

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS DE  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$

Lilian Gulgielmin

Dissertação de Mestrado  
Porto Alegre, julho de 2022

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS DE Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> e Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>

Lilian Gulgielmin

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Marcos José Leite Santos e co-orientação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais.

Dissertação de Mestrado  
Porto Alegre, julho de 2022

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao professor Dr. Marcos José Leite Santos, pela oportunidade de me orientar neste trabalho, perdendo momentos em casa com a família me auxiliando com muito apoio e paciência.

À minha família, por me incentivar e me ajudar no tempo que estive em Porto Alegre. Em especial, a minha avó que me criou, Lourdes Gulielmin (In memoriam), por me ligar todos os dias e dar o maior de todos os apoios através do seu amor.

Aos meus colegas de laboratório, em especial, Tatiane, Fábio, Matheus, Fabiele, Ariadne, Mauricio, Lílian e Sidney pelas conversas diárias, descontração, cafezinhos enriquecedores, almoços no RU e principalmente por compartilharem comigo um pouco do seu conhecimento.

Aos amigos eternos que Porto Alegre me apresentou, Mariana e Gustavo, por estarem comigo em diversos momentos de descontração e também de dificuldade me dando apoio, carinho, companhia, conselhos e principalmente me ouvindo.

À minha amiga de anos, Thais Garcia e sua mãe Laís Schauenberg por terem me acolhido em sua casa logo no início dessa jornada, sendo minha família e meu apoio, me ajudando, me auxiliando com a cidade, aconselhando e incentivando.

Enfim a todos que de alguma forma participaram direta ou indiretamente desse processo.

## RESUMO

O grande interesse em perovskitas na última década foi principalmente motivado por resultados muito promissores na área de células solares que utilizaram perovskitas orgânica-inorgânica, como  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . No entanto, devido a baixa estabilidade em condição ambiente, o desempenho de dispositivos baseados em  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  é severamente afetado após um curto período de funcionamento. Para contornar este problema uma das alternativas mais exploradas tem sido substituir o cátion orgânico por um inorgânico e substituir o chumbo por um elemento menos tóxico. No presente trabalho foram obtidas as perovskitas  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  sintetizadas a partir do método de injeção a quente. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-NIR, difratometria de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman e Termogravimetria. Análises de MEV apontam que a formação das nanopartículas não ocorre de forma controlada. Os resultados mostram que ambos os materiais apresentam absorção na região do visível e que  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  foi obtido em uma mistura das fases 0D (dimérica) e 2D (planar) e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  foi obtido na fase trigonal. FTIR confirma que as nanopartículas estão encapsuladas pelos ligantes, contudo, resultados de microscopia mostram que os ligantes não evitaram a aglomeração das nanopartículas. Em relação ao processo de dopagem dos materiais, os resultados de UV-Vis sugerem que ocorreu a troca de íons cloreto por íons iodeto, na tentativa de dopar  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  com iodo, contudo não foi possível observar mudanças no perfil de difração das amostras dopadas quando comparadas com as amostras não dopadas.

Palavras-chave: células solares, perovskitas, nanopartículas, dopagem, injeção a quente.

## Abstract

The great interest in perovskites in the last decade was mainly motivated by very promising results in solar cells that used organic-inorganic perovskites, such as  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . However, due to low stability under ambient conditions, the performance of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  based devices is severely affected after a short period of operation. To overcome this drawback, one of the most explored alternatives has been to replace the organic cation with an inorganic one and replace lead with a less toxic element. In the present work, the perovskites  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  and  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  were synthesized using the hot injection method. The materials were characterized by absorption spectroscopy in the UV-Vis-NIR region, X-ray diffractometry (XRD), high resolution transmission electron microscopy (MET-AR), scanning electron microscopy (SEM), spectroscopy in the region infrared (FTIR), Raman spectroscopy and thermogravimetry. SEM analyzes indicate that the formation of nanoparticles does not occur in a controlled manner. The results show that both materials present absorption in the visible region and that  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  was obtained in a mixture of the 0D (dimeric) and 2D (planar) phases and  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  was obtained in the trigonal phase. FTIR confirms that the nanoparticles are encapsulated by the ligands, however these did not prevent their agglomeration. Regarding the materials doping process, UV-Vis results suggest that chloride ions were exchanged for iodide ions, in an attempt to dope  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  with iodine, however, it was not possible to observe changes in the diffraction profile of the doped samples when compared with the undoped samples.

Keywords: solar cells, perovskites, nanoparticles, doping, hot injection.

## Lista de Figuras

Figura 1: (a) Perovskita composta por uma estrutura tridimensional do octaedro BX <sub>6</sub> . Adaptado de; (b) Imagem representativa da distorção do octaedro BX <sub>6</sub> da perovskita e as estruturas cristalinas passíveis para a fórmula geral ABX <sub>3</sub> .....	11
Figura 2: Estruturas cristalinas de A <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> X <sub>9</sub> a) estrutura 2D e b) estrutura 0D. c) Representação esquemática mostrando que um cátion A maior tem a tendência de formar a estrutura 0D, enquanto um cátion A menor tende a formar a estrutura 2D com mais facilidade. Fonte: NIE, 2020. (Adaptado). <sup>0</sup> .....	13
Figura 3: Evolução da eficiência de conversão de energia, de 1976 até data atual. Destaque para curva com dados de perovskitas com linha vermelha e um círculo vermelho preenchido em amarelo <sup>43</sup> .....	23
Figura 4: Diagramas esquemáticos de células solares de perovskita nas estruturas n-i-p mesoscópica (a), n-i-p planar (b), p-i-n planar (c) e p-i-n mesoscópica (d). <sup>8</sup> .....	24
Figura 5: a) Estrutura da célula solar de perovskita mesoscópica b) ilustração esquemática dos níveis de energia e processos de transferência de carga na célula solar de junção n-i-p. <sup>10</sup> .....	25
Figura 6: (a) Imagens de Microscopia Eletrônica das nanopartículas de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> (b) histograma mostrando a distribuição de tamanhos (c) mapas de EDS.....	32
Figura 7: (a) Imagens de Microscopia Eletrônica das nanopartículas de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub> (b) histograma mostrando distribuição de tamanhos (c) mapa de elementos obtido por EDS.....	33
Figura 8- Imagens MET-AR dos cristalitos de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> .....	35
Figura 9- Imagens MET-AR dos cristalitos de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub> .....	36
Figura 10: (a) Estrutura de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> trigonal (P321) mostrando uma célula unitária ao longo da direção [100]; (b) Estrutura em camadas de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> trigonal, com octaedros de canto compartilhado; (c) estrutura de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ortorrômbico (Pmnc) ao longo da direção [010]; (d) cadeias de octaedros com o canto compartilhado em ziguezague ao longo da direção b na estrutura ortorrômbica. Números indicando diferentes sítios cristalográficos. <sup>60</sup> .....	37
Figura 11: Estrutura cristalina do Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub> para 0D e 2D. <sup>10</sup> .....	38

Figura 12: (a) Espectros de absorção UV-Vis de nanopartículas de $Cs_3Sb_2Cl_9$ e $Cs_3Sb_2I_9$ (b) Gráficos gerados pela aplicação da equação de Tauc, para bandgap direto.....	40
Figura 13: Difratoograma de raio-x das nanopartículas de $Cs_3Sb_2Cl_9$ e de $Cs_3Sb_2I_9$ com seus respectivos ICSD padrão.....	41
Figura 14: Espectro Raman de $Cs_3Sb_2Cl_9$ e $Cs_3Sb_2I_9$ .....	44
Figura 15- Gráfico de TGA(a) e derivada (b) para $Cs_3Sb_2Cl_9$ e derivada para $Cs_3Sb_2I_9$ (c).....	46
Figura 16- Espectro de transmitância de NPs de $Cs_3Sb_2Cl_9$ e os precursores HDA.HCl e $Cs_2CO_3$ e de NPs de $Cs_3Sb_2I_9$ e os precursores HDA.HI e $Cs_2CO_3$ .....	47
Figura 17: (a) Espectros de absorção UV-Vis de nanopartículas de $Cs_3Sb_2Cl_9$ após 49	
Figura 18: Difratoograma de raio-x das NPs de $Cs_3Sb_2Cl_9$ submetidas a dopagem por I <sup>-</sup> e das nanopartículas de $Cs_3Sb_2I_9$ submetidas a dopagem por Cl.....	50

1. INTRODUÇÃO .....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	11
2.1. Materiais de Estrutura Perovskita .....	11
2.1.1 Perovskitas de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> e Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub> .....	13
2.1.2. Rotas de síntese de perovskita .....	15
2.1.3. Síntese de perovskita por injeção a quente.....	15
2.2. Nucleação e crescimento de cristais .....	16
2.2.1. Crescimento das nanopartículas .....	18
2.3. Dopagem .....	20
2.4. Células solares de perovskita .....	22
3. OBJETIVOS .....	27
3.1. Objetivo Geral.....	27
4. METODOLOGIA.....	28
4.1. Preparação de oleato de cézio .....	28
4.1.2. Preparação de HDA-HI (Iodidrato de hexadecilamina).....	28
4.1.3. Síntese das nanopartículas de Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> X= (Cl, I).....	28
4.1.4 Isolamento e purificação de nanocristais .....	29
4.2. Dopagem das perovskitas com halogênios .....	29
4.3. Caracterização óptica .....	30
4.4. Caracterização morfológica .....	30
4.5. Caracterização estrutural por difratometria de raios X.....	30
4.6. Caracterização por Espectroscopia Raman .....	30
4.7. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho .....	30
4.8. Caracterização térmica .....	31
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	31
5.1. Caracterização morfológica .....	32
5.2. Caracterização óptica das nanopartículas.....	39



5.3. Caracterização estrutural por DRX e por Raman.....	41
5.4. Caracterização por espectroscopia Raman .....	43
5.5. Análise térmica por Termogravimetria (TGA) .....	45
5.6. Caracterização por Espectroscopia de Transmissão no Infravermelho .....	47
5.7. Dopagem das perovskitas.....	49
6. CONCLUSÕES .....	53
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	54

## 1. INTRODUÇÃO

Tecnologias que utilizam energia solar têm o potencial de atender grande parte da demanda energética da humanidade, e assim possibilitar a implementação dos modelos de crescimento econômico dos diferentes países. Estas tecnologias podem também aliviar substancialmente os problemas associados ao aquecimento global. Dentro deste contexto o material semiconductor é parte fundamental do processo. O desenvolvimento de semicondutores nanocristalinos com menor custo e maior eficiência tem ganhado crescente interesse no meio acadêmico e industrial, com aplicações em diversas áreas que já tem impacto imediato na vida das pessoas, como em telas para televisores, celulares e tablets, diodos emissores de luz (LEDs), células solares, baterias, sensores para biomoléculas, fotodetectores e fotocatalise.

Em 1839 Gustav Rose classificou o mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) como sendo uma perovskita, contudo o interesse neste material para aplicação tecnológica surgiu somente há cerca de uma década, devido a síntese de novas perovskitas e sua versatilidade em termos de constituintes, sendo possível arranjar diferentes elementos para se obter uma estrutura com propriedades desejadas.

Dentre essa classe de materiais, perovskitas de metilamônio e chumbo  $\text{MAPbX}_3$ , ( $X =$  halogênio) atraíram a atenção do meio científico ao resultar em células solares com alta eficiência.<sup>(1,2)</sup> Porém,  $\text{MAPbX}_3$  é altamente reativo na presença de água, sofrendo hidrólise e degradando rapidamente. Assim houve um rápido interesse no desenvolvimento de novas perovskitas com propriedades óticas similares as do  $\text{MAPbX}_3$ , mais estáveis e que preferencialmente não tenham metais pesados em sua composição.<sup>(3,4)</sup> Dentre os novos materiais, nanocristais de haleto de césio e antimônio  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  ( $X = \text{I}, \text{Cl}$  e  $\text{Br}$ ) surgem como uma opção muito interessante, por apresentarem propriedades óticas similares a  $\text{MAPbX}_3$  e usar Antimônio (Sb), que é menos tóxico que o chumbo, e o césio que promove um aumento de estabilidade. A estabilidade destes monocristais representa um importante avanço em direção a dispositivos optoeletrônicos isentos de chumbo, estáveis e eficientes. No presente projeto nosso principal objetivo é obter perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e também avaliar o efeito da dopagem com halogêneos.<sup>(5,6,7,8,9)</sup>

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Materiais de Estrutura Perovskita

O mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) foi classificado em 1839 por Gustav Rose como perovskita, em homenagem ao mineralogista Count Lev Aleksevich Von Perovski. A palavra perovskita é um termo geral para descrever cristais análogos estruturais de  $\text{CaTiO}_3$ . Os materiais de perovskita seguem a fórmula geral  $\text{ABX}_3$  e adotam a mesma estrutura cristalina do  $\text{CaTiO}_3$ . Uma perovskita com estrutura cristalina ideal, ou seja, cúbica, é composta por uma estrutura tridimensional com octaedros  $\text{BX}_6$  que compartilham o canto. O cátion A irá ocupar cada espaço deixado por um grupo de 8 octaedros  $\text{BX}_6$ , permitindo com que o cátion A se coordene com 12 ânions (X) enquanto o cátion B, que geralmente é menor, e está no centro de cada octaedro  $\text{BX}_6$ , se coordene com 6 ânions. (Figura 1).<sup>(10)</sup> Embora o cubo seja a estrutura desejada, a diferença de raio entre os cátions pode distorcer a estrutura (Figura 1B).

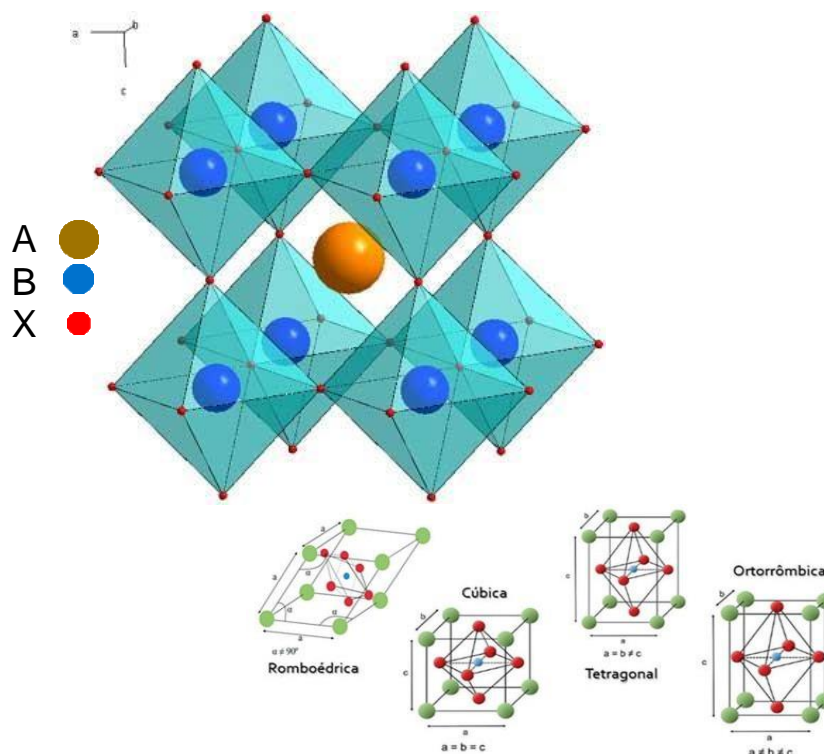


Figura 1: (a) Perovskita composta por uma estrutura tridimensional do octaedro  $\text{BX}_6$ . Adaptado de<sup>11</sup>; (b) Imagem representativa da distorção do octaedro  $\text{BX}_6$  da perovskita e as estruturas cristalinas passíveis para a fórmula geral  $\text{ABX}_3$ .

A tendência de uma estrutura de perovskita ser formada pode ser avaliada usando os fatores de tolerância de Goldschmidt e de Bartel.<sup>(12,13)</sup>

Contudo, embora estes fatores determinem a estabilidade térmica da estrutura, a viabilidade de sua formação requer outras análises. Como mencionado, a estrutura  $ABX_3$  das perovskitas resulta em um empacotamento de octaedros que conduz à diferentes polimorfos. Para obter um material neutro em termos de carga elétrica, a regra simples é que o estado de oxidação dos cátions (A + B) equilibre o estado de oxidação dos ânions. Adicionalmente ao balanço de carga, limitações geométricas também restringem a possibilidade de combinação de elementos para formar a estrutura. O fator de tolerância de Goldschmidt correlaciona parâmetros estruturais com a composição química do material. O fator de tolerância é uma relação geométrica entre o raio iônico das espécies que constituem a estrutura e o parâmetro de rede  $a_0$ , sendo uma medida qualitativa do grau de desvio da estrutura real em relação à cúbica ideal. O nível de distorção da estrutura cristalina em relação ao ideal assim como a provável estrutura cristalina pode ser estimada através da Equação 1.<sup>(10,12,13)</sup>

$$t = \frac{r_a + r_x}{\sqrt{2}(r_b + r_x)} \quad (1)$$

onde  $t$  é o fator de tolerância, e  $r_a$ ,  $r_b$  e  $r_x$  são os raios iônicos dos elementos A, B e X, respectivamente. Na perovskita com estrutura cúbica ideal, o fator é calculado a partir das distâncias interatômicas de A-X e B-X, como mostra as equações:

$$(r_a + r_x) = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$r_b + r_x = \frac{a}{2}$$

Onde  $a$  corresponde ao parâmetro de célula unitária cúbica.

De acordo com a (1), uma estrutura cúbica ideal possui  $t = 1$  e as distâncias atômicas entre A-X e entre B-X são iguais. Contudo a maioria das perovskitas tem  $t$  diferente de 1, logo são estruturas distorcidas. Para uma composição cúbica estável, mas não necessariamente ideal, espera-se que  $0,89 < t < 1$ , sendo que as estruturas das perovskitas podem acontecer no intervalo de  $t$  de 0,89 a 1,02. Em perovskitas que  $t$  foge do intervalo da estrutura cúbica, existem simetrias hexagonais sendo  $t$  maior que 1, ortorrômbica ou romboédrica de 0,71 a 0,8 e tetragonal abaixo de 0,71. Além disso, a neutralidade eletrônica da estrutura, a natureza dos cátions A e B e a coordenação de cada elemento deve ser considerada.<sup>(10,14)</sup>

### 2.1.1 Perovskitas de $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ e $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$

A investigação sobre perovskitas  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  para aplicações optoeletrônicas e de fotocatalise tem sido intensa desde que sua similaridade com perovskitas à base de metilamônio e chumbo foi confirmada. A depender dos cátions presentes na composição da perovskita, os octaedros podem se inclinar ocasionando distorções da estrutura cúbica, resultando em perovskitas nas fases tetragonais, ortorrômbicas, trigonais ou hexagonais. O antimônio (Sb) compartilha uma configuração eletrônica similar com Pb, além de ser uma alternativa menos tóxica. Devido à trivalência do Sb os haletos de antimônio normalmente não formam perovskitas do tipo  $\text{ABX}_3$ , mas sim uma estrutura com estequiometria  $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  (X=Cl, Br ou I). Este composto  $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  apresentabaixa dimensão formando polimorfos 0D (grupo espacial  $\text{P}63/\text{mmc}$ , no. 194) com octaedros compartilhando uma face e formando um dímero ou polimorfo 2D (grupo espacial  $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ , no.164) com octaedros de canto compartilhado formando camadas (Figura 2).<sup>(15,16)</sup> Em particular, o polimorfo 2D é mais desejável para materiais fotovoltaicos<sup>(17,18)</sup> devido à maior mobilidade e tolerância a defeitos que a estrutura 0D.<sup>(19,20,21,22)</sup> Contudo, para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_3\text{I}_9$  a fase mais comumente obtida é 0D com energia de gap entre 2,2 e 2,5 eV. A estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  pode ser obtida nas fases trigonal e ortorrômbica.<sup>(23,24)</sup>

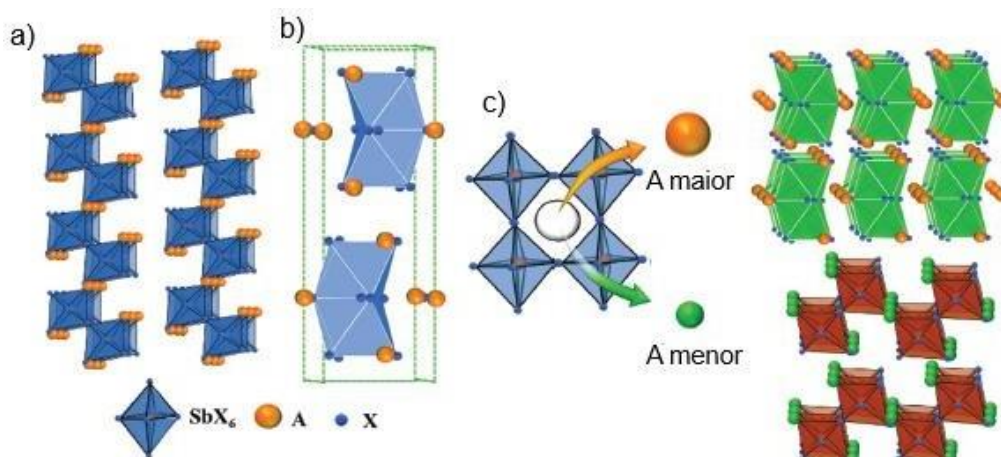


Figura 2: Estruturas cristalinas de  $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  a) estrutura 2D e b) estrutura 0D. c) Representação esquemática mostrando que um cátion A maior tem a tendência de formar a estrutura 0D, enquanto um cátion A menor tende a formar a estrutura 2D com mais facilidade. Fonte: NIE, 2020. (Adaptado).<sup>(25)</sup>

Yamada e colaboradores publicaram um trabalho descrevendo como a

formação de estruturas 0D e 2D são dependentes da temperatura de síntese, tendo observado que estruturas 0D são geralmente obtidas em temperaturas menores que 2D.<sup>(26)</sup> Liu et al. <sup>(16)</sup> sugeriram por meio de cálculos teóricos que as duas formas de perovskitas  $Cs_3Sb_2X_9$  eram promissoras para a reação de separação de água e redução de  $CO_2$  com bordas de banda adequadas e alta absorção óptica. Esta afirmação corrobora com o trabalho de Lu et al,<sup>(17)</sup> para nanocristais de  $Cs_3Sb_2Br_9$ , que apresentaram alta atividade fotocatalítica para redução de  $CO_2$  em comparação com  $CsPbBr_3$ . Os autores também confirmaram através de cálculos teóricos que as superfícies mais expostas de  $Cs_3Sb_2Br_9$ , (1000) e (0001) eram responsáveis por esta propriedade. Estes materiais também ganharam atenção com o trabalho de Ma et al, <sup>(18)</sup>que produziram o menor comprimento de onda para LEDs de perovskita até o momento. Naquele trabalho pontos quânticos, livres chumbo, exibiram uma emissão violeta brilhante com alto rendimento quântico ultrapassando os pontos quânticos  $CsPbX_3$  convencionais. Ainda com o objetivo de melhorar as propriedades óticas de perovskitas de  $Cs_3Sb_2X_9$ , processos de dopagem com halogênio tem sido amplamente explorados, como recentemente relatado por Paul et al.<sup>(19)</sup>, que produziram filmes de  $Cs_3Sb_2Cl_{9-x}$  com propriedades fotovoltaicas aprimoradas após a substituição do ânion em baixa concentração (8 mol%). Experimentalmente o processo de dopagem por halogênios é um processo relativamente simples, uma vez que essas estruturas são propensas à troca aniônica e vários estudos teóricos tem sido conduzidos para avaliar como a dopagem afeta geometria e a estrutura eletrônica dos materiais. <sup>(27,28)</sup> Cabe ressaltar que perovskitas de  $Cs_3Sb_2Cl_9$  apresentam fator de Goldschmidt de 1,01 e  $Cs_3Sb_2I_9$  0,96, valores que sugerem a formação de estruturas com alta estabilidade.<sup>(29)</sup>

### 2.1.2. Rotas de síntese de perovskita

Uma das dificuldades na aplicação das perovskitas em dispositivos como células solares, é a sua deposição, que geralmente é feita por filmes finos, que, portanto necessitam que as partículas estejam altamente dispersas em um solvente. Assim, um método de síntese coloidal é interessante, já que as perovskitas permanecem em solução no final da síntese, possibilitando a formação de um bom filme para aplicações nos dispositivos fotovoltaicos.<sup>(30)</sup> Dentre as rotas coloidais o método de injeção a quente apresenta características atraentes para

síntese de partículas, como por exemplo, possibilitar grande controle sobre as condições de síntese, tempo e temperatura de reação, que, por consequência, garante menor distribuição de tamanhos das partículas no final da síntese. Além do tamanho da partícula, é possível controlar as fases estequiométricas e estrutura da partícula. <sup>(31)</sup>

### 2.1.3. Síntese de perovskita por injeção a quente.

Injeção a quente (hot Injection) tem sido uma das rotas mais exploradas para síntese de semicondutores inorgânicos binários e ternários. <sup>(32,33)</sup> A síntese por esta rota envolve: i) preparação de uma solução dos precursores metálicos em solventes que normalmente são bases de Lewis com cadeias longas, como oleilamina, octadeceno e trioctilfosfina. Essas bases têm função tanto de dissolução dos precursores quanto de seus ligantes (reagentes de coordenação). A temperatura dessa solução varia muito, mas para calcogenetos de cobre, normalmente, é entre 180 e 250°C. <sup>(34)</sup> ii) Preparação de solução ou dispersão do precursor não metálico em temperatura ambiente ou levemente acima <sup>(35)</sup> e iii) Injeção rápida da solução do precursor não metálico na solução do precursor metálico. Essa é a etapa onde se dará o início da nucleação, devido à supersaturação do meio, e a partir daí, o crescimento das partículas. Por exemplo, os nanocristais de  $\text{CsPbX}_3$  podem ser sintetizados por injeção a quente de um precursor de Cs em uma solução de  $\text{PbX}_2$  contendo moléculas de ligantes de oleilamina e ácido oleico. Ao injetar a solução precursora o mais rápido possível, a nucleação de cristais pode ser induzida dentro de um período muito curto de tempo, separando assim o processo de nucleação do processo de crescimento subsequente na formação de cristais com o tamanho desejado.

## 2.2. Nucleação e crescimento de cristais

A primeira compreensão quanto a formação de nanopartículas era baseado na teoria de LaMer e Dinegar, <sup>(36)</sup> desenvolvida em 1950, que envolvia uma rápida nucleação inicial, seguida de um processo de crescimento das partículas chamado amadurecimento de Ostwald. Esse modelo foi posteriormente aperfeiçoado por Reiss e culminou na teoria LSW desenvolvida por Lifshitz, Slyozov e Wagner, quando era considerado o único modelo que explicava a formação de nanopartículas.

Posteriormente Watzky e Finke propuseram um novo modelo, baseado em uma nucleação lenta e constante, seguida de crescimento autocatalítico. O modelo publicado por Finke e Watzky adaptou-se bem à síntese de nanopartículas metálicas, como irídio, platina, rutênio e ródio. A teoria clássica da nucleação continua sendo a melhor para a síntese de nanopartículas de semicondutores a partir dos métodos solvotermal e injeção a quente.

A nucleação é o processo inicial de formação das nanopartículas, no qual são formados os primeiros clusters a partir de seus respectivos monômeros. O processo de nucleação pode ser classificado em dois tipos: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. A nucleação homogênea ocorre uniformemente na fase líquida, enquanto que a nucleação heterogênea aproveita-se de defeitos estruturais como rugosidades na superfície do recipiente, impurezas no meio, ou sementes de nucleação para potencializar a formação dos núcleos. Na síntese de nanopartículas, normalmente ocorre por um processo de nucleação homogênea, pois a obtenção de sementes de nucleação tão pequenas, a ponto de gerar nanocristais monodispersos, é muito difícil.

Para o entendimento do processo de nucleação homogênea, em fase líquida, é importante a análise termodinâmica relacionada à formação dos núcleos. A energia livre total associada a formação de uma nanopartícula ( $\Delta G_N$ ), é igual à soma da energia associada a formação do bulk e a energia associada a formação da superfície do sólido (nanopartícula) no meio reacional:

$$\Delta G_N = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (4)$$

Onde  $r$  é o raio da nanopartícula,  $\gamma$  é a tensão superficial na interface entre o nanocristal e o solvente e  $\Delta G_v$  representa a energia livre de *bulk* do cristal. Essa última é função da temperatura

( $T$ ), da supersaturação da solução ( $S$ ) e do volume molar ( $v_m$ ), além da constante de Boltzmann ( $k_B$ ):

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(S)}{v_m} \quad (5)$$

A supersaturação, por sua vez, depende da velocidade de formação dos



monômeros a partir da injeção dos precursores e pode ser obtida por:

$$S = \frac{[M]}{[M]_0} \quad (6)$$

Onde  $[M]$  é a concentração de monômeros formada a partir da injeção dos precursores e  $[M]_0$  é a concentração de equilíbrio do monômero na solução. Abe e colaboradores<sup>(37)</sup> demonstraram o efeito da concentração de ligantes sobre a solubilidade dos monômeros. Concentrações mais altas de ligante contribuem para a estabilização dos monômeros em solução, aumentando sua solubilidade. Uma vez que a taxa de reação para formação de monômeros não varia com a concentração dos ligantes,<sup>(37)</sup> a supersaturação é reduzida e a taxa de nucleação, conseqüentemente, diminui.

Dado que a energia livre de superfície tem sempre um valor positivo e a energia livre de *bulk* tem sempre um valor negativo, é possível encontrar um raio  $r$  que resulte em máxima energia livre da nanopartícula. Para determinar este  $r$  deriva-se a função  $\Delta G_N$  em relação ao raio e igualando-se a zero:

$$\frac{d\Delta G_N}{dr} = 0 \quad (7)$$

Obtendo-se então, a energia livre crítica ( $\Delta G_N^{crit}$ ):

$$\Delta G_N^{crit} = \frac{4}{3}\pi\gamma r_{crit}^2 \quad (8)$$

O raio crítico ( $r_{crit}$ ) é o tamanho mínimo para que não ocorra a redissolução da nanopartícula na solução. É definido por:

$$r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v_m}{k_B T \ln(s)} \quad (9)$$

Existe uma barreira energética ( $\Delta G_{crit}$ ) para a formação de núcleos estáveis. Essa barreira pode ser superada a partir da diminuição da energia livre de *bulk*, função, da supersaturação, entre outros. Isso implica na necessidade de um nível de supersaturação muito mais alto na etapa de nucleação do que na fase de crescimento dos núcleos. Esse fator é fundamental na separação entre as etapas de nucleação e crescimento, típica da síntese via injeção a quente.

### 2.2.1. Crescimento das nanopartículas

O crescimento de nanopartículas esféricas ou semi esféricas em solução pode ser dividido em duas etapas: transporte de massa e reação superficial. A primeira etapa envolve o transporte dos monômeros do seio da solução até a superfície da nanopartícula, onde ocorre a segunda etapa, que é a reação superficial do monômero, provocando o crescimento do nanocristal. Para a etapa de transferência de massa, pode-se aplicar a primeira Lei de Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (10)$$

Onde  $J$  é o fluxo de monômero para a superfície do nanocristal,  $D$  é o coeficiente de difusão do monômero na solução e  $C$  é a concentração dos monômeros à distância  $x$ . Tomando-se  $x$  como a distância do centro da nanopartícula até sua superfície, a concentração superficial do monômero, onde  $x = r$ , é dada por  $C_s$ . A certa distância da superfície da nanopartícula, fora da camada difusiva ( $r + \delta$ ), a concentração do monômero deixa de variar em função da distância, sendo equivalente à concentração de monômero no seio da solução ( $C_b$ ).<sup>(38)</sup>

A partir dessas considerações, aplica-se a equação 11, e o fluxo total de monômero na superfície da partícula pode ser descrito por:

$$J = 4\pi Dr(C_b - C_s) \quad (11)$$

Considerando-se a Lei de Conservação da Massa, o fluxo de monômero  $J$  precisa ser igual à taxa de monômero consumido pela reação superficial da partícula. Essa taxa pode ser calculada como:

$$J = 4\pi r^2 k_s (C_s - C_r) \quad (12)$$

Onde  $k_s$  é a constante de reação e  $C_r$  é a solubilidade de uma partícula de raio  $r$ . A constante de reação pode ser considerada independente do raio da partícula, dado que a reação ocorre somente no ponto o qual o monômero entra em contato direto com a superfície. O efeito de Gibbs-Thomson é responsável pela variação de solubilidade das partículas em função de seu raio.<sup>(38)</sup> Partículas maiores possuem menor solubilidade e crescem mais rapidamente. A relação entre a taxa de crescimento da partícula e a taxa de consumo de monômero é dada por:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{J v_m}{4\pi r^2} \quad (13)$$

A partir das equações 12 e 13, pode-se obter a expressão para  $C_s$ :

$$C_s = \frac{DC_b + k_s C_r}{D + k_s r} \quad (14)$$

Usando-se essa expressão na equação 11, é possível obter uma expressão para a taxa de crescimento, a partir da equação 13:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv_m(C_b - C_r)}{r - D/k_s} \quad (15)$$

Como visto anteriormente, a solubilidade da partícula varia em função de seu raio. Essa variação é relacionada pela equação de Gibbs-Thomson e, para uma partícula esférica, a solubilidade ( $C_r$ ) pode ser expressa por:

$$C_r = C_b \exp\left(\frac{2\gamma v_m}{rRT}\right) \quad (16)$$

Inserindo-se essa expressão na equação 16, temos uma equação geral para a taxa de crescimento de uma partícula esférica:

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - \exp(1/r^*)}{r^* + K} \quad (17)$$

Onde três variáveis adimensionais são definidas:<sup>(38)</sup>

$$r^* = \frac{RT}{2\gamma v_m} r \quad (18)$$

$$\tau = \frac{R^2 T^2 D C_b}{4\gamma^2 v_m} t \quad (19)$$

$$K = \frac{RT}{2\gamma v_m} \frac{D}{k_s} \quad (20)$$

Nas equações 18 a 20,  $2\gamma v_m/RT$  é conhecido como comprimento capilar, que representa o efeito do tamanho da partícula no seu potencial químico. Já a expressão  $D/k_s$  resulta no número de Damköhler ( $Da$ ), que indica se é a taxa de difusão ( $D$ ) ou a taxa de reação superficial ( $k_s$ ) que governa o crescimento das nanopartículas.<sup>(38)</sup>

A partir da equação 18, podem existir dois modos de crescimento das partículas: crescimento governado por taxa de reação superficial e crescimento controlado por difusão.<sup>(38)</sup> A primeira situação ocorre quando  $K/r^* \gg 1$ , e a equação da taxa de crescimento pode ser aproximada da seguinte forma:

$$\frac{dr}{dt} = v_m k_s (C_b - C_r) \quad (21)$$

Nesse regime de crescimento, os baixos valores de  $r$  e  $k_s$  fazem com que a etapa de reação superficial seja o fator limitante do crescimento. Por outro lado, quando a razão  $K/r^* \ll 1$ , o crescimento das partículas é governado pela taxa de difusão e a expressão da taxa de crescimento se reduz da seguinte forma:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv_m}{r} (C_b - C_r) \quad (22)$$

No crescimento governado por difusão, os monômeros são transportados do seio da solução para a superfície da partícula, onde reagem imediatamente.

### 2.3. Dopagem

Podemos descrever um sólido cristalino como sendo formado por uma rede com pontos tridimensionais bem definidos, onde há uma base de átomos que ocupam total ou parcialmente essa rede de pontos. A geração de defeitos nesta rede é chamada de dopagem. Vários trabalhos descritos na literatura têm demonstrado o efeito da dopagem nas atividades eletroquímicas, catalíticas, propriedades elétricas e mecânicas dos materiais. A dopagem é um processo de geração de defeito na rede cristalina. Estes defeitos podem ser induzidos através da inclusão de vacâncias, pares vacância-interstício e defeitos de substituição, ou dopagem, com átomos distintos à estrutura.<sup>(39)</sup> Dentre muitos efeitos os mais perceptíveis são as modificações na rede de átomos da estrutura, e modificações eletrônicas, ou nos níveis de energia de ligação do material dopado. É importante observar que dopagem, geração de defeitos, não fica limitada somente a inserção e/ou substituição de átomos distintos a uma estrutura. Defeitos de Schottky (falta de um átomo em um ponto da rede (vacâncias) e defeitos de Frenkel (a migração de um átomo do seu ponto da rede para um interstício gerando uma vacância e um interstício ocupado (intersticiais), atuam de modo semelhante a uma dopagem. A indução de defeitos em estruturas tem sido empregada com o objetivo de melhorar propriedades óticas, eletrônicas e eletroquímicas de materiais semicondutores. A falta ou o excesso dos átomos que compõem uma mesma estrutura muitas vezes tem efeito semelhante ao de inserir um átomo distinto a mesma, ou em outras palavras, dopá-lo. Assim pode-se adequar a formação de um sólido a uma ampla gama de aplicações quando composições mais

complexas são desenvolvidas.<sup>(40)</sup> A Dopagem extrínseca refere-se a modificações pela alteração da composição do material de estudo, pela inserção controlada de átomos distintos a estrutura do

mesmo. Dentre os mecanismos de dopagem, pode-se classificar uma dopagem como dopagem intersticial ou dopagem substitucional.<sup>(41)</sup> No presente trabalho foi testado um processo de dopagem extrínseca.<sup>(42,43)</sup>

Quando inserimos de forma controlada um átomo distinto à composição da estrutura que desejamos obter e ele não ocupa um desses pontos de rede onde deveria um átomo estar ocupando e sim um espaço “vazio” dentro da estrutura, chamamos essa inserção ou essa dopagem de intersticial. Quando inserimos de forma controlada um átomo distinto a composição da estrutura e este átomo ocupa a posição de um elemento da estrutura original, chamamos esta dopagem de substitucional. Um exemplo é a substituição de átomos de Cloro no cristal de  $Cs_3Sb_2Cl_9$  por átomos de Iodo.

Processos de dopagem tem sido explorado como um método eficiente para auxiliar a formação de perovskita inorgânica estável e com propriedades óticas desejadas.<sup>(44)</sup> O tipo de defeito que se pretende gerar, assim a escolha dos elementos dos sítios A, B e X são fatores críticos, que vão afetar o crescimento do cristal durante a síntese, as propriedades do material obtidos e, portanto, influenciam no desempenho dos dispositivos que serão montados com este material, por exemplo células solares, sensores e sistemas catalíticos.<sup>(45)</sup> Geralmente a incorporação de cátions grandes nos sítios A e íons com raios menores nos sítios B e X aumentam o fator de tolerância de Goldschmidt, fazendo com que a estabilidade da rede da perovskita aumente.<sup>(45)</sup> Os níveis de energia (banda de condução e banda de valência) da estrutura eletrônica das perovskitas ( $ABX_3$ ) são determinados pelos orbitais da camada externa do sítio B e do sítio X, dependendo de sua diferença de eletronegatividade. Desta forma, a substituição de elementos nos sítios B e/ou X pode alterar a estrutura de bandas, logo as propriedades óticas e eletrônicas do material como coeficiente de absorção de luz, band gap e comprimento de difusão do portador de carga.<sup>(44,45)</sup> Li et al., estudaram o efeito da dopagem por cátions de metal alcalino (sítio A) inseridos em uma rede de cristal de haleto de chumbo de céσιο.<sup>(46)</sup> Quando átomos de Césio foram substituídos por outros metais alcalinos com raio menor se observou a formação de grãos com tamanho maior e a recombinação de carga foi

suprimida. Quando a dopagem foi realizada pela substituição de átomos em um sítio B, por cátion com raio menor que o  $Pb^{2+}$ , se observou a diminuição do tamanho de grão.<sup>(44,45,46)</sup> Em um estudo envolvendo

perovskitas de  $CsPbX_3$ , halogênios com um raio menor (Cl e F) foram usados para dopagem visando aumento de estabilidade de fase. A perovskita de  $CsPbBr_3$  foi dopada com íons cloreto através da adição de  $PbCl_2$  ao meio reacional. O íon cloreto foi utilizado para obter um filme com uma superfície totalmente coberta, distribuição homogênea do tamanho do cristal e promover o crescimento do filme. Ainda, por ser um íon de raio pequeno pode participar como um controlador da estrutura cristalina para a mudança de fase do  $CsPbBr_3$  de ortorrômbico para cúbico.<sup>(45,46,47)</sup> Em outro trabalho envolvendo  $CsPbI_3$ , a dopagem com íons Cl também se mostrou eficiente, melhorando a dinâmica de cristalização e a morfologia da superfície e orientação do cristal. Sob irradiação de luz contínua por 200 horas, a célula solar montada com este material apresentou perda pequena de eficiência e um PCE de 16,07%.<sup>(44)</sup>

#### 2.4. Células solares de perovskita

A Figura 3 mostra um gráfico com as maiores eficiências obtidas de células solares montadas desde 1976.<sup>(48)</sup> Neste gráfico é possível observar a evolução da eficiência de dispositivos fotovoltaicos envolvendo diferentes tecnologias como Células de múltipla junção (roxo), Silício cristalino (Azul), filmes finos como de CdTe (verde) e tecnologias chamadas emergentes como células solares sensibilizadas por corantes, célula solar orgânica e célula solar de perovskita. Como pode ser observado, em pouco mais de 10 anos de pesquisa, células solares montadas com perovskitas já atingiram eficiência superior a 25%, superando várias outras tecnologias que têm sido exploradas há muito mais tempo.

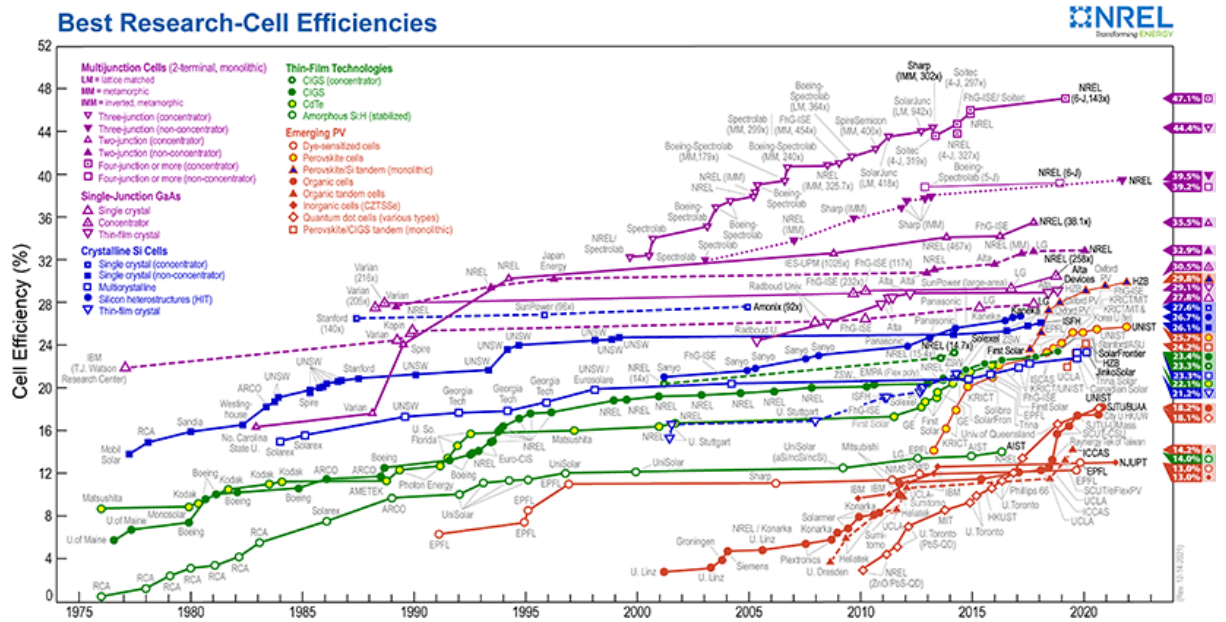


Figura 3: Evolução da eficiência de conversão de energia, de 1976 até data atual. Destaque para curva com dados de perovskitas com linha vermelha e um círculo vermelho preenchido em amarelo<sup>43</sup>.

### Princípio de uma célula fotovoltaica

Uma célula fotovoltaica é um dispositivo semicondutor que converte a energia solar diretamente em energia elétrica e é feita principalmente de uma junção P-N. Quando a luz incide sobre a célula solar, ela é absorvida e da origem a pares de elétrons-buracos. Esses elétrons e buracos se dispersam e se acumulam nos contatos de uma célula, criando uma zona chama de depleção, o que gera fotocorrente dentro da célula solar.<sup>(49,50)</sup> Esse conceito de junção P-N é essencial para compreender o funcionamento de células solares de terceira geração como as células solares sensibilizadas por corante, células solares orgânicas, e as de perovskitas, etc. Mesmo estes dispositivos fotovoltaicos sendo compostos por uma quantidade distinta de materiais e estruturas, eles podem ser categorizados genericamente como dois tipos, P-i-N e N-i-P. Conforme mostrado na Figura 4, em ambos os casos, a camada composta do material “i” da célula solar, é sanduichada por uma camada P (material rico em buracos) e uma camada N (material rico em elétrons). A diferença entre as duas arquiteturas ocorre no lado onde se incide a luz.

Para uma arquitetura P-i-N a luz vem do lado P, enquanto que na N-i-P, ela vem do lado N.<sup>(51,52)</sup>

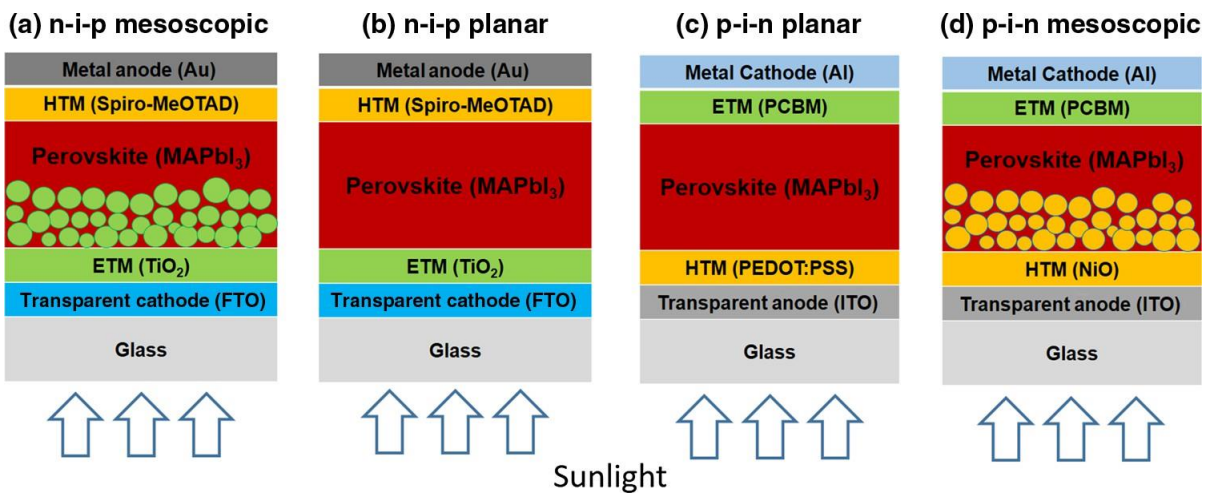


Figura 4: Diagramas esquemáticos de células solares de perovskita nas estruturas n-i-p mesoscópica (a), n-i-p planar (b), p-i-n planar (c) e p-i-n mesoscópica (d).<sup>8</sup>

Em qualquer estrutura P-i-N ou N-i-P, a camada i é normalmente um material orgânico, híbrido ou semiconductor com alto coeficiente de absorção. Às vezes, também é chamada de camada principal, pois absorve a maioria dos fótons de uma célula solar. No exemplo mostrado na Figura 5, i é a perovskita MAPbI<sub>3</sub>. As camadas P e N são semicondutores fortemente dopados tipo p e tipo n respectivamente. Eles são usados para criar um forte campo elétrico interno na camada i e torná-la esgotada de carga. Elétrons e buracos gerados na camada i fluem sob o efeito desse campo elétrico. Os elétrons serão coletados na camada N enquanto os buracos serão coletados na camada P. Portanto, muitas vezes a camada N é chamada de camada de transporte de elétrons (ETL — Electron transport layer) e camada P como camada de transporte de buracos (HTL - Hole transport layer).<sup>(51)</sup>



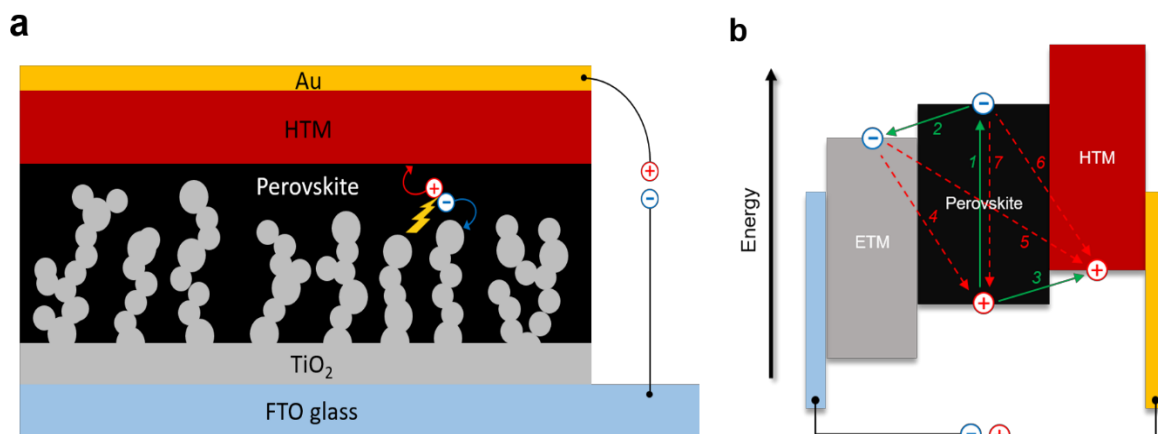


Figura 5: a) Estrutura da célula solar de perovskita mesoscópica b) ilustração esquemática dos níveis de energia e processos de transferência de carga na célula solar de junção n-i-p.<sup>10</sup>

Na Figura 5a é mostrada uma imagem representando a secção transversal de uma célula fotovoltaica tendo como material i uma perovskita e na Figura 5b são mostradas as posições energéticas para os componentes dessa secção transversal, bem como o mecanismo de operação simplificado com os principais processos de transferência de carga típicos de dispositivos de terceira geração. Os processos desejáveis são exemplificados pelas setas verdes, como fótons incidentes excitando a camada do material i (perovskita) através do eletrodo transparente e levando à fotogeração de pares de elétrons-buracos no material. Os elétrons são separados (1) e injetados (2) na banda de condução (BC) do material de transporte de elétrons (ETM — elétron transport material) antes de migrar para o ânodo. Enquanto isso, os buracos gerados na perovskita são transferidos (3) para o nível HOMO do material de transporte de buraco (HTM — hole transport material), antes da injeção do buraco no contra-eletrodo. A transferência de cargas indesejáveis, como processos de recombinação de carga para “o fluxo contrário” estão exemplificados nas setas vermelhas, descrevendo possíveis recombinações como na interface perovskita/HTM e ETM/perovskita (4-6), incluindo recombinação não-radiativa como do LUMO para o HOMO da perovskita (7).<sup>(53)</sup>

O grande interesse do meio científico por perovskitas está fortemente relacionado com a aplicação deste material para montagem de células solares. Em

2009 Miyasaka e colaboradores publicaram o primeiro artigo sobre a montagem de células solares de perovskitas.<sup>(54)</sup> Os autores utilizaram a perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  para sensibilizar filmes de  $\text{TiO}_2$ . Contudo, embora um caminho inovador para montagem de células solares, a eficiência do dispositivo foi de apenas 3,8%, baixa eficiência que foi atribuída à corrosão da perovskita pelo par redox do eletrólito. Em 2012 Park e colaboradores<sup>(55)</sup> utilizaram spiro-OMeTAD como transportador de buracos e obtiveram eficiência de 9.7%, valor que atraiu a atenção dos pesquisadores da área. Nos anos seguintes um grande número de perovskitas foram testadas e aplicadas para células solares e rapidamente foram obtidos dispositivos com eficiência de conversão de até 20%.<sup>(56, 57, 58)</sup>

Contudo, devido a alta reatividade da perovskita de haleto orgânico-inorgânico com água e oxigênio, que resulta em degradação, o processo de montagem dos dispositivos precisa ser conduzido em câmara de luvas. Mesmo após a montagem, durante o processo de caracterização dos dispositivos, a interação com ar atmosférico e umidade resulta em degradação, afetando a eficiência e impedido medidas com reprodutibilidade. Seok e colaboradores publicaram um trabalho mostrando a degradação de perovskitas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  com 55% de umidade, resultando em queda de eficiência das células solares, o que, portanto, é um grande limitante para sua aplicação comercial.<sup>(59)</sup>

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

Obter nanopartículas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  através da síntese de injeção a quente e controlar seu band gap através de dopagem por halogêneos.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Síntese e purificação de perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .
- Síntese e purificação de perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ .
- Caracterização ótica das perovskitas por UV-Vis.
- Caracterização estrutural das perovskitas por XRD e Raman.
- Caracterização morfológica das perovskitas por HRTEM e MEV-FEG.
- Dopagem das perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  com Cloro.
- Dopagem das perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  com Iodo.

## 4. METODOLOGIA

### Obtenção das nanopartículas de $Cs_3Sb_2X_9$ (X = Cl, I)

Nanopartículas de  $Cs_3Sb_2X_9$  (X = Cl, I) foram sintetizadas usando a técnica de injeção a quente com objetivo de se obter nanopartículas com tamanho e distribuição controladas. Na reação, o oleato de césio (Cs-OLAc) foi adicionado como fonte  $Cs^+$  em uma solução de  $SbCl_3$  ou  $SbI_3$  em um solvente de alto ponto de ebulição 1-octadeceno (ODE) contendo uma mistura de ácido oleico (OLAc) e cloro hidrato de hexadecilamina (HDA-HCl), ou iodo hidrato de hexadecilamina (HDA-HI). Os precursores  $SbCl_3$  ou  $SbI_3$  foram adicionados como fonte de  $Sb^{3+}$  e íons  $Cl^-/I^-$  e HDA-HCl ou HDA-HI fornecem íons adicionais necessários para o balanço de carga nas nanopartículas resultantes.

#### 4.1. Preparação de oleato de césio

Em um sistema fechado, o oleato de césio (Cs-OLAc) foi preparado dissolvendo 0,8 g de  $Cs_2CO_3$  em 8 mL de OLAc a  $150^\circ C$ , sob agitação, durante 30 minutos em atmosfera de  $N_2$ . Em seguida, a reação foi resfriada e armazenada sob atmosfera  $N_2$  e temperatura ambiente para uso posterior.

#### 4.1.2. Preparação de HDA-HI (Iodidrato de hexadecilamina)

Em um becker, sob aquecimento de  $50^\circ C$  e agitação 4,83 g de HDA foram dissolvidos em 150 mL de acetona. Posteriormente a reação foi colocada em banho de gelo e 2,46 mL de ácido iodídrico (HI) foram adicionados gota a gota à solução. Verificou-se a formação de um precipitado branco de HDA-HI que foi agitado durante 4 horas para completar a reação. O precipitado branco foi centrifugado e lavado três vezes com água Milli-Q e seco em dissecador a vácuo. O mesmo procedimento foi realizado para preparação do precursor HDA-HCl (cloridrato de hexadecilamina), porém foram adicionados 2,46 mL de ácido clorídrico (HCl) e não HI à solução.

#### 4.1.3. Síntese das nanopartículas de $Cs_3Sb_2X_9$ (Cl, I)

Em um balão de fundo redondo de três bocas, foram colocados 60 mg de sal iodeto de antimônio ( $SbI_3$ ), 0,5 mL de ácido oleico (OLAc), 440 mg de HDA-HI e 4 mL de octadeceno (ODE). Sob agitação a mistura foi purgada com gás  $N_2$  a  $120^\circ C$

(rampa de aquecimento 5°C / min) por 30 min. Posteriormente a temperatura da solução reacional foi ajustada para 170°C (rampa de aquecimento de 5°C / min). Quando a temperatura atingiu 170°C, 0,65 mL de Cs-OLAc foram injetados na mistura, a reação foi permitida por mais 20 min e foi então cessada rapidamente imergindo o meio reacional em um banho de gelo. A síntese de perovskitas de Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> foi realizada seguindo o mesmo processo, porém utilizou-se 60 mg de cloreto de antimônio (SbCl<sub>3</sub>) e 440 mg de HDA-HCl, enquanto os outros reagentes foram mantidos nas mesmas proporções.

#### 4.1.4 Isolamento e purificação de nanocristais

Os nanocristais formados por precipitação no balão de reação foram coletados em um tubo de centrífuga seguido pela adição de Terc-butanol. A mistura foi centrifugada a 3000 rpm por 20 minutos. Após a centrifugação parte do sobrenadante foi descartada e os nanocristais precipitados foram redispersos em tolueno. A solução foi recentrifugada a 3000 rpm durante 15 minutos. O procedimento foi repetido três vezes para remover os reagentes e precursores não ligados. Após a lavagem final, o precipitado foi redisperso em tolueno para formar suspensão coloidal estável de nanocristais e armazenado sob refrigeração a 4°C para posterior caracterização.

#### 4.2. Dopagem das perovskitas com halogênios

Os nanocristais purificados de Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> foram dispersos em solução de ácido iodídrico, aquecidos a 60°C e mantidos sob agitação constante por 12 horas. Posteriormente o precipitado foi coletado em um tubo de centrífuga seguido pela adição de Terc-butanol. A mistura foi centrifugada a 3000 rpm por 20 minutos. A dopagem dos cristais de Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> por cloro foi conduzida de forma similar, contudo os cristais foram dispersos em solução de ácido clorídrico.

#### 4.3. Caracterização óptica

Medidas de Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR Cary 5000, num intervalo de 300 a 800 nm. As amostras foram analisadas na forma sólida. O pó fino obtido na síntese das nanopartículas foi colocado sobre carbonato de bário e os

espectros obtidos utilizando-se uma esfera integradora.

#### 4.4. Caracterização morfológica

As análises de MEV foram realizadas no Campus I, laboratório de física da Universidade de São Paulo, na cidade de São Carlos. As imagens foram obtidas em um microscópio Zeis Sigma. Para obtenção das imagens as amostras foram depositadas na forma de pó sobre grids de cobre cobertos com carbono. As análises de MET de alta resolução foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). As amostras na forma de pó, foram JEOL FEG JEM 2100F localizado no LABNANO/CBPF operando a 200-kV.

#### 4.5. Caracterização estrutural por difratometria de raios X

Medidas de Difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Siemens D500, com radiação  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), no intervalo de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ . As amostras foram dispersas em tolueno e posteriormente gotejadas sobre placas de vidros para formar um filme fino.

#### 4.6. Caracterização por Espectroscopia Raman

Análises por espectroscopia Raman foram realizadas na Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) em um espectrômetro Raman dispersivo Bruker, modelo Senterra, utilizando um laser de He-Ne, com laser de 785 nm, 5 segundos. As amostras consistiam em filmes das nanopartículas, depositadas em uma placa de vidro, por *drop casting*.

#### 4.7. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho

Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho as medidas foram realizadas em um FTIR/ATR, com módulo de reflexão total atenuada, da Bruker modelo *alfa-P*. As medidas foram feitas na faixa de 500 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.8. Caracterização térmica

A análise térmica para avaliação da perda de massa das amostras foi realizada em um analisador termogravimétrico SDT Q600 TA instruments, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, com Vazão de gás de 100 mL/min, até a temperatura de 800°C.

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1. Caracterização morfológica

As Figuras 6 e 7 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Figura 6) e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (Figura 7). Como pode ser observado tanto para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  como para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ , a formação das nanopartículas não ocorre de forma controlada, resultando em estruturas aproximadamente esféricas e ovais. A origem dessas diferentes morfologias e larga distribuição de tamanhos durante o processo de crescimento das nanopartículas pode ser explicada pela teoria clássica de nucleação.

Em relação à larga distribuição de tamanho dois fenômenos podem ser observados; um chamado de crescimento governado por taxa de reação e outro amadurecimento de Ostwald. No processo de amadurecimento de Ostwald, quando a concentração de monômeros está em declínio, e as partículas não atingem o raio crítico ( $r^*$  mínimo para cristalização), estas partículas menores tendem a se redissolver, enquanto outras, com raio maior que o raio crítico, tendem a crescer. Dessa forma, partículas maiores crescem a partir da dissolução de partículas menores. No crescimento governado por taxa de reação, enquanto o nível de supersaturação permanece alto, ocorre à nucleação, que apesar de ser rápida não acontece de forma instantânea, e núcleos formados primeiro se tornam maiores do que os formados posteriormente, resultando em uma larga distribuição de tamanho. Visto que as sínteses foram realizadas a  $170^\circ\text{C}$  por 20 minutos, nessas condições de temperaturas mais baixas, a taxa de nucleação é considerada menor, logo, os monômeros são consumidos de maneira mais lenta e a supersaturação e nucleação duram por mais tempo.

Dessa forma, devido ao diferente ambiente químico dos núcleos formados no início e no final da etapa, ocorre à formação de partículas com diferentes formas na mesma síntese, pois a concentração de monômeros é diferente. Trabalhos anteriores usando a mesma rota de síntese (injeção a quente) estudaram a morfologia dessas nanopartículas e da mesma forma relataram partículas com morfologias não controlada e/ou partículas não facetadas.

As nanopartículas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (Figura 6b) apresentam um diâmetro médio de 58,4 nm, ou seja, bem maiores que as nanopartículas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (Figura 7b) que

apresentam diâmetro médio de 10,9 nm. Este resultado também pode ser explicado pela teoria clássica de nucleação e crescimento de cristais, pois o amadurecimento de Ostwald também pode ser um fator de estreitamento de grandes distribuições de tamanho, já que em concentração inferior a supersaturação partículas menores se redissolvem fornecendo monômeros para alimentar o crescimento de outras. Os gráficos de EDS mostram a presença dos principais elementos constituintes da perovskita de cloro de césio e antimônio e iodeto de césio e antimônio. O sinal em cerca de 1,5 é característico de silício.

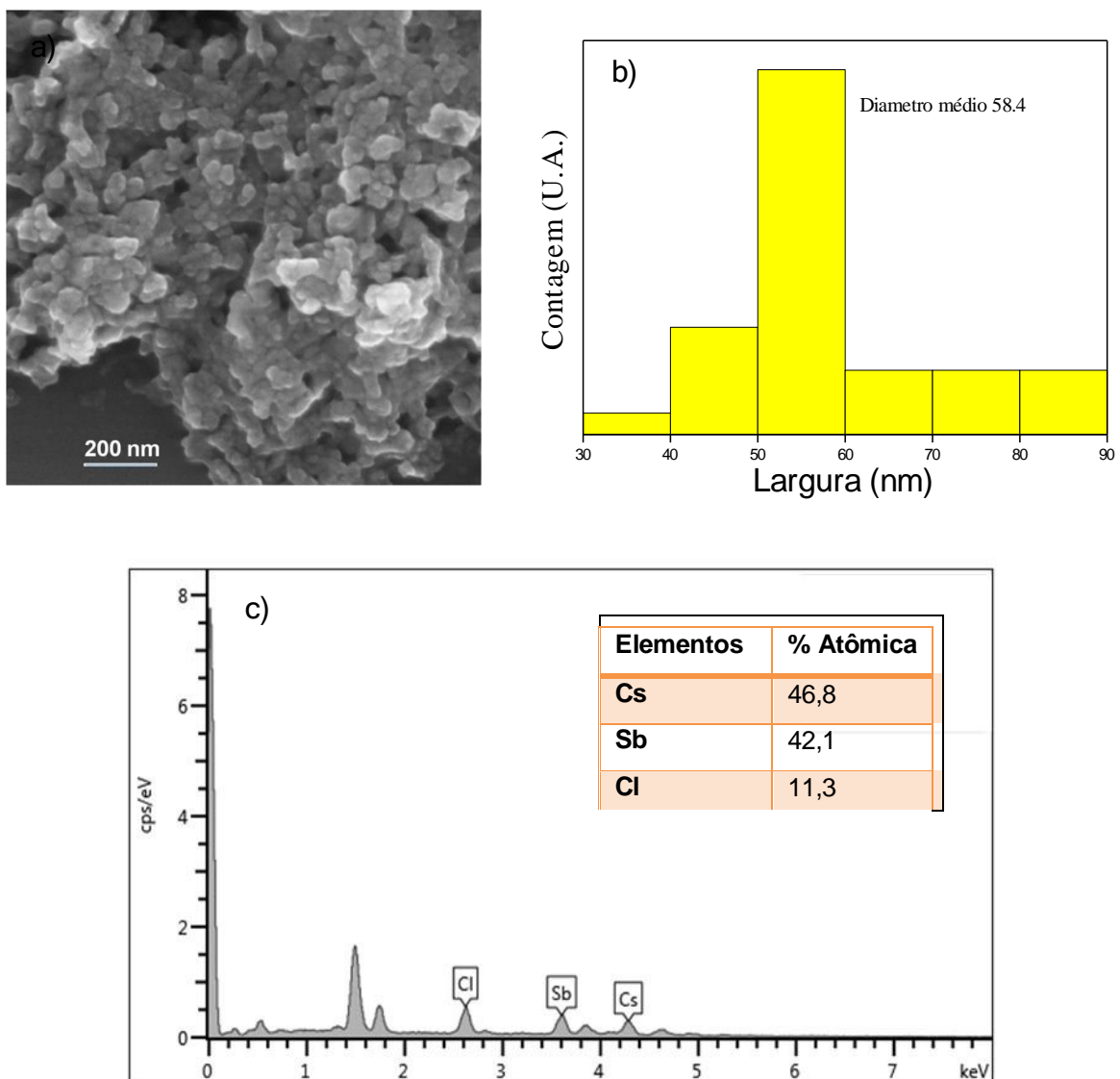


Figura 6: (a) Imagens de Microscopia Eletrônica das nanopartículas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (b) histograma mostrando a distribuição de tamanhos (c) mapas de EDS.



Como descrito de forma mais detalhada na revisão bibliográfica, devido à trivalência do Sb, os haletos de antimônio normalmente formam perovskitas do tipo  $A_3B_2X_9$  ( $X=Cl, Br$  ou  $I$ ), e como resultado, ocorre a formação de perovskitas de “baixa dimensão” 0D (dímero) com fase hexagonal ou 2D (camada) fase trigonal.<sup>(60,61)</sup> De acordo com a literatura para  $Cs_3Sb_2I_9$  a forma 0D é a mais comumente obtida. Adicionalmente vários estudos mostram que a forma dimérica (0D) é sempre obtida a partir de solução usando um solvente polar, enquanto a forma em camadas (2D) é obtida a partir de reação no estado sólido em altas temperaturas.<sup>(62)</sup> Na Figura 7 as partículas apresentam grande aglomeração, portanto não é possível concluir se o formato observado é mais característico de dímeros (0D) ou de estruturas planares (2D).

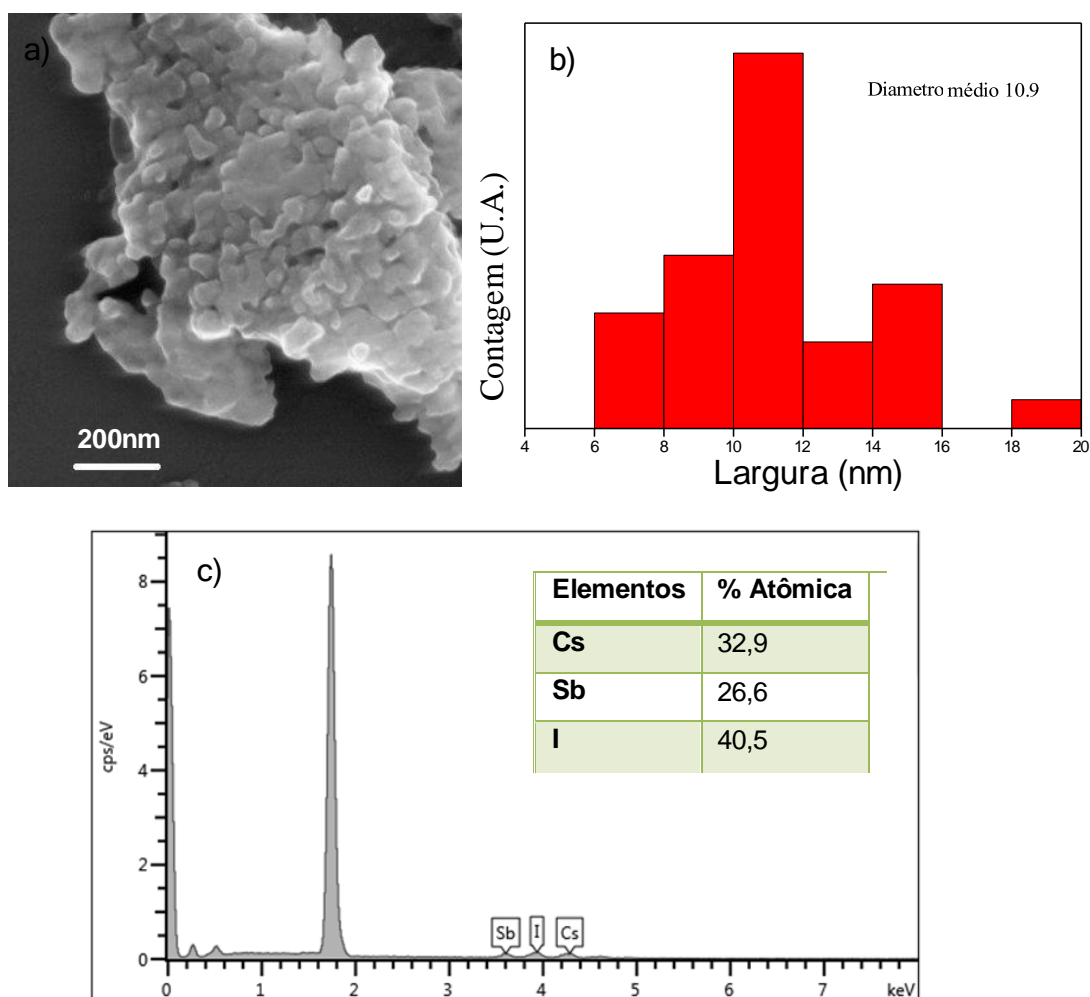


Figura 7: (a) Imagens de Microscopia Eletrônica das nanopartículas de  $Cs_3Sb_2I_9$  (b) histograma mostrando distribuição de tamanhos (c) mapa de elementos obtido por EDS.

Na Figura 8 e 9 são mostradas as imagens dos cristaliticos de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ , que foram obtidas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR). Para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  podemos observar um espaçamento em cerca de 0,29 nm correspondente ao plano (112) de uma estrutura trigonal.<sup>(63)</sup> Adicionalmente também foram observadas distancias interplanares de 0,44 e 0,84 nm que não puderam ser atribuídos a nenhuma das distâncias interplanares da perovskita, sendo provavelmente relacionada a algum produto de degradação. Para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  podemos observar a distância interplanar de cerca de 0,34 nm correspondente ao plano (203). Este resultado corrobora com a literatura onde foram observados planos com espaçamento de 0,347 nm, 0,340 nm e 0,320 nm correspondentes aos planos (006), (202) e (203) característicos de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .<sup>(64)</sup> Adicionalmente, nas imagens apresentadas na Figura 9 também foram observadas distancias interplanares de 0,40 e 0,75 nm que não puderam ser atribuídos a nenhuma das distâncias interplanares da perovskita, sendo provavelmente relacionada a algum produto de degradação. É importante ressaltar que água, oxigênio, radiação UV e temperatura elevada, tem sido reportado como causas comuns para degradação de perovskitas de halogêneos como as de iodeto de chumbo e metilamônio ( $\text{MAPbI}_3$ ).<sup>(65,66)</sup> Embora perovskitas inorgânicas de césio apresentem maior estabilidade que as  $\text{MAPbI}_3$  não podemos descartar processos de degradação.<sup>(67,68)</sup> Santra e colaboradores estudaram a degradação de perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  na presença de água, calor e umidade e concluíram que todos estes fatores isolados e/ou combinados resultam em degradação da perovskita em certo grau.<sup>(69)</sup>

É interessante observar que embora tenhamos realizado uma rota de síntese que, de acordo com a literatura, deveria resultar na formação de perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  0D, o espaçamento em cerca de 0,34 nm também tem sido atribuído na literatura ao plano (003) de estruturas 2D de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .<sup>(70)</sup> Observar este espaçamento planar sugere que obtivemos uma mistura com fases 0D e 2D. Como a pesquisa envolvendo perovskitas inorgânicas de césio, livres de chumbo é recente, novas informações constantemente têm surgido sobre este material. Até recentemente (2019) era aceito na literatura que a forma dimérica do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  era sempre obtida em baixa temperatura e a transformação para 2D ocorria apenas em temperaturas maiores que 230°C através de rota sólida.<sup>(71,72)</sup> No entanto, em 2020 um trabalho publicado por Pecunia e colaboradores<sup>(73)</sup> os autores demonstraram que a substituição fracionada de iodo por cloro em  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ , resultando em uma estrutura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9-x\text{Cl}_x$ , permite sua conversão de 0D para uma estrutura 2D,

em solução e a baixa temperatura.

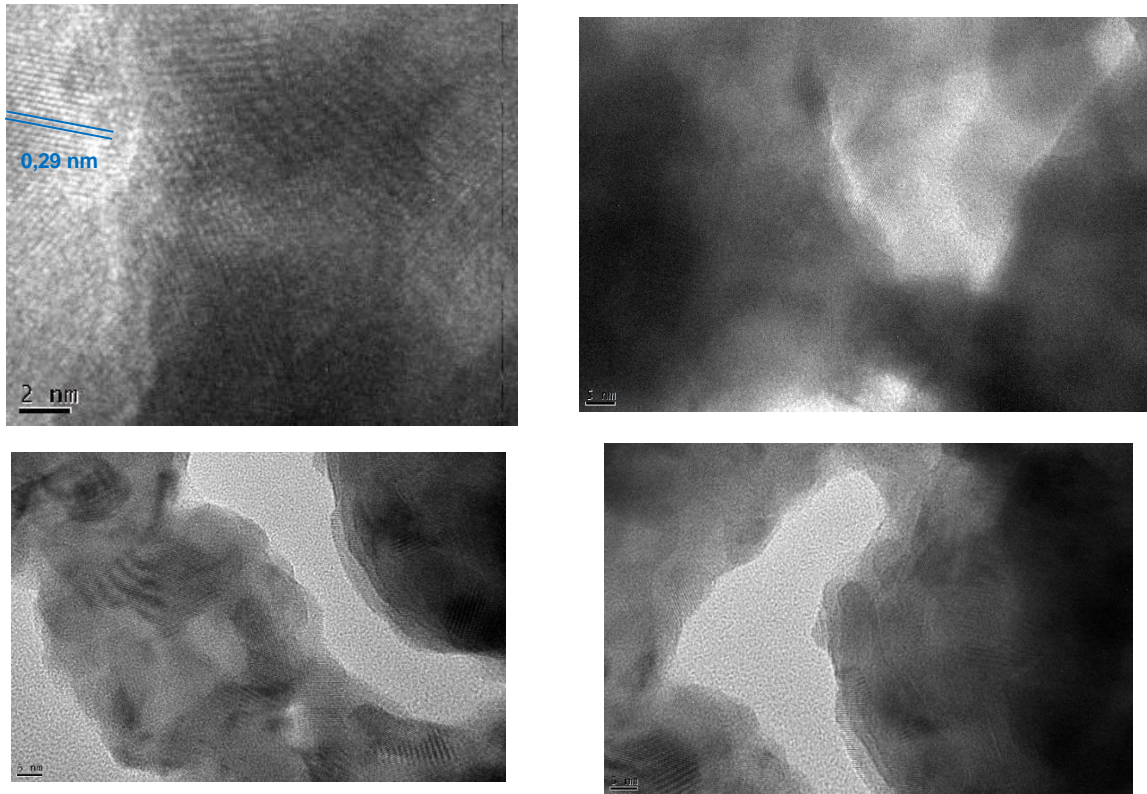


Figura 8- Imagens MET-AR dos cristalitos de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$

### $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$

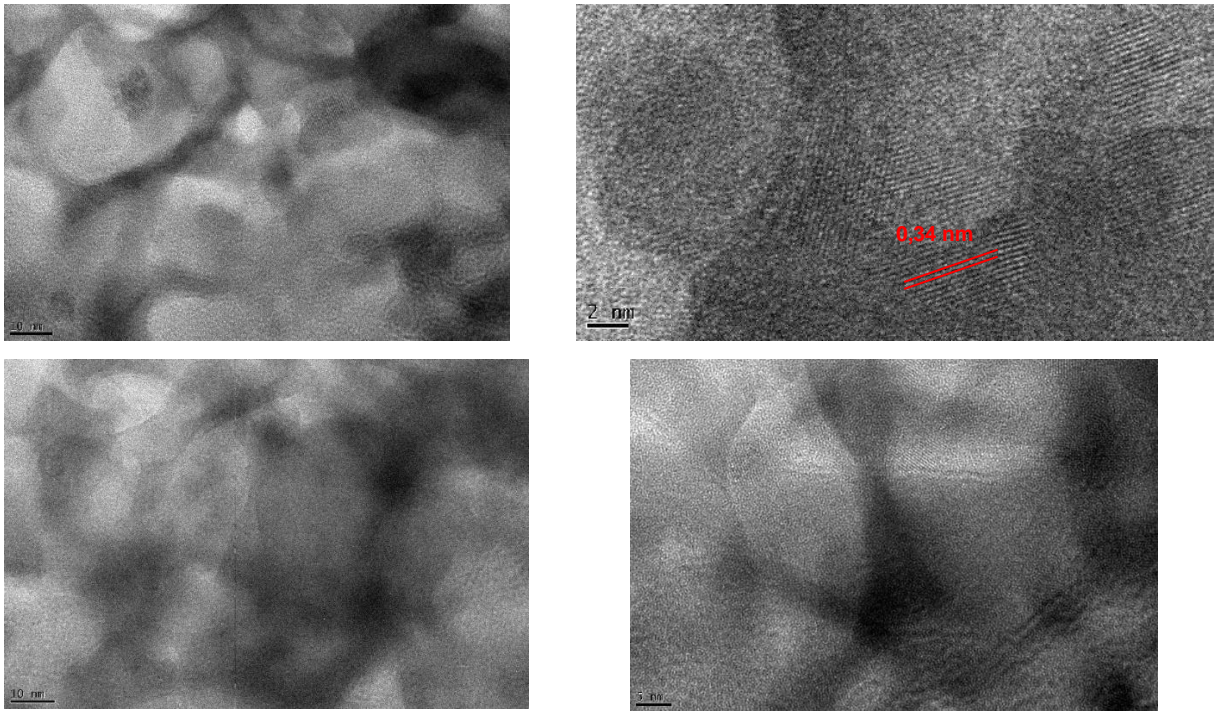


Figura 9- Imagens MET-AR dos cristálitos de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .

Na Figura 10a é mostrada a estrutura do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  trigonal que contém um sítio cristalográfico Sb e dois Cl. O Sb está ligado a seis íons  $\text{Cl}^-$  e forma octaedros  $\text{SbCl}_6$ , com cantos compartilhados através de átomos Cl (Figura 10b). Os átomos Cl das camadas adjacentes formam as camadas mediante interações de van der Waals. Na Figura 10c é mostrada a estrutura do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ortorrômbico que contém dois sítios de Sb independentes e possui octaedros  $\text{SbCl}_6$ . Diferente da fase trigonal, na fase ortorrômbica estes octaedros distorcidos compartilham o canto formando cadeias duplas em zigue-zague ao longo da direção b (Figura 10d).



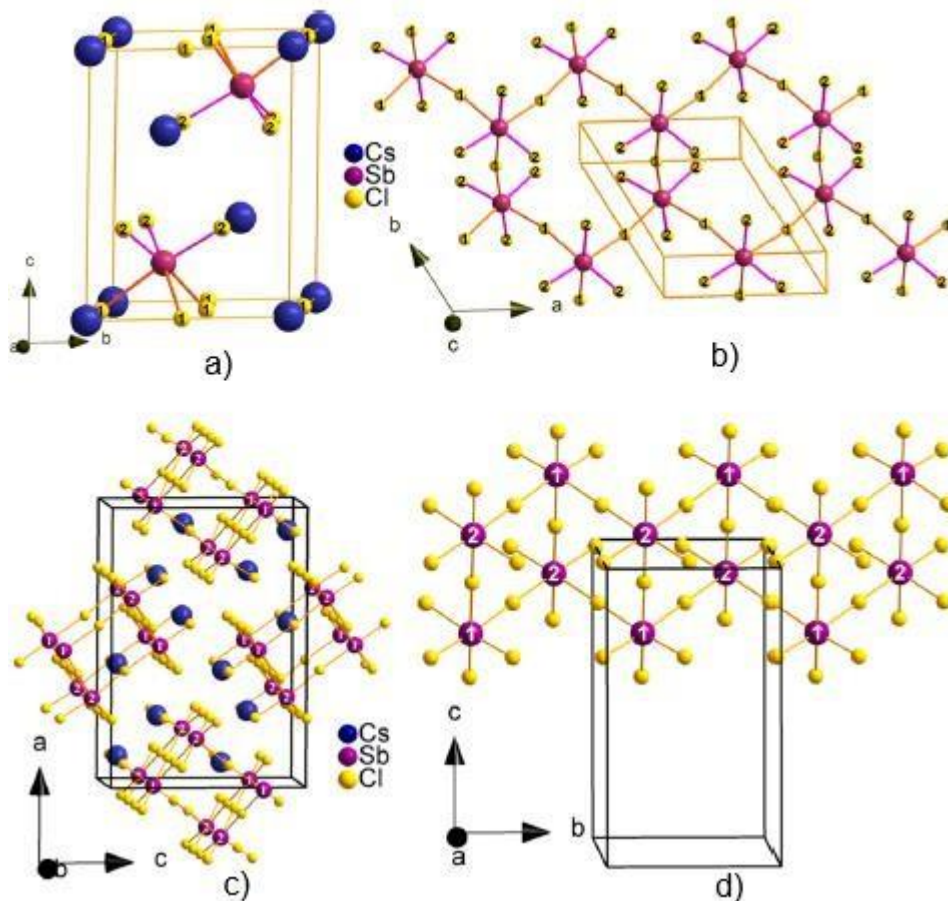


Figura 10: (a) Estrutura de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  trigonal ( $P321$ ) mostrando uma célula unitária ao longo da direção  $[100]$ ; (b) Estrutura em camadas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  trigonal, com octaedros de canto compartilhado; (c) estrutura de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  ortorrômbico ( $Pmcn$ ) ao longo da direção  $[010]$ ; (d) cadeias de octaedros com o canto compartilhado em ziguezague ao longo da direção  $b$  na estrutura ortorrômbica. Números indicando diferentes sítios cristalográficos.<sup>(60)</sup>

Na Figura 11 são mostradas as células unitárias do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  na forma dimérica (0D) e planar (2D). 0D (grupo espacial  $P63/mmc$ , no. 194) e 2D (grupo espacial  $P\bar{3}m1$ , no.164) de octaedros  $\text{SbX}_6$ .<sup>(74,75)</sup> De acordo com a literatura a fase 2D é mais estável.

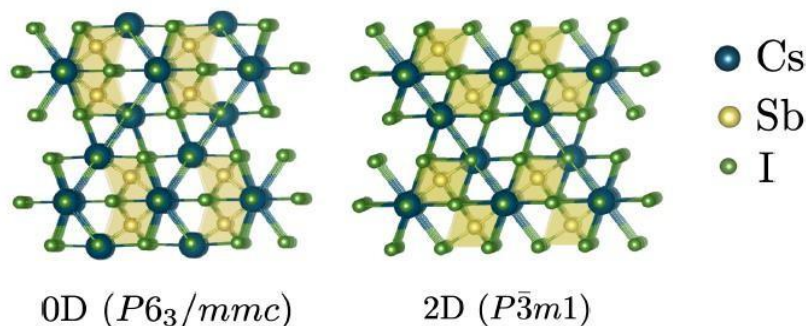


Figura 11: Estrutura cristalina do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  para 0D e 2D.<sup>10</sup>

## 5.2. Caracterização óptica das nanopartículas

Os espectros de absorção Uv-Vis obtidos para os nanocristais de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  estão apresentados na Figuras 12 e revelam modos de absorção na região do visível nas duas amostras. No espectro de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  pode ser observada borda de absorção em 474 nm e para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  observa-se um material que absorve em praticamente toda região do visível com borda de absorção em cerca de 650nm. Para ambas as perovskitas o modo de absorção contínuo é típico de semicondutores que apresentam comportamento de bulk, pois, materiais que apresentam confinamento quântico apresentam níveis de energia discreto e, portanto apresentam espectro de absorção com máximo de absorção (similar a uma gaussiana) assim como espectros de moléculas orgânicas. Através da equação de Tauc, as energias de band gap foram calculadas, plotando  $(\alpha h\nu)^{1/m}$  em função da energia da luz incidente ( $h\nu$ ). Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $m$  é igual a  $\frac{1}{2}$  para gap direto e 2 para gap indireto. No presente trabalho foi calculado o band gap direto, os valores foram obtidos extrapolando a tangente dos gráficos até zero absorbância.

Os espectros de absorção Uv-vis revelam um band gap direto de 2,6 eV para a síntese de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e 1,9 eV para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .<sup>(76)</sup> De acordo com a literatura  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  bulk apresenta band gap de  $\sim 3\text{eV}$ <sup>(77)</sup> e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  na fase de dímero apresenta band gap indireto de 2,50 eV sendo desfavorável para energia fotovoltaica, enquanto a fase em camadas tem um band gap direto de 2,05 eV sendo uma boa escolha como absorvedor ativo para células solares, apresentando absorvidade similar a do  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbI}_3$ .<sup>(71)</sup> Novamente este resultado sugere que tenhamos uma mistura de fases 0D e 2D. Esta mistura ou mesmo a presença da fase 2D também é sugerida pelas imagens fotográficas das amostras (Figura 12), onde para o  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  podemos observar que a amostra

apresenta uma coloração bem avermelhada, o que segundo alguns autores é uma cor característica de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  planar (2D), enquanto a estrutura dimérica (1D) apresenta coloração alaranjada.<sup>(78)</sup>

**Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>**



**Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>**

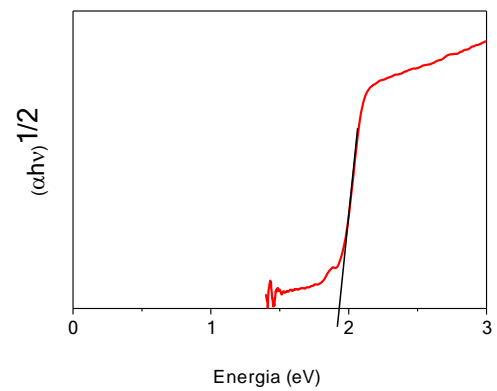
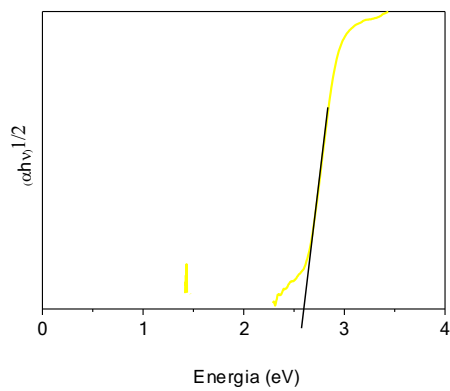
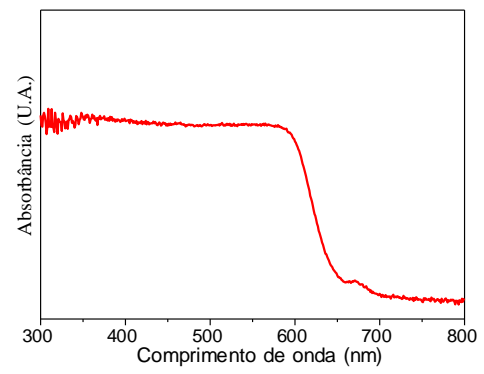
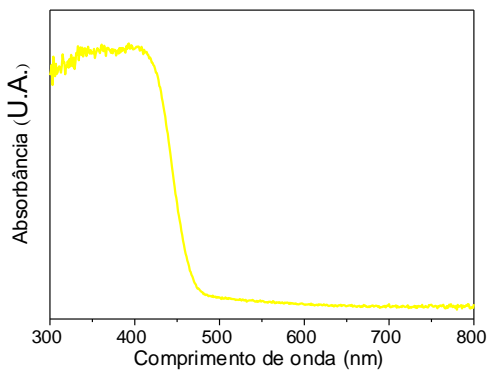
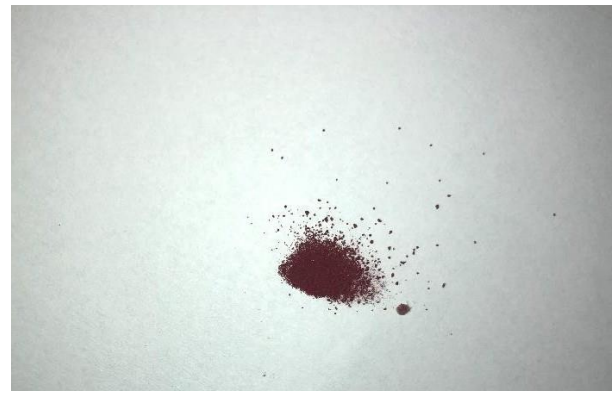


Figura 12: (a) Espectros de absorção UV-Vis de nanopartículas de Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> e Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (b) Gráficos gerados pela aplicação da equação de Tauc, para bandgap direto..



### 5.3. Caracterização estrutural por DRX

O Padrão de difração de raios-X para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  mostra reflexões correspondente a uma estrutura cristalina (Figura 13). Na amostra  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  podemos observar picos em  $22,96^\circ$ ,  $28,29^\circ$ ,  $31,34^\circ$ ,  $40,42^\circ$  e  $47,02^\circ$ , correspondentes aos planos (110), (201), (022), (212), (200) semelhantes ao ICSD 022075 com grupo espacial P-3m1.

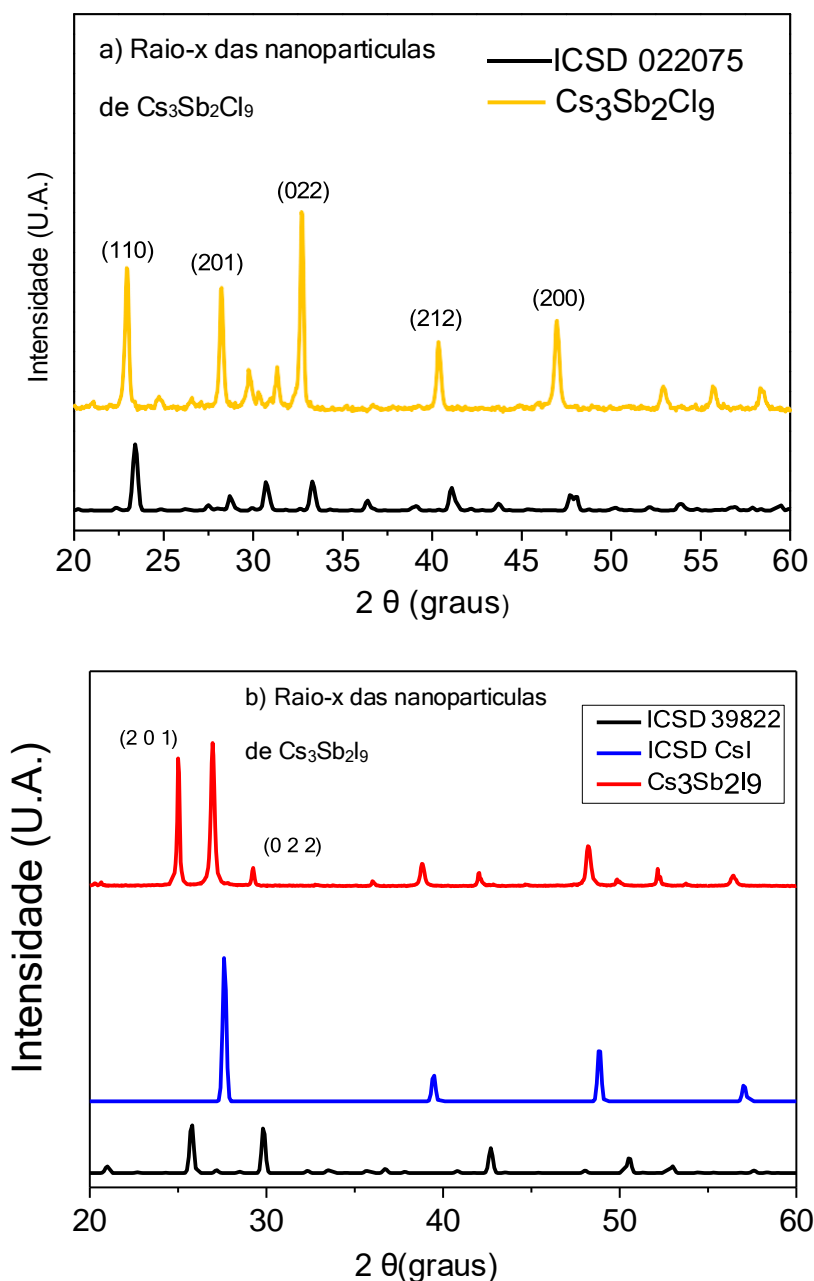


Figura 13: Difratoograma de raio-x das nanoparticulas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  com seus respectivos ICSD padrão.

Para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ -2D, de acordo com a literatura, apresenta um intenso pico de difração em  $2\theta 25,7^\circ$ , correspondendo ao plano (201),<sup>(79,80)</sup> enquanto  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ -0D apresenta dois intensos picos de difração em  $2\theta 19^\circ$  e  $29^\circ$ . Portanto novamente nossos resultados sugerem que temos uma mistura de fases 0D e 2D. Adicionalmente, a presença de um pico de difração em  $39,5^\circ$  é atribuído presença de CsI. Portanto o perfil de difração da amostra sugere que temos uma mistura de sistema dimérico (0D) e planar (2D) de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .

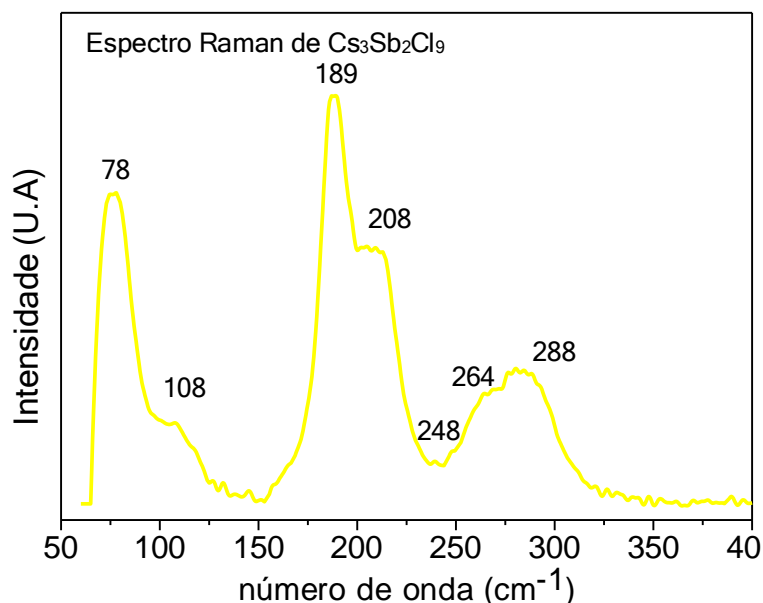
Adicionalmente, comparando a intensidade e largura média a meia altura (FWHM) dos principais picos de difração para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ , os resultados estão de acordo com as imagens de MEV-FEG mostrando a formação de grão maiores para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ , que resulta em um padrão de difração com picos mais estreitos.

#### 5.4. Caracterização por espectroscopia Raman

Não existe na literatura um banco de dados consolidado sobre Raman das perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . Devido a possibilidade de formação de fases 0D, 2D e 3D e que a posição dos modos de vibração pode influenciar a posição dos picos se observa uma certa variação e as vezes até conflito na atribuição de modos de vibração que são característicos de determinadas fases. Na Figura 14 são mostrados os espectros Raman de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  obtidos a temperatura ambiente, com excitação em 785nm e entre 2000 e 200  $\text{cm}^{-1}$ . Samal e colaboradores fizeram um estudo sobre o efeito da substituição de Bismuto em perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ . Para efeito de comparação eles obtiveram  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  na fase trigonal que apresentava dois modos de vibração distintos em Ca 248 e 298  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto a  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  com fase ortorrômbica apresentava três modos de vibração distintos em ca. de 242, 274 e 315  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>(81)</sup> Wu e colaboradores em um estudo sobre o efeito da substituição de manganês em perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ , para a amostra pura observaram modos de vibração em 68,0, 88,5, 255,5, 273,7, e 315.5  $\text{cm}^{-1}$ . Ainda, de acordo com Wanderlingh e colaboradores e Takashi e colaboradores, para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  modos de vibração em 253 e 308  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao modo  $B_{1g}$  de  $\text{SbCl}_3$  e modos  $A_{1g}$ ,  $E_{2g}$  e  $T_{2g}$  de  $\text{CsCl}$ , respectivamente.<sup>(82,83)</sup> Como pode ser observado na Figura 13, para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  os picos mais intensos são observados em 78  $\text{cm}^{-1}$  com um ombro em 108  $\text{cm}^{-1}$ , 189  $\text{cm}^{-1}$  com um ombro em 214, e em 281  $\text{cm}^{-1}$ . Portanto nossa análise de Raman é inconclusiva, mas sugere uma mistura de fases trigonal e

ortorrômbica. Esta mistura já foi obtida em rotas similares descritas na literatura. De acordo com Burschka e colaboradores<sup>(58)</sup> devido ao parâmetro de rede “a” da fase trigonal ser muito parecida ao da fase ortorrômbica as duas fases podem coexistir no mesmo cristal. Em um estudo realizado por estes autores buscando rotas para obtenção de fases puras de nanoestruturas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ , os autores observaram que nas condições de síntese que efetivamente permitiram o controle do formato das partículas na forma de nanofios, eles obtiveram uma mistura das fases trigonal e ortorrômbica.

Para o  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ , embora os resultados anteriores sugerem uma mistura da estrutura planar 2D com a estrutura dimérica (0D) a atribuição dos picos foi realizada com base em dados para estrutura 2D por ser a única que encontramos para comparação. Para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ , na Figura 14 podemos observar modos de vibração em 147,5 e 167,5  $\text{cm}^{-1}$  e adicionalmente é observado um modo de vibração em ca. de 84,5  $\text{cm}^{-1}$ . O modo de vibração em 147,5  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a estiramento assimétrico da ligação Sb-I planar ( $\text{E}_g(\nu_2)$ ). O modo de vibração em 167,5  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento simétrico da ligação Sb-I ( $\text{A}_{1g}(\nu_1)$ ). O modo em ca. de 84,5  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao bending da ligação Sb-I.<sup>(84,85)</sup> De acordo com a literatura, modos de vibração entre 50  $\text{cm}^{-1}$  a 175  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados ao cluster  $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$ . Modos em 53,0  $\text{cm}^{-1}$ , 83,9  $\text{cm}^{-1}$ , 147,6  $\text{cm}^{-1}$  e 165,7  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a flexão e interação Sb-I-Sb, flexão Sb-I modo, estiramento Sb-I antissimétrico e estiramento Sb-I simétrico, respectivamente.<sup>(86)</sup>



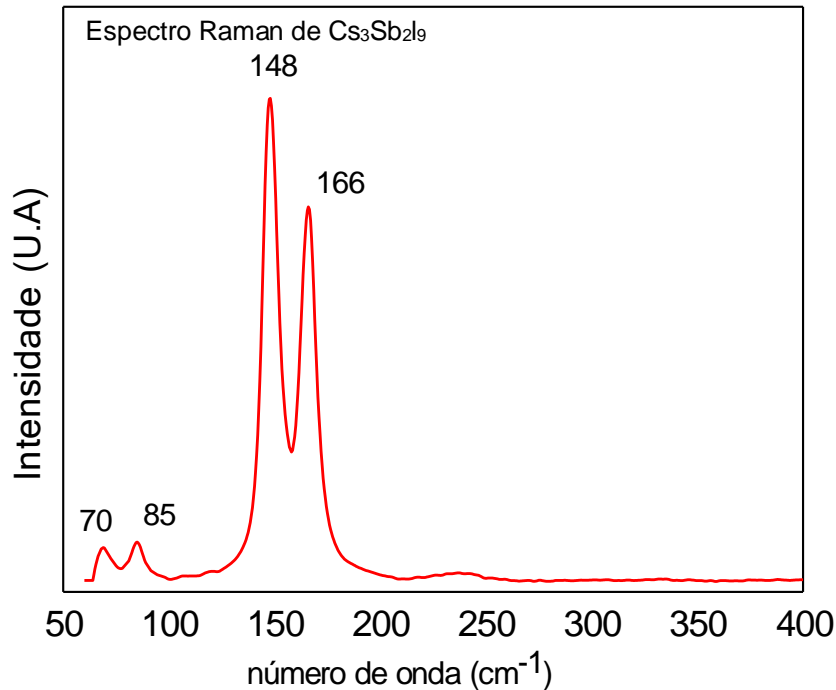
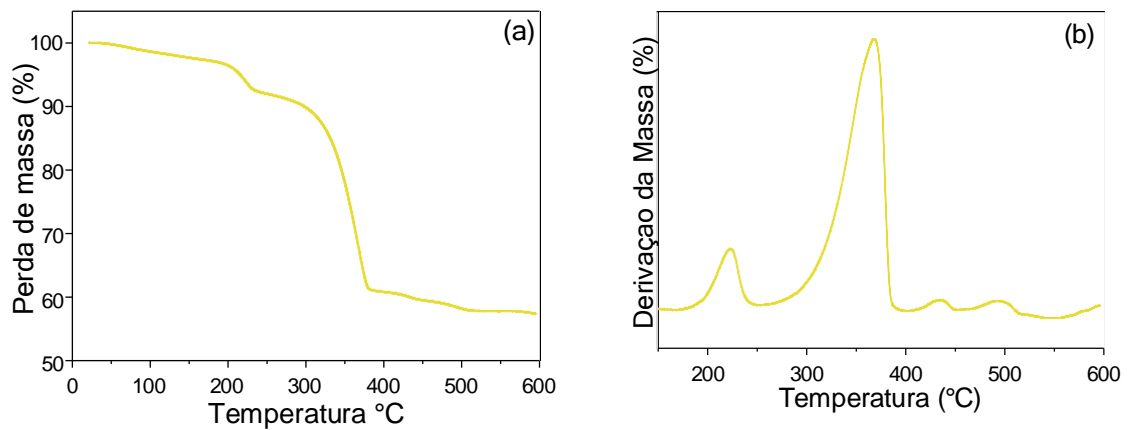


Figura 14: Espectro Raman de Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> e Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>.

### 5.5. Análise térmica por Termogravimetria (TGA)

Considerando aplicações das perovskitas em sistemas fotovoltaicos, Leds ou sensores, o material precisa apresentar estabilidade térmica. A termogravimetria envolve a análise térmica onde a perda ou ganho de massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é tratada em um intervalo de temperatura controlado. A termogravimetria traz informações sobre alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc.<sup>(87)</sup> Na curva obtida para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> (Figura 15a) observou-se uma perda de massa inicial em aproximadamente 46°C, uma perda mais acentuada em 237°C e outra em cerca de 300°C. A perda de massa em baixa temperatura é atribuída a decomposição de ligantes orgânicos,<sup>(88)</sup> a perda de massa em cerca de 237°C pode ser atribuída a evaporação do SbI<sub>3</sub> que tem baixa pressão de vapor nesta temperatura, cerca de 20–30 mmHg.<sup>(89,90)</sup> Na Figura 15b é mostrada a derivada do termograma que indica a temperatura (T<sub>máx</sub>) em que a taxa de degradação é máxima para o Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>

(367°C) e na Figura 15c é mostrada a  $T_{\text{máx}}$  para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (380°C). Em um estudo envolvendo a estabilidade térmica de perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  (X=Cl, Br, I) Li e colaboradores<sup>(91)</sup> concluíram que perovskitas com íons (haletos) maiores tem maior estabilidade térmica, portanto a perovskita de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  apresenta maior estabilidade térmica que  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . Não observamos a mesma estabilidade térmica para nossas amostras. Nós sugerimos que a falta de controle das fases 0D e 2D para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  e trigonal e ortorrômbica para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  são fatores que influenciam a estabilidade térmica das amostras e, portanto, não podemos comparar nossos resultados com a literatura para fases puras.



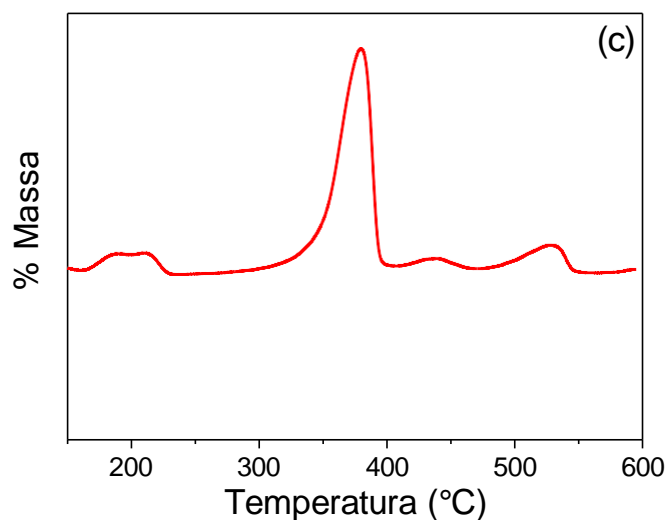


Figura 15- Gráfico de TGA(a) e derivada (b) para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> e derivada para Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (c).

#### 5.6. Caracterização por Espectroscopia de Transmissão no Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho das nanopartículas de Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>X<sub>9</sub> (Cl, I) pode ser utilizada para indicar a presença do ácido oleico, hexadecilamina e octadeceno, usados como solvente e ligantes na formação dos precursores, na superfície das partículas. É importante observar aqui que nossos resultados mostram a formação de nanopartículas, contudo para quantum dots a estabilização contra aglomeração que pode ser proporcionada pelos ligantes é fundamental. De acordo com a literatura a presença de ácido oleico, hexadecilamina e do hidrato de hexadecilamina podem ser comprovados por modos de vibração de C-H em 2914 e 2847 cm<sup>-1</sup> que são semelhantes aos modos de vibração de HDA e HDA·HCl livres. Por não serem polares as ligações C-H não interagem com a superfície das nanopartículas e portanto não se observa um grande deslocamento dos modos de vibração. Vibrações de N-H em 1587 cm<sup>-1</sup> que são características de HDA livre e em 1567 cm<sup>-1</sup> características de HDA·HCl. Ainda modos de vibração na faixa de 3000–3500 cm<sup>-1</sup> característicos de N-H para HDA livre e HDA·HCl. Adicionalmente podem ser observadas vibrações características de C-O do grupo carboxilato de ácido oleico em 1450-1470 cm<sup>-1</sup> e em 1471 e 1495 cm<sup>-1</sup>, que indicam ligação de OLAc na forma de oleato na superfície dos nanocristais.<sup>(92,93,94)</sup> Como pode ser observado na Figura 16, as nanopartículas de

Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> e de Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> estão encapsuladas por moléculas de ligantes, contudo, os mesmos não evitaram a aglomeração das nanopartículas, como foi observado em análises de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 6 e 7).

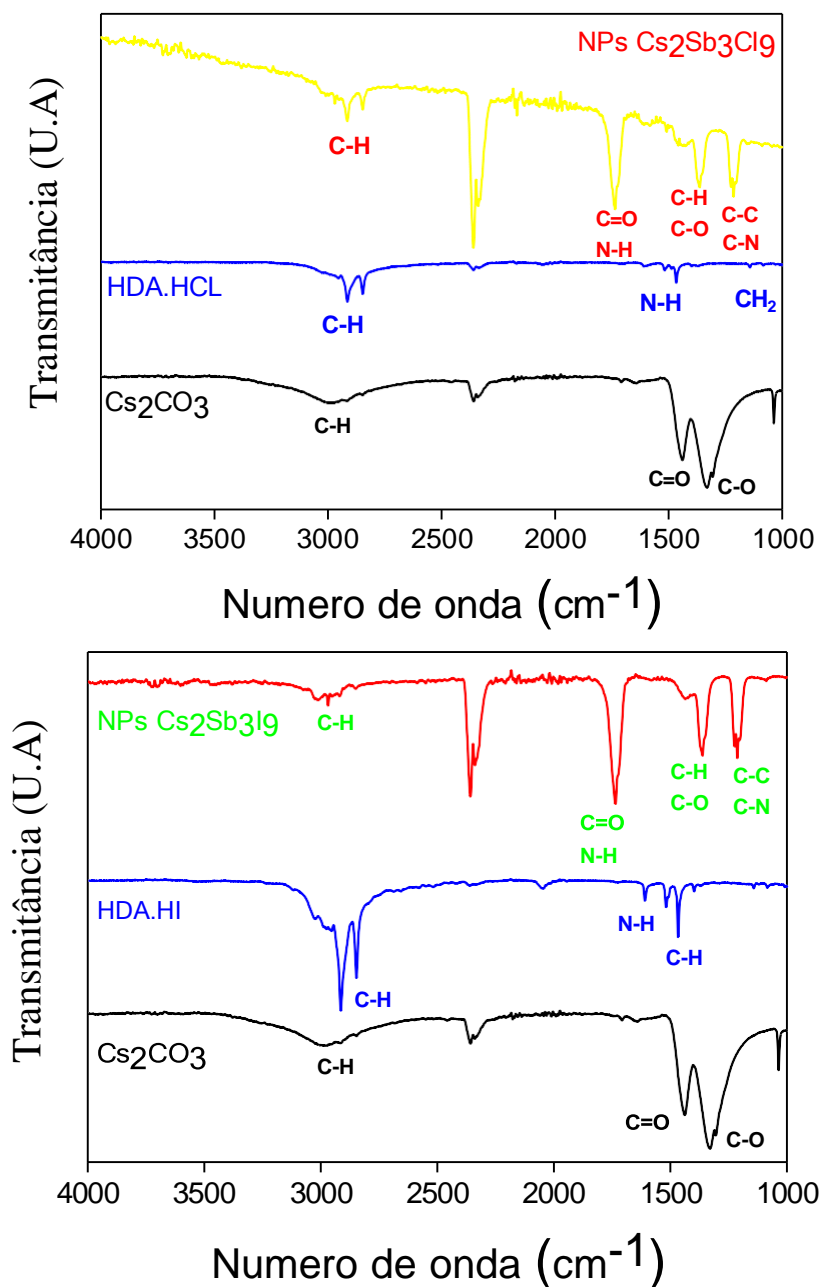


Figura 16- Espectro de transmitância de NPs de Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> e os precursores HDA.HCl e Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e de NPs de Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> e os precursores HDA.HI e Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 5.7. Dopagem das perovskitas

A mistura de haletos é uma estratégia eficaz para estabilizar uma determinada fase de perovskita com band gap adequado para energia solar. Por exemplo, perovskita

cúbica  $\text{CsPbI}_3$  que tem um band gap de 1,73 eV, adequado para aplicação em célula solar, tende a sofrer transformação de fase para tetragonal e apresentar maior bandgap em temperatura ambiente. Este problema pode ser mitigado pela mistura de Iodo com uma pequena quantidade de Br/Cl.<sup>(95,96,97)</sup> De forma similar resultados anteriores mostram que a fase de uma perovskita de antimônio pode ser estabilizada com a mistura de cloro e Iodo.<sup>(15)</sup> Em estudos anteriores foi demonstrando que a fase 0D de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  pode ser convertida em 2D  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  através de tratamento com HCl seguido de tratamento térmico a 160°C.

No presente trabalho, com o objetivo de tentar substituir íons iodeto por íons cloreto na perovskita de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  sem promover a transição de fase 0D para 2D e desta forma manter as características estruturais (mistura de fases) da amostra analisada até este ponto do trabalho, o processo de dopagem foi realizado a 60°C, temperatura muito inferior a necessária para promover transição de 0D para 2D.<sup>(78)</sup> Para tentar substituir íons cloreto por íons iodeto na perovskita  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  foi utilizada rota similar pelo mesmo tempo e sob a mesma temperatura que para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . Na Figura 17 são mostrados os espectros de absorção da perovskita submetidas ao processo de dopagem. Nenhuma mudança aparente é observada no espectro de absorção de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  quando comparada da amostra padrão (ver Figura 12). Contudo é importante observar que ambas as amostras são formadas por partículas bulk, que, portanto, apresentam espectro de absorção contínuo desde a borda de absorção em direção ao ultravioleta. As partículas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  apresentam borda de absorção em maior energia que  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ , portanto se ocorrer dopagem não será possível detectar por UV-Vis pois o espectro da porção dopada ficará escondido atrás do espectro do  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  puro. Quando observamos o espectro o  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  dopado, podemos observar um pequeno deslocamento da borda de absorção para o vermelho. Considerando que a dopagem deve ocorrer de forma substitucional trocando íons cloreto por íons iodeto que pertencem a mesma família da tabela periódica, não esperamos observar o surgimento de estados intermediários de energia, mas somente um deslocamento das bordas de absorção. Portanto os resultados sugerem a troca de íons cloreto por íons iodeto na perovskita de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ .



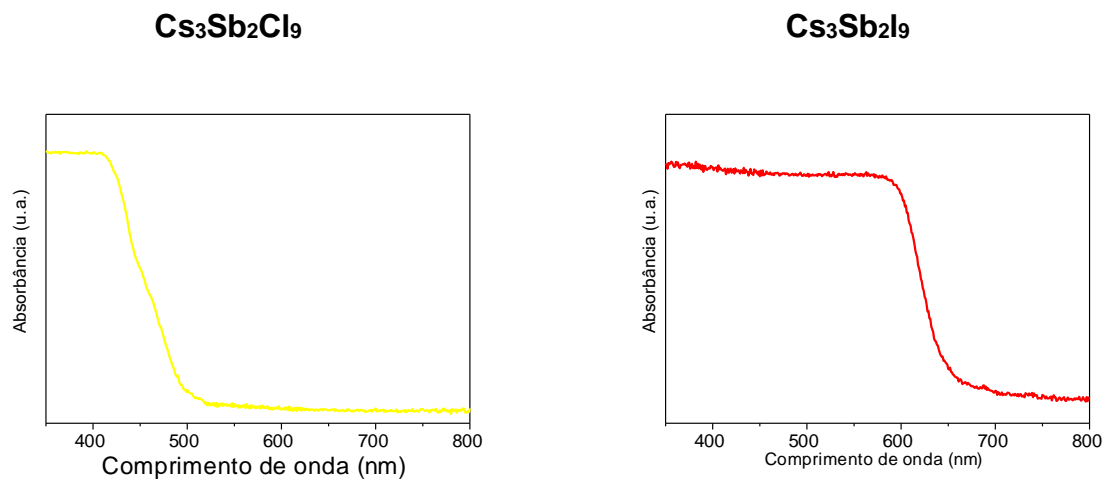


Figura 17: (a) Espectros de absorção UV-Vis de nanopartículas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  após processo de dopagem com I e  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  após processo de dopagem com Cl.

Na Figura 18 são mostrados os difratogramas da perovskita de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  que foi submetida a um processo de dopagem por iodeto e da perovskita de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  que foi submetida a um processo de dopagem por cloreto. Ocorrendo a substituição de átomos de cloro por átomos de iodo na perovskita de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ , de acordo com a Lei de Bragg, quando o espaçamento interplanar ( $d$ ) é ampliado pela presença de  $\text{I}^-$  que tem raios iônicos maiores, é esperado que o ângulo de difração ( $\theta$ ) diminua. Da mesma forma, ocorrendo a substituição de átomos de iodo por átomos de cloro na  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ , a troca por  $\text{Cl}^-$  que tem raio iônico menor deveria aumentar  $\theta$  como resultado. Contudo não foi observado alteração significativa na posição dos picos de difração. Um outro indício para inclusão de íons cloro na perovskita de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ , seria a transformação da perovskita de 0D para 2D, então desta forma iríamos observar um difratograma característico de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  2D de uma estrutura trigonal,<sup>(21)</sup> contudo isso não é observado. De fato, o difratograma é muito similar ao perfil de difração das amostras antes do processo de dopagem Figura 13.

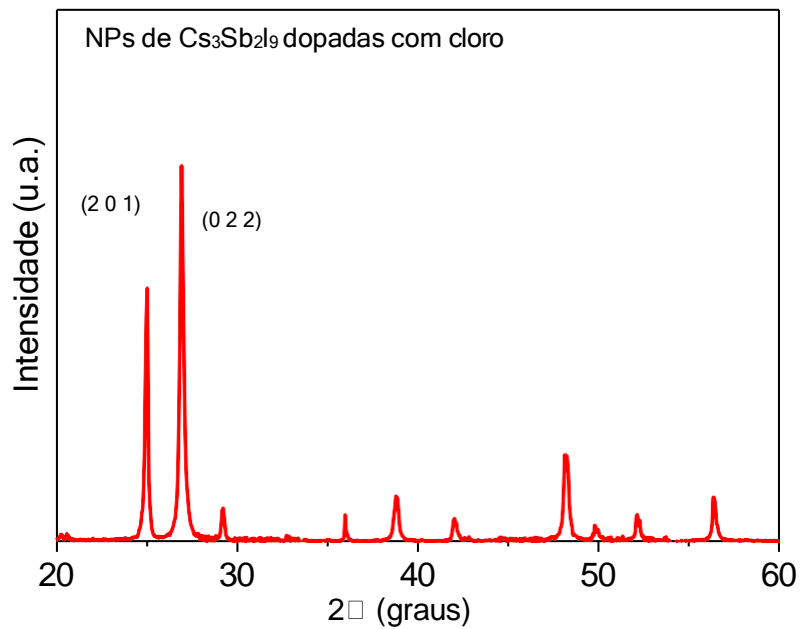
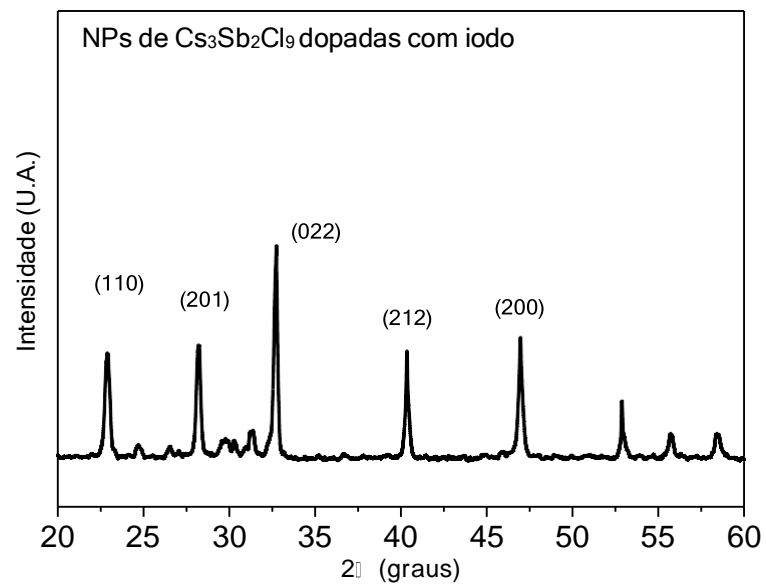


Figura 18: Difratoograma de raio-x das NPs de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  submetidas a dopagem por I<sup>-</sup> e das nanopartículas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  submetidas a dopagem por Cl<sup>-</sup>.

## 6. CONCLUSÕES

Nanopartículas de cloreto de cério e antimônio ( $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ) e iodeto de cério e antimônio ( $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ) foram sintetizadas através de rota de injeção a quente. A rota de síntese escolhida se revelou um grande desafio, principalmente quanto à etapa de obtenção dos hidratos de cloro e de iodo. O período necessário para superação desta etapa foi muito longo reduzindo tempo para testar diferentes condições de síntese. As nanopartículas obtidas não apresentaram distribuição de tamanho controlada, e apesar de terem sido encapsuladas pelos ligantes, estes não evitaram a sua aglomeração. A obtenção de partículas com diferentes tamanhos e formatos pode estar relacionada a uma temperatura de síntese inferior a ideal, resultando em menor taxa de nucleação, logo os núcleos surgem em diferentes ambientes de concentração de monômeros, levando a diferentes dinâmicas de crescimento, produzindo partículas com diferentes formatos. Os resultados sugerem que obtivemos nanopartículas com estequiometria  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  (Cl, I). Contudo, não houve controle de fase, e sim uma mistura de fases trigonal e ortorrômbica que foi observada para as nanopartículas de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  e das fases 0D (dimérica) e 2D (planar) observadas na amostra de  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . A mistura de fases está relacionada principalmente a temperatura da reação, para  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ , a transição de fase 0D-2D é muito próxima a utilizada na síntese,  $170^\circ\text{C}$ , sendo que autores descrevem uma mudança de fase 0D para 2D em temperaturas próximas a  $200^\circ\text{C}$ . Os materiais obtidos apresentam modo de absorção contínuo da região do visível, característica de semicondutores bulk. O processo de dopagem escolhido não resultou em alterações significativas no comportamento óptico ou estrutural das perovskitas, portanto a rota não resultou em troca eficiente dos ânions, dessa forma não podemos esperar alteração na estabilidade que resultaria do processo de dopagem.

Há que se destacar aqui, inclusive para registro histórico, que essa dissertação foi desenvolvida e escrita durante o período de pandemia de COVID-19 que resultou em suspensão das atividades presenciais no Campus por quase dois anos. Infelizmente devido às excepcionalidades causadas pela pandemia não foi possível perseguir todos os objetivos inicialmente propostos, mas o trabalho desenvolvido contribuiu muito para a formação acadêmica da discente com foco principal em síntese e caracterização de semicondutores.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1 Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050–6051.
- 2 Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat. Photonics* 2014, 8, 506–514.
- 3 Shi, Z. F.; Li, Y.; Zhang, Y. T.; Chen, Y. S.; Li, X. J.; Wu, D.; Xu, T. T.; Shan, C. X.; Du, G. T. High-Efficiency and Air-Stable Perovskite Quantum Dots Light-Emitting Diodes with an All-Inorganic Heterostructure. *Nano Lett.* 2017, 17, 313–321.
- 4 Zhang, S. T.; Yi, C.; Wang, N. N.; Sun, Y.; Zou, W.; Wei, Y. Q.; Cao, Y.; Miao, Y. F.; Li, R. Z.; Yin, Y.; Zhao, N.; Wang, J. P.; Huang, W. Efficient Red Perovskite Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Multiple Quantum Wells. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1606405.
- 5 Akkerman, Q. A.; Rainò, G.; Kovalenko, M. V.; Manna, L. Genesis, Challenges and Opportunities for Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Nat. Mater.* 2018, 17, 394–405.
- 6 Fu, Y. P.; Wu, T.; Wang, J.; Zhai, J. Y.; Shearer, M. J.; Zhao, Y. Z.; Hamers, R. J.; Kan, E. J.; Deng, K. M.; Zhu, X. Y.; Jin, S. Stabilization of the Metastable Lead Iodide Perovskite Phase via Surface Functionalization. *Nano Lett.* 2017, 17 (7), 4405–4414.
- 7 Swarnkar, A.; Chulliyil, R.; Ravi, V. K.; Irfanullah, M.; Chowdhury, A.; Nag, A. Colloidal CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals: Luminescence Beyond Traditional Quantum Dots. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015, 54, 15424–15428.
- 8 Cao, Y.; Wang, N. N.; Tian, H.; Guo, J.; Wei, Y.; Chen, H.; Miao, Y. F.; Zou, W.; Pan, K.; Cao, H.; Ke, Y.; Xu, M.; Wang, Y.; Yang, M.; Du, K.; Fu, Z. W.; Kong, D. H.; Dai, X.; Jin, Y. Z.; Li, G. Q.; Li, H.; Peng, Q. M.; Wang, J. P.; Huang, W.; He, Y. Perovskite Light-Emitting Diodes Based on Spontaneously Formed Submicrometre-Scale Structures. *Nature* 2018, 562, 249–253.
- 9 Kim, Y.-H.; Kim, S.; Jo, S. H.; Lee, T.-W. Metal Halide Perovskites: From Crystal Formations to Light-Emitting-Diode Applications. *Small Methods* 2018, 2, 1800093.
- 10 Caroline de Mayrincka, André Felipe Vale da Fonseca e Marco Antônio Schiavon. Nanocristais de perovskitas coloidais: histórico, propriedades e aplicações. *Quim. Nova*, Vol. 43, No. 9, 1264-1276, 2020.
- 11 <https://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html>.
- 12 Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* 1926, 14, 477–485.
- 13 J. Mats and L. Peter, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, 20, 264001.

- 
- 14 Grabowska, E.; Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review *Appl. Catal. B-Environ.* 2016, 186, 97.
- 15 Jack Yang. Composition and dimension dependent static and dynamic stabilities of inorganic mixed halide antimony perovskites. *J. Mater. Chem. C*, 2021,9, 8891- 8901.
- 16 Y. T. Huang, S. R. Kavanagh, D. O. Scanlon, A. Walsh and R. L. Z. Hoye, *Nanotechnology*, 2021, 32, 132004.
- 17 Saparov, B.; Hong, F.; Sun, J.-P.; Duan, H.-S.; Meng, W.; Cameron, S.; Hill, I. G.; Yan, Y.; Mitzi, D. B. Thin-film preparation and characterization of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>: A lead-free layered perovskite semiconductor. *Chem. Mater.* 2015, 27, 5622.
- 18 Singh, A.; Boopathi, K. M.; Mohapatra, A.; Chen, Y. F.; Li, G.; Chu, C. W. Photovoltaic performance of vapor-assisted solution-processed layer polymorph of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2018, 10, 2566.
- 19 N. Giesbrecht, A. Weis and T. Bein, *J. Phys. Energy*, 2020, 2, 024007.
- 20 J.-P. Correa-Baena, L. Nienhaus, R. C. Kurchin, S. Sik Shin, S. Wieghold, N. T. Putri Hartono, M. Layurova, N. D. Klein, J. R. Poindexter, A. Polizzotti, S. Sun, M. G. Bawendi and T. Buonassisi, *Chem. Mater.*, 2018, 30, 3734–3742.
- 21 J. Mei, M. Liu, P. Vivo and V. Pecunia, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 2106295.
- 22 Arto Hiltunen, Noora Lamminen, Henri Salonen, Maning Liu and Paola Vivo, Efficiency improvement for perovskite-inspired Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> solar cells using P3HT as the hole transport material. *Sustainable Energy Fuels*, 2022, 6, 217.
- 23 Kihara, K.; Sudo, T. The Structure of  $\alpha$ -Type Cesium Antimony Nonachloride, Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 1971, 134, 142– 144.
- 24 Kihara, K.; Sudo, T. The Crystal Structures of  $\beta$ -Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> and Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1974, 30, 1088–1093.
- 25 NIE, R.; SUMUKAM, R. R.; REDDY, S. H.; BANAVOTH, M.; SEOK, S.; Lead-free perovskite solar cells enabled by hetero-valent substitutes. *Energy Environ. Sci.*, v. 13, p. 2363-2385, 2020.
- 26 Yamada, K.; Sera, H.; Sawada, S.; Tada, H.; Okuda, T.; Tanaka, H. Reconstructive Phase Transformation and Kinetics of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> by Means of Rietveld Analysis of X-Ray Diffraction and <sup>127</sup>I NQR. *J. Solid State Chem.* 1997, 134, 319.
- 27 Kim, H.-S.; Im, S. H.; Park, N.-G. Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 5615–5625.

- 
- 28 Hoefler, S. F.; Trimmel, G.; Rath, T. Progress on Lead-Free Metal Halide Perovskites for Photovoltaic Applications: A Review. *Monatsh. Chem.* 2017, 148, 795–826.
- 29 Mengling Xia, Jun-Hui Yuan, Guangda Niu, Xinyuan Du, Lixiao Yin, Weicheng Pan, Jiajun Luo, Zhigang Li, Hongtao Zhao, Kan-Hao Xue, Xiangshui Miao, and Jiang Tang. Unveiling the Structural Descriptor of A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X<sub>9</sub> Perovskite derivatives toward X-Ray Detectors with Low Detection Limit and High Stability. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 1910648.
- 30 Federico Locardi, Matilde Cirignano, Dmitry Baranov, Zhiya Dang, Mirko Prato, Filippo Drago, Maurizio Ferretti, Valerio Pinchetti, Marco Fanciulli, Sergio Brovelli, Luca De Trizio, and Liberato Manna. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 12989–12995.
- 31 *Chem. Rev.* 2019, 119, 3036–3103.
- 32 Murray, C. B., Norris, D. J., Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115 (19), 8706–8715.
- 33 Kwon, S. G., Hyeon, T.; Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small*, 2011, 7 (19), 2685-2702.
- 34 Reiss, P., Carriere, M., Lincheneau, C., Vaure, L., Tamang, S.; Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials, *Chem. Rev.* 2016, 116 (18), 10731–10819.
- 35 Yun, B., Zhu, H., Yuan, J., Sun, Q., Li, Z.; Synthesis, modification and bioapplications of nanoscale copper chalcogenides. *J. Mater. Chem. B.* 2020, 8 (22), 4778 — 4812.
- 36 LAMER, V. K. e DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (11), 4847-4854, 1950.
- 37 ABE, S., CAPEK, R. K., GEYTER, B. D., HENS, Z. Reaction Chemistry/Nanocrystal Property Relations in the Hot Injection Synthesis, the Role of the Solute Solubility. *ACS Nano*, 7(2), 943-949, 2013.
- 38 RAO, C. N. R. Achim Müller and Cheetham, A. K. *Nanomaterials Chemistry: recent developments and new directions*; Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2007; p 139.
- 39 West, Anthony R.; *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd Edition, ISBN: 978-1-119-94294-8; John Wiley & Sons. Inc. (2014).
- 40 Dengjie Chen, Chi Chen†, Zarah Medina Baiyee, Zongping Shao, and Francesco Ciucci; *Nonstoichiometric Oxides as Low-Cost and Highly-Efficient*

---

Oxygen Reduction/Evolution Catalysts for Low-Temperature Electrochemical Devices; Chem. Rev., 2015, 115 (18), pp 9869–9921.

41 Eric W. McFarland and Horia Metiu; Catalysis by Doped Oxides; Chem. Rev., 2013, 113 (6), pp 4391–4427.

42 B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, second edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1978.

43 Kittel, Charles Introduction to Solid State Physics ISBN 0-471-11181-3 John Wiley & Sons. Inc. (1996).

44 XiaohuiMa.; LiqunYang.; KaixiangLei.; ShijianZheng.; CongChen.; HongweiSong. Doping in inorganic perovskite for photovoltaic application. Volume 78, December 2020, 105354.

45 Weijie Chen.; Xinqi Li.; Yaowen Li and Yongfang Li. A review: crystal growth for high-performance all-inorganic perovskite solar cells. Energy Environ. Sci.2020, 13, 1971-1996.

46 Yanan Li.; Jialong Duan.; Haiwen Yuan.; Yuanyuan Zhao.; Benlin He. Lattice Modulation of Alkali Metal Cations Doped  $\text{Cs}_{1-x}\text{R}_x\text{PbBr}_3$  Halides for Inorganic Perovskite Solar Cells. Volume 2, Issue10, October 2018, 1800164.

47 Bo Li.; Yanan Zhang.; Luyuan Zhang.; Longwei Yin.  $\text{PbCl}_2$ -tuned inorganic cubic  $\text{CsPbBr}_3(\text{Cl})$  perovskite solar cells with enhanced electron lifetime, diffusion length and photovoltaic performance. Journal of Power Sources. Volume 360, 31 August 2017, Pages 11-20.

48 NREL's 'Best Research-Cell Efficiencies. [www.nrel.gov/](http://www.nrel.gov/). Disponível em: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Acesso em 25/02/2022.

49 Holger T. Grahn; Introduction to Semiconductor Physics; World Scientific, 1999.

50 W. Shockley, Electrons and holes in semiconductors with applications to transistor electronics. New York: van Nostrand, 1950.

51 Zhaoning Song, Suneth C. Wathage, Adam B. Phillips, Michael J. Heben; Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications; J. of Photonics for Energy, (2016) 6(2), 022001.

52 Su'ait, M.S., Rahman, M.Y.A., Ahmad, A.; Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Sol. Energy*. 2015, 115,452.

53 Sadia Ameen; M. Shaheer Akhtar; Hyung-Shik Shin; Mohammad Khaja Nazeeruddin; Chapter Five - Charge-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells; Advances in Inorganic Chemistry, Volume 72, 2018, Pages 185-246.

- 
- 54 A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050–6051.
- 55 H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel and N. G. Park, *Sci. Rep.*, 2012, 2, 591.
- 56 Guangda Niu, Xudong Guo and Liduo Wang Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 8970.
- 57 H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu and Y. Yang, *Science*, 2014, 345, 542–546.
- 58 J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nature*, 2013, 499, 316–319.
- 59 J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal and S. I. Seok, *Nano Lett.*, 2013, 13, 1764–1769.
- 60 Jack Yang. Composition and dimension dependent static and dynamic stabilities of inorganic mixed halide antimony perovskites. *J. Mater. Chem. C*, 2021,9, 8891- 8901.
- 61 Yamada, K.; Sera, H.; Sawada, S.; Tada, H.; Okuda, T.; Tanaka, H. Reconstructive Phase Transformation and Kinetics of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  by Means of Rietveld Analysis of X-Ray Diffraction and  $^{127}\text{I}$  NQR. *J. Solid State Chem.* 1997, 134, 319.
- 62 Yamada, K.; Sera, H.; Sawada, S.; Tada, H.; Okuda, T.; Tanaka, H. Reconstructive Phase Transformation and Kinetics of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  by Means of Rietveld Analysis of X-Ray Diffraction and  $^{127}\text{I}$  NQR. *J. Solid State Chem.* 1997, 134, 319–325.
- 63 Bapi Pradhan, Gundam Sandeep Kumar, Sumanta Sain, Amit Dalui, Uttam Kumar Ghorai, Swapan Kumar Pradhan, Somobrata Acharya. Size Tunable Cesium Antimony Chloride Perovskite Nanowires and Nanorods. *Chem. Mater.* 2018, 30, 2135–2142.
- 64 Yingying Wang, Qixin Zhou , Yongfa Zhu , Dongsheng Xu, *Applied Catalysis B: Environmental* 294 (2021) 120236.
- 65 Niu, G.; Li, W.; Meng, F.; Wang, L.; Dong, H.; Qiu, Y. Study on The Stability Of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Films and The Effect of Post-Modification by Aluminum Oxide in All-Solid-State Hybrid Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2 (3), 705–710.
- 66 Yang, J.; Siempelkamp, B. D.; Liu, D.; Kelly, T. L. Investigation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques. *ACS Nano* 2015, 9 (2), 1955–1963.



- 
- 67 Saporov, B.; Hong, F.; Sun, J.-P.; Duan, H.-S.; Meng, W.; Cameron, S.; Hill, I. G.; Yan, Y.; Mitzi, D. B. Thin-Film Preparation and Characterization of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>: A Lead-Free Layered Perovskite Semiconductor. *Chem. Mater.* 2015, 27 (16), 5622–5632.
- 68 Singh, A.; Boopathi, K. M.; Mohapatra, A.; Chen, Y. F.; Li, G.; Chu, C. W. Photovoltaic Performance of Vapor-Assisted Solution-Processed Layer Polymorph of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10 (3), 2566–2573.
- 69 Trupthi Devaiah Chonamada, Arka Bikash Dey, Pralay K. Santra, Degradation Studies of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>: A Lead-Free Perovskite, *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 47–55.
- 70 Ting Geng, Zhiwei Ma, Yaping Chen, Ye Cao, Pengfei Lv, Nan Li and Guan Jun Xiao. Bandgap engineering in two-dimensional halide perovskite Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> nanocrystals under pressure. *Nanoscale*, 2020, 12, 1425.
- 71 F. Umar, J. Zhang, Z. Jin, I. Muhammad, X. Yang, H. Deng, K. Jahangeer, Q. Hu, H. Song, J. Tang, *Adv. Opt. Mater.* 2019, 7, 1801368.
- 72 A. Singh, K. M. Boopathi, A. Mohapatra, Y. F. Chen, G. Li, C. W. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 2566.
- 73 Y. Peng, F. Li, Y. Wang, Y. Li, R. L. Z. Hoye, L. Feng, K. Xia, V. Pecunia, *Appl. Mater. Today* 2020, 19, 100637.
- 74 Jack Yang. Composition and dimension dependent static and dynamic stabilities of inorganic mixed halide antimony perovskites. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9, 8891-8901.
- 75 Yamada, K.; Sera, H.; Sawada, S.; Tada, H.; Okuda, T.; Tanaka, H. Reconstructive Phase Transformation and Kinetics of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> by Means of Rietveld Analysis of X-Ray Diffraction and 127I NQR. *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 319.
- 76 Khursheed Ahmad and Shaikh M. Mobin. Recent Progress and Challenges in A<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>X<sub>9</sub>-Based Perovskite Solar Cells. *ACS Omega* 2020, 5, 28404–28412.
- 77 Vargas, B.; Ramos, E.; Pérez-Gutiérrez, E.; Alonso, J. C.; Solís-Ibarra, D. A Direct Bandgap Copper–Antimony Halide Perovskite. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 9116–9119.
- 78 Bayrammurad Saporov, Feng Hong, Jon-Paul Sun, Hsin-Sheng Duan, Weiwei Meng, Samuel Cameron, Ian G. Hill, Yanfa Yan, and David B. Mitzi. Thin-Film Preparation and Characterization of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>: A Lead-Free Layered Perovskite Semiconductor. *Chem. Mater.* 2015, 27, 5622–5632.
- 79 Yamada, K.; Sera, H.; Sawada, S.; Tada, H.; Okuda, T.; Tanaka, H. Reconstructive Phase Transformation and Kinetics of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> by Means of Rietveld Analysis of X-Ray Diffraction and 127I NQR. *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 319-325.

- 80 Saparov, B.; Hong, F.; Sun, J.-P.; Duan, H.-S.; Meng, W.; Cameron, S.; Hill, I. G.; Yan Y.; Mitzi, D. B. Thin-Film Preparation and Characterization of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ : A Lead-Free Layered Perovskite Semiconductor. *Chem. Mater.* 2015, 27, 5622-5632.
- 81 Abinash Pradhan, Subash Chandra Sahoo, Akshay Kumar Sahu, and Saroj L Samal. Effect of Bi substitution on  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ : Structural Phase Transition and Band Gap Engineering. *Cryst. Growth Des.*
- 82 Shimizu, H.; Ohbayashi, Y.; Yamamoto, K.; Abe, K.; Midorikawa, M.; Ishibashi, Y.; Takagi, Y. Second-Order Raman Spectra of CsCl Single Crystals. *J. Phys. Chem. Solids* 1976, 37, 411-415.
- 83 Fontana, M.; Maisano, G.; Migliardo, P.; Vasi, C.; Wanderlingh, F. Raman Scattering and Melting Point in  $\text{SbCl}_3$ . *Opt. Acta* 1980, 27, 1087-1093.
- 84 Nakamoto, K., Applications in Inorganic Chemistry. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc.: 2008; pp 149-354.
- 85 Laane, J.; Jagodzinski, P. W., Low-frequency vibrational spectra of bromo- and iodobismuthates and the observation of a trans effect. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 44-49.
- 86 Ting Geng, Zhiwei Ma, Yaping Chen, Ye Cao, Pengfei Lv, Nan Li and GuanJun Xiao. Bandgap engineering in two-dimensional halide perovskite  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  nanocrystals under pressure. *Nanoscale*, 2020, 12, 1425.
- 87 Canevarolo Jr., S. B., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, São Paulo, 2003, 212.
- 88 Kulbak, M.; Gupta, S.; Kedem, N.; Levine, I.; Bendikov, T.; Hodes, G.; Cahen, D. Cesium Enhances Long-Term Stability of Lead Bromide Perovskite-Based Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 167-172.
- 89 Singh, A.; Boopathi, K. M.; Mohapatra, A.; Chen, Y. F.; Li, G.; Chu, C. W. Photovoltaic Performance of Vapor-Assisted Solution-Processed Layer Polymorph of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10 (3), 2566-2573.
- 90 Sime, R. J. The Vapor Pressures and Bond Energies of Some Antimony Halides. *J. Phys. Chem.* 1963, 67 (2), 501-503.
- 91 Liao, M.; Shan, B.; Li, M. In Situ Raman Spectroscopic Studies of Thermal Stability of All-Inorganic Cesium Lead Halide ( $\text{CsPbX}_3$ , X = Cl, Br, I) Perovskite Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 10 (6), 1217-1225.

- 
- 92 Pal, J.; Manna, S.; Mondal, A.; Das, S.; Adarsh, K. V.; Nag, A. Colloidal Synthesis and Photophysics of  $M_3Sb_2I_9$  ( $M = Cs$  and  $Rb$ ) Nanocrystals: Lead-Free Perovskites. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017, 56, 14187–14191.
- 93 Ravi, V. K.; Santra, P. K.; Joshi, N.; Chugh, J.; Singh, S. K.; Rensmo, H.; Ghosh, P.; Nag, A. Origin of the Substitution Mechanism for the Binding of Organic Ligands on the Surface of  $CsPbBr_3$  Perovskite Nanocubes. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 4988–4994.
- 94 Pan, A.; He, B.; Fan, X.; Liu, Z.; Urban, J. J.; Alivisatos, A. P.; He, L.; Liu, Y. Insight into the Ligand-Mediated Synthesis of Colloidal  $CsPbBr_3$  Perovskite Nanocrystals: The Role of Organic Acid, Base, and Cesium Precursors. *ACS Nano* 2016, 10, 7943–7954.
- 95 Akkerman, Q. A.; D’Innocenzo, V.; Accornero, S.; Scarpellini, A.; Petrozza, A.; Prato, M.; Manna, L. Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 10276.
- 96 Dastidar, S.; Egger, D. A.; Tan, L. Z.; Cromer, S. B.; Dillon, A. D.; Liu, S.; Kronik, L.; Rappe, A. M.; Fafarman, A. T. High chloride doping levels stabilize the perovskite phase of cesium lead iodide. *Nano Lett.* 2016, 16, 3563.
- 97 Bai, D.; Bian, H.; Jin, Z.; Wang, H.; Meng, L.; Wang, Q.; Liu, S. F. Temperature-assisted crystallization for inorganic  $CsPbI_2$  Br perovskite solar cells to attain high stabilized efficiency 14.81%. *Nano Energy* 2018, 52, 408.