagens ópticas dos cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  sintetizados pelo método AVC (a) duas semanas, (b) seis semanas e (c) 40 semanas após a síntese.

## 4.2 Composição química e morfologia

Os cristais foram observados com um microscópio óptico para realizamos um análise mais detalhada de suas morfologias. Identificamos que praticamente em todas as sínteses os cristais cresceram "em camadas", compostos por várias plaquetas uma em cima da outra, como podem ser vistos na Figura 4.5. Na Figura 4.5(a) observamos que um cristal ATA-1 apresenta um tom esbranquiçado e uma face maior, mas composto por várias camadas em forma piramidal. Podemos ver na Figura 4.5(b) que o cristal AVC tem um aspecto esbranquiçado, mas contém alguns pontos amarelados internamente. Na Figura 4.5(c), a amostra A40-1 também é formada por camadas, mas as partes amarelas são mais distintas das brancas, que surgem nas bordas e nas superfícies do cristal. A40-2 é um cristal com tom laranja e de forma cúbica, que pode ser verificada na Figura 4.5(d). Nessa imagem podemos ver também uma placa transparente de dimensões menores, com tons alaranjados em uma das bordas, que corresponde aos cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  e  $\text{CsPbBr}_3$ . Na síntese dos cristais A60-1, observamos cristais brancos com alguns pontos amarelados na superfície e cristais totalmente amarelos, como mostrado na Figura 4.5(e). Essa característica fica mais evidente em A70-1 na Figura 4.5(f), em que o cristal apresenta um aglomerado de cristais quadrados com espessuras diferentes, com partes brancas e amarelas.

A composição química dos cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As medidas foram feitas em um cristal de cada uma das amostras ATA-1, A40-1, A40-2, A60-1, A70-1, e AVC. Cada cristal foi fixado no porta amostra com uma fita de carbono, e o equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de bancada Hitachi TM4000Plus, do Laboratório Multiusuário LCPNano, situado no Departamento de Física. As medidas foram feitas em mapas de regiões mais planas dos cristais, obtidos para as linhas de emissão dos átomos de césio (Cs), chumbo (Pb), bromo (Br) e oxigênio (O). O espectro de EDS

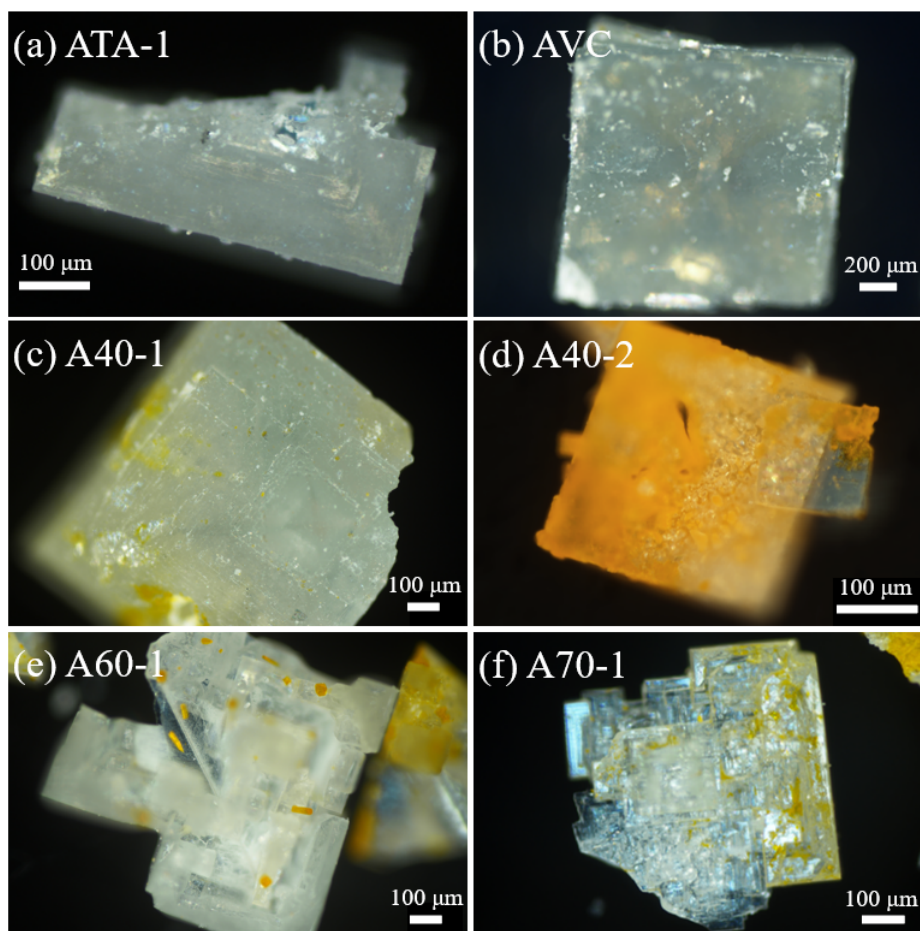


Figura 4.5 – Imagens ópticas de microscópio dos cristais (a) ATA-1, (b) AVC, (c) A40-1, (d) A40-2, (e) A60-1 e (f) A70-1.

da amostra ATA-1, espectro típico obtido para todas as amostras, está representado na Figura 4.6. As energias das linhas de emissão estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Energias das linhas de emissão dos átomos Cs, Pb, Br e O em keV. [56]

Linha	Cs(55)	Pb(82)	Br(35)	O(8)
$K\alpha_1$	30,972	74,969	11,924	0,525
$K\alpha_2$	30,625	72,804	11,877	
$K\beta_1$	34,986	84,936	13,297	
$L\alpha_1$	4,286	10,551	1,480	
$L\alpha_2$	4,273	10,449	1,480	
$L\beta_1$	4,620	12,613	1,526	
$L\beta_2$	4,936	12,622		
$L\gamma_1$	5,208	14,764		
$M\alpha_1$		2,345		

As Figuras 4.7-4.11 apresentam imagens ópticas obtidas para cada amostra e os mapas obtidos pelas linhas de emissão. Os resultados foram obtidos pelos elétrons retroespalhados com uma tensão de aceleração de 10 kV e o tempo de aquisição das medidas dos mapas foi de aproximadamente 60 minutos.

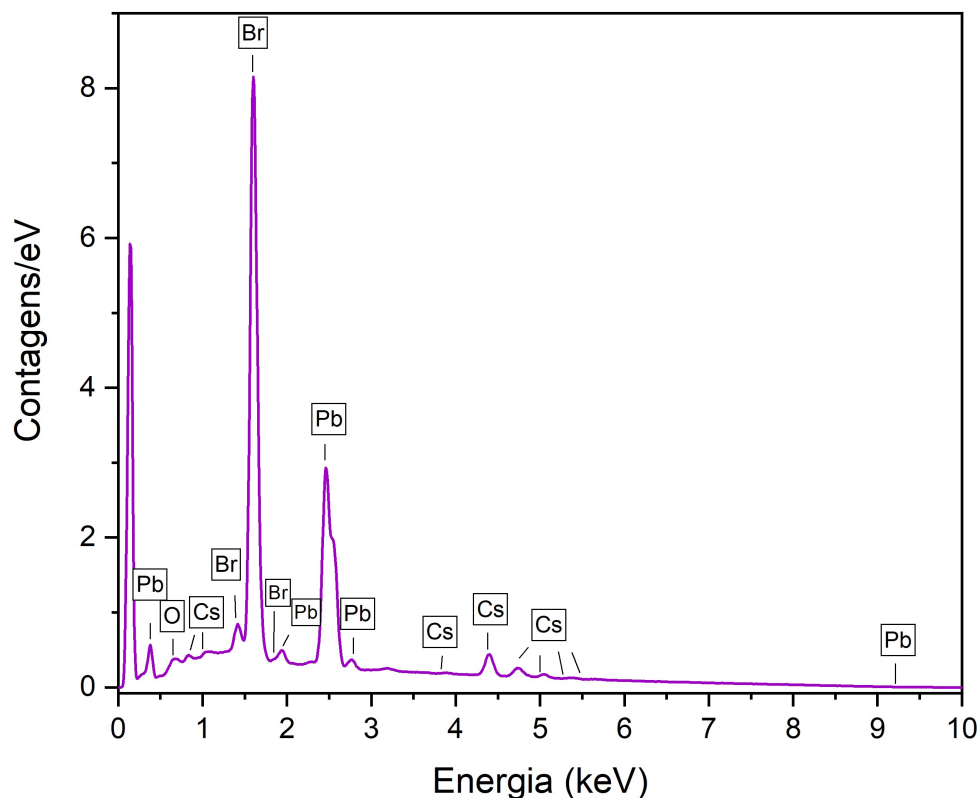


Figura 4.6 – Espectro das linhas de emissão de Cs, Pb, Br e O do mapa obtido no cristal ATA-1.

Pelas imagens MEV também é possível observar com detalhes as diferenças de morfologia dos cristais para cada temperatura de crescimento. Na Figura 4.7 vemos um cristal ATA-1 mais plano, com menos formações de camadas aparentes. Observamos na Figura 4.8 um crescimento do cristal A40-1 em camadas em que as plaquetas ficam cada vez menores até a última camada no topo.

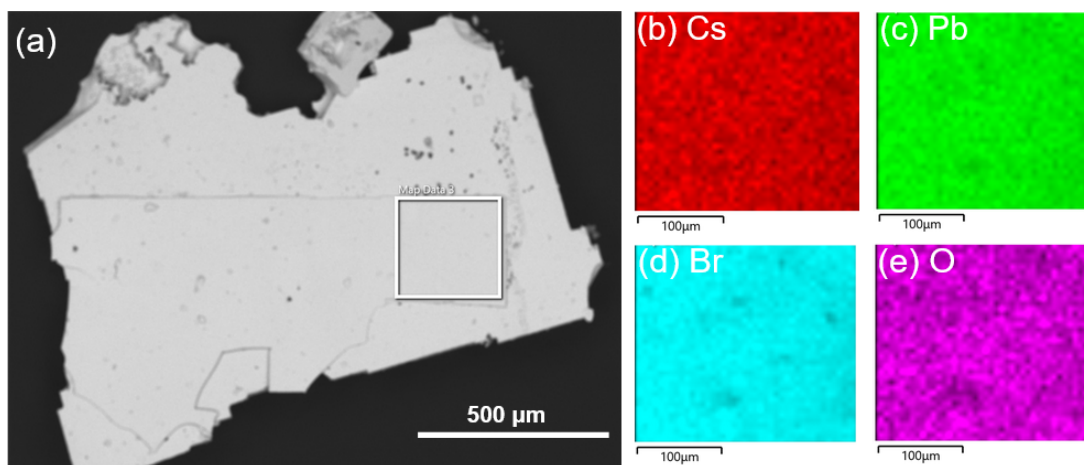


Figura 4.7 – (a) Imagem por elétrons retroespalhados de um cristal ATA-1 indicando a área do mapa EDS pelo quadrado branco. Mapas EDS obtidos a partir das linhas de emissão para os átomos de (b) céσιο (vermelho), (c) chumbo (verde), (d) bromo (azul) e (e) oxigênio (rosa).

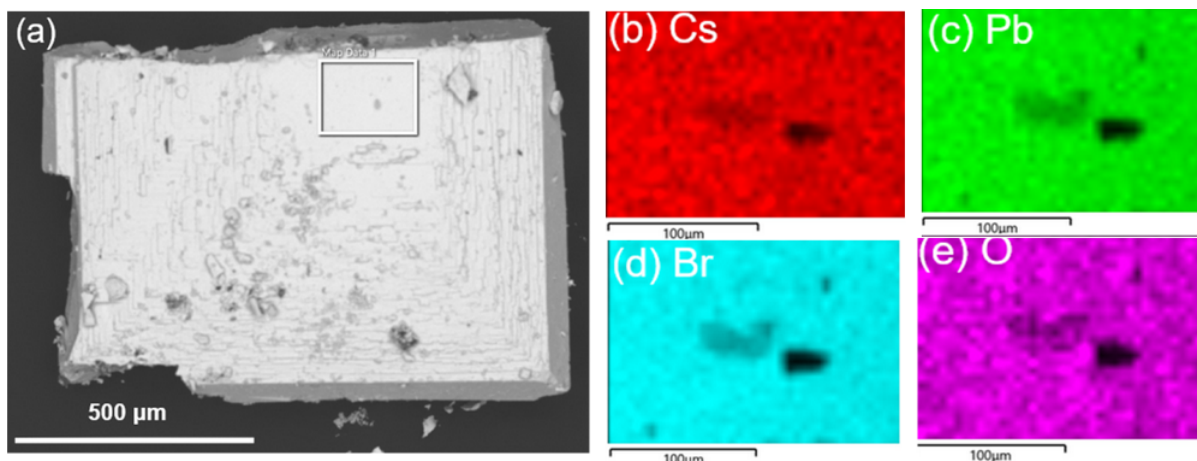


Figura 4.8 – (a) Imagem por elétrons retroespalhados de um cristal A40-1 indicando a área do mapa EDS pelo quadrado branco. Mapas EDS obtidos a partir das linhas de emissão para os átomos de (b) céσιο (vermelho), (c) chumbo (verde), (d) bromo (azul) e (e) oxigênio (rosa).

O crescimento em camadas torna-se mais pronunciado nas sínteses realizadas a temperaturas mais elevadas, de 60 °C e 70 °C, conforme ilustrado nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente. Nesses cristais, as placas se formaram a partir de vários pontos, formando um aglomerado com as maiores camadas diminuindo de tamanho até a camada no topo, em uma espécie de formato piramidal.

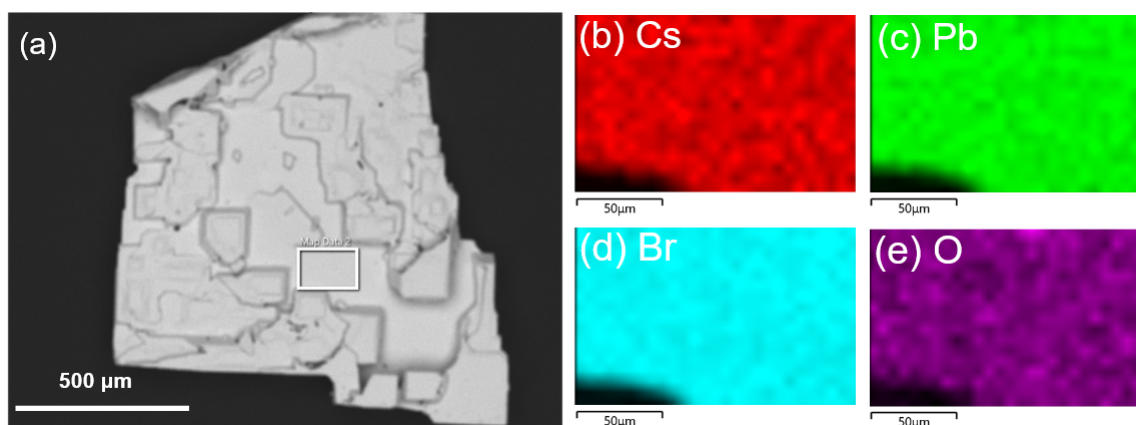


Figura 4.9 – (a) Imagem por elétrons retroespalhados de um cristal A60-1 indicando a área do mapa EDS pelo quadrado branco. Mapas EDS obtidos a partir das linhas de emissão para os átomos de (b) céσιο (vermelho), (c) chumbo (verde), (d) bromo (azul) e (e) oxigênio (rosa).

O padrão de crescimento do cristal AVC foi diferente em comparação com os cristais produzidos pelo método ETC, conforme ilustrado na Figura 4.11. Embora o crescimento se assemelhe à formação em camadas, ele parece mais caótico, de forma que as plaquetas não se organizam uma sobre a outra, mas se dispõem de maneira desordenada à medida que atingem o topo, em diferentes planos cristalográficos. Para o cristal A40-2, o mapa foi analisado em uma região clara do cristal, evitando as áreas escuras que correspondem

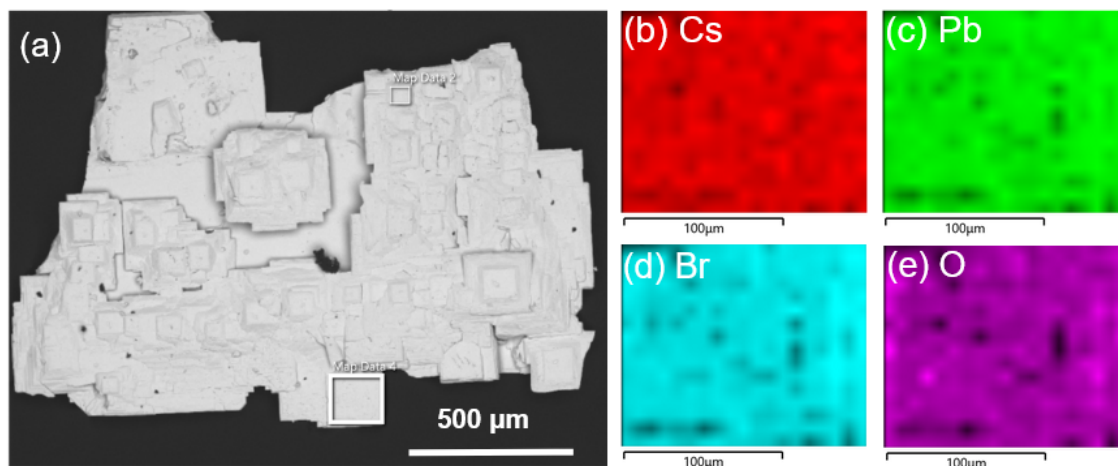


Figura 4.10 – (a) Imagem por elétrons retroespalhados de um cristal A70-1 indicando a área do mapa EDS pelo quadrado branco. Mapas EDS obtidos a partir das linhas de emissão para os átomos de (b) céσιο (vermelho), (c) chumbo (verde), (d) bromo (azul) e (e) oxigênio (rosa).

aos cristais  $\text{CsPbBr}_3$  na superfície, conforme ilustrado na Figura 4.12. Ao contrário dos cristais anteriores, este possui uma forma granulada.

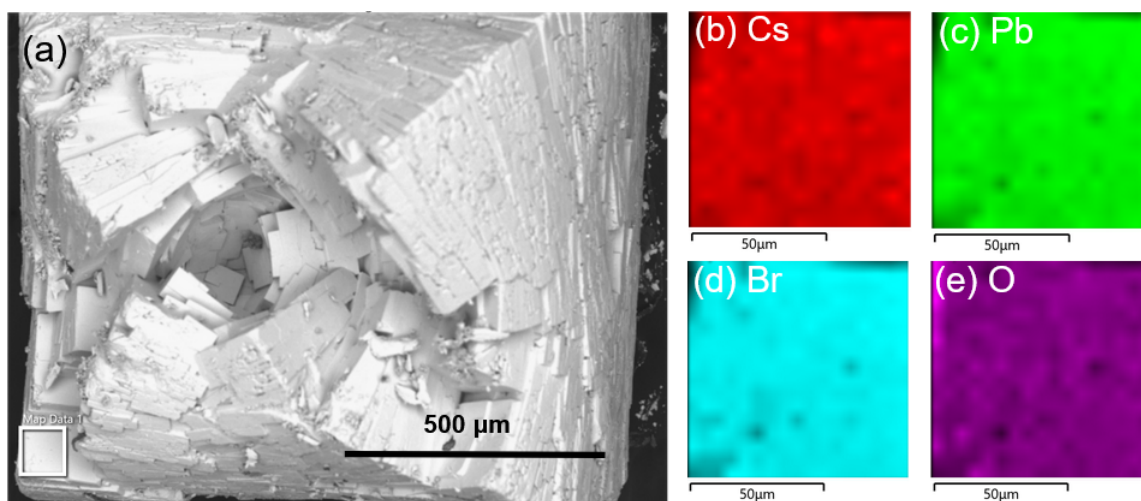


Figura 4.11 – (a) Imagem por elétrons retroespalhados de um cristal AVC indicando a área do mapa EDS pelo quadrado branco. Mapas EDS obtidos a partir das linhas de emissão para os átomos de (b) céσιο (vermelho), (c) chumbo (verde), (d) bromo (azul) e (e) oxigênio (rosa).

A Tabela 4.3 exibe os valores percentuais dos elementos obtidos para os cristais, incluindo as porcentagens com e sem a presença do oxigênio. A proporção Cs:Pb:Br na quantidade de 1:2:5 é observada em todos os cristais, o que confirma o crescimento de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . As amostras ATA-1, A40-1 e AVC apresentaram porcentagens de oxigênio relativamente baixas em comparação com os cristais crescidos em alta temperatura. No entanto, em A40-2 foi obtido mais de 40 % de oxigênio, e em A70-1 foi obtido mais de 20%, embora o cristal A60-1 tenha mostrado uma baixa concentração.

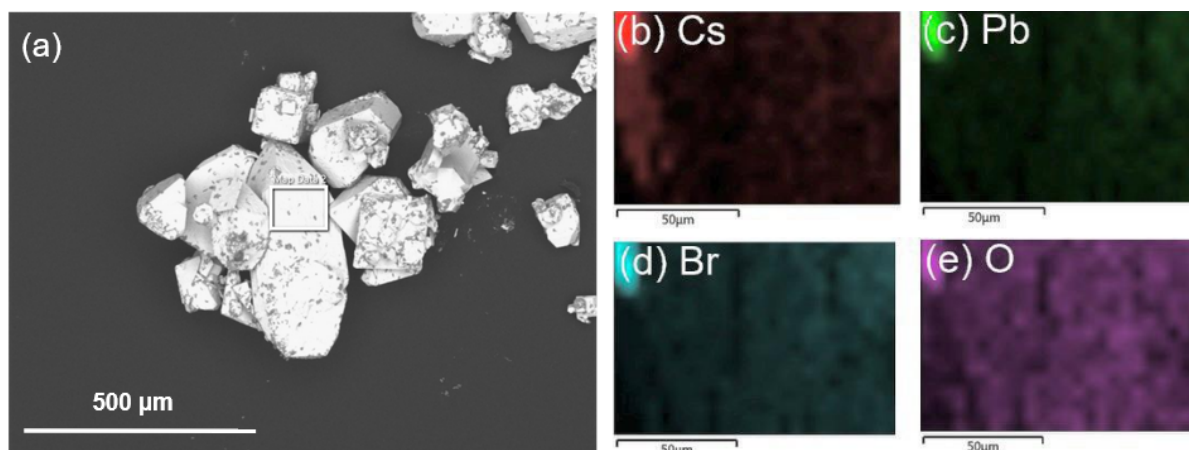


Figura 4.12 – (a) Imagem por elétrons retroespalhados de um cristal A40-2 indicando a área do mapa EDS pelo quadrado branco. Mapas EDS obtidos a partir das linhas de emissão para os átomos de (b) céσιο (vermelho), (c) chumbo (verde), (d) bromo (azul) e (e) oxigênio (rosa).

Tabela 4.3 – Porcentagens dos elementos de cada amostra de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  a partir das linhas de emissão de Cs, Pb, Br e O.

Com oxigênio					Sem oxigênio			
Cristal	Cs (%)	Pb (%)	Br (%)	O (%)	Cristal	Cs (%)	Pb (%)	Br (%)
ATA-1	10,7	24,4	60,5	4,4	ATA-1	11,2	25,5	63,3
A40-1	9,8	23,8	60,1	6,2	A40-1	10,5	25,4	64,1
A40-2	8,0	12,2	38,5	41,3	A40-2	13,5	21,0	65,5
A60-1	11,8	24,5	60,5	3,2	A60-2	12,2	25,3	62,5
A70-1	9,7	19,6	49,5	21,2	A70-1	12,3	25,0	62,8
AVC	10,1	23,0	59,2	7,7	AVC	10,9	24,9	64,1

O processo de síntese ETC são semelhantes ao de Wang R. *et al.*, [5] que utilizaram substratos a diferentes temperaturas para produzir microplaquetas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . A temperatura ambiente, eles conseguiram cristais menores e uniformes, ao passo que a 45 °C, obtiveram cristais com dimensões maiores e também uniformes. A 55 °C, eles obtiveram uma forma piramidal, com as camadas crescendo em tamanhos variados até a camada superior. [5] Nas sínteses a TA, nós obtivemos também cristais planos, enquanto os cristais a 40 °C, observamos o aparecimento de camadas, diferenciando deles. Para as temperaturas elevadas de 60 °C e 70 °C, notamos a presença de camadas com formato piramidal, semelhante aos cristais descritos por Wang R. *et al.* [5] No método AVC, os cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  exibiram pontos amarelos, indicando a inclusão de microcristais de  $\text{CsPbBr}_3$ . Em contraste, as amostras sintetizadas por Dursun *et al.*, [2] resultaram em cristais puros de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Não encontramos o motivo dessa controvérsia.

### 4.3 Propriedades vibracionais e eletrônicas

Nesta seção vamos apresentar os estudos das propriedades vibracionais e de emissão dos cristais produzidos pelos métodos ETC em diferentes temperaturas e AVC. Os espectros Raman dos cristais obtidos usando uma energia de excitação de um *laser* 660 nm e a temperatura de 100K são apresentados na Figura 4.13. É possível notar que todos os cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  apresentam os modos situados em 40, 51, 69, 81 e 134  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos modos  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $A_{1g}$  e  $A_{1g}$ , respectivamente. O modo Raman situado em 109  $\text{cm}^{-1}$  também foi observado com uma intensidade muito baixa, que corresponde ao modo  $B_{2g}$  também visto por Hadjiev *et al.* [3] Nos cristais AVC e A40-2, também notamos a presença de modos localizados a 53  $\text{cm}^{-1}$ , além dos modos a 28 e 66  $\text{cm}^{-1}$  no cristal A40-2. Esses modos Raman são observados nos cristais  $\text{CsPbBr}_3$ , indicando sua presença por meio de inclusões ou em sua superfície.

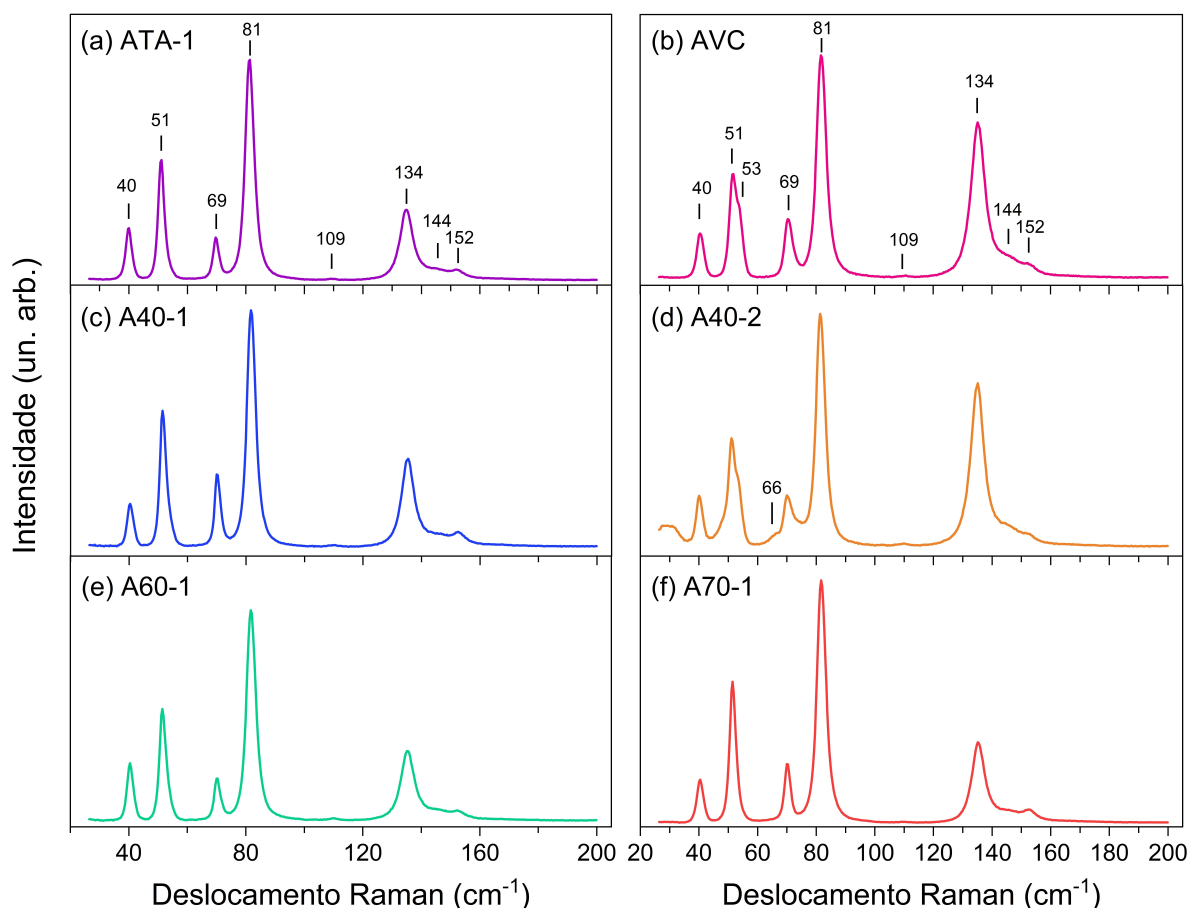


Figura 4.13 – Espectros Raman dos cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  correspondentes às sínteses (a) ATA-1, (b) AVC, (c) A40-1, (d) A40-2, (e) A60-1 e (f) A70-1.

Detectamos outros espectros Raman nos cristais A40-2 e AVC, nas regiões alaranjadas das amostras. Na Figura 4.14, comparamos esses espectros com o do cristal  $\text{CsPbBr}_3$  a 100 K. Como mostrado na Figura 4.13, os picos localizados em 40/43, 48 e 80  $\text{cm}^{-1}$  tem modos característicos tanto do  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  quanto do  $\text{CsPbBr}_3$ . Os modos 30/28, 66 e 74

$\text{cm}^{-1}$ , que correspondem ao espectro de  $\text{CsPbBr}_3$ , são mostrados em 4.14(a) e (b). Na Figura ampliada 4.14(a), observa-se a presença de um modo em  $310 \text{ cm}^{-1}$ , igualmente característico de  $\text{CsPbBr}_3$ . Na Figura 4.14(b), nota-se uma combinação dos espectros dos dois cristais, ao passo que na Figura 4.14(a) o espectro de  $\text{CsPbBr}_3$  se destaca de forma mais evidente. Esse espectro do  $\text{CsPbBr}_3$  foi concedido pelo mestrando Jhonatan Felipe, que fez parte de seu trabalho.

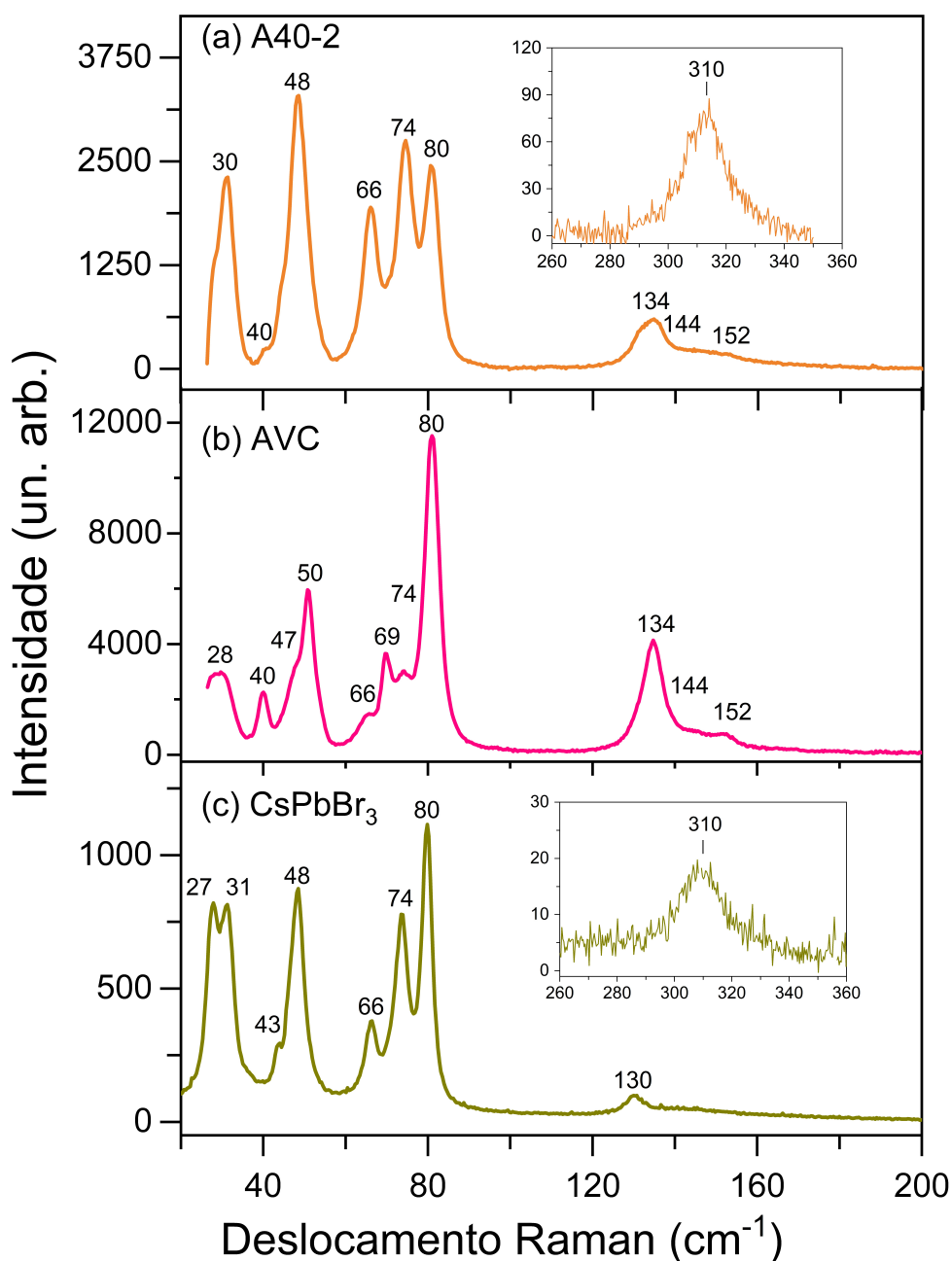


Figura 4.14 – Espectros Raman dos cristais (a) A40-2, (b) AVC e (c)  $\text{CsPbBr}_3$ . As figuras ampliadas em (a) e (c) mostram os respectivos espectros na região de  $310 \text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 4.15 exibe as medidas de Raman nos planos cristalográficos  $ab$  e no plano  $ac$  ou  $bc$  de um cristal A40-1 a temperatura ambiente ( $295 \text{ K}$ ). Os modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$

são observados no plano  $ab$ , ao passo que no plano  $ac$  ou  $bc$ , além destes modos Raman, também são observados dois modos  $E_g$ . Isso está de acordo com a Teoria de Grupo em  $D_{4h}$  mostrada na Seção 3.1, que prevê que os modos  $E_g$  só podem ser observados somente nos planos  $ac$  ou  $bc$ . É a primeira vez que se detectam esses dois modos  $E_g$ , que não foram observados na literatura devido ao hábito de crescimento desse cristal, no formato de placas perpendiculares à direção (001). A presença dos modos  $B_{2g}$ , no plano  $ac$  ou  $bc$ , situados a 68 e 143  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuída às distintas orientações cristalográficas das camadas que compõem os cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , resultando em uma quebra das regras de simetria.

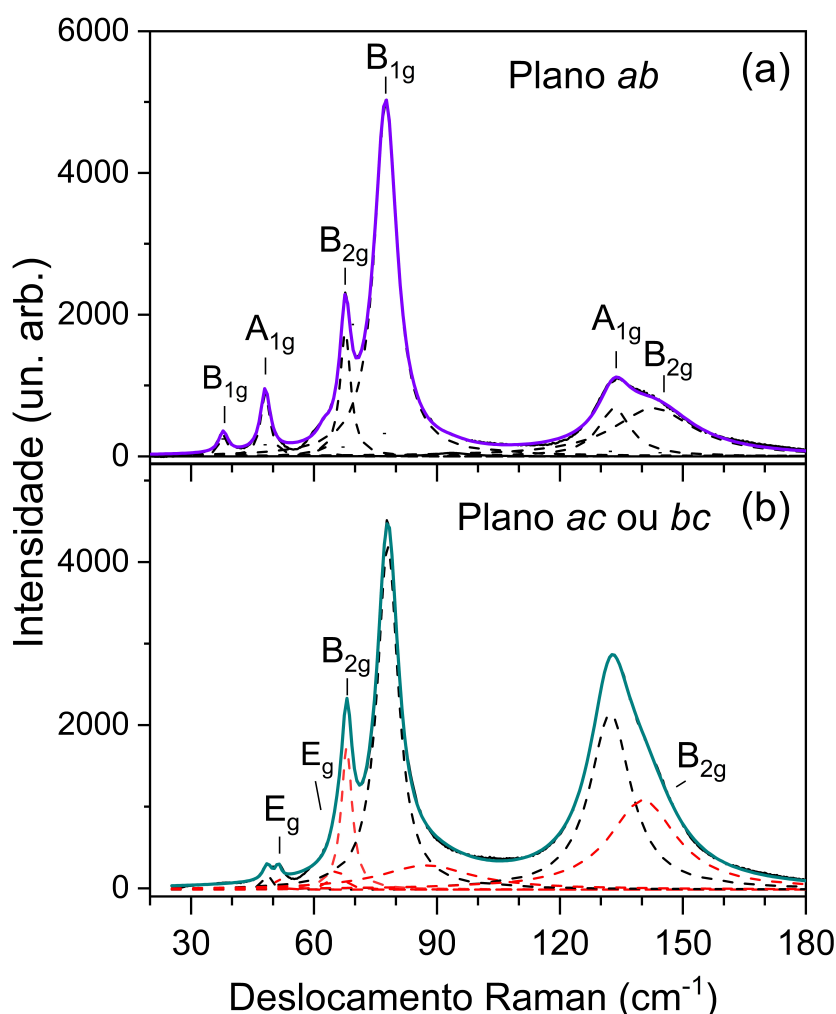


Figura 4.15 – Espectros Raman de A40-1 nos planos cristalográficos (a)  $ab$  e (b)  $ac$  ou  $bc$ .

Os valores dos modos Raman do  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  foram calculados pelo Prof. Elie Moujaess, da Universidade Federal da Bahia (UFBA) em colaboração científica, visando comparar com os valores experimentais. Na Tabela 4.4, apresentamos os valores dos modos Raman obtidos neste estudo, os resultados dos cálculos DFT realizados pelo Professor Elie Moujaess da UFBA, além dos valores dos cálculos DFT e das medidas experimentais a 80 K obtidas por Hadjiev *et al.* [3] O programa Quantum Espresso (QE), [45] baseado em ondas planas, foi utilizado para realizar todos os cálculos teóricos por DFT pelo Professor Elie Moujaess. Utilizou-se pseudopotenciais totalmente relativísticos e de norma

conservada, [57] empregando o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBEsol). [44] O acoplamento spin-órbita (SOC) foi incluído de forma autoconsistente nos cálculos. Os cálculos DFPT de Hadjiev *et al.* [3] utilizaram a aproximação de projetor de onda aumentada (PAW) com pseudo-potenciais também pelo *Quantum Espresso* (QE). [3, 45] Os valores teóricos estão em boa concordância, com uma variação máxima de 5% entre os valores das frequências dos modos.

Tabela 4.4 – Frequência dos modos vibracionais a temperatura ambiente (295 K) e a 100 K observados no plano ab e ac à temperatura ambiente do cristal CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>. Valores dos modos observados e calculados por Hadjiev *et al.* [3] por DFT com o potencial PAW no ponto  $\Gamma$ . [3]

Simetria	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) T = 295 K		$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) T = 100 K Plano ab	Hadjiev <i>et al.</i> [3]		Prof. Elie $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) ( $\pm 0,5$ )
	Plano ab ( $\pm 0,5$ )	Plano ac ( $\pm 0,5$ )		Exp. 80 K (cm <sup>-1</sup> )	PAW $\Gamma^{-1}$ point (cm <sup>-1</sup> )	
B <sub>1g</sub>	37,4	37,8	40,4	39	41	40,1
A <sub>1g</sub>	47,9	48,2	51,7	51	54	54,7
B <sub>2g</sub>	67,1	67,8	70,5	69	69	68,6
B <sub>1g</sub>	77,2	77,8	81,6	80	77	75,3
A <sub>1g</sub>	-	-	-	81	82	83,8
B <sub>2g</sub>	-	-	-	-	93	93,3
A <sub>1g</sub>	132,9	133,3	134,7	134	132	126,9
B <sub>2g</sub>	142,2	142,6	144,5/152,2	152	148	143,3
E <sub>g</sub>	-	-	-	-	36	29,8
E <sub>g</sub>	-	51,4	-	-	56	50,9
E <sub>g</sub>	-	61,0	-	-	70	65,6
E <sub>g</sub>	-	85,5	-	-	78	74,3
E <sub>g</sub>	-	-	110,2	-	114	108,9

Os espectros de Raman polarizado foram obtidos em um cristal AVC, com a energia de excitação 1,88 eV (660 nm), utilizando polarizadores e placa de meia-onda para realizar as duas configurações de polarização. Em uma das configurações, a polarização incidente está paralela à luz espalhada, e na outra a polarização do feixe incidente está perpendicular à luz espalhada. O cristal foi colocado em um goniômetro e os espectros foram obtidos girando o cristal de 10 em 10°, medindo sempre no mesmo ponto da amostra. Na Figura 4.16 apresentamos alguns espectros Raman para alguns ângulos em que a peça foi girada. A Figura 4.16(a) apresenta espectros na configuração paralela e a 4.16(b) na perpendicular. O modo a 38 cm<sup>-1</sup> não foi observado nos espectros na configuração perpendicular. Podemos observar a variação das intensidades com a mudança angular, mas muito pouco perceptível.

As intensidades dos modos não obedeceram a dependência angular prevista pelas equações 3.23-3.28, nas duas configurações. Os modos de simetria A<sub>1g</sub> devem possuir intensidade zero na configuração perpendicular, de acordo com a relação 3.26. Porém, os modos atribuídos a essa simetria, em torno de 48 e 133 cm<sup>-1</sup>, foram observados em todas as medidas. As demais simetrias deveriam apresentar uma dependência angular da

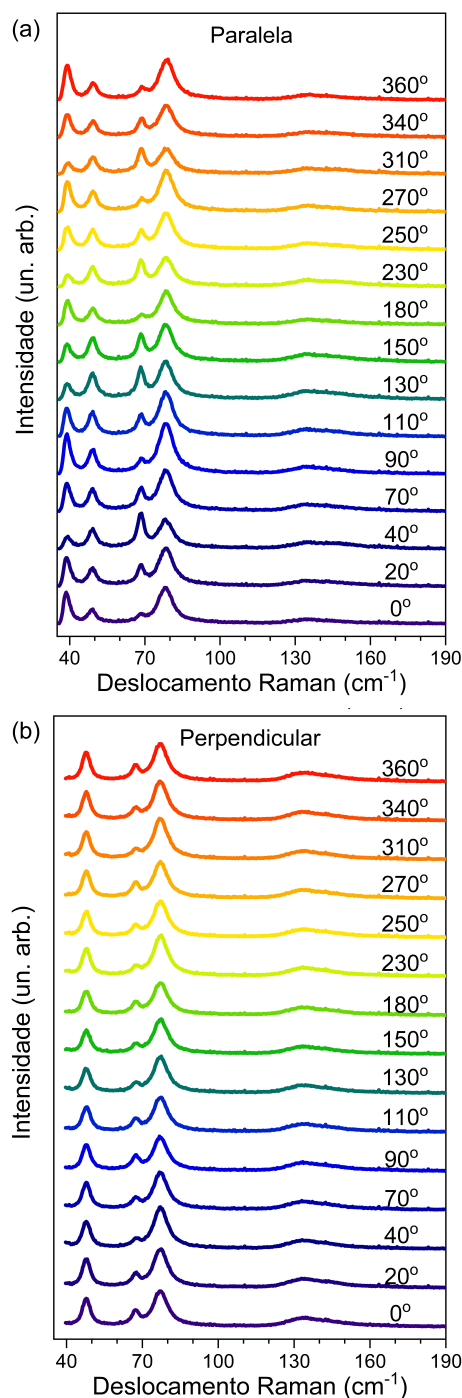


Figura 4.16 – Espectros de Raman polarizado de um cristal  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  de acordo com o ângulo, nas configurações de polarização (a) Paralela e (b) Perpendicular.

ordem seno ou cosseno, o que implica que a intensidade deveria ser zero em determinados ângulos, porém este comportamento não foi observado. Propomos que este comportamento é devido a forma de crescimento em camadas do cristal AVC. As camadas que formam o  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  não estão cristalograficamente orientadas no mesmo plano. Devido a essa desorientação, não observamos o efeito de polarização dos modos, o que se observa é a soma da dependência angular das duas configurações de polarização, que obedecem as seguintes expressões:

$$I^{A_{1g}} \propto I_{\parallel}^{A_{1g}} + I_{\perp}^{A_{1g}} \propto a^2, \quad (4.1)$$

$$I^{B_{1g}} \propto I_{\parallel}^{B_{1g}} + I_{\perp}^{B_{1g}} \propto c_1^2 \cos(2\theta) + c_2^2 \sin(2\theta), \quad (4.2)$$

$$I^{B_{2g}} \propto I_{\parallel}^{B_{2g}} + I_{\perp}^{B_{2g}} \propto d_1^2 \sin(2\theta) + d_2^2 \cos(2\theta). \quad (4.3)$$

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentamos os gráficos polares das intensidades de cada modo Raman na configuração paralela e perpendicular, respectivamente. Realizamos dois ajustes em cada gráfico, um com as expressões 3.23-3.28 de dependência angular previstas para cada modo, e outro com as expressões 4.1-4.3. Pode-se observar as diferenças de comportamento entre o ajuste previsto e as medidas experimentais, sendo que os ajustes feitos com a soma apresentaram bons resultados. Embora a dependência angular não corresponda em alguns pontos, conforme mostrado na Figura 3.4, os formatos dos gráficos polares obtidos ainda se assemelham aos modelos previstos. A atribuição dos modos às simetrias  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$  está em consonância com as propostas apresentadas pelos cálculos DFT de Hadjiev et al. [3] e do Prof. Elie Moujaess, e as formas dos gráficos polares obtidos puderam confirmar isso, correspondendo aos modelos de cada simetria.

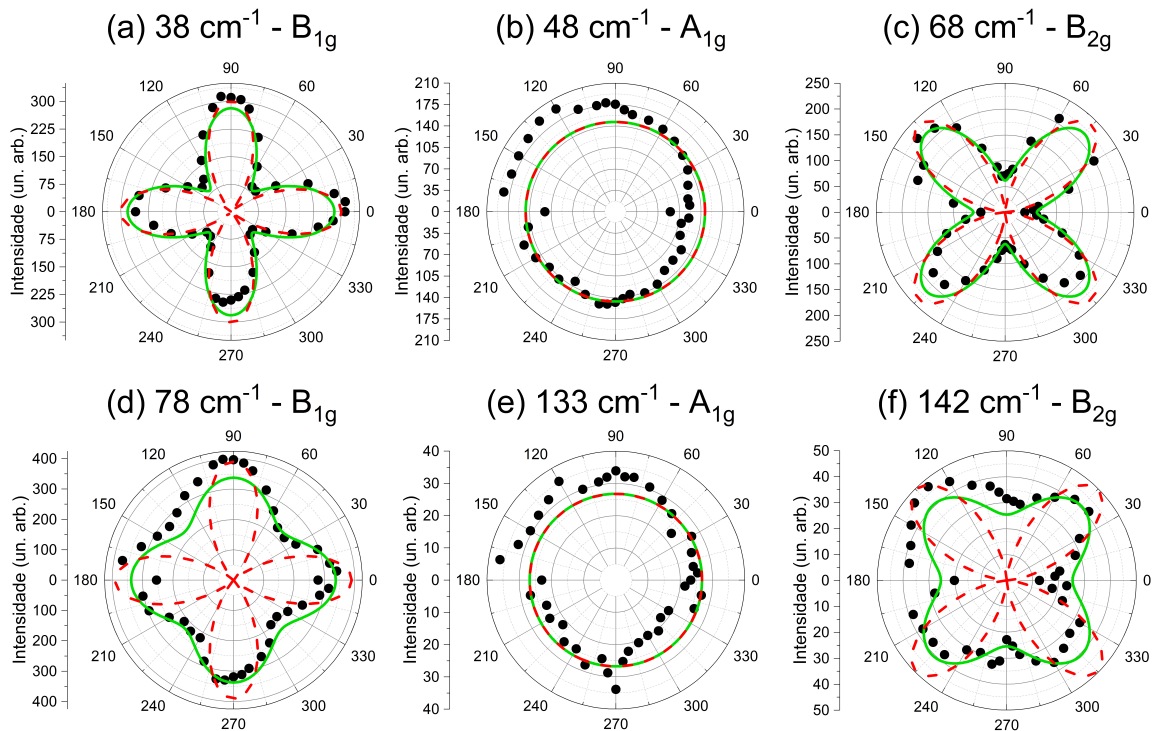


Figura 4.17 – Gráficos polares das intensidades nas medidas de Raman polarizado na configuração paralela dos modos: (a)  $38 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $48 \text{ cm}^{-1}$ , (c)  $68 \text{ cm}^{-1}$ , (d)  $78 \text{ cm}^{-1}$ , (e)  $133 \text{ cm}^{-1}$  e (f)  $142 \text{ cm}^{-1}$ . Ajustes teóricos (linha vermelha pontilhada) e ajustes com a soma das polarizações (linha contínua verde).

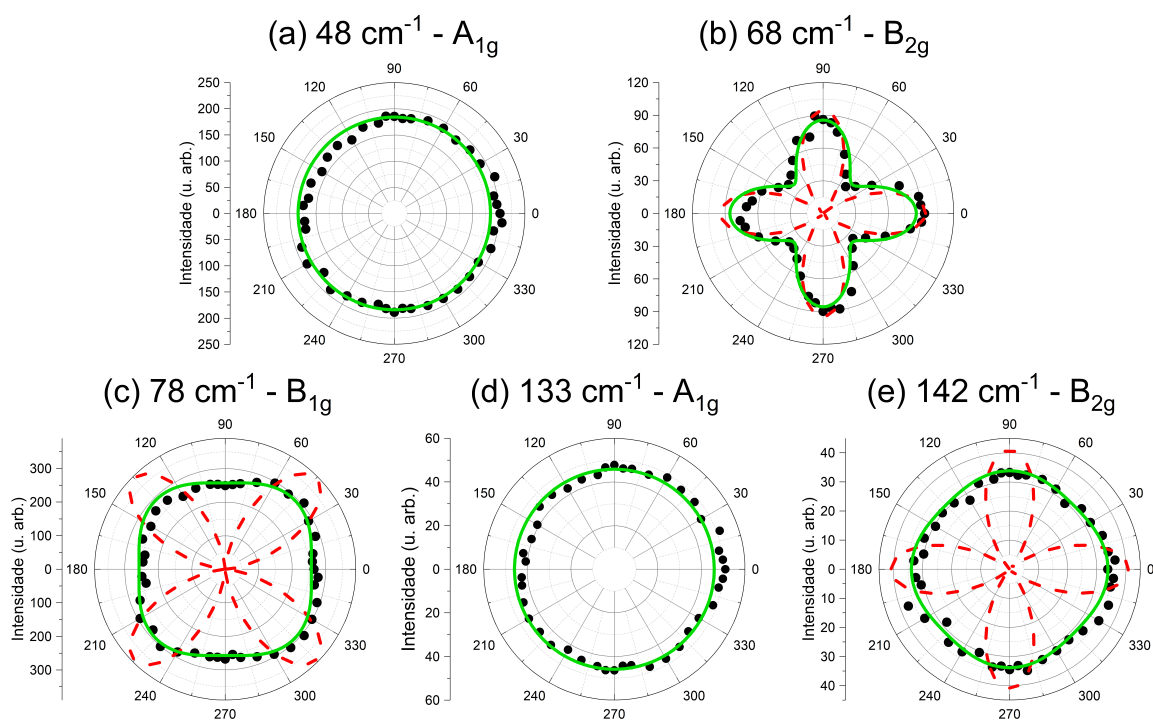


Figura 4.18 – Gráficos polares das intensidades nas medidas de Raman polarizado na configuração perpendicular dos modos: (a)  $48\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $68\text{ cm}^{-1}$ , (c)  $78\text{ cm}^{-1}$ , (d)  $133\text{ cm}^{-1}$  e (e)  $142\text{ cm}^{-1}$ . Ajustes teóricos (linha vermelha pontilhada) e ajustes com a soma das polarizações (linha contínua verde)

Todos os cristais das diferentes sínteses emitiram fotoluminescência perto de 2,37 eV com a energia de excitação de 2,80 eV (442 nm). Os espectros podem ser vistos na Figura 4.19. Dois picos de emissão foram registrados em 2,31 e 2,35 eV no A40-2, e em 2,34 e 2,37 no AVC, enquanto nos outros cristais ocorreu apenas uma emissão em torno de 2,37 ou 2,38 eV. Todos esses valores representam a energia do verde na região visível e estão alinhados com os valores reportados por outros estudos envolvendo cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  emissivos. [9, 11, 13, 15, 17, 38] Shen *et al.* [9] relataram que as microesferas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  sintetizadas por eles emitiram PL nessa mesma região. Além disso, no espectro Raman, identificaram modos característicos de  $\text{CsPbBr}_3$ , o que justifica a presença de traços de  $\text{CsPbBr}_3$  como a causa da emissão na cor verde. Su *et al.* e Wang C. *et al.* apresentam a mesma justificativa em suas pesquisas, nas quais realizaram uma síntese de transição de fase ao interagir  $\text{CsPbBr}_3$  com água para produzir  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . [11, 16] A identificação do espectro de  $\text{CsPbBr}_3$  em A40-2 e em AVC sugere que esse cristal pode ser a fonte de uma das duas emissões de PL na região visível identificadas nestes cristais. Na amostra A40-2, essa justificativa se torna mais clara, considerando as porcentagens de composição do cristal obtidas por EDS e o espectro Raman de  $\text{CsPbBr}_3$  apresentado na Figura 4.14(a). Além disso, no gráfico 4.14(b), apresentamos os modos Raman dessa perovskita no cristal AVC.

Na síntese de AVC realizada por Dursun *et al.*, [2] não foram obtidos cristais emissivos; no entanto, os cristais de  $\text{CsPbBr}_3$  se formaram antes dos cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Na nossa síntese de AVC, isso não foi observado. No entanto, é possível que os cristais  $\text{CsPbBr}_3$  tenham se formado juntamente com os de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  e tenham sido incorporados dentro das camadas da estrutura.

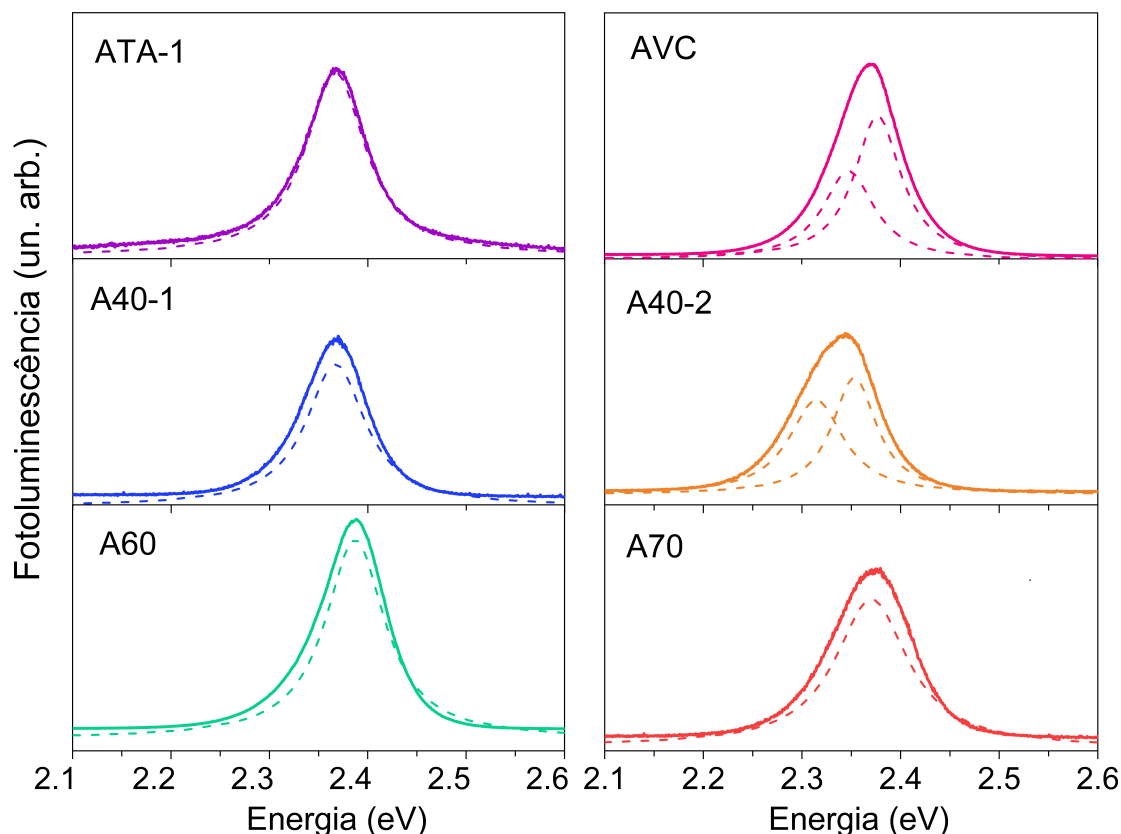


Figura 4.19 – Espectros de fotoluminescência obtidos para os cristais (a) ATA-1, (b) AVC, (c) A40-1, (d) A40-2, (e) A60-1 e (f) A70-1.

Nos cristais ATA-1, A40-1, A60-1 e A70-1, não foram identificados modos Raman típicos de  $\text{CsPbBr}_3$ . Sugerimos que os picos de fotoluminescência observados sejam decorrentes de defeitos na estrutura, conforme relatado por Wang Y. *et al.* [17]. Eles afirmam que os cristais que sintetizaram contêm defeitos, principalmente nas bordas, resultando na formação de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  policristalino, e atribuem a origem da emissão dos cristais a essas regiões policristalinas. Wu *et al.* [4] também propuseram que a fotoluminescência das plaquetas de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  que eles sintetizaram tem origem na formação de defeitos no cristal. Os autores obtiveram cristais amarelados após os aquecer a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  em um intervalo de 8h, mesma características de nossos cristais A60 e A70. Também identificaram emissão de PL apenas após o aquecimento e sugerem que por conta dele surgiram defeitos de vacância de Bromo no material, sendo esta a origem da fotoluminescência. Ao investigar a PL em função da potência tanto para estes cristais, quanto para cristais de  $\text{CsPbBr}_3$ , os autores puderam concluir com o ajuste linear das medidas que a origem da PL de  $\text{CsPbBr}_3$  é de exciton devido ao expoente da intensidade de excitação em torno de 1,0, enquanto

que o expoente de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  é menor que 1,0, indicando uma origem diferente da PL. [4] Portanto, medidas de fotoluminescência em função da potência, como também em função da temperatura, precisam ser realizadas para confirmar a origem da emissão nos cristais do nosso trabalho, assim como a realização de cálculos teóricos em estruturas com a presença de defeitos de vacâncias de bromo ou chumbo.

## 5 Conclusões e perspectivas

Neste trabalho nós realizamos sínteses de cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  e investigamos suas propriedades ópticas por meio das técnicas de espectroscopia Raman e fotoluminescência. Os cristais foram sintetizados pelo método de evaporação de solução aquosa à temperatura constante (ETC), nas temperaturas de TA, 40, 60 e 70 °C, bem como pelo método de cristalização por evaporação de anti-solvente (AVC). As amostras obtidas à TA apresentaram a composição cristais de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  puro, apresentando a forma de microplaquetas esbranquiçadas e de espessura fina. A primeira síntese a 40 °C produziu cristais de espessuras maiores, apresentando inicialmente um aspecto esbranquiçado, que se tornou amarelado após os cristais serem removidos da solução precursora e submetidos ao processo de secagem. Na segunda síntese realizada a essa temperatura, a solução evaporou completamente, produzindo cristais alaranjados com uma aparência granulada. Nas sínteses a 60 e 70 °C, a solução também evaporou, resultando em cristais com uma combinação de cores esbranquiçadas e tons amarelados. Pelo método AVC, obtivemos cristais com formatos cúbicos, com uma coloração esbranquiçada e tons amarelos em seu interior. Cerca de seis semanas após a síntese os cristais escureceram, mas não sofreram degradação química. As medidas semi-quantitativas por EDS indicaram que os valores percentuais dos elementos em todos os cristais seguem a proporção Cs:Pb:Br de 1:2:5, o que confirma o crescimento de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Todos os cristais foram formados em camadas, mas aqueles obtidos à TA apresentaram um aspecto mais organizado e mais plano. Notamos que com o aumento da temperatura de síntese, os aglomerados de camadas nos cristais tornam-se mais visíveis, reduzindo até formar um topo piramidal. Os cristais AVC foram os que exibiram maior irregularidade entre as camadas, que cresceram desordenadas em orientações cristalográficas diferentes. Concluimos que, a utilização de uma temperatura de crescimento mais baixa é ideal para a obtenção de cristais puros de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  pelo método de evaporação a temperatura constante, tendo apenas água como solvente.

As medidas de espectroscopia Raman mostraram que todos os cristais possuem o espectro característico do  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , em que foram observados os modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$  no plano  $ab$ . Além desses, observamos, pela primeira vez, dois modos  $E_g$  no plano  $bc$  ou  $ac$ . Os valores de frequência desses modos apresentam uma variação máxima de 5% em relação aos valores teóricos calculados por DFT, mostrando uma notável concordância entre eles. Nos cristais crescidos a 40 °C e o método AVC, detectamos também os modos Raman característicos do cristal  $\text{CsPbBr}_3$ , que se formou predominantemente na superfície dos cristais e nas camadas internas da estrutura, respectivamente.

Investigamos a dependência angular e a atribuição dos modos com as medidas de Raman polarizado, nas configurações de polarização paralela e perpendicular, em um

crystal AVC. Propomos que o crescimento em camadas de maneira desorganizada do cristal AVC impediu observar o comportamento de dependência angular previsto para os modos de  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Como os planos cristalográficos das camadas não se cresceram alinhados, observamos uma superposição das duas polarizações, paralela e perpendicular. Como resultado, os gráficos polares não se comportaram conforme os modelos esperados para cada simetria. No entanto, conseguimos modelos semelhantes e confirmamos a atribuição dos modos às simetrias  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $B_{2g}$ .

Em todos os cristais, observamos picos de fotoluminescência na região do visível, o que contraria o gap indireto esperado para o  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ , estimado em aproximadamente 3,09 eV. Obtivemos valores do gap entre 2,31 e 2,38 eV, na região da luz visível, independente da presença ou não de cristais de  $\text{CsPbBr}_3$  inclusos ou nas superfícies. Portanto, essa emissão pode ser oriunda de impurezas de  $\text{CsPbBr}_3$ , como no caso dos cristais crescido a 40 °C ou AVC, ou pode ser atribuída aos defeitos estruturais, nos outros processos de síntese.

As sínteses realizadas pelo método de evaporação à temperatura constante foram realizadas com água, visando reduzir os impactos ambientais de toxicidade das amostras. A síntese com esse solvente é facilitada porque os cristais  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$  precipitam na água. Também notamos que a síntese à temperatura ambiente é benéfica, pois resultou em cristais mais planos, com camadas mais uniformes e sem a presença de fases indesejáveis. O uso de uma estufa a vácuo para a síntese dos cristais poderia proporcionar um controle mais eficaz, evitando o crescimento de  $\text{CsPbBr}_3$  ou defeitos na rede. A obtenção de monocristais permitiria a realização de uma análise aprofundada das características vibracionais do cristal  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . Para elucidar a origem da fotoluminescência na região do visível, propomos futuramente realizar medidas de fotoluminescência em função da temperatura e da potência. Também pretendemos investigar as alterações nas estruturas eletrônicas de bandas com a presença de defeitos por cálculos teóricos de DFT, em colaboração com o Prof. Elie Moujaess.

## Referências

- [1] Dong, Qingfeng, Yanjun Fang, Yuchuan Shao, Padhraic Mulligan, Jie Qiu, Lei Cao e Jinsong Huang: *Electron-hole diffusion lengths > 175 nm in solution-grown CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystals*. Science, 347(6225):967–970, 2015. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aaa5760>. Citado na página 10.
- [2] Dursun, Ibrahim, Michele DeBastiani, Bekir Turedi, Badriah Alamer, Aleksander Shkurenko, Jun Yin, Ahmed M. El-Zohry, Issam Gereige, Ahmed AlSaggaf, Omar F. Mohammed, Mohamed Eddaoudi e Osman M. Bakr: *CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> Single Crystals: Synthesis and Characterization*. ChemSusChem, 10(19):3746–3749, 2017. <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201701131>. Citado 8 vezes nas páginas 10, 16, 22, 23, 24, 49, 55 e 63.
- [3] Hadjiev, V G, C Wang, Y Wang, X Su, H A Calderon, F Robles Hernandez, Z M Wang e J M Bao: *Phonon fingerprints of CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>*. Journal of Physics: Condensed Matter, 30(40):405703, setembro 2018, ISSN 1361-648X. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aadeb4>. Citado 12 vezes nas páginas 10, 16, 23, 30, 32, 33, 34, 40, 56, 58, 59 e 61.
- [4] Wu, Xiao, Xiangyu Zhang, Wei Yu, Yongxiang Zhou, Walter Wong, Weixin He, Kian Ping Loh, Xiao Fang Jiang e Qing Hua Xu: *Indirect-to-direct bandgap transition in layered metal halide perovskite – CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>*. J. Mater. Chem. A, 11:4292–4301, 2023. <http://dx.doi.org/10.1039/D2TA06697A>. Citado 8 vezes nas páginas 10, 18, 19, 26, 27, 28, 63 e 64.
- [5] Wang, Rendong, Zhao Li, Shutao Li, Pengfei Wang, Junshan Xiu, Gongxiang Wei, Huiqiang Liu, Ning Jiang, Yunyan Liu e Mianzeng Zhong: *All-Inorganic Perovskite CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> Nanosheets for Photodetector Application Based on Rapid Growth in Aqueous Phase*. ACS Applied Materials & Interfaces, 12(37):41919–41931, 2020. <https://doi.org/10.1021/acscami.0c05754>, PMID: 32829630. Citado 6 vezes nas páginas 10, 18, 19, 20, 23 e 55.
- [6] Saliba, Michael, Taisuke Matsui, Ji Youn Seo, Konrad Domanski, Juan Pablo Correa-Baena, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Shaik M. Zakeeruddin, Wolfgang Tress, Antonio Abate, Anders Hagfeldt e Michael Grätzel: *Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency*. Energy Environ. Sci., 9:1989–1997, 2016. <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE03874J>. Citado na página 10.

- [7] Protesescu, Loredana, Sergii Yakunin, Maryna I. Bodnarchuk, Franziska Krieg, Riccarda Caputo, Christopher H. Hendon, Ruo Xi Yang, Aron Walsh e Maksym V. Kovalenko: *Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ( $CsPbX_3$ ,  $X = Cl, Br, \text{ and } I$ ): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut*. Nano Letters, 15(6):3692–3696, Jun 2015, ISSN 1530-6984. <https://doi.org/10.1021/nl5048779>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 14 e 15.
- [8] Acharyya, Paribesh, Provas Pal, Pralok K. Samanta, Arka Sarkar, Swapan K. Pati e Kanishka Biswas: *Single pot synthesis of indirect band gap 2D  $CsPb_2Br_5$  nanosheets from direct band gap 3D  $CsPbBr_3$  nanocrystals and the origin of their luminescence properties*. Nanoscale, 11:4001–4007, 2019. <http://dx.doi.org/10.1039/C8NR09349K>. Citado na página 10.
- [9] Shen, Peng, Xiaoman Ma, Fang Pan, Ya nan Wang, Beichen Liu e Honggang Ye: *Extrinsic Photoluminescence and Resonant Raman Spectra of  $CsPb_2Br_5$  Microspheres*. The Journal of Physical Chemistry C, 125(12):6767–6772, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11301>. Citado 8 vezes nas páginas 10, 18, 23, 25, 26, 34, 35 e 62.
- [10] Han, Ceng, Cunlong Li, Zhigang Zang, Ming Wang, Kuan Sun, Xiaosheng Tang e Jihe Du: *Tunable luminescent  $CsPb_2Br_5$  nanoplatelets: applications in light-emitting diodes and photodetectors*. Photon. Res., 5(5):473–480, Oct 2017. <https://opg.optica.org/prj/abstract.cfm?URI=prj-5-5-473>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 16 e 18.
- [11] Su, Xinghua, Jing Zhang e Ge Bai: *Facile synthesis and characterization of  $CsPbBr_3$  and  $CsPb_2Br_5$  powders*. Bulletin of Materials Science, 41(2):38, Mar 2018, ISSN 0973-7669. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1566-6>. Citado 7 vezes nas páginas 10, 20, 22, 23, 26, 27 e 62.
- [12] Iyikanat, F., E. Sari e H. Sahin: *Thinning  $CsPb_2Br_5$  perovskite down to monolayers: Cs-dependent stability*. Phys. Rev. B, 96:155442, Oct 2017. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.155442>. Citado 4 vezes nas páginas 10, 27, 28 e 29.
- [13] Wang, Kun Hua, Liang Wu, Lei Li, Hong Bin Yao, Hai Sheng Qian e Shu Hong Yu: *Large-Scale Synthesis of Highly Luminescent Perovskite-Related  $CsPb_2Br_5$  Nanoplatelets and Their Fast Anion Exchange*. Angewandte Chemie International Edition, 55(29):8328–8332, 2016. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201602787>. Citado 6 vezes nas páginas 10, 20, 21, 25, 26 e 62.
- [14] Sun, Qisheng, Chaolun Ni, Yangchun Yu, Sanam Attique, Siyuan Wei, Zhipeng Ci, Jiangwei Wang e Shikuan Yang: *Design principle of all-inorganic halide perovskite-related nanocrystals*. J. Mater. Chem. C, 6:12484–12492, 2018. <http://dx.doi.org/10.1039/C8TC04254C>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 20.

- [15] Zhou, Bo, Dong Ding, Ye Wang, Shaofan Fang, Zexiang Liu, Jian Tang, Henan Li, Haizhe Zhong, Bingbing Tian e Yumeng Shi: *A Scalable H<sub>2</sub>O–DMF–DMSO Solvent Synthesis of Highly Luminescent Inorganic Perovskite-Related Cesium Lead Bromides*. *Advanced Optical Materials*, 9(3):2001435, 2021. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adom.202001435>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 22 e 62.
- [16] Wang, Chong, Yanan Wang, Xinghua Su, Viktor G Hadjiev, Shenyu Dai, Zhaojun Qin, Hector A Calderon Benavides, Yizhou Ni, Qiang Li, Jie Jian, Md Kamrul Alam, Haiyan Wang, Francisco C Robles Hernandez, Yan Yao, Shuo Chen, Qingkai Yu, Guoying Feng, Zhiming Wang e Jiming Bao: *Extrinsic green photoluminescence from the edges of 2D cesium lead halides*. *Adv. Mater.*, 31(33):e1902492, agosto 2019. Citado 6 vezes nas páginas 10, 22, 23, 24, 25 e 62.
- [17] Wang, Chong, Yanan Wang, Xinghua Su, Viktor G. Hadjiev, Shenyu Dai, Zhaojun Qin, Hector A. Calderon Benavides, Yizhou Ni, Qiang Li, Jie Jian, Md. Kamrul Alam, Haiyan Wang, Francisco C. Robles Hernandez, Yan Yao, Shuo Chen, Qingkai Yu, Guoying Feng, Zhiming Wang e Jiming Bao: *Bright Luminescent Surface States on the Edges of Wide-bandgap Two-dimensional Lead Halide Perovskite*. *Advanced Materials*, 2019. Citado 7 vezes nas páginas 10, 22, 23, 32, 33, 62 e 63.
- [18] Akkerman, Quinten A., Silvia Genaro Motti, Ajay Ram Srimath Kandada, Edoardo Mosconi, Valerio D’Innocenzo, Giovanni Bertoni, Sergio Marras, Brett A. Kamino, Laura Miranda, Filippo De Angelis, Annamaria Petrozza, Mirko Prato e Liberato Manna: *Solution Synthesis Approach to Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets with Monolayer-Level Thickness Control*. *Journal of the American Chemical Society*, 138(3):1010–1016, Jan 2016, ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12124>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 13.
- [19] Viswanathan, Balasubramanian, Vishvas Samuel Suryakumar, Boya Venugopal, S Roshna e N. Hariprasad: *Perovskite Materials - An Introduction*. 2019. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:208284115>. Citado 3 vezes nas páginas 12, 13 e 14.
- [20] Goldschmidt, V. M.: *Die Gesetze der Krystallochemie*. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, May 1926, ISSN 1432-1904. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>. Citado na página 12.
- [21] Akkerman, Quinten A. e Liberato Manna: *What Defines a Halide Perovskite?* *ACS Energy Letters*, 5(2):604–610, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00039>, PMID: 33344766. Citado na página 13.
- [22] Bartel, Chris, Christopher Sutton, Bryan Goldsmith, Runhai Ouyang, Luca Ghiringhelli e Matthias Scheffler: *New Tolerance Factor to Predict the Stability of Pe-*

- rovskite Oxides and Halides*. Science Advances, 5:eaav0693, fevereiro 2019. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 13.
- [23] Jena, Ajay Kumar, Ashish Kulkarni e Tsutomu Miyasaka: *Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects*. Chemical Reviews, 119(5):3036–3103, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- [24] Kojima, Akihiro, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai e Tsutomu Miyasaka: *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*. Journal of the American Chemical Society, 131(17):6050–6051, May 2009, ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>. Citado na página 13.
- [25] Im, Jeong Hyeok, Chang Ryul Lee, Jin Wook Lee, Sang Won Park e Nam Gyu Park: *6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell*. Nanoscale, 3(10):4088–4093, October 2011, ISSN 2040-3364. <https://doi.org/10.1039/c1nr10867k>. Citado na página 13.
- [26] Smecca, Emanuele, Youhei Numata, Ioannis Deretzis, Giovanna Pellegrino, Simona Boninelli, Tsutomu Miyasaka, Antonino La Magna e Alessandra Alberti: *Stability of solution-processed MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> layers*. Phys. Chem. Chem. Phys., 18:13413–13422, 2016. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP00721J>. Citado na página 14.
- [27] Trots, D.M. e S.V. Myagkota: *High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69(10):2520–2526, 2008, ISSN 0022-3697. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002236970800173X>. Citado na página 14.
- [28] Ullah, Saad, Jiaming Wang, Peixin Yang, Linlin Liu, Shi E. Yang, Tianyu Xia, Haizhong Guo e Yongsheng Chen: *All-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> perovskite: a promising choice for photovoltaics*. Mater. Adv., 2:646–683, 2021. <http://dx.doi.org/10.1039/D0MA00866D>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 48.
- [29] Kirschner, Matthew, Benjamin Diroll, Peijun Guo, Samantha Harvey, Waleed Helweh, Nathan Flanders, Alexandra Brumberg, Nicolas Watkins, Ariel Leonard, Austin Evans, Michael Wasielewski, William Dichtel, Xiaoyi Zhang e Richard Schaller: *Photoinduced, reversible phase transitions in all-inorganic perovskite nanocrystals*. Nature Communications, 10, janeiro 2019. Citado na página 14.
- [30] Bao, Jiming e Viktor G. Hadjiev: *Origin of Luminescent Centers and Edge States in Low-Dimensional Lead Halide Perovskites: Controversies, Challenges and Instructive Approaches*. Nano-Micro Letters, 11(1):26, Mar 2019, ISSN 2150-5551. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0254-4>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 23.

- [31] Lin, Qingdong, Stefano Bernardi, Babar Shabbir, Qingdong Ou, Mingchao Wang, Wenping Yin, Shiqi Liu, Anthony Chesman, Sebastian Furer, Guangyuan Si, Nikhil Medhekar, Jacek Jasieniak, Asaph Widmer-Cooper, Wenxin Mao e Udo Bach: *Phase-Control of Single-Crystalline Inorganic Halide Perovskites via Molecular Coordination Engineering*. *Advanced Functional Materials*, 32:2109442, dezembro 2021. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- [32] Zhou, Yufeng, Yanxia Yu, Yaqian Zhang, Xiaodong Liu, Haisheng Yang, Xiaojuan Liang, Wei Xia e Weidong Xiang: *Highly Photoluminescent CsPbBr<sub>3</sub>/CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> NCs@TEOS Nanocomposite in Light-Emitting Diodes*. *Inorganic Chemistry*, 60(6):3814–3822, Mar 2021, ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03573>. Citado na página 16.
- [33] Murugadoss, Govindhasamy, Rangasamy Thangamuthu, Sakkarapalayam Murugesan Senthil Kumar, Narayanasamy Anandhan, Manavalan Rajesh Kumar e Arumugam Rathishkumar: *Synthesis of ligand-free, large scale with high quality all-inorganic CsPbI<sub>3</sub> and CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> nanocrystals and fabrication of all-inorganic perovskite solar cells*. *Journal of Alloys and Compounds*, 787:17–26, 2019, ISSN 0925-8388. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838819304517>. Citado na página 16.
- [34] Sardar, Kausik, Tufan Paul, Soumen Maiti, Subhasish Thakur, Aditi Sahoo, Gautam Majumdar e Kalyan Kumar Chattopadhyay: *Two-dimensional layered CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> perovskite as high-performance electrode material for supercapacitor application*. *MRS Communications*, 13(6):1131–1138, Dec 2023, ISSN 2159-6867. <https://doi.org/10.1557/s43579-023-00403-9>. Citado na página 16.
- [35] Maity, G. e S.K. Pradhan: *Composition related structural transition between mechano-synthesized CsPbBr<sub>3</sub> and CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> perovskites and their optical properties*. *Journal of Alloys and Compounds*, 816:152612, 2020, ISSN 0925-8388. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838819338587>. Citado na página 17.
- [36] Nazarenko, Olga, Martin Robert Kotyrba, Michael Worle, Eduardo Cuervo-Reyes, Sergii Yakunin e Maksym V. Kovalenko: *Luminescent and Photoconductive Layered Lead Halide Perovskite Compounds Comprising Mixtures of Cesium and Guanidinium Cations*. *Inorganic Chemistry*, 56(19):11552–11564, Oct 2017, ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01204>. Citado na página 17.
- [37] Pradhan, Jayita, Anustoop Das, Arpita Panda e Kanishka Biswas: *Curious Case of CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>: Extremely Soft Structure-Induced Broadband Emission*. *Chemistry of Materials*, 36(7):3405–3416, 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c00247>. Citado 6 vezes nas páginas 17, 28, 30, 31, 34 e 35.

- [38] Li, Jing, Huijie Zhang, Song Wang, Debing Long, Mingkai Li, Yizhong Guo, Zhicheng Zhong, Kaifeng Wu, Duofa Wang e Tianjin Zhang: *Synthesis of all-inorganic CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> perovskite and determination of its luminescence mechanism*. RSC Adv., 7:54002–54007, 2017. <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA10693A>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 62.
- [39] Yin, Jun, Haoze Yang, Kepeng Song, Ahmed M. El-Zohry, Yu Han, Osman M. Bakr, Jean Luc Brédas e Omar F. Mohammed: *Point Defects and Green Emission in Zero-Dimensional Perovskites*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 9(18):5490–5495, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02477>, PMID: 30180582. Citado 3 vezes nas páginas 23, 28 e 29.
- [40] Zhou, Yu Qian, Jian Xu, Jian Bo Liu e Bai Xin Liu: *Green Emission Induced by Intrinsic Defects in All-Inorganic Perovskite CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 10(20):6118–6123, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02367>, PMID: 31538483. Citado na página 23.
- [41] Jin, Mingge, Zhibing Li, Feng Huang e Weiliang Wang: *Electronic and optical properties of CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>: A first-principles study*. Modern Physics Letters B, 33(22):1950266, 2019. <https://doi.org/10.1142/S021798491950266X>. Citado na página 23.
- [42] Cao, Muhan, Yashvi Damji, Congyang Zhang, Linzhong Wu, Qixuan Zhong, Pengli Li, Di Yang, Yong Xu e Qiao Zhang: *Low-Dimensional-Networked Cesium Lead Halide Perovskites: Properties, Fabrication, and Applications*. Small Methods, 4(12):2000303, 2020. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smt.202000303>. Citado na página 23.
- [43] Tinkham, Michael e Gordon McKay: *Group Theory and Quantum Mechanics*. Dover Publications INC., 2003. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 40.
- [44] Perdew, John, Adrienn Ruzsinszky, Gabor Csonka, Oleg Vydrov, Gustavo Scuseria, Lucian Constantin, Xiaolan Zhou e Kieron Burke: *Erratum: Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces [Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008)]*. Physical Review Letters, 102, janeiro 2009. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 59.
- [45] Giannozzi, Paolo, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri e Renata Wentzcovitch: *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. Journal of Physics Condensed Matter, 21:395502, setembro 2009. Citado 3 vezes nas páginas 30, 58 e 59.

- [46] Raman, C. V. e K. S. Krishnan: *A New Type of Secondary Radiation*. Nature, 121(3048):501–502, Mar 1928, ISSN 1476-4687. <https://doi.org/10.1038/121501c0>. Citado na página 36.
- [47] Ferraro, John R., Kazuo Nakamoto e Chris W. Brown: *Chapter 1 - Basic Theory*. Em Ferraro, John R., Kazuo Nakamoto e Chris W. Brown (editores): *Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition)*, páginas 1–94. Academic Press, San Diego, second edition edição, 2003, ISBN 978-0-12-254105-6. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780122541056500044>. Citado 5 vezes nas páginas 36, 38, 40, 41 e 43.
- [48] Yu, Peter Y. e Manuel Cardona: *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 36, 37, 39 e 40.
- [49] Tuschel, David: *Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part II: Application of Polarization*. Spectroscopy, 29:14, março 2014. Citado na página 37.
- [50] *Vibrational Raman Scattering*, capítulo 5, páginas 85–152. John Wiley Sons, Ltd, 2002, ISBN 9780470845769. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0470845767.ch5>. Citado na página 39.
- [51] Rousseau, D. L., R. P. Bauman e S. P. S. Porto: *Normal mode determination in crystals*. Journal of Raman Spectroscopy, 10(1):253–290, 1981. <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jrs.1250100152>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 41.
- [52] Porto, S. P. S., J. A. Giordmaine e T. C. Damen: *Depolarization of Raman Scattering in Calcite*. Phys. Rev., 147:608–611, Jul 1966. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.147.608>. Citado na página 42.
- [53] Jobin-Yvon, HORIBA: *T64000 System User Manual*. HORIBA Scientif, 2009. Citado na página 43.
- [54] Jobrin-Yvon, HORIBA: *LabRAM HR Evolution User Manual*. HORIBA Scientific, 2013. Citado na página 43.
- [55] Jobin-Yvon, HORIBA: *T64000 Advanced Research Raman System*. HORIBA Scientif, 2009. Citado na página 45.
- [56] Albert Thomson, David Attwood, Eric Gullikson Malcolm Howells Jeffrey Kortright Arthur Robinson James Underwood Kwang Je Kim Janos Kirz Ingolf Lindau Piero Pianetta Herman Winick Gwyn Williams e James Scofield: *X-ray data booklet, centre for x-ray optics and advances light source, lawrence berkeley national laboratory*. LBLN, 2001. Citado na página 51.

- 
- [57] Hamann, D. R.: *Generalized norm-conserving pseudopotentials*. Phys. Rev. B, 40:2980–2987, Aug 1989. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.2980>. Citado na página 59.