



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAUL BATISTA PEIXOTO

**PEROVSKITAS DE HALETOS INORGÂNICAS SOB CONDIÇÕES EXTREMAS DE
TEMPERATURA E PRESSÃO**

FORTALEZA

2023

RAUL BATISTA PEIXOTO

PEROVSKITAS DE HALETOS INORGÂNICAS SOB CONDIÇÕES EXTREMAS DE
TEMPERATURA E PRESSÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P431p Peixoto, Raul Batista.
Perovskitas de haleto inorgânicas sob condições extremas de temperatura e pressão / Raul Batista Peixoto. –
2023.
55 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação
em Física, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.

1. Perovskitas de haleto. 2. Análise vibracional. 3. Espectroscopia Raman. I. Título.

CDD 530

RAUL BATISTA PEIXOTO

PEROVSKITAS DE HALETOS INORGÂNICAS SOB CONDIÇÕES EXTREMAS DE
TEMPERATURA E PRESSÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 17/07/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araújo
Paschoal (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Bruno Souza Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rosivaldo Xavier
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

À minha família, por sua capacidade de acreditar e investir em mim. Pai, posso não ter sua presença, mas guardo seus conselhos e lembranças em meu coração.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aqueles que me acompanharam e que me apoiaram nessa etapa da minha vida. Primeiramente, a minha mãe Emanuela por sempre ter me apoiado, e mesmo com todas as dificuldades fez de tudo para que eu pudesse me dedicar aos estudos e chegar onde cheguei. Ao meu padastro Claudemiro que sempre buscou me ajudar de todas as formas e proporcionar conforto e carinho a nossa família. Aos meus irmãos Rauane, Rilane e Ruan por estarem presentes e acreditarem em mim.

A minha namorada, Amanda, que sempre esteve comigo, acreditando e me apoiando em todas as situações e que sempre teve muita paciência comigo. Ao meu pai Marcos Venício, que infelizmente não pode me acompanhar nessa jornada pessoalmente, mas sempre estará comigo em meus pensamentos, minhas lembranças e como a referência de pai que foi. Também gostaria de agradecer ao meu orientador Carlos William de Araújo Paschoal por ter me orientado ao longo do mestrado, ter me dado a oportunidade de ser seu aluno e proporcionar tanto aprendizado. Agradeço ao Juan do grupo de pesquisa pela paciência e todos os ensinamentos das técnicas que utilizei durante o mestrado. Também agradeço ao Daniel Militão pelas conversas na sala da pós graduação, auxílio nos experimentos de Raman e pela paciência com relação as perguntas que sempre faço a ele. Ao Bruno e ao Nailson pelo auxílio com relação aos meus estudos para a seleção do doutorado que foram de grande ajuda na minha aprovação.

Agradeço ao Departamento de Física da UFC e a todos os professores pelo apoio em vários momentos. Agradeço ao CNPq pela oportunidade de fomento. Agradeço a meu professor do ensino médio Eriksson Mendes que me incentivou a cursar física e a todos os meus professores do ensino médio que tiveram um papel crucial para que eu ingressasse em uma universidade pública e conseguisse assim ingressar posteriormente numa pós graduação. Agradeço também a todos os meus amigos do ensino médio de que tenho contato até hoje e acreditam no meu potencial. Finalmente, agradeço aos amigos que fiz durante a graduação e mestrado, em especial Lucas que me acompanhou durante o estudo das disciplinas do mestrado e foi um grande amigo, a Lara que me acompanha nos estudos das disciplinas e conversa comigo sobre coisas da vida e, portanto, tenho um grande apreço.

RESUMO

As perovskitas de haleto tem demonstrado grande potencial para aplicação em células solares fotovoltaicas, diodos emissores de luz (LEDs) e fotodetectores por sua estabilidade e desempenho optoeletrônicos. As perovskitas totalmente inorgânicas tem sido vistas como uma solução a instabilidade a condições ambientais das perovskitas orgânicas-inorgânicas, além disso sua toxicidade como em compostos baseados em chumbo tem sido um desafio na aplicação dessas perovskitas como dispositivo comercial. Nessa perspectiva, foi utilizado o método de evaporação lenta do solvente para a obtenção das perovskitas totalmente inorgânicas $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ e CsAgBr_2 , cujo as propriedades vibracionais em condições extremas de temperatura e pressão foram investigadas por meio de espectroscopia Raman. A medida de difração de raios-X em monocristal confirmou a estrutura cúbica com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ do composto $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ já conhecida na literatura, foram encontrados 3 modos na pressão inicial 0,18 GPa, um desses modos não reportado na literatura, não foram encontrados indícios de transição de fase estrutural no intervalo de 0,8 - 7,06 GPa confirmando a grande estabilidade de sua rede octaédrica e seu completo retorno a condição inicial revela sua resiliência. Para o composto CsAgBr_2 a medida de Difração de raios-X em monocristal confirmou a estrutura ortorrômbica com grupo espacial Cmcm , reportada na literatura. No espectro Raman em baixas temperaturas 7 modos foram observados em 300 K e 10 modos foram observados em 10 K, não foram encontrados indícios de transição de fase estrutural, apenas resolução dos modos, indicando boa estabilidade térmica do composto em baixas temperaturas. No espectro em pressão ambiente 6 modos foram observados, as medidas em altas pressões relevam possíveis mudanças estruturais devido o surgimento de modos e alterações no espectro ao longo da compressão da amostra. Também foi observado um provável processo de amorfização da amostra em 2, 17 GPa pelo aumento da desordem no cristal.

Palavras-chave: perovskitas de haleto; análise vibracional; espectroscopia Raman.

ABSTRACT

Halide perovskites have shown great potential for application in photovoltaic solar cells, light emitting diodes (LEDs) and photodetectors due to their stability and optoelectronic performance. Totally Inorganic perovskites have been seen as a solution to the instability of organic-inorganic perovskites at environmental conditions, in addition their toxicity as lead-based compounds has been a challenge in the application of these perovskites as a commercial device. In this perspective, the method of slow evaporation of the solvent was used to obtain the inorganic perovskites $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ and CsAgBr_2 , whose vibrational properties under extreme conditions of temperature and pressure were investigated employing of Raman spectroscopy. The single crystal X-ray diffraction measurement confirmed the cubic structure with space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ of the compound $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ already known in the literature, 3 modes were found at the initial pressure 0.18 GPa, and one of these modes not reported in the literature, and no evidence of structural phase transition was found in the range of 0.8 - 7.06 GPa confirming the great stability of its octahedral network and its complete return to the initial condition reveals its resilience. For the compound CsAgBr_2 the single crystal X-ray Diffraction measurement confirmed the orthorhombic structure with space group Cmcm , reported in the literature. In the Raman spectrum at low temperatures, 7 modes were observed at 300 K and 10 modes were observed at 10 K, no evidence of structural phase transition was found, only mode resolution, indicating good thermal stability of the compound at low temperatures. In the spectrum at ambient pressure, 6 modes were observed, the measurements at high pressure reveal possible structural changes due to the appearance of modes and changes in the spectrum during the compression of the compound. A probable compound amorphization process of 2.17 GPa was also observed due to the increase in crystal disorder.

Keywords: halide perovskites; vibrational analysis; Raman spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de uma Perovskita cúbica 3D com forma ABX_3 e grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Como podemos ver a estrutura é tal que temos uma rede de octaedros BX_6 em torno do sítio A	13
Figura 2 – (a) Evolução cronológica da eficiência de conversão de energia (PCE) de células solares de perovskitas. (b) Aumento da eficiência de conversão de energia (PCE) de células solares de perovskita com diferentes áreas de dispositivos: células de pequena área (violeta), células de grande área (vermelho) e módulos (azul) durante o período de 2013-2018.	13
Figura 3 – Estrutura de uma perovskita dupla com forma $A_2BB'X_6$ e grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Onde os octaedros BX_6 e $B'X_6$ estão em torno do sítio A . Observe que a inversão de B e B' não muda a estrutura.	16
Figura 4 – Exemplo esquemático do efeito Raman. (a) A radiação eletromagnética monocromática incide sobre a amostra levando a um espalhamento elástico (onde a energia do foton é $\hbar\omega_i$ ao ser emitido) ou inelástico (onde a energia do foton é $\hbar\omega_i \pm \hbar\omega_f$ ao ser emitida). (b) diagrama de níveis de energia para os espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes).	19
Figura 5 – Diagrama esquemático para o efeito Raman em uma molécula diatômica.	20
Figura 6 – Regras de seleção para modos de vibração Raman ativos e infravermelho ativos.	24
Figura 7 – Diagrama esquemático a configuração de polarização usada em um espalhamento Raman de uma amostra não orientada.	26
Figura 8 – Lagura (a) e deslocamento (a) do pico Raman do modo LO do Silício com relação a temperatura. Alinha sólida representa o cálculo considerando um processo de três fônons (equações (2.30) e (2.31)) e a linha tracejada representa a aproximação considerando um processo de quatro fônons (equações (2.32) e (2.33)).	28
Figura 9 – Posição das linhas de Raman em função da temperatura para dois modos soft na perovskita simples $SrTiO_3$	29
Figura 10 – Deslocamento das linhas Raman do silício referente ao modo LO com relação a pressão.	30
Figura 11 – Diagrama esquemático do processo de síntese.	31
Figura 12 – Estrutura cristalina de $Cs_2NaFeCl_6$	35

Figura 13 – Espectro Raman do $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ na região $100 - 350\text{cm}^{-1}$ em condições ambiente.	37
Figura 14 – Espectro Raman dependente da pressão do composto $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$. a) ciclo de compressão e b) descompressão.	38
Figura 15 – Deslocamentos dos picos Raman medidos experimentalmente para os três modos Raman ativos em função da pressão.	38
Figura 16 – Largura dos picos medidos experimentalmente para os três modos Raman ativos em função da pressão.	39
Figura 17 – (a) Estrutura 3D CsAgBr_2 , b) perspectiva ao longo do eixo b e c) do eixo . . .	42
Figura 18 – a) DRX da amostra resolvido por meio do método de Rietveld e b) Estrutura da célula unitária da CsAgBr_2	42
Figura 19 – Espectro Raman da CsAgBr_2 na região $100 - 180\text{cm}^{-1}$ em a) condições ambiente e b) em 10 K.	44
Figura 20 – Raman em função da temperatura de CsAgBr_2 . a) Faixa de 10 - 150 K e b) entre 160 - 300 K.	45
Figura 21 – a) Deslocamentos medidos experimentalmente para os dez modos Raman ativos em função da temperatura. b) deslocamento dos modos 82cm^{-1} , 104cm^{-1} e 156cm^{-1} em função da temperatura. A linha sólida corresponde ao ajuste a partir do modelo de Balkanski <i>et al.</i> (1983).	46
Figura 22 – Espectro Raman da CsAgBr_2 na região $45 - 210\text{cm}^{-1}$ na célula de pressão.	47
Figura 23 – a) Espectro Raman em altas pressões da CsAgBr_2 . b) Centros dos fônons em função da pressão.	48
Figura 24 – Zoom das regiões dos picos para melhor visualização das mudanças do espectro.	49
Figura 25 – Ciclo de descompressão da amostra de CsAgBr_2	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Regras de seleção para o espalhamento Raman para um cristal com grupo pontual T_d	26
Tabela 2 – Teoria de grupos da amostra de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$	35
Tabela 3 – Tabela de caracteres do grupo O_h	36
Tabela 4 – Informações principais dos modos Raman ativos da amostra de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ em temperatura e pressão ambiente.	37
Tabela 5 – Valores calculados de $\left(\frac{d\omega_i}{dP}\right)_T$, ω_i e do parâmetro de Gruneisen para a $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ em temperatura ambiente. Para a estimativa do parâmetro de Gruneisen foi usado o módulo de Bulk obtido por (MIR; GUPTA, 2021).	39
Tabela 6 – Teoria de grupos da amostra de CsAgBr_2	43
Tabela 7 – Tabela de caracteres do grupo D_{2h}	43
Tabela 8 – Frequências dos modos Raman ativos da amostra de CsAgBr_2 nas temperaturas 10 K e 300 K.	46
Tabela 9 – Frequências dos modos Raman ativos da amostra de CsAgBr_2 na célula de pressão.	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Perovskitas	15
2.1.1	<i>Fator de Tolerância</i>	16
2.2	Espectroscopia Raman	18
2.2.1	<i>Teoria clássica do espalhamento Raman</i>	19
2.2.2	<i>Tensor Raman</i>	22
2.3	Dependência do espectro Raman com relação a temperatura e pressão .	27
2.3.1	<i>Raman com temperatura</i>	27
2.3.2	<i>Raman com pressão</i>	29
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	31
3.1	Procedimento de síntese	31
3.1.1	<i>Cristais de Cs₂NaFeCl₆</i>	31
3.1.2	<i>Cristais de CsAgBr₂</i>	31
3.2	Caracterização das estruturas	32
3.3	Espectroscopia Raman	32
4	ESTUDO DA PEROVSKITA DUPLA Cs ₂ NaFeCl ₆ EM ALTAS PRESSÕES	34
4.1	Introdução	34
4.2	Estrutura cristalina	34
4.3	Teoria de grupos	35
4.4	Espectro Raman com pressão	36
4.5	conclusões	40
5	ESTUDO DA AMOSTRA CsAgBr ₂ EM BAIXAS TEMPERATURAS E ALTAS PRESSÕES	41
5.1	Introdução	41
5.2	Estrutura cristalina	41
5.3	Teoria de grupos	42
5.4	Espectro Raman com temperatura	44
5.5	Espectro Raman com pressão	47
5.6	Conclusões	49

6	CONCLUSÕES GERAIS E PESPECTIVAS	51
	REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

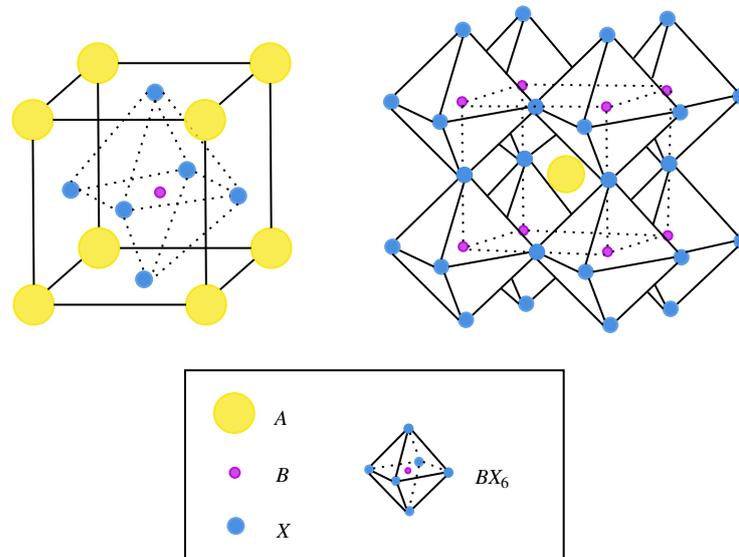
Um importante desafio da modernidade tem sido a obtenção de dispositivos eficientes para diminuir a demanda de energia global e lidar com a emissão de gases de efeito estufa causados pela produção de energia. Tendo isso em vista, diversos grupos de pesquisa, assim como iniciativas privadas, tem visto como um meio o investimento na produção e estudo de fontes renováveis de energia. Uma importante fonte renovável de energia é a luz solar que pode ser convertida em energia elétrica por meio de células solares via transição eletrônica induzida por luz.

Dentre os materiais promissores para aplicação em aplicação em células solares fotovoltaicas, diodos emissores de luz (*LEDs*) e fotodetectores a foto catalisadores estão aqueles com estrutura de perovskita (Figura 1) (JIN, 2021; XIANG *et al.*, 2021) que tem fórmula geral ABX_3 . Esses materiais apresentam alto poder de conversão (*power conversion efficiency* - PCE) de energia solar em elétrica por meio de células solares que em pouco tempo de pesquisa chegou a ultrapassar a marca de 22% (HUANG *et al.*, 2017), além de um baixo custo de síntese. Por conta disto, tem sido grandes competidores com relação as tecnologias fotovoltaicas antigas baseadas em silício que possuem eficiência em torno de 20% (ZHANG *et al.*, 2018). O avanço nas tecnologias de revestimento podem nos levar a eficiência acima de 25% em perovskitas (GREEN *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2020). Na Figura 2 temos a evolução da eficiência dos dispositivos para conversão de luz em energia elétrica baseados em perovskitas.

As perovskitas que apresentam o ânion X um halogênio (F^- , Cl^- , Br^- ou I^-) são denominadas de perovskitas de haleto e tem obtido grande atenção devido sua versatilidade que permite um intervalo de banda de energia ajustável por meio da manipulação da composição do halogênio, que permite cobrir boa parte do espectro visível (PROTESESCU *et al.*, 2015). Além disso, esse tipo de material pode apresentar propriedades como supercondutividade, magnetorresistência, condutividade iônica e uma infinidade de propriedades dielétricas que atraem a atenção no ponto de vista de pesquisa em ciência dos materiais e aplicabilidade industrial (SALIBA *et al.*, 2018).

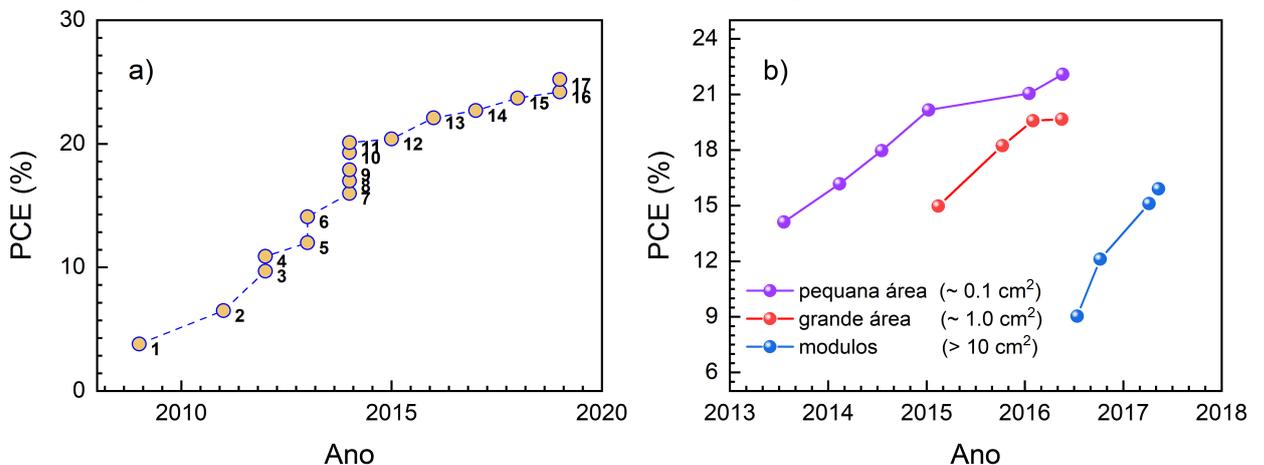
As perovskitas com maior eficiencia de conversão são perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas, onde o cátion A é um cátion orgânico monovalente como metilamônia MA^+ e formamidínio FA^+ . No entanto as perovskitas com cátions orgânicos sofrem com instabilidade térmica e com condições de umidade devido a volatilidade desses cátions orgânicos. Uma vez que problemas de instabilidade a condições térmicas e ambientais tem relação com os

Figura 1 – Estrutura de uma Perovskita cúbica 3D com forma ABX_3 e grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Como podemos ver a estrutura é tal que temos uma rede de octaedros BX_6 em torno do sítio A.



Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Figura 2 – (a) Evolução cronológica da eficiência de conversão de energia (PCE) de células solares de perovskitas. (b) Aumento da eficiência de conversão de energia (PCE) de células solares de perovskita com diferentes áreas de dispositivos: células de pequena área (violeta), células de grande área (vermelho) e módulos (azul) durante o período de 2013-2018.



Fonte: dados obtidos de Kim *et al.* (2020), Li *et al.* (2018).

cátions orgânicos tem sido uma tendência o desenvolvimento e estudo de perovskitas totalmente inorgânicas (CHEN; CHOY, 2020; LIANG *et al.*, 2016).

As perovskitas com maior PCE possuem chumbo em sua composição e geralmente tem mostrado melhores desempenhos optoeletrônicos (KIM *et al.*, 2020; SAPAROV; MITZI, 2016; ZHANG *et al.*, 2018). Deste modo as perovskitas baseadas em chumbo parecem ter um conjunto perfeito de propriedades para aplicação em células solares tendo em vista a alta eficiência de conversão (que chega a ser superior a 22%), no entanto, a alta toxicidade e

instabilidade de perovskitas com chumbo dificultam a sua comercialização.

Quando inaladas, as partículas de chumbo são absorvidas pelos pulmões e algumas delas são levadas para a garganta e, em seguida, para o sistema gastrointestinal. Os íons de chumbo, ao se difundirem no sangue, podem causar danos nos órgãos e nas células. O chumbo inibe a síntese de hemoglobina, levando à anemia. Do ponto de vista neurológico, acredita-se que o chumbo prejudique o processo normal de poda sináptica em cérebros jovens, possivelmente contribuindo para mudanças cognitivas. Além disso, o chumbo também está associado ao desenvolvimento de hipertensão e doenças cardiovasculares (ATTIQUE *et al.*, 2020; COLLIN *et al.*, 2022).

Levando isso em conta, a substituição parcial ou total do chumbo nas perovskitas tem sido uma tendência em estudos mais recentes, alguns bons candidatos tem surgido com perovskitas baseados em Sn^{+2} , Ge^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+3} , Cu^{+2} , Bi^{+3} e Sb^{+3} (KE; KANATZIDIS, 2019; KE *et al.*, 2018). As perovskitas baseadas em estanho (Sn^{+2}) apesar da alta eficiência de conversão, tem pouca estabilidade e oxidam rapidamente, o bismuto (Bi^{+3}) tem sido o candidato mais promissor por apresentar propriedades ópticas similares a perovskitas baseadas em chumbo (seu raio iônico é similar ao do chumbo) e por sua longa estabilidade ambiental (ATTIQUE *et al.*, 2020).

As medidas Raman com variação de temperatura e pressão são importantes não só do ponto de vista de análise vibracional e estrutural, mas também como suporte para o entendimento de fenômenos que envolvem acoplamentos de quasi-partículas com fônons. Neste contexto esta dissertação está dividida da seguinte forma: Fundamentação Teórica onde se discute conceitos básicos a respeito de perovskitas e da espectroscopia Raman com relação a temperatura e pressão. Métodos Experimentais, onde se descreve o aparato experimental utilizado para as medidas Raman assim como descrição do processo de síntese, coleta e tratamento de dados. Nos demais capítulos foram reportadas as estruturas obtidas pelas medidas de difração de raios-X de monocristal das amostras de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ e CsAgBr_2 e discute-se seus espectros vibracionais em condições extrema de temperatura e pressão. O capítulo final contém as conclusões finais e perspectivas a respeito dos resultados obtidos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

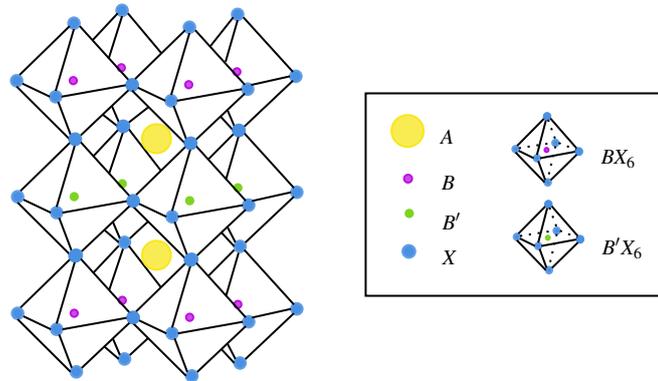
2.1 Perovskitas

A perovskita é essencialmente um mineral de fórmula CaTiO_3 denominado titanato de cálcio. Foi descoberto pelo mineralogista russo Gustav Rose em 1839 e estudado pelo mineralogista russo Lev Aleksevich Petrovski, que posteriormente teve seu nome dado a este mineral. Cristais com fórmula similar a CaTiO_3 são ditos ter uma estrutura de perovskita, logo de forma geral, denomina-se compostos de fórmula ABX_3 como perovskitas, onde A é geralmente um cátion largo, B é geralmente um cátion médio e X um ânion. Cristais do tipo ABX_3 que não são geometricamente estáveis podem cristalizar em estruturas de 1D e 2D de octaedros compartilhados (como FAPbI_3) não são consideradas perovskitas (são denominadas de *post-perovskites*) (AKKERMAN; MANNA, 2020). Na figura 1 podemos ver a representação de uma perovskita cúbica, onde os octaedros BX_6 são conectados em uma rede em torno do sítio A. As perovskitas geralmente tem estruturas cúbicas ou tetragonais (TILLEY, 2016).

O estudo dessas estruturas mostrou que possuíam diversas propriedades físicas de interesse como, alta constante dielétrica, fotoexcitação, ferroeletricidade, supercondutividade, etc. Um exemplo de perovskita simples que levou ao grande interesse em suas propriedades físicas foi o titanato de bário, BaTiO_3 que devido suas propriedades elétricas e óticas passou a ser usado em dispositivos eletrônicos como capacitores e transdutores (TILLEY, 2016).

Um outro tipo de perovskita é criada quando metade do sítio do cation B é ocupado por outro cátion B' formando uma ordenação sal-gema entre eles (ANDERSON *et al.*, 1993). Esse tipo de perovskita é geralmente denominada de perovskitas dupla devido a dupla ocupação do sítio do cátion B, e tem sido muito estudada para aplicações em dispositivos fotovoltaicos livres de chumbo. A fórmula típica é $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ onde B é um cátion monovalente e B' um cátion trivalente que compreende algumas perovskitas de haleto como $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ e $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ e de óxidos como Ba_2MoO_6 e $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ que possuem estrutura cúbica similar as perovskitas cúbicas do tipo ABX_3 , mas com alternância dos octaedros $[\text{BX}_6]^{5-}$ e $[\text{B}'\text{X}_6]^{3-}$ com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (veja a figura 3) (TILLEY, 2016; AKKERMAN; MANNA, 2020).

Figura 3 – Estrutura de uma perovskita dupla com forma $A_2BB'X_6$ e grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Onde os octaedros BX_6 e $B'X_6$ estão em torno do sítio A. Observe que a inversão de B e B' não muda a estrutura.



Fonte: elaborado pelo autor.

2.1.1 Fator de Tolerância

A análise de estruturas cristalinas pode ser facilitada pelo uso de diversas ferramentas, as distâncias inter-atômicas e proporções no arranjo dos átomos nessas estruturas nos dizem muito sobre a estrutura do material. Tendo isso em vista, o fator de tolerância de Goldschmidt (ou apenas fator de tolerância) para perovskitas simples do ABX_3 nos ajuda a compreender a estabilidade e distorções em suas estruturas (GOLDSCHMIDT, 1926). Esta relação é obtida por meio de uma simples relação entre as distâncias das ligações entre os ânions e cátions. Considere uma célula unitária cúbica de parâmetro de rede a da figura 2, podemos relacionar o comprimento da ligação $B - X = d(B, X)$ com o parâmetro de rede:

$$d(B, X) = \frac{a}{2} \quad (2.1)$$

Veja que o comprimento da ligação $A - X = d(A, X)$ é dada por:

$$d(A, X) = \frac{\sqrt{2}a}{2} \quad (2.2)$$

Podemos obter uma relação entre os comprimentos das ligações:

$$2d(B, X) = \frac{2d(A, X)}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{d(A, X)}{d(B, X)} = \sqrt{2} \quad (2.3)$$

E obtemos assim:

$$\frac{d(A,X)}{\sqrt{2}d(B,X)} = 1 \quad (2.4)$$

Esta é a relação de Goldschmidt para o caso de uma estrutura cúbica. Podemos reescrever a equação (2.4) por meio do raio iônico dos compostos, esses valores podem ser facilmente obtidos:

$$\frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} = 1 \quad (2.5)$$

onde r_A é o raio iônico efetivo do cátion A, r_B é o raio iônico efetivo do cátion B que está no centro do octaedro e r_X é o raio iônico efetivo do ânion X. As perovskitas nem sempre tem estruturas cúbicas de forma que a relação (2.5) pode ser modificada para uma forma geral:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.6)$$

t é denominado de fator de tolerância. Perovskitas estáveis geralmente são obtidas em um intervalo $0.75 \leq t \leq 1.0$ e, como podemos ver, esses valores dependem dos raios iônicos efetivos dos compostos que podem ser obtidos por meio da tabela de Shannon (SHANNON, 1976). O uso de cátions no sítio A fora da faixa de fator de tolerância mencionada desestabiliza a rede de perovskita convencional, resultando em distorções estruturais que afetam seriamente suas propriedades.

Como muitas perovskitas simples foram catalogadas, passou-se a usar, no lugar do raio iônico efetivo, o raio médio de ligação entre os íons na rede (TILLEY, 2016). O raio de ligação $A - X$ é medida como o raio médio entre o cátion A e os 12 ânions X mais próximos (primeiros vizinhos), o raio da ligação $B - X$ é a média do comprimento de ligação entre os cátions B e os 6 ânions X que o circundam. Desta forma pode fazer:

$$t = \frac{\langle A - X \rangle}{\sqrt{2} \langle B - X \rangle} \quad (2.7)$$

onde $\langle A - X \rangle$ é o comprimento médio da ligação $A - X$ e $\langle B - X \rangle$ é o comprimento médio da ligação $B - X$.

O cátion B pode ser trocado por dois cátions diferentes o que resulta em uma perovskita dupla de fórmula $AB_2B'X_6$ que pode ser vista na figura 3. O fator de tolerância neste caso pode ser substituído por:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} \left[\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} \right) + r_X \right]} \quad (2.8)$$

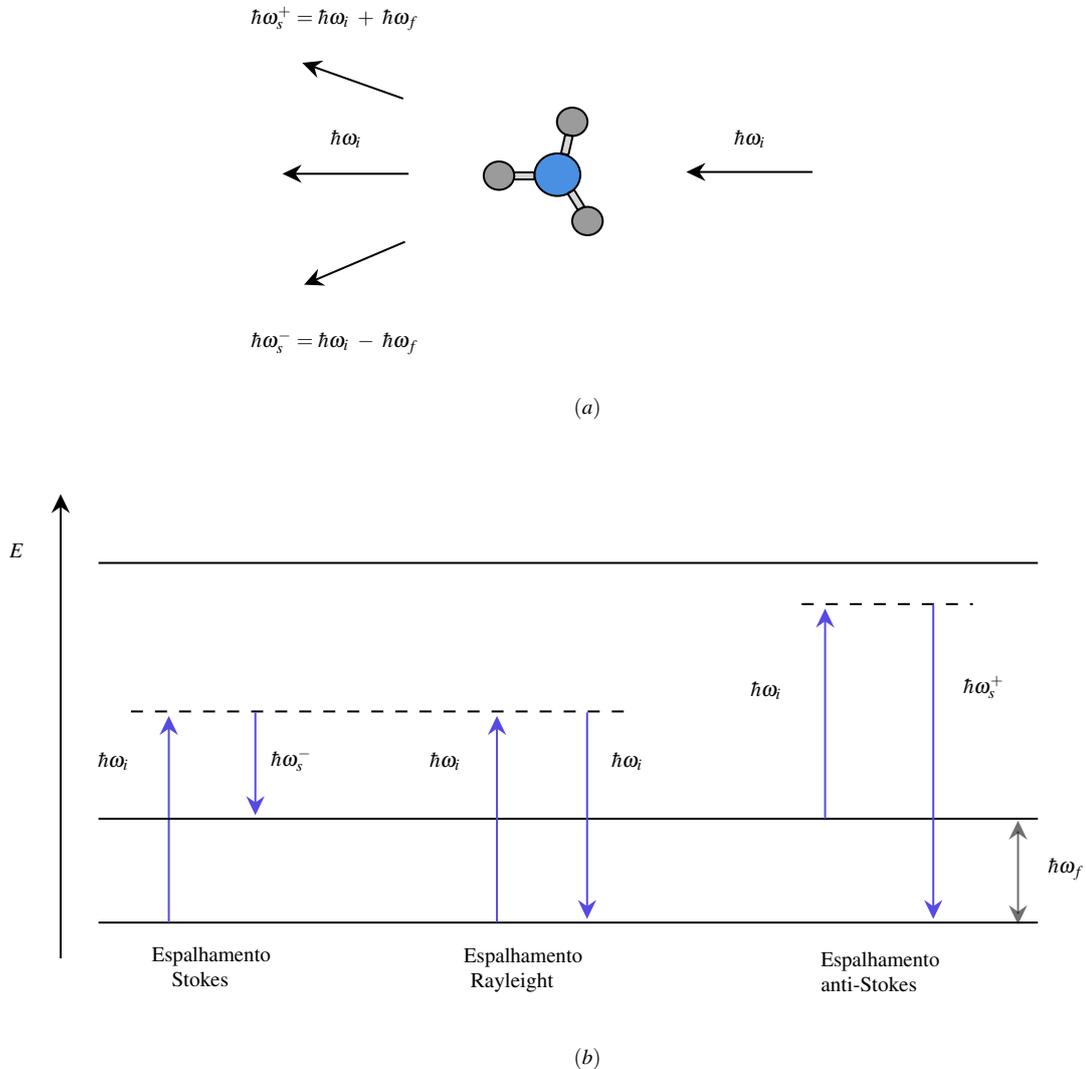
onde o termo adicional $r_{B'}$ é o raio iônico efetivo do cátion B'. Na grande maioria dos casos o valor médio dos raios iônicos dos sítios B e B' nos dá uma boa estimativa do fator de tolerância da nossa perovskita dupla. Para a amostra dupla a ser estudada neste trabalho, $Cs_2NaFeCl_6$, possui raios iônicos dados por $r_{Cs} = 1,88\text{Å}$, $r_{Fe} = 0,65\text{Å}$, $r_{Na} = 1,02\text{Å}$ e $r_{Cl} = 1,81\text{Å}$, o que nos dá um fator de tolerância de $t \approx 1$ indicando assim uma estrutura estável.

2.2 Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi primeiramente previsto por Kramers e Heisenberg (1925), Schrodinger (1926) e Dirac e Bohr (1927) e observado por Raman e Krisman (1928) no estudo da teoria quântica em moléculas. Este fenômeno consiste no espalhamento inelástico de um feixe monocromático de radiação eletromagnética em um dado material. Se um fóton de energia $\hbar\omega_i$ espalha elasticamente em uma molécula, denomina-se este processo de espalhamento Rayleigh onde a energia do foton incidente se mantém inalterada. Este processo possui uma maior probabilidade de ocorrer. A interação deste fóton com uma molécula pode levar a criação de um novo foton de energia $\hbar\omega_s$, diferente da original, de forma que esta troca de energia ocorre entre este fóton e um modo de excitação molecular (ou fônon em sólidos) que possui energia $\hbar\omega_f$. O espalhamento é classificado como Stokes, caso a energia dos ftons espalhados seja menor que a dos incidentes, e anti-Stokes, caso os ftons espalhados tenham energia maior que a dos incidentes (SCHRADER, 2008). Esse espalhamento decorre de modos óticos de quasi-partículas que geralmente são os fônons óticos. O espalhamento Raman se origina da mudanda da polarizabilidade¹ (ou da susceptibilidade) das moléculas do cristal pelas quasi-partículas excitadas (HAMAGUCHI, 2018; LONG, 2002). A figura 4 mostra um diagrama esquemático dos processos descritos.

¹ A polarizabilidade determina a facilidade com que a densidade eletrônica pode ser distorcida por um campo elétrico externo.

Figura 4 – Exemplo esquemático do efeito Raman. (a) A radiação eletromagnética monocromática incide sobre a amostra levando a um espalhamento elástico (onde a energia do foton é $\hbar\omega_i$ ao ser emitido) ou inelástico (onde a energia do foton é $\hbar\omega_i \pm \hbar\omega_f$ ao ser emitida). (b) diagrama de níveis de energia para os espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes).



Fonte: adaptado de (SCHRADER, 2008).

2.2.1 Teoria clássica do espalhamento Raman

Para uma primeira abordagem podemos considerar o modelo clássico de espalhamento Rayleigh e Raman, onde tanto a onda eletromagnética quanto o material é tratado classicamente. Vamos considerar um meio dielétrico infinito com susceptibilidade χ . Um campo elétrico plano monocromático é descrito por:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.9)$$

A incidência da radiação com campo elétrico oscilante $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ em uma molécula

induz um dipolo elétrico dado por $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ que é proporcional ao campo elétrico (CARDONA; PETER, 2005; KUZMANY, 2009; LONG, 2002). Temos assim:

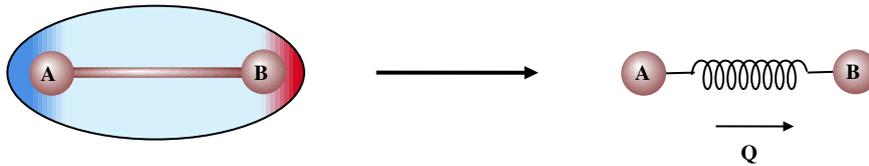
$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (2.10)$$

onde a amplitude do momento de dipolo é dada por:

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}_i, \omega_i) = \varepsilon_0 \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) E_0 \quad (2.11)$$

Em um meio de temperatura finita, a susceptibilidade χ de uma molécula muda com as mudanças das distâncias interatômicas e, conseqüente mudança local na densidade eletrônica (CARDONA; PETER, 2005; KUZMANY, 2009; LONG, 2002). As vibrações atômicas em um cristal são quantizadas por meio de fônons.

Figura 5 – Diagrama esquemático para o efeito Raman em uma molécula diatômica.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os deslocamentos atômicos associados aos fônons é dado por $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$ em que pode ser expresso como ondas planas:

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \Omega) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t) \quad (2.12)$$

onde \mathbf{q} e Ω são o vetor de onda associado ao fônon e a sua frequência.

Vamos considerar um sistema em que a molécula pode vibrar livremente, mas não pode rotacionar, apenas o núcleo das moléculas podem vibrar em torno de uma posição de equilíbrio. As vibrações atômicas alteram χ de forma que podemos escrever χ em função de \mathbf{Q} . A variação da susceptibilidade pode ser expressa em suas componentes por meio da expansão de Taylor em $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$ em torno da posição equilíbrio:

$$\chi_{jl} = (\chi_{jl})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{jl}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \sum_k \sum_m \left(\frac{\partial^2 \chi_{jl}}{\partial Q_k \partial Q_m} \right)_0 Q_k Q_m + \dots \quad (2.13)$$

a soma percorre todas as coordenadas normais das oscilações e o termo $(\chi_{jl})_0$ é a susceptibilidade do meio sem flutuações. O segundo termo da equação (2.13) representa a oscilação na susceptibilidade do meio induzida pela onda da rede $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$ e podemos escrever:

$$(\chi'_{jl})_k = \left(\frac{\partial \chi_{jl}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (2.14)$$

O tensor das derivadas da susceptibilidade χ'_k tem três índices. Os índices j e l se estendem sobre as coordenadas $j, l = 1, 2, 3$ e k varia sobre as $3N - 3$ coordenadas normais para as vibrações, onde N é o número de átomos em uma célula unitária.

É conveniente escrever a equação (2.13) na forma tensorial:

$$\chi_k = \chi_0 + \chi'_k Q_k \quad (2.15)$$

onde χ_k é um tensor com componentes dadas por $(\chi_{jl})_k$ e Q_k uma quantidade escalar que multiplica todas as componentes de $(\chi'_{jl})_k$.

Sendo as coordenadas normais Q_k dadas pela equação (2.12) temos:

$$\chi_k = \chi_0 + \chi'_k Q_{k_0} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t) \quad (2.16)$$

Podemos substituir a equação (2.16) na equação (2.11) para obtermos:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t) \quad (2.17)$$

onde:

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi_0 \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.18)$$

é a polarização vibrando em fase com a radiação incidente e:

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t) = \epsilon_0 \chi'_k Q_{k_0} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t) \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.19)$$

é a onda de polarização induzida pelos fônons.

Veja que podemos reescrever a equação (2.19) como:

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t) &= \varepsilon_0 \chi'_k Q_{k_0} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t) \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\
&= \varepsilon_0 \chi'_k Q_{k_0} \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\
&= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi'_k Q_{k_0} \mathbf{E}_0 \{ \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \Omega)t] + \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \Omega)t] \}
\end{aligned}$$

Logo:

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi'_k Q_{k_0} \mathbf{E}_0 \{ \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \Omega)t] + \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \Omega)t] \} \quad (2.20)$$

Vemos que \mathbf{P}_{ind} consiste em duas ondas senoidais: uma onda de deslocamento *Stokes* com vetor de onda $\mathbf{k}_S = (\mathbf{k}_i - \mathbf{q})$ e frequência $\omega_S = (\omega_i - \Omega)$ e uma onda de deslocamento *Anti-Stokes* com vetor de onda $\mathbf{k}_{AS} = (\mathbf{k}_i + \mathbf{q})$ e frequência $\omega_{AS} = (\omega_i + \Omega)$.

A radiação produz duas ondas de polarizações induzidas e são denominadas de espalhamento **Stokes** e **Anti-Stokes** da luz. Quando a "frequência do fônon é igual a diferença entre a frequência do fóton incidente ω_i e o fóton espalhado ω_S ", denomina-se essa diferença de frequência Raman ou Deslocamento Raman (em inglês *Raman Shift*) (CARDONA; PETER, 2005; KUZMANY, 2009). A conservação de momento é dada por:

$$\hbar \omega_i = \hbar \omega_S \pm \hbar \Omega \quad (2.21)$$

$$\hbar \mathbf{k}_i = \hbar \mathbf{k}_S \pm \hbar \mathbf{q}$$

O processo de espalhamento só pode ocorrer em casos em que as quasi-partículas tem pequenos valores de q se comparado ao comprimento da zona de Brillouin. Se tivermos \mathbf{k}_i da ordem de 10^5 cm^{-1} no espectro visível, apenas espalhamentos com fônon no centro da zona de Brillouin com $\mathbf{q} \approx 0$ são permitidos (HAMAGUCHI, 2018; KUZMANY, 2009).

2.2.2 Tensor Raman

Com isso podemos definir um tensor denominado **Tensor Raman** que possui grande importância na análise do espalhamento Raman:

$$\chi_k^{\text{Ram}} = \left(\frac{\partial \chi_{jl}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (2.22)$$

onde o índice k se refere ao modo do fônon. No geral o tensor Raman é obtido pela contração de \mathbf{Q} com a derivada do tensor susceptibilidade com relação a \mathbf{Q} e é então um tensor de Rank 2.

A intensidade da radiação espalhada pode ser obtida pelo valor médio no tempo da potência irradiada pela polarização induzida pelos fônons \mathbf{P}_{ind} por unidade de ângulo sólido. Sabemos que as polarizações induzidas pelo espalhamento *Stokes* e *Anti-Stokes* se diferenciam apenas nas frequências (posteriormente veremos que há uma diferença na intensidade em proporção ao valor médio de ocupação dos fônons) então podemos usar como base apenas o espalhamento *Stokes* para os cálculos (CARDONA; PETER, 2005; HAMAGUCHI, 2018; KUZMANY, 2009). A intensidade da radiação espalhada é proporcional ao quadrado da polarização $\mathbf{P}_{\text{ind}}^S$ numa direção de polarização \mathbf{e}^S , de forma que, num contexto clássico, teremos:

$$I_S \propto |\mathbf{P}_{\text{ind}}^S \cdot \mathbf{e}^S|^2 \quad (2.23)$$

As componentes do momento de dipolo induzido para o espalhamento *Stokes* $\mathbf{P}_{\text{ind}}^S$ são dadas por:

$$(P_{\text{ind}}^S)_j = \frac{1}{2} \epsilon_0 \sum_l (\chi'_{jl})_k e_l^i Q_k(E_0)_l \quad (2.24)$$

onde e_l^i são as componentes do vetor unitário da polarização para a radiação incidente. Logo dada uma geometria de espalhamento, onde temos a polarização da radiação incidente e da radiação espalhada dada pelos vetores \mathbf{e}^i e \mathbf{e}^S a intensidade de espalhamento é dada por:

$$I_S \propto |\mathbf{e}^S (\chi_k^{\text{Ram}} \mathbf{e}^i)|^2 = \left| \sum_j \sum_l e_j^S (\chi_{jl}^{\text{Ram}})_k e_l^i \right|^2 \quad (2.25)$$

De forma geral:

$$\mathbf{e}^S \cdot \chi_k^{\text{Ram}} \cdot \mathbf{e}^i = \sum_{\mu} \sum_{\lambda} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} e_{\mu}^S (\chi_k^{\text{Ram}})_{\lambda\nu} e_{\sigma}^i \delta_{\mu\lambda} \delta_{\nu\sigma} \quad (2.26)$$

onde os subscritos $\mu, \lambda, \nu, \sigma$ são as coordenadas x, y, z ou $\mu, \lambda, \nu, \sigma = 1, 2, 3$. As regras de seleção de polarização determinam onde a intensidade é não nula.

Ao medir a dependência da intensidade espalhada nas polarizações incidente e espalhada, pode-se deduzir a simetria do tensor Raman e, portanto, a simetria do fônion ativo Raman correspondente. O Tensor Raman pode ser usado para determinarmos a frequência e a simetria da zona do centro de vibração de um modo de fônion (CARDONA; PETER, 2005; KUZMANY, 2009; LONG, 2002).

O tensor Raman é um resultado das simetrias no meio e dos modos de vibração envolvidos no processo de espalhamento, é um tensor de rank 2 sendo simétrico apenas se a susceptibilidade for um tensor simétrico, no geral componentes anti-simétricas só podem ser geradas por campos magnéticos, no entanto como boa parte dos semicondutores são não magnéticos assume-se que o tensor Raman em semicondutores é simétrico (CARDONA; PETER, 2005; SCHRADER, 2008).

Figura 6 – Regras de seleção para modos de vibração Raman ativos e infravermelho ativos.

Molécula								
Modo de vibração								
Varição da polarizabilidade com a coordenada normal								
$\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Raman ativo	sim	sim	sim	não	não	sim	sim	sim
Varição do momento de dipolo com a coordenada normal								
$\frac{\partial P_{ind}}{\partial Q}$	$= 0$	$\neq 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Infravermelho ativo	não	sim	não	sim	sim	sim	sim	sim

Fonte: adaptado de Long (2002).

Na figura 6 podemos ver o caso de deformações em moléculas diatômicas simétricas e assimétricas e moléculas triatômicas simétricas e assimétricas que levam a mudanças no momento de dipolo induzido da molécula. A terceira linha se refere a variação da polarizabilidade com relação a coordenada normal do fônion em moléculas diatômicas, na terceira e quarta coluna temos o mesmo para moléculas triatômicas.

No caso de moléculas diatômicas pode-se considerar a polarizabilidade como composta de contribuições individuais de ligações, o mesmo não pode ser dito para moléculas poliatômicas onde as formas das vibrações são mais complicadas, como alongamento e compressão de mais de uma ligação atômica (CARDONA; PETER, 2005; LONG, 2002).

Para um modo individual o tensor pode ser representado por uma matriz quadrada de ordem 3 determinada pelas derivadas das susceptibilidades. A teoria de grupos nos ajuda a determinar que tipo de vibração podem conter componentes não nulas no Tensor Raman. Por exemplo, Tensor Raman para um modo A_g num grupo de simetria cúbico O_h é dado por:

$$(\chi)_{A_g}^{\text{Ram}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

Como podemos observar na figura 6 essas vibrações podem ser Raman ativas ou IR ativas, mas no caso de grupos pontuais com simetria de inversão um modo Raman ativo não pode ser IR ativo assim como um modo IR ativo não pode ser Raman ativo (CARDONA; PETER, 2005; KUZMANY, 2009). As regras de seleção para Raman são dependentes da geometria do espalhamento que pode ser especificada por quatro vetores da seguinte forma:

$$\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s \quad (2.28)$$

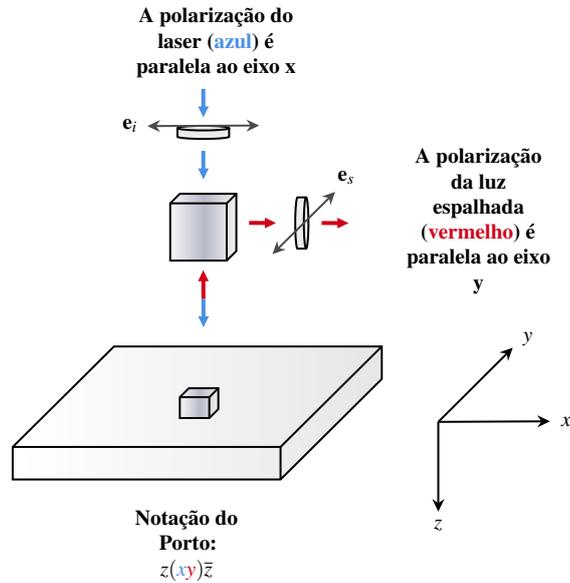
onde \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_s são as direções de da luz incidente e espalhada, e \mathbf{e}_i e \mathbf{e}_s são as direções das polarizações correspondentes. Esta forma de especificar a geometria do espalhamento é denominada de notação do Porto ².

Na figura 7 podemos observar o diagrama esquemático da configuração de polarização usada em um experimento de espalhamento Raman, onde ignoramos os eixos cristalinos da amostra.

Veja que podemos estudar diferentes componentes dos modos de vibração de um dado sistema por meio da alteração da geometria de espalhamento do experimento. No geral os modos ópticos com vetor de onda $\mathbf{q} \neq 0$ podem ser longitudinais (LO) ou transversais (TO), o que depende da direção da oscilação com relação a \mathbf{q} . A componente LO podem espalhar luz por meio seu campo elétrico longitudinal macroscópico, como este modo contribui mais para as constantes de forças do processo de espalhamento, os modos LO possuem frequências sempre maiores do que os modos TO. Isso é evidente na relação de Lyddane-Sachs-Teller ($\epsilon(0)/\epsilon_\infty = \omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2$) para a função dielétrica. Veja que em $q = 0$ não existe distinção entre os modos TO e LO já que precisamos de uma direção de propagação definida para que isso ocorra (CARDONA; PETER, 2005; KUZMANY, 2009).

² Sérgio Pereira Porto foi um brasileiro pioneiro no estudo de espectroscopia em semicondutores

Figura 7 – Diagrama esquemático a configuração de polarização usada em um espalhamento Raman de uma amostra não orientada.



Para um cristal cúbico sem simetria de inversão de grupo pontual T_d as componentes LO e TO do modos duplamente degenerado E_g se dividem e desta forma podemos estudá-las separadamente.

As regras de seleção para o espalhamento Raman no grupo T_d pode ser visto na tabela 1.

$$E(\Gamma_3) = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

Tabela 1 – Regras de seleção para o espalhamento Raman para um cristal com grupo pontual T_d .

Geometria de espalhamento	Regras de seleção	
	fônion TO	fônion LO
Retroespalhamento	$z(yy)\bar{z}; z(xx)\bar{z}$	0
	$z(xy)\bar{z}; z(yx)\bar{z}$	$ d_{LO} ^2$
Espalhamento de 90°	$z(xz)x$	$ d_{TO} ^2$
	$z(yz)x$	$ d_{TO} ^2/2$
	$z(xy)x$	$ d_{TO} ^2/2$

Veja que para o modo LO as geometrias $z(xy)\bar{z}$ e $z(yx)\bar{z}$ a intensidade do espalhamento é proporcional á $|d_{LO}|^2$, para as geometrias $z(xz)x$, $z(yz)x$ e $z(xy)x$ a intensidade é proporcional á $|d_{LO}|^2/2$. Para o modo TO vemos que a geometria $z(xz)x$ proporciona uma inten-

sidade proporcional á $|d_{L0}|^2$ enquanto que para as geometrias $z(yz)x$ e $z(xy)x$ é proporcional á $|d_{T0}|^2/2$ (CARDONA; PETER, 2005; HAMAGUCHI, 2018; KUZMANY, 2009).

2.3 Dependência do espectro Raman com relação a temperatura e pressão

O espalhamento Raman tem grande importância na análise vibracional de um dado composto. Podemos observar o comportamento dos fônons de um sistema cristalino quando submetidos a variações de temperatura e pressão e isto pode nos levar a detectar a presença de transições de fase, mudanças nas orientações cristalográficas, entre outras características desses sólidos.

2.3.1 Raman com temperatura

Tanto a largura a meia altura (FWHM) das linhas do espectro Raman quanto a posição dos centros das linhas mudam com a temperatura, em muitos casos essas linhas tem a forma de uma curva Gaussiana, Lorentziana ou um misto de ambas (voigt). Vamos denominar o FWHM de $\Gamma(T)$. A dependência de largura Γ e do deslocamento Ω_k com a temperatura foi estudada por Balkanski (BALKANSKI *et al.*, 1983) para diferentes mecanismos de decaimento dos fônons.

No processo mais simples e comum é o decaimento via anarmonicidade de um fônon óptico em dois fônons acústicos longitudinais (*three-phonon process*), neste caso a largura e o deslocamento da linha Raman é dada por:

$$\Gamma(T) = \Gamma(\Omega_k, 0) \left[1 + \frac{2}{\exp(\hbar\Omega_0/2k_B T) - 1} \right] \quad (2.30)$$

$$\Omega_k(T) = \Omega_0 + A \left[1 + \frac{2}{\exp(\hbar\Omega_0/2k_B T) - 1} \right] \quad (2.31)$$

No caso de um processo envolvendo quatro fônons (*four-phonon process*) tem-se:

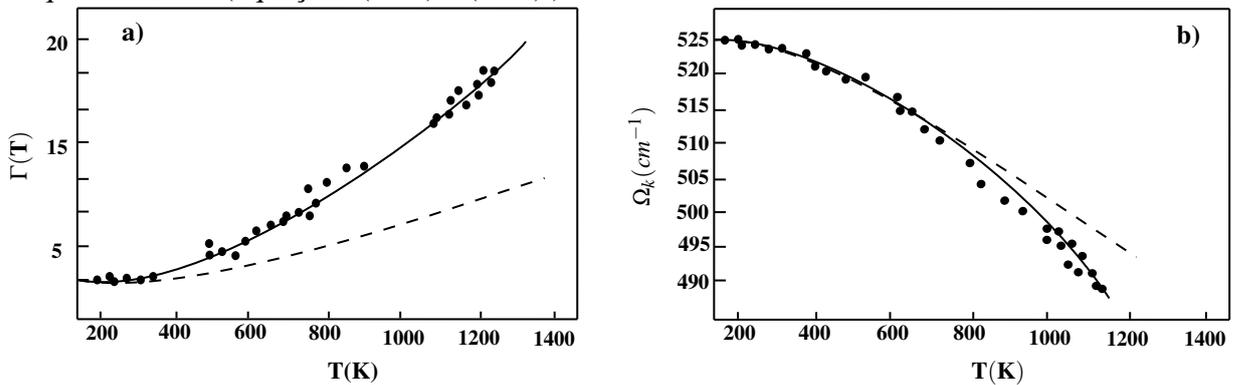
$$\Gamma(T) = A \left[1 + \frac{2}{\exp(\hbar\Omega_0/2k_B T) - 1} \right] + B \left[1 + \frac{3}{\exp(\hbar\Omega_0/3k_B T) - 1} + \frac{3}{(\exp(\hbar\Omega_0/3k_B T) - 1)^2} \right] \quad (2.32)$$

$$\Omega_k(T) = \Omega_0 + C \left[1 + \frac{2}{\exp(\hbar\Omega_0/2k_B T) - 1} \right] + D \left[1 + \frac{3}{\exp(\hbar\Omega_0/3k_B T) - 1} + \frac{3}{(\exp(\hbar\Omega_0/3k_B T) - 1)^2} \right] \quad (2.33)$$

O caso é similar se considerarmos o deslocamento das linhas em função da temperatura:

A figura 8 nos mostra os a dependência da lagura e do deslocamento do modo LO do silício localizado em 520 cm^{-1} com relação a temperatura.

Figura 8 – Lagura (a) e deslocamento (a) do pico Raman do modo LO do Silício com relação a temperatura. Alinha sólida representa o cálculo considerando um processo de três fônons (equações (2.30) e (2.31)) e a linha tracejada representa a aproximação considerando um processo de quatro fônons (equações (2.32) e (2.33)).



Fonte: Adaptada de Balkanski *et al.* (1983).

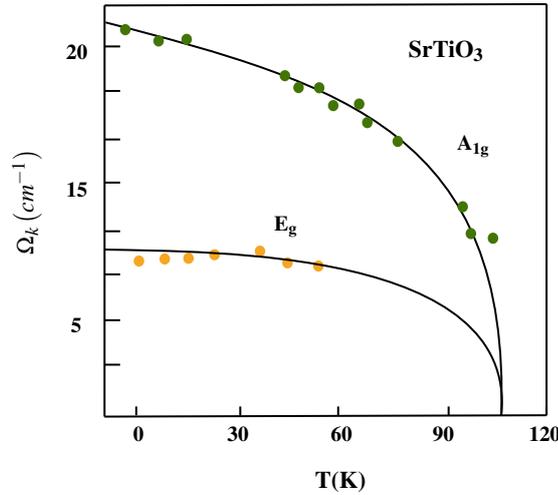
Em transições de fase estrutural uma forte dependência das linhas Raman com a temperatura é observada caso os fônons tenham essa forte dependência. A teoria de Landau nos dá:

$$\hbar\Omega_k \propto \frac{(T_c - T)^\beta}{T_c} \quad (2.34)$$

onde T_c é a temperatura crítica e o modo não existe nesse temperatura. O termo β é denominado de *expoente crítico do modo soft*³. Um exemplo de transição de fase decorrida de modos soft pode ser observada na perovskita simples $SrTiO_3$ (titanato de estrôncio) e é mostrada na figura 9 para os modos A_{1g} e E_g . Neste caso a transição ocorre em $T_c \approx 105 \text{ K}$ onde a perovskita muda da fase cúbica ($Pm3m$) para uma fase tetragonal ($I4/mcm$).

³ O modo soft pode ser definido como uma oscilação coletiva cujo a frequência diminui de forma anômala a medida que o ponto de transição é atingido

Figura 9 – Posição das linhas de Raman em função da temperatura para dois modos soft na perovskita simples SrTiO_3 .



Fonte: Adaptado de Kuzmany (2009).

2.3.2 Raman com pressão

Para podermos estudar como a pressão induz a mudança do deslocamento Raman precisamos introduzir os parâmetros de Gruneisen γ_i .

De forma geral cada valor individual de parâmetro de Gruneisen relacionam a mudança na frequência Ω_i de um determinado modo i com a mudança no volume da célula unitária V . Temos:

$$\gamma_i = - \frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial \ln V} \quad (2.35)$$

Levando em conta a relação entre o volume, a pressão e compressibilidade em uma compressão isotérmica, obtemos:

$$\gamma_i = \frac{B_0}{\Omega_i} \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial P} \right) \quad (2.36)$$

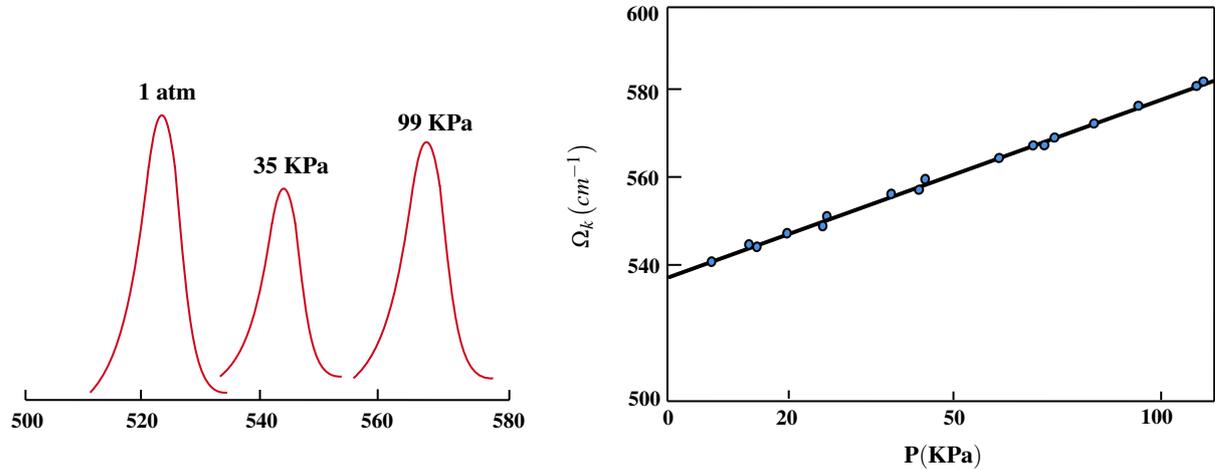
onde B_0 é o módulo de Bulk e P é a pressão do meio. Os valores de γ_i são quase sempre positivos já que normalmente a frequência aumenta com a compressão.

O módulo de Bulk B_0 descreve a tendência de um material de se deformar sob uma compressão e pode ser obtido pela equação de estado isotérmica de Birch Murnaghan (BM-EoS) (BIRCH, 1947) via DRX.

$$P(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (2.37)$$

onde B_0 e B'_0 são o módulo e bulk e sua derivada com relação ao volume respectivamente, e V_0 é o volume inicial da célula unitária.

Figura 10 – Deslocamento das linhas Raman do silício referente ao modo LO com relação a pressão.



Fonte: adaptado de Weinstein e Zallen (2005)

Na figura 10 mostra o efeito da pressão hidrostática no modo LO em 525 cm^{-1} do silício.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Procedimento de síntese

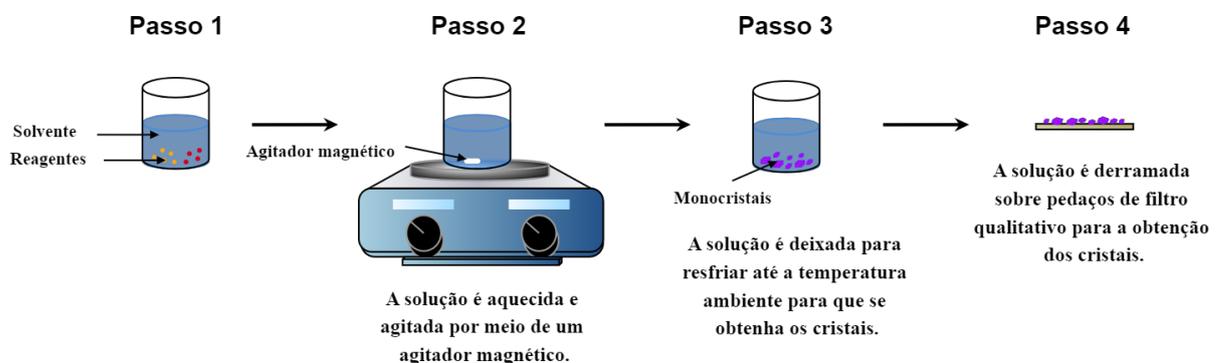
3.1.1 Cristais de $Cs_2NaFeCl_6$

Os cristais $Cs_2NaFeCl_6$ hexagonais na cor vermelha foram obtidos a partir do método de avaporação lenta em ácido HCl (47 wt% em H_2O). Nesta síntese CsCl, NaCl e $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ foram dissolvidos em 8 ml de HCl na relação 2 : 1 : 1. A solução foi agitada por 1h a uma temperatura de $70^\circ C$. Após a dissolução, a solução foi colocada por 5h a uma temperatura de $140^\circ C$ e deixada para que atinja a temperatura ambiente. Depois de atingir a temperatura ambiente, a solução foi selada em um béquer com um filme de parafina com pequenos furos e reservada por um dia. Os cristais foram retirados da solução e secos com papel filtro.

3.1.2 Cristais de $CsAgBr_2$

Os cristais $CsAgBr_2$ foram obtidos a partir do método de avaporação lenta em ácido HBr (47 wt% em H_2O). Nesta síntese CsBr e AgBr foram dissolvidos em 5 ml de HCl na relação 1 : 1. A solução foi agitada por 1h a uma temperatura de $70^\circ C$. Após a dissolução, a solução foi deixada para que atinja a temperatura ambiente. Depois de atingir a temperatura ambiente, a solução foi selada em um béquer com um filme de parafina com pequenos furos e reservada por um dia. Os cristais foram retirados da solução e secos com papel filtro.

Figura 11 – Diagrama esquemático do processo de síntese.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.2 Caracterização das estruturas

Em condição ambiente as estruturas dos cristais foram confirmadas por meio da difração de raios-X usando um difratômetro de raios-X Bruker D8 Venture equipado com um detector Photon II Kappa e usando radiação $\text{MoK}\alpha$ ($0,71073\text{\AA}$). Os cristais foram montados em um MiTeGen MicroMount usando imersão a óleo. Foram resfriados a diferentes taxas usando um fluxo frio de gás nitrogênio de um cooler Oxford Cryosystems. Os dados foram coletados e integrados usando o software APEX II. Para a redução dos dados e o refinamento global usou-se o pacote do software Bruker SAINT. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos usando o SHELXT e refinadas pelo método de mínimos quadrados no SHELXL incluído no Olex2.

A difração de raios-x em pó (XRPD) da amostra de CsAgBr_2 foi realizada por meio do difratômetro Bunker D8 Advance, à temperatura ambiente, equipado com um goniômetro θ/θ e uma fonte monocromática de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54178\text{\AA}$). As leituras foram feitas com o ângulo 2θ variando entre 10° e 100° com a posterior integração dos anéis de Debye.

3.3 Espectroscopia Raman

O espectro Raman das amostras foi obtido usando um espectrômetro Horiba-Jobin Yvon T64000 equipado com um microscópio Olympus e um LN2-cooled CCD para detectar a luz espalhada. Os espectros foram excitados com um laser de íons de argônio/ criptônio com $\lambda = 514\text{nm}$ para a amostra de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ e $\lambda = 568\text{nm}$ para a amostra de CsAgBr_2 . As fendas do espectrômetro foram ajustadas para dar uma resolução espectral melhor do que 2cm^{-1} . Todas as medidas foram realizadas utilizando uma lente plano-acromática de longa distância ($20,00 \times 0,35 \times 20,50\text{mm}$).

Para a obtenção do espectro de temperatura da amostra de CsAgBr_2 o controlador de temperatura mantinha a amostra em vácuo dentro de um criostato com Hélio comprimido. A temperatura foi controlada por um controlador Lakeshore 330 que tem uma precisão de cerca de 2K.

Os espectros dependentes da pressão para as amostras $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ e CsAgBr_2 foram obtidos mantendo o cristal em juntas de aço inoxidável de câmara de bigorna de diamante do National Bureau of Standard (NBS) com furos de cerca de $200\mu\text{m}$. O óleo Nujol foi usado como meio transmissor de pressão. O método do medidor de pressão por rubi foi usado para quantificar a relação entre a pressão aplicada [(IPPS-Ruby2020), *High-Pressure Research*, 40:3, 299-314] e

a emissão da linha. Tanto os cristais de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ e CsAgBr_2 quanto o rubi estavam juntos nas juntas sem contato. Cada espectro Raman em pressão foi deconvoluído na soma das funções Lorentzianas para a amostra de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ e voigt para a amostra de e CsAgBr_2 pelo software Fityk (WOJDYR, 2010).

4 ESTUDO DA PEROVSKITA DUPLA $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ EM ALTAS PRESSÕES

4.1 Introdução

Perovskitas de haleto inorgânicas duplas como $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ tem atraído bastante atenção por serem possíveis substitutos das perovskitas com chumbo (Pb) que tem sido amplamente estudadas por suas excelentes propriedades optoeletrônicas, mas com aplicação real limitada devido sua toxicidade. Estudos de dopagem de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ com cátions de Ag tem tido sucesso em aumentar a mobilidade de portadores de carga neste composto o que mostra sua potencial aplicação em células solares (XIAN *et al.*, 2020). Sua propriedade de termocromismo⁴ reversível e sua possível transição de ordem desordem regulável possibilita a aplicação em telas *smart* e termômetros visuais baseados em perovskitas de haleto (LI *et al.*, 2021).

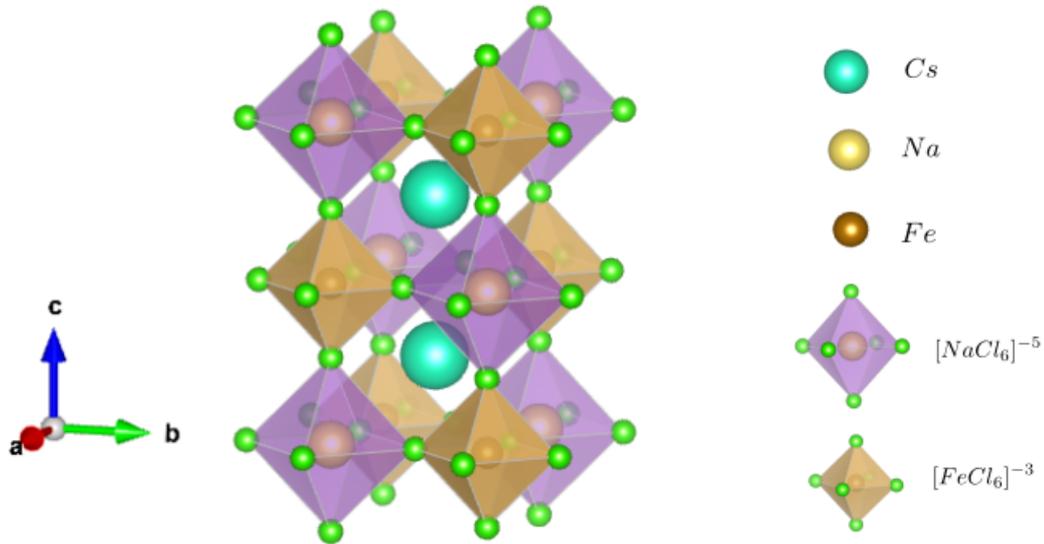
O presente capítulo busca o estudo detalhado das propriedades vibracionais do $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ em função da pressão hidrostática. São apresentados os resultados obtidos, onde foi realizada a síntese da amostra, sua confirmação por meio do experimento de difração de raios-X a temperatura ambiente e a análise vibracional obtida por meio da espectroscopia Raman em altas pressões.

4.2 Estrutura cristalina

O experimento de difração realizado em monocristal a temperatura ambiente confirmou a estrutura cristalina e composição química da amostra de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$. O composto possui sistema cúbico com parâmetros de rede $a = 10.3720(6)\text{Å}$, volume $V = 1101.35(19)\text{Å}^3$, $Z = 4$ e grupo espacial $Fm\bar{3}m$ confirmando os resultados de (LI *et al.*, 2021).

A estrutura cristalina do composto é mostrado na figura 12. A amostra consiste em um arranjo similar a estrutura básica de uma perovskita simples (ABX_3), observa-se que a estrutura da perovskita de haleto $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ é tridimensional, onde o cátions Cs^+ localiza-se em lacunas cubo-octaédricas constituídas por octaedros cujos centros contém Fe e Na e que compartilham seus cantos.

⁴ Termocromismo é a propriedade de uma substância mudar de cor de acordo com a mudança de temperatura

Figura 12 – Estrutura cristalina de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$.

Fonte: elaborado pelo autor.

4.3 Teoria de grupos

A molécula de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ apresenta dez átomos e quatro moléculas em sua célula unitária ($Z = 4$). Deste forma temos 40 átomos por célula unitária. A amostra pertence ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ com grupo pontual O_h^5 (225). Pela análise das simetria dos sítios de Wyckoff tomando as tabelas 32A e 32B (ROUSSEAU *et al.*, 1981) teremos:

Tabela 2 – Teoria de grupos da amostra de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$.

Átomos	Notação de Wyckoff	Simetria de Sítio	Representação irredutível
Cs_{01}	$8c$	T_d	$T_{1u} \oplus F_{2g}$
Na_{01}	$4b$	O_h	T_{1u}
Fe_{01}	$4a$	O_h	T_{1u}
Cl_{01}	$24e$	C_{4v}	$2T_{1u} \oplus F_{2g} \oplus T_{1g} \oplus T_{2u} \oplus A_{1g} \oplus E_g$

Desta forma cerca de 30 modos vibracionais são obtidos e distribuídos da seguinte forma:

$$\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus 5T_{1u} \oplus 2T_{2g} \oplus T_{1g} \oplus T_{2u} \quad (4.0)$$

Os modos acústicos são T_{1u} de forma que temos a distribuição de modos ópticos dada por:

$$\Gamma_{op} = A_{1g} \oplus E_g \oplus 4T_{1u} \oplus 2T_{2g} \oplus T_{1g} \oplus T_{2u} \quad (4.0)$$

Pela tabela de caracteres podemos ver que somente os modos A_{1g} , E_g e T_{2g} são Raman ativos.

Tabela 3 – Tabela de caracteres do grupo O_h .

O_h	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$	Regras de seleção		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R T	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \sqrt{3}\alpha_{xx} - \sqrt{3}\alpha_{yy}$	
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1			
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1			
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0			
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0			
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1			
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1			
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1			
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1			
χ_T	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1			$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$

Dentre os 30 modos vibracionais temos apenas 9 modos Raman ativos dados por

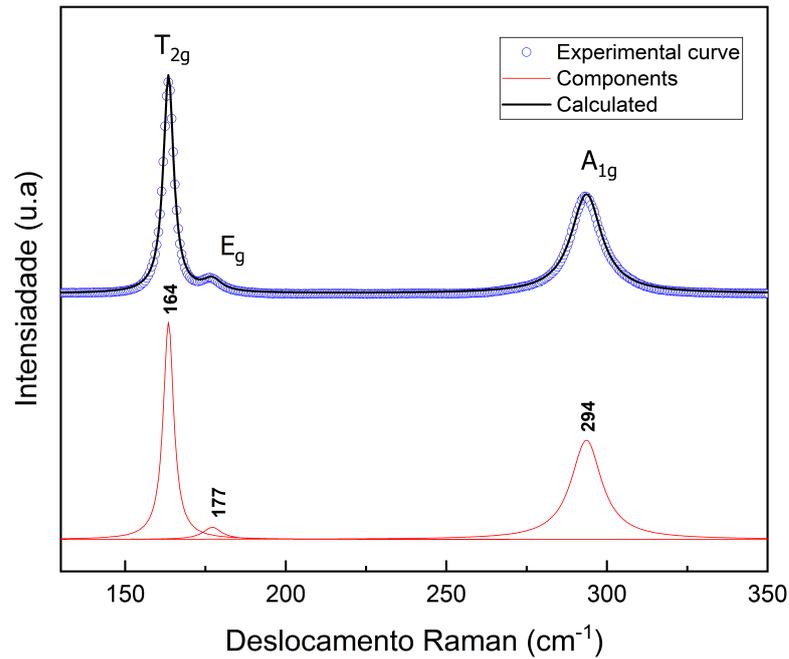
$$\Gamma_R = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2T_{2g}.$$

Devido a degenerescência dos modos, são esperadas 4 bandas espectrais.

4.4 Espectro Raman com pressão

O espectro Raman em condições ambiente na região $100 - 350 \text{ cm}^{-1}$ é mostrado na figura 13. Três modos são observados cujas frequências correspondem as vibrações internas do octaedro $[\text{FeCl}_6]^{-3}$. As três bandas localizadas em 164 cm^{-1} , 177 cm^{-1} e 294 cm^{-1} estão em concordância com a análise da teoria de grupos e correspondem aos modos do octaedro T_{2g} , E_g A_{1g} respectivamente, onde o modo A_{1g} está relacionado ao movimento de respiração (*breathing*) do octaedro. As classificações realizadas estão de acordo com os resultados obtidos por Palvadeau et al. (1990) (PALVADEAU *et al.*, 1990) e Voyiatzis et al. (1999) (VOYIATZIS *et al.*, 1999), a observação da banda menos intensa revela uma melhoria na medida do espectro Raman com relação a literatura.

Figura 13 – Espectro Raman do $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ na região $100 - 350 \text{ cm}^{-1}$ em condições ambiente.



Fonte: elaborado pelo autor.

O espectro Raman em função da pressão é mostrado na figura 14.a) e está em concordância com os resultados de (VOYIATZIS *et al.*, 1999) a menos de um modo de baixa frequência. Com a mudança da pressão, num intervalo de $0,18 - 7,08 \text{ GPa}$, não há mudanças significativas com relação as bandas o que indica que a amostra não possui mudanças estruturais significativas. Isto indica uma grande estabilidade dos octaedros $[\text{FeCl}_6]^{-3}$ sob altas pressões.

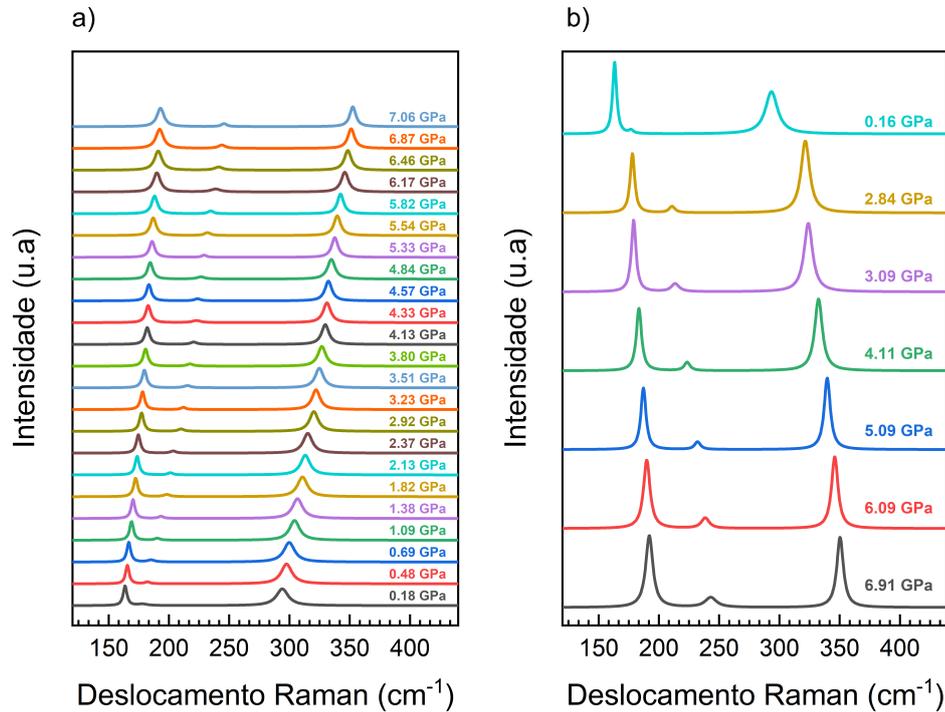
Uma compilação das principais informações dos modos Raman ativos são dados na tabela 4.

Tabela 4 – Informações principais dos modos Raman ativos da amostra de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ em temperatura e pressão ambiente.

Center (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Descrição	Referências
164	4	<i>bending</i> dos octaedros $[\text{FeCl}_6]^{-3}$	(GOREV <i>et al.</i> , 1986; VOYIATZIS <i>et al.</i> , 1999; VTYURIN <i>et al.</i> , 2001)
177	7		
294	12	<i>breathing</i> dos octaedros $[\text{FeCl}_6]^{-3}$	(GOREV <i>et al.</i> , 1986; VOYIATZIS <i>et al.</i> , 1999; VTYURIN <i>et al.</i> , 2001)

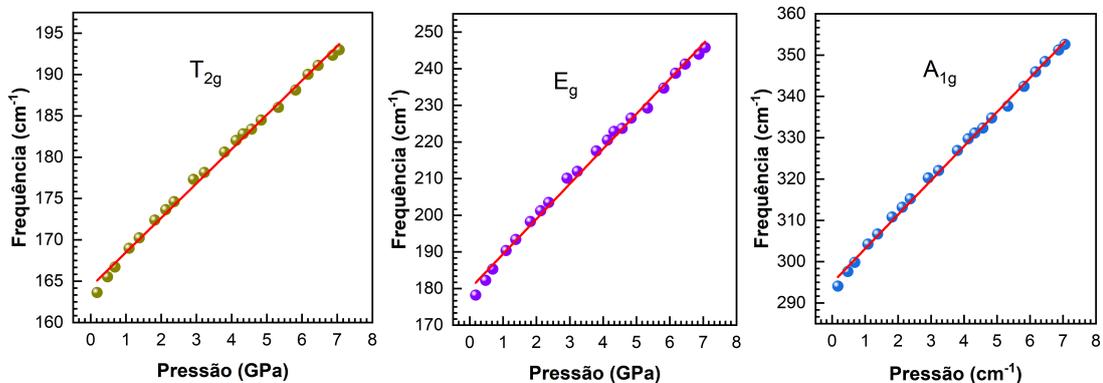
Pela figura 15 pode-se analisar o centro de cada banda de fônon com relação a pressão. Cada fônon se desloca de forma quase linear com a pressão e com inclinação positiva o que indica $d\omega/dP > 0$ como é usual. O significativo deslocamento dos modos A_{1g} e E_g ($d\omega/dP = 8,0 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ e $9,0 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ respectivamente) com a pressão indica forte anarmonicidade (interações fônon-fônon) desses modos. A não presença de descontinuidades com relação aos centros indica que não há transições de fase o que concorda com as observações anteriores com relação a estabilidade dos octaedros $[\text{FeCl}_6]^{-3}$.

Figura 14 – Espectro Raman dependente da pressão do composto $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$. a) ciclo de compressão e b) descompressão.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 15 – Deslocamentos dos picos Raman medidos experimentalmente para os três modos Raman ativos em função da pressão.

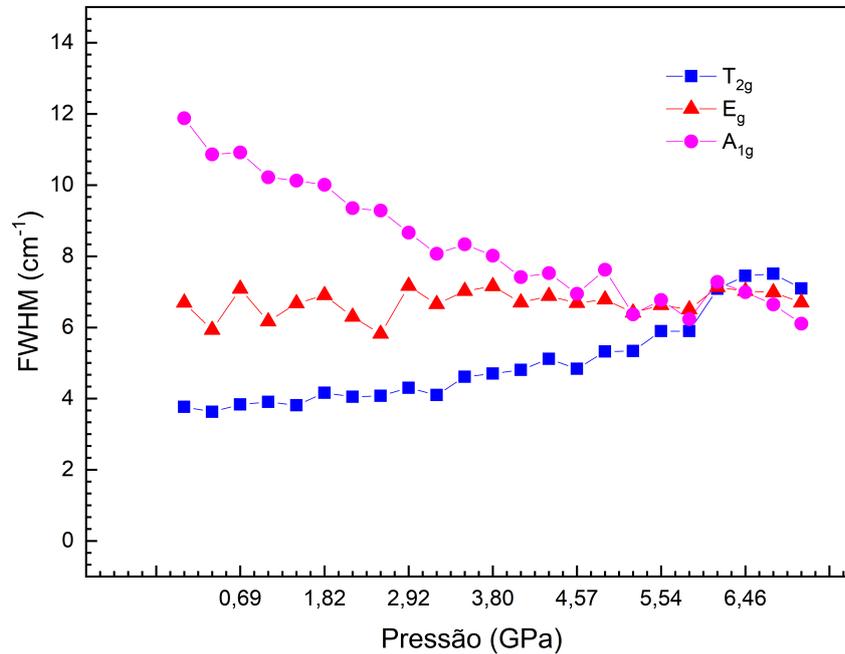


Fonte: elaborado pelo autor.

Por meio do fit dos centros dos modos com relação a pressão e do módulo de bulk calculado por (MIR; GUPTA, 2021) determinar os parâmetros de Gruneisen da tabela 5 referente a cada modo.

A figura 14.b) mostra a dependência do espectro Raman com a pressão, e exibe a variação da frequência a medida que a pressão é reduzida no interior da célula de pressão. A dependência da pressão dos modos vibracionais mostrou ser de natureza totalmente reversível após a descompressão, o que pode ser atribuído à forte resiliência dos componentes do nosso material. O retorno do espectro a condição inicial revela não é observado nenhuma espécie de

Figura 16 – Largura dos picos medidos experimentalmente para os três modos Raman ativos em função da pressão.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Valores calculados de $\left(\frac{d\omega_i}{dP}\right)_T$, ω_i e do parâmetro de Gruneisen para a $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ em temperatura ambiente. Para a estimativa do parâmetro de Gruneisen foi usado o módulo de Bulk obtido por (MIR; GUPTA, 2021).

ω_i (cm^{-1})	$\left(\frac{d\omega_i}{dP}\right)_T$ ($\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$)	γ_T
164	$4,1568 \pm 0,0586$	0,6897
178	$9,5627 \pm 0,1497$	1,4618
294	$8,2785 \pm 0,0883$	0,7662

tensão (*strain*) residual.

Na espectroscopia Raman o FWHM (largura total na metade do máximo) é inversamente proporcional ao tempo de vida do fônon no sistema cristalino, desta forma a análise da largura da linha do Raman tem grande importância na identificação de acoplamento elétron-fônon (RAJAJI *et al.*, 2018). Normalmente a largura da linha aumenta com o aumento da pressão (RAJAJI *et al.*, 2018). A dependência da pressão com o FWHM dos modos T_{2g} , E_g e A_{1g} do $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ é mostrado na figura 16. A largura dos modos T_{2g} e E_g aumentam sutilmente no intervalo de pressão estudado e se unem ao modo A_{1g} em 6,17 GPa. A largura do modo A_{1g} decresce de forma substancial com a pressão. A grande largura do modo A_{1g} e seu decréscimo com a pressão são indicativos de forte acoplamento fônon-fônon (CARDONA, 2004).

4.5 conclusões

Como pode-se observar a síntese do composto foi realizada com sucesso e as observações de seu comportamento vibracional com relação a pressão atestou a resiliência dos octaedros $[\text{FeCl}_6]^{-3}$ e ausência de transição de fase estrutural no intervalo analisado.

5 ESTUDO DA AMOSTRA CsAgBr_2 EM BAIXAS TEMPERATURAS E ALTAS PRESSÕES

5.1 Introdução

Como foi dito no capítulo anterior perovskitas de haleto são amplamente estudadas por suas várias propriedades físicas. De fato, têm sido descritos como pesquisa de amplo interesse por seu bom desempenho optoeletrônico e suas vantagens reveladoras como melhor estabilidade a longo prazo contra umidade, calor, umidade e condições extremas (MAKANI *et al.*, 2022). Além disso busca-se perovskitas de haleto livres de chumbo.

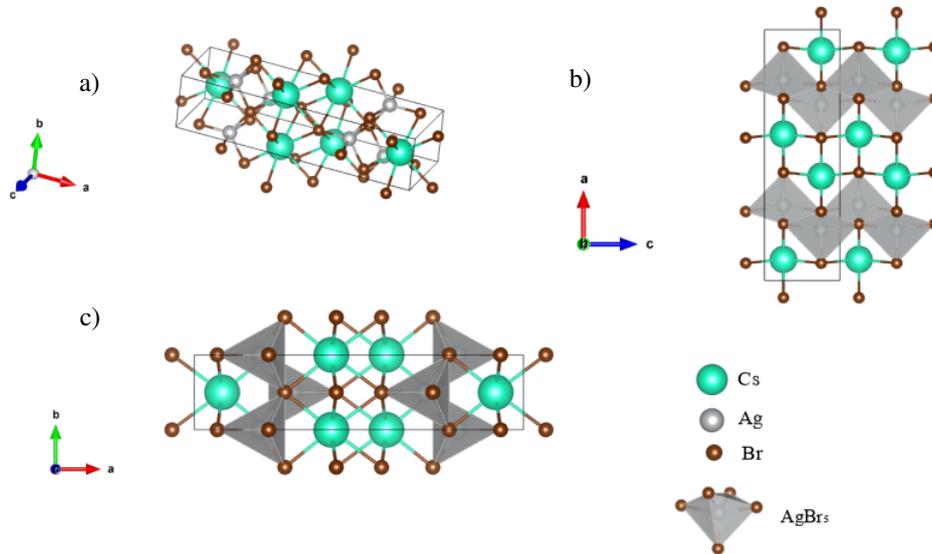
Este capítulo busca o estudo da perovskita de haleto perovskita CsAgBr_2 . Em condições de ambiente o composto CsAgBr_2 se cristaliza em um sistema cristalino ortorrômbico com grupo espacial $Cmcm$ com $a = 4,47\text{Å}$, $b = 19,89\text{Å}$, $c = 5,94\text{Å}$ como parâmetros da célula unitária, uma transição de fase estrutural em altas temperaturas que foi observada no composto a 408 K para a simetria $P4/nmm$ e parâmetros da célula unitária $a = 5,32\text{Å}$, $b = 5,32\text{Å}$ e $c = 10,21\text{Å}$ (HULL; BERASTEGUI, 2004). Além disso, estudos realizados por (MAKANI *et al.*, 2022) demonstraram grande estabilidade térmica e quando exposta ao ar. Um experimento de espectroscopia Raman foi realizado com o intuito de elucidar o comportamento térmico completo do composto, assim como seu comportamento em altas pressões.

5.2 Estrutura cristalina

O experimento de difração de raios-X realizado em monocristal a temperatura ambiente confirmou a estrutura cristalina e composição química da amostra de CsAgBr_2 . O cristal apresenta simetria ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 4,57(2)\text{Å}$, $b = 19,89(2)\text{Å}$, $c = 5,94(4)\text{Å}$ e grupo espacial $Cmcm$ confirmando os resultados de Hull e Berastegui (2004).

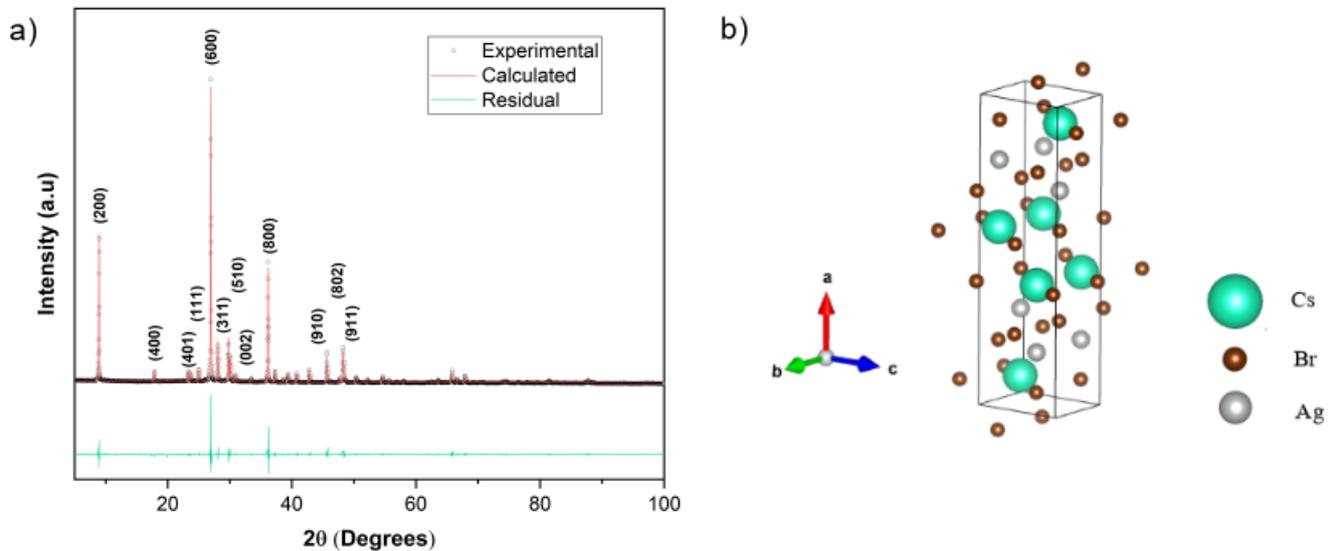
A estrutura cristalina do composto é mostrada na figura 17. A amostra consiste em cátions Cs^+ ligados a oito ânions Br^- em um arranjo cúbico de corpo centrado, os cátions Ag^+ estão ligados a cinco ânions Br^- para formar bipirâmides trigonais de ânions AgBr_5 que compartilham seus cantos e onde cátions Ag^+ estão no centro de cada bipirâmide.

Figura 17 – (a) Estrutura 3D CsAgBr₂, b) perspectiva ao longo do eixo b e c) do eixo .



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 18 – a) DRX da amostra resolvido por meio do método de Rietveld e b) Estrutura da célula unitária da CsAgBr₂.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

5.3 Teoria de grupos

A molécula de CsAgBr₂ apresenta 4 átomos e 4 moléculas em sua célula unitária. Desta forma temos 16 átomos por célula unitária. A amostra pertence ao grupo espacial *Cmcm* com grupo pontual D_{2h}^{17} (63). Pela análise das simetria dos sitios de Wyckoff tomando as tabelas 8A e 8B (ROUSSEAU *et al.*, 1981) teremos:

Tabela 6 – Teoria de grupos da amostra de CsAgBr₂.

Átomos	Notação de Wyckoff	Simetria de Sítio	Representação irreduzível
Cs ₀₁	4c	C _{2v}	A _g ⊕ B _{1g} ⊕ B _{1u} ⊕ B _{2u} ⊕ B _{3g} ⊕ B _{3u}
Ag ₀₁	4c	C _{2v}	A _g ⊕ B _{1g} ⊕ B _{1u} ⊕ B _{2u} ⊕ B _{3g} ⊕ B _{3u}
Br ₀₁	4c	C _{2v}	A _g ⊕ B _{1g} ⊕ B _{1u} ⊕ B _{2u} ⊕ B _{3g} ⊕ B _{3u}
Br ₀₂	4c	C _{2v}	A _g ⊕ B _{1g} ⊕ B _{1u} ⊕ B _{2u} ⊕ B _{3g} ⊕ B _{3u}

A distribuição de modos totais é dada por:

$$\Gamma = 4A_g \oplus 4B_{1g} \oplus 4B_{1u} \oplus 4B_{2u} \oplus 4B_{3g} \oplus 4B_{3u} \quad (5.0)$$

Os modos acusticos são:

$$\Gamma_{ac} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u} \quad (5.0)$$

De forma que os modos óticos são dados por:

$$\Gamma_{op} = 4A_g \oplus 4B_{1g} \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 4B_{3g} \oplus 3B_{3u} \quad (5.0)$$

Dentre os 24 modos temos (pelas regras de seleção na tabela 7) 12 modos Raman ativos dados por:

$$\Gamma_R = 4A_g \oplus 4B_{1g} \oplus 4B_{3g} \quad (5.0)$$

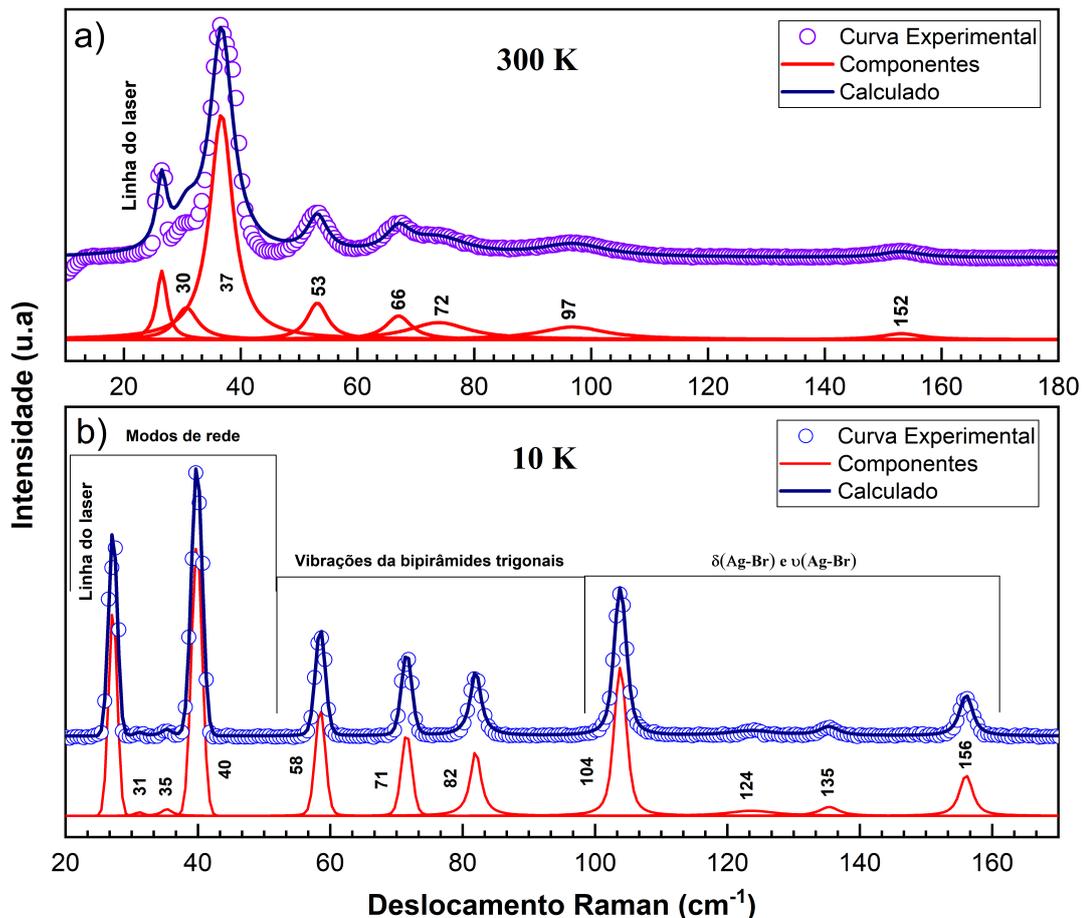
Tabela 7 – Tabela de caracteres do grupo D_{2h}.

D _{2h}	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ(x,y)	σ(x,z)	σ(y,z)	Regras de Seleção	
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1		α _{xx} , α _{yy} , α _{zz}
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R _z	α _{xy}
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T _z	
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R _y	α _{xz}
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T _y	
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R _x	α _{yz}
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T _x	
χ _T	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1		

5.4 Espectro Raman com temperatura

O espectro Raman em condições ambiente e em 10K na região $100 - 180\text{cm}^{-1}$ são mostrados na figura 19. Dos 12 modos Raman ativos previstos teoricamente foram observados 7 modos a temperatura ambiente, a baixa potência do laser pode ter causado perda na intensidade do espectro o que pode explicar a redução dos modos observados. Em 10K foram observados 10 modos levando em conta a melhora da sinal coletado com a redução de temperatura. As regiões do espectro podem ser divididas em $(20 - 50)\text{cm}^{-1}$ geralmente associada a vibrações externas da rede, $(50 - 100)\text{cm}^{-1}$ associada as vibrações das bipirâmides trigonais, $(100 - 180)\text{cm}^{-1}$ relacionada a modos longitudinais (LO) e transversais (TO) de alongamento (*stretching*) e torção (*bending*) das ligações Ag – Br. Um estudo mais detalhado através de DFT (*Density functional theory*) é necessário para uma melhor classificação dos modos.

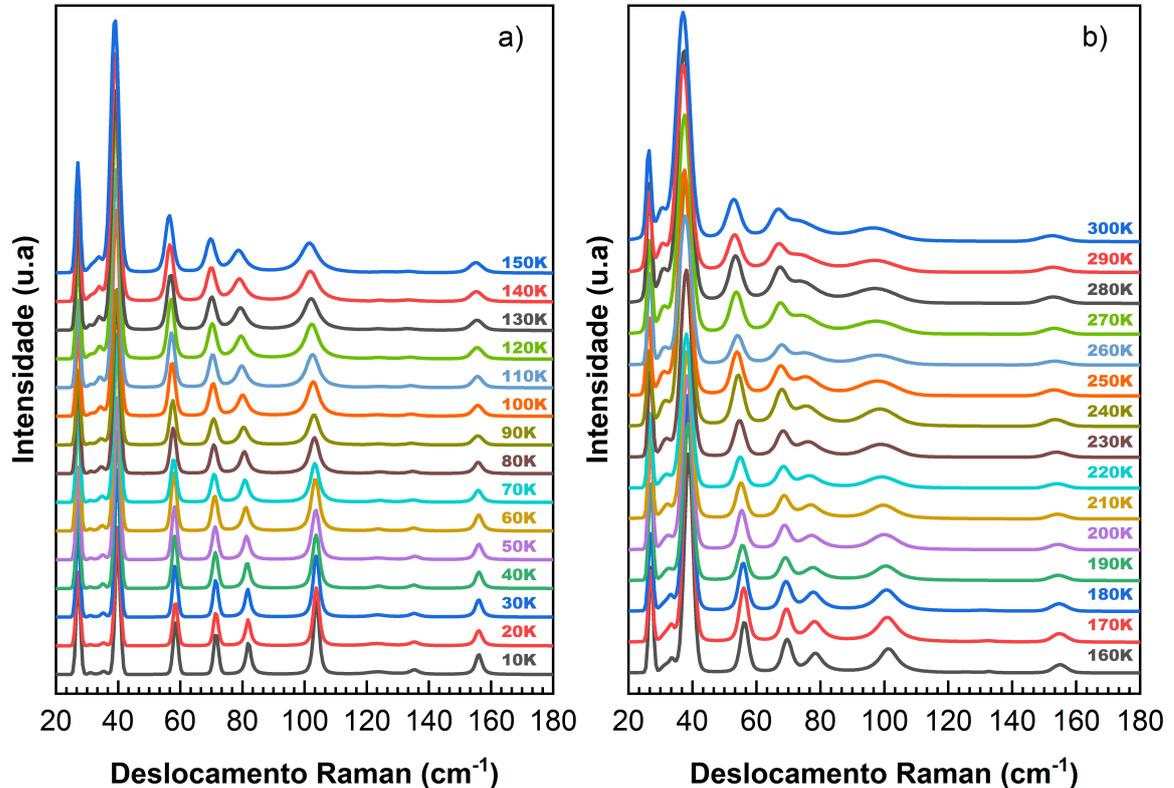
Figura 19 – Espectro Raman da CsAgBr_2 na região $100 - 180\text{cm}^{-1}$ em a) condições ambiente e b) em 10 K.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na figura 20 temos os espectros Raman em função da temperatura no intervalo de frequência 30 cm^{-1} a 200 cm^{-1} e de temperatura 10 K até 300 K .

Figura 20 – Raman em função da temperatura de CsAgBr_2 . a) Faixa de $10 - 150\text{ K}$ e b) entre $160 - 300\text{ K}$.



Fonte: elaborado pelo autor.

O comportamento dos modos em função da temperatura revela o deslocamento dos modos para maiores números de onda que está relacionado ao "endurecimento" da rede cristalina. O surgimento dos modos com pouca intensidade ν_1 e ν_2 a partir de 180 K pode estar relacionado aos efeitos da temperatura, alguns modos podem ser detectados por conta da melhora da resolução dos picos com a redução da temperatura. O modo ν_3 se divide em dois modos em 180 K . Acredita-se que a divisão desses modos ocorre por questões energéticas.

A Tabela 8 mostra os diversos fonons obtidos para as temperaturas de 10 K e 300 K .

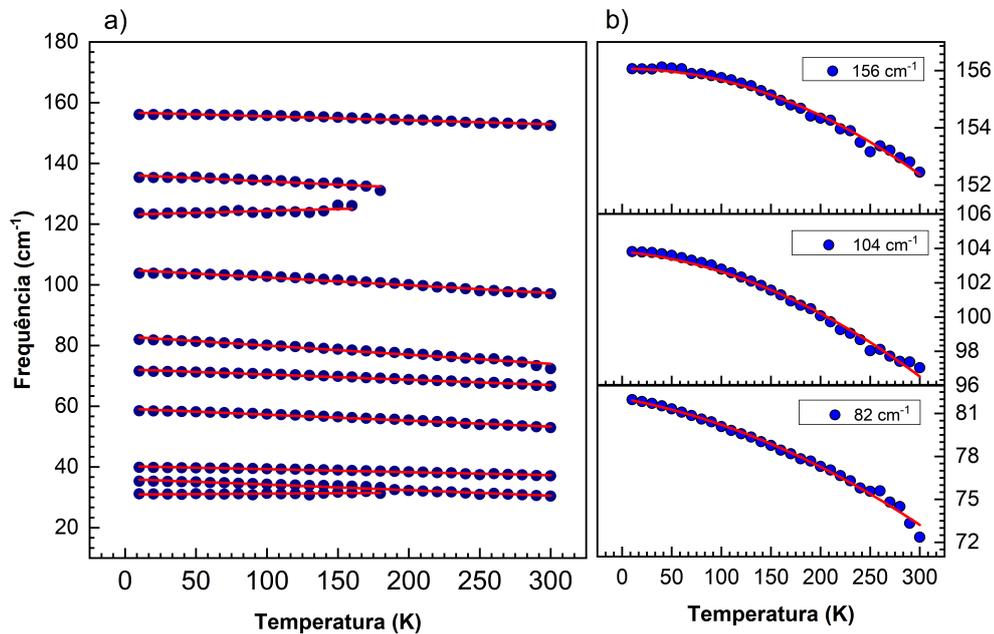
Pode-se discutir como o centro de cada modo muda com a temperatura. Veja que na figura 21 não há mudanças muito evidentes com relação aos modos, a partir de 180 K o modo ν_3 se divide nos dois modos ν_1 e ν_2 . Os modos ν_9 e ν_{10} surgem em 180 K com a redução de temperatura devido a melhora na resolução do espectro. A evolução dos centros dos modos com relação a temperatura releva uma boa concordância com o modelo para anarmonicidade de

Tabela 8 – Frequências dos modos Raman ativos da amostra de CsAgBr₂ nas temperaturas 10 K e 300 K.

Modos	10 K (cm^{-1})	300 K (cm^{-1})
ν_1	31	-
ν_2	35	-
ν_3	-	30
ν_4	40	37
ν_5	58	53
ν_6	71	66
ν_7	82	72
ν_8	104	97
ν_9	124	-
ν_{10}	135	-
ν_{11}	156	152

Balkanski *et al.* (1983) (veja a figura 21).

Figura 21 – a) Deslocamentos medidos experimentalmente para os dez modos Raman ativos em função da temperatura. b) deslocamento dos modos 82 cm^{-1} , 104 cm^{-1} e 156 cm^{-1} em função da temperatura. A linha sólida corresponde ao ajuste a partir do modelo de Balkanski *et al.* (1983).

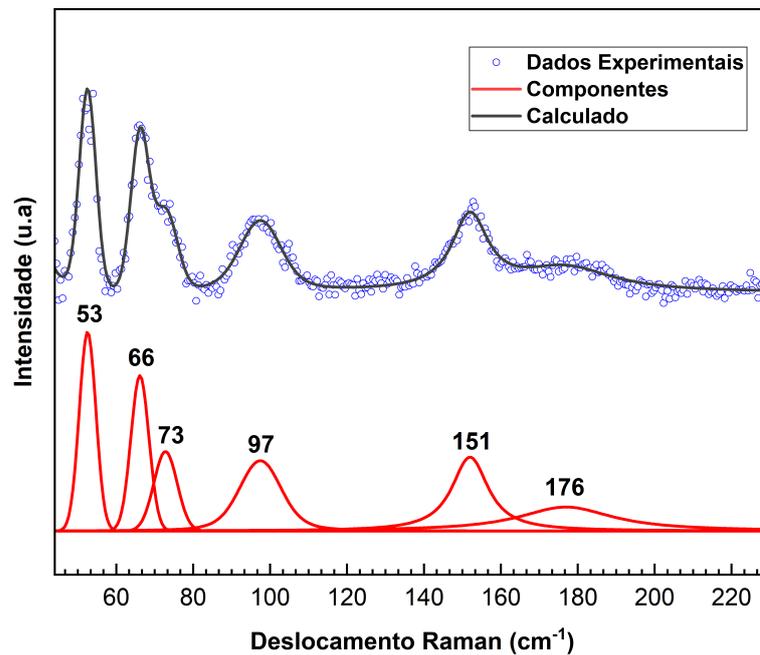


Fonte: elaborado pelo autor.

5.5 Espectro Raman com pressão

A figura 22 mostra o espectro do CsAgBr₂ na célula de pressão. Foram observados um menor número de modos do que no experimento de temperatura devido a picos do laser sobrepondo os demais modos. Observe que a presença do modo ν_{12} na célula de pressão pode indicar efeitos de polarização.

Figura 22 – Espectro Raman da CsAgBr₂ na região 45 – 210 cm^{-1} na célula de pressão.



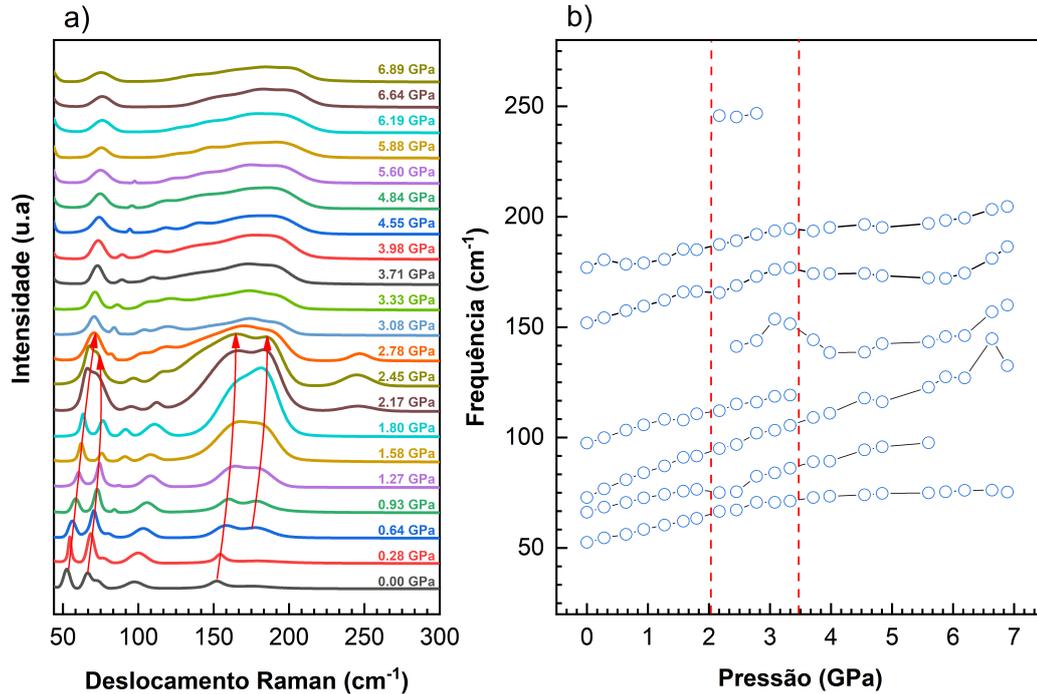
Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 9 – Frequências dos modos Raman ativos da amostra de CsAgBr₂ na célula de pressão.

Modos	Nº de onda (cm^{-1})
ν_5	53
ν_6	66
ν_7	73
ν_8	97
ν_{11}	151
ν_{12}	176
ν_{13}	245

A figura 23 mostra o espectro a) e b) os centros de cada banda com relação com relação a pressão hidrostática. Diferente do espectro em função a temperatura observa-se claras mudanças no espectro, há um pronunciamento do modo ν_{12} que se une ao modo ν_{11} em 2,78

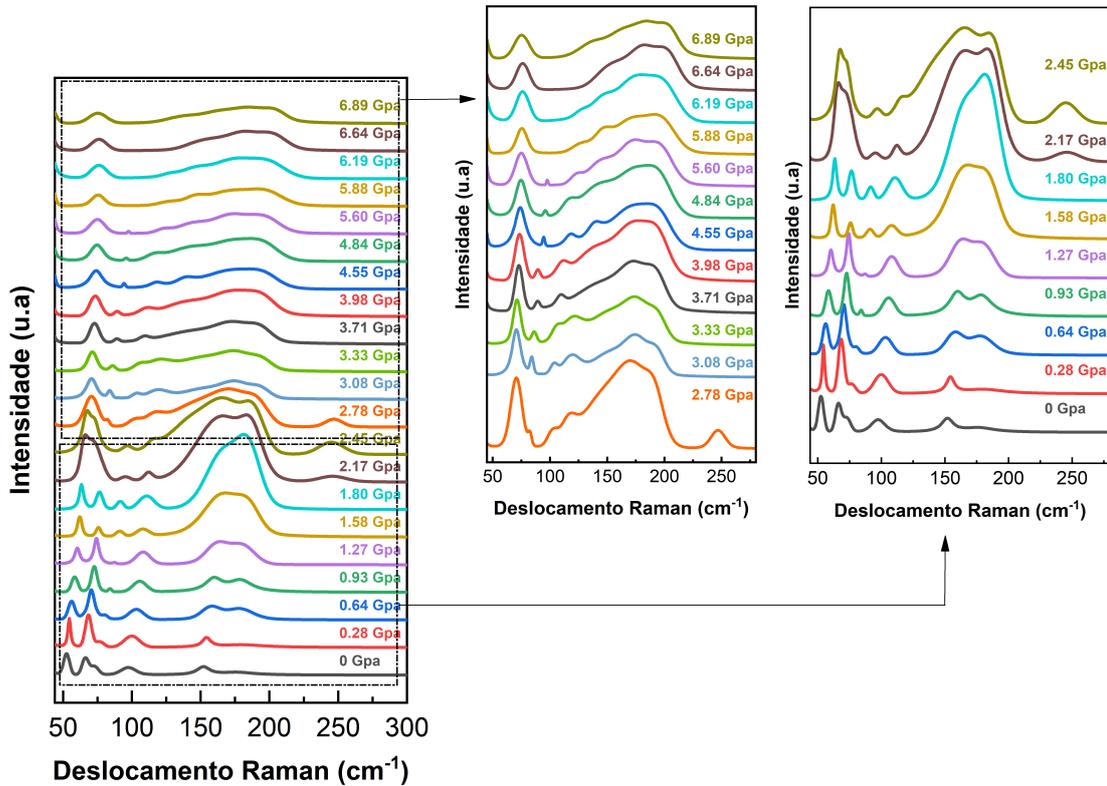
Figura 23 – a) Espectro Raman em altas pressões da CsAgBr₂. b) Centros dos fônons em função da pressão.



Fonte: elaborado pelo autor.

GPa, neste mesmo intervalo há a junção dos modos ν_5 e ν_6 . Em seguida há o surgimento do modo ν_{13} em 2,17 GPa que se mantém até 2,78 GPa. Os demais modos apresentam deslocamento para maiores comprimentos de onda o que geralmente é esperado devido ao "endurecimento" das ligações química durante a compressão do cristal. Pode-se observar o aumento da desordem no material a partir de 2,17 GPa com o aumento da pressão caracterizado pelo alargamento pronunciado das bandas, indicando possíveis efeitos de amorfização. Na figura 24 as mudanças do espectro com a pressão podem ser melhor observada.

Figura 24 – Zoom das regiões dos picos para melhor visualização das mudanças do espectro.



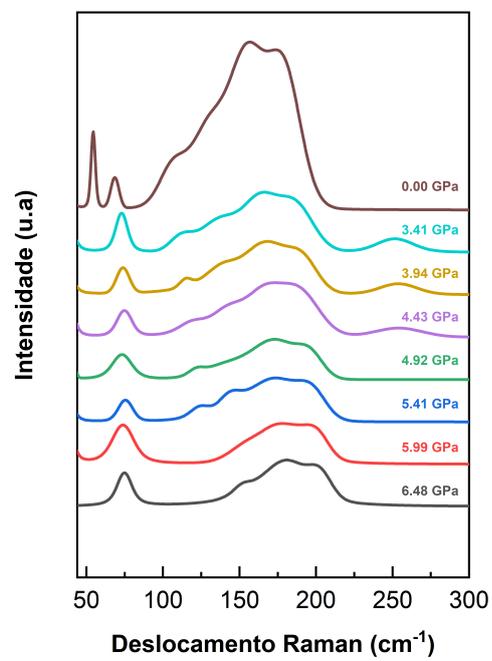
Fonte: elaborado pelo autor.

É essencial observar que o estudo da dependência dos modos vibracionais com a pressão mostrou que não há reversibilidade total após a descompressão, desta forma o composto apresenta tensão (*strain*) residual mostrando que a transição de fase não é reversível como mostra a figura 25.

5.6 Conclusões

Medidas Raman em condições extremas de temperatura e pressão foram realizadas na amostra de CsAgBr₂. As medidas de temperatura revelam grande estabilidade térmica no intervalo estudado devido a poucas mudanças no espectro, algumas mudanças estão relacionadas a melhora na resolução em baixas temperaturas. Em altas pressões foram observados surgimento de modos e alterações no espectro que podem caracterizar uma transição de fase estrutural. Em torno de 2,17 GPa observa-se indícios de efeitos de amorfização da amostra.

Figura 25 – Ciclo de descompressão da amostra de CsAgBr₂.



Fonte: elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Através do método de evaporação lenta do solvente com controle de temperatura e agitação magnética as duas amostras de perovskitas de haleto inorgânicas $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ e CsAgBr_2 foram obtidas, portando é confirmado a eficiência deste processo de síntese para esta classe de compostos. A difração de raios-X e uso da espectroscopia Raman demonstraram técnicas poderosas para a confirmação estrutural e análise vibracional dos compostos. Os experimentos realizados em condições extremas de temperatura e pressão permitiram a confirmação da estabilidade estruturais dos compostos analisados.

Nos estudos envolvendo a perovskita dupla de haleto inorgânica $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$ um espectro com melhor resolução que o da literatura foi obtido. Foi observada significativo deslocamento dos modos com a pressão indicando forte anarmonicidade, além disso foi atestada a grande estabilidade da rede octaédrica e resiliência do composto pela reversibilidade do processo de compressão.

Nos estudos da perovskita de haleto inorgânica CsAgBr_2 os estudos com temperatura revelaram sua estabilidade em condições de baixa temperatura complementando a análise realizada por Makani *et al.* (2022). Além disso, foi observada uma boa concordância da evolução dos modos com modelo de Balkanski. As medidas realizadas em altas pressões mostram claras mudanças no espectro o que estar relacionado a uma transição de fase estrutural. O aumento da desordem acima de 2,17 GPa pode estar relacionado a um proceso de amorfização do cristal.

Como perspectivas podemos elencar: medidas de difração de raios-X em função da pressão para analisar a possível transição de fase estrutural da amostra de CsAgBr_2 assim como medidas de pressão acima de 7 GPa para verificar a presença de possíveis transições de fase na amostra de $\text{Cs}_2\text{NaFeCl}_6$. Investigar o processo de amorfização para pressões acima de 2,17 GPa da amostra CsAgBr_2 . Realizar medidas de microscopia óptica em condição de temperatura e pressão para a obtenção de informações a respeito da dinâmica de recombinação de portadores, formação de éxcitons ou éxcitons autoaprisionados que são fenômenos muito comuns em perovskitas de haleto.

REFERÊNCIAS

- AKKERMAN, Q. A.; MANNA, L. What defines a halide perovskite? **ACS Energy Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 5, n. 2, p. 604–610, jan. 2020.
- ANDERSON, M. T.; GREENWOOD, K. B.; TAYLOR, G. A.; POEPPELMEIER, K. R. B-cation arrangements in double perovskites. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 197–233, 1993. ISSN 0079-6786.
- ATTIQUE, S.; ALI, N.; ALI, S.; KHATOON, R.; LI, N.; KHESRO, A.; RAUF, S.; YANG, S.; WU, H. A potential checkmate to lead: Bismuth in organometal halide perovskites, structure, properties, and applications. **Advanced Science**, Wiley, v. 7, n. 13, p. 1903143, maio 2020.
- BALKANSKI, M.; WALLIS, R.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. **Physical Review B**, APS, v. 28, n. 4, p. 1928, 1983.
- BIRCH, F. Finite elastic strain of cubic crystals. **Physical Review**, American Physical Society (APS), v. 71, n. 11, p. 809–824, jun. 1947.
- CARDONA, M. Phonon widths versus pressure. **High Pressure Research**, Informa UK Limited, v. 24, n. 1, p. 17–23, jan. 2004.
- CARDONA, M.; PETER, Y. Y. **Fundamentals of semiconductors**. [S. l.]: Springer, 2005. v. 619.
- CHEN, J.; CHOY, W. C. H. Efficient and stable all-inorganic perovskite solar cells. **Solar RRL**, Wiley, v. 4, n. 11, p. 2000408, set. 2020.
- COLLIN, M. S.; VENKATRAMAN, S. K.; VIJAYAKUMAR, N.; KANIMOZHI, V.; ARBAAZ, S. M.; STACEY, R. G. S.; ANUSHA, J.; CHOUDHARY, R.; LVOV, V.; TOVAR, G. I.; SENATOV, F.; KOPPALA, S.; SWAMIAPPAN, S. Bioaccumulation of lead (pb) and its effects on human: A review. **Journal of Hazardous Materials Advances**, Elsevier BV, v. 7, p. 100094, ago. 2022.
- DIRAC, P. A. M.; BOHR, N. H. D. The quantum theory of the emission and absorption of radiation. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 114, n. 767, p. 243–265, 1927.
- GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie. **Die Naturwissenschaften**, Springer Science and Business Media LLC, v. 14, n. 21, p. 477–485, maio 1926.
- GOREV, M. V.; MISYUL, S. V.; BOVINA, A. F.; ISKORNEV, I. M.; KOKOV, I. T.; FLEROV, I. N. Thermodynamic properties of elpasolites $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, IOP Publishing, v. 19, n. 14, p. 2441–2447, maio 1986.
- GREEN, M. A.; DUNLOP, E. D.; HOHL-EBINGER, J.; YOSHITA, M.; KOPIDAKIS, N.; HO-BAILLIE, A. W. Solar cell efficiency tables (version 55). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Wiley, v. 28, n. 1, p. 3–15, dez. 2019.
- HAMAGUCHI, C. **Basic Semiconductor Physics**. [S. l.]: Springer International Publishing, 2018. (Graduate Texts in Physics). ISBN 9783319883298.

HUANG, J.; YUAN, Y.; SHAO, Y.; YAN, Y. Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications. **Nature Reviews Materials**, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 7, jul. 2017.

HULL, S.; BERASTEGUI, P. Crystal structures and ionic conductivities of ternary derivatives of the silver and copper monohalides-ii: ordered phases within the $(\text{AgX})_x - (\text{MX})_{1-x}$ and $(\text{CuX})_x - (\text{MX})_{1-x}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ and Cs ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I) systems. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 9, p. 3156–3173, 2004. ISSN 0022-4596.

JIN, S. Can we find the perfect a-cations for halide perovskites? **ACS Energy Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 9, p. 3386–3389, set. 2021.

KE, W.; KANATZIDIS, M. G. Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells. **Nature Communications**, Springer Science and Business Media LLC, v. 10, n. 1, fev. 2019.

KE, W.; STOUMPOS, C. C.; KANATZIDIS, M. G. “unleaded” perovskites: Status quo and future prospects of tin-based perovskite solar cells. **Advanced Materials**, Wiley, v. 31, n. 47, p. 1803230, out. 2018.

KIM, J. Y.; LEE, J.-W.; JUNG, H. S.; SHIN, H.; PARK, N.-G. High-efficiency perovskite solar cells. **Chemical Reviews**, American Chemical Society (ACS), v. 120, n. 15, p. 7867–7918, jul. 2020.

KRAMERS, H. A.; HEISENBERG, W. Über die streuung von strahlung durch atome. **Zeitschrift für Physik**, Springer Science and Business Media LLC, v. 31, n. 1, p. 681–708, fev. 1925.

KUZMANY, H. **Solid-state spectroscopy: an introduction**. [S. l.]: Springer, 2009.

LI, W.; RAHMAN, N. U.; XIAN, Y.; YIN, H.; BAO, Y.; LONG, Y.; YUAN, S.; ZHANG, Y.; YUAN, Y.; FAN, J. Chinese Institute of Electronics, v. 42, n. 7, p. 072202, jul 2021.

LI, Z.; KLEIN, T. R.; KIM, D. H.; YANG, M.; BERRY, J. J.; HEST, M. F. A. M. van; ZHU, K. Scalable fabrication of perovskite solar cells. **Nature Reviews Materials**, Springer Science and Business Media LLC, v. 3, n. 4, mar. 2018.

LIANG, J.; WANG, C.; WANG, Y.; XU, Z.; LU, Z.; MA, Y.; ZHU, H.; HU, Y.; XIAO, C.; YI, X.; ZHU, G.; LV, H.; MA, L.; CHEN, T.; TIE, Z.; JIN, Z.; LIU, J. All-inorganic perovskite solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 138, n. 49, p. 15829–15832, nov. 2016.

LONG, D. A. **The Raman Effect**. [S. l.]: Wiley, 2002.

MAKANI, N. H.; SINGH, M.; PAUL, T.; SAHOO, A.; NAMA, J.; SHARMA, S.; BANERJEE, R. Photoelectrocatalytic CO₂ reduction using stable lead-free bimetallic CsAgBr₂ halide perovskite nanocrystals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Elsevier BV, v. 920, p. 116583, set. 2022.

MIR, S. A.; GUPTA, D. C. Understanding the origin of semiconducting ferromagnetic character along with the high figure of merit in $\text{Cs}_2\text{MnMCl}_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$) double perovskites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier BV, v. 519, p. 167431, fev. 2021.

- PALVADEAU, P.; CERISIER, J.; GUILLOT, C.; VENIEN, J.; RZEPKA, E.; LEFRANT, S. Vibrational spectra and force constants of the alkali tetrahalogenoferrates $m\text{FeCl}_4$ ($m = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$). **Solid State Communications**, v. 75, n. 5, p. 383–387, 1990. ISSN 00381098.
- PROTESESCU, L.; YAKUNIN, S.; BODNARCHUK, M. I.; KRIEG, F.; CAPUTO, R.; HENDON, C. H.; YANG, R. X.; WALSH, A.; KOVALENKO, M. V. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $x = \text{Cl, Br, I}$): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. **Nano Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 15, n. 6, p. 3692–3696, fev. 2015.
- RAJAJI, V.; PAL, K.; SARMA, S. C.; JOSEPH, B.; PETER, S. C.; WAGHMARE, U. V.; NARAYANA, C. Pressure induced band inversion, electronic and structural phase transitions in InTe: A combined experimental and theoretical study. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 97, n. 15, abr. 2018.
- RAMAN, C. V.; KRISMAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, Springer Science and Business Media LLC, v. 121, n. 3048, p. 501–502, mar. 1928.
- ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley, v. 10, n. 1, p. 253–290, jan. 1981.
- SALIBA, M.; STOLTERFOHT, M.; WOLFF, C. M.; NEHER, D.; ABATE, A. Measuring aging stability of perovskite solar cells. **Joule**, Elsevier BV, v. 2, n. 6, p. 1019–1024, jun. 2018.
- SAPAROV, B.; MITZI, D. B. Organic–inorganic perovskite: Structural versatility for functional materials design. **Chemical Reviews**, American Chemical Society (ACS), v. 116, n. 7, p. 4558–4596, abr. 2016.
- SCHRADER, B. **Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- SCHRODINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 28, p. 1049–1070, Dec 1926.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- TILLEY, R. J. **Perovskites: structure-property relationships**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2016.
- VOYIATZIS, G. A.; KALAMPOUNIAS, A. G.; PAPTAEODOROU, G. N. The structure of molten mixtures of iron(III) chloride with caesium chloride. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 4797–4803, 1999.
- VTYURIN, A. N.; BULOVA, A.; KRYLOV, A. S.; VORONOV, V. N. Soft-mode condensation in Raman spectra of the $\text{Rb}_2\text{K}_2\text{ScF}_6$ elpasolite. **Physics of the Solid State**, Pleiades Publishing Ltd, v. 43, n. 11, p. 2154–2157, nov. 2001.
- WEINSTEIN, B. A.; ZALLEN, R. Pressure-Raman effects in covalent and molecular solids. In: CARDONA, M.; GÜNTHERODT, G. (ed.). **Light Scattering in Solids IV: electronics scattering, spin effects, SERS, and morphic effects**. [S. l.]: Springer, 2005. p. 463–527.
- WOJDYR, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, n. 5-1, p. 1126–1128, 2010.

XIAN, Y.; YIN, H.; BAO, Y.; XIAO, Y.; YUAN, S.; RAHMAN, N. U.; YUAN, Y.; ZHANG, Y.; MENG, X.; JIN, S.; LI, W.; FAN, J. Engineered electronic structure and carrier dynamics in emerging $\text{Cs}_2\text{AgxNa}_{1-x}\text{FeCl}_6$ perovskite single crystals. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 11, n. 22, p. 9535–9542, 2020. PMID: 33115233.

XIANG, W.; LIU, S. F.; TRESS, W. A review on the stability of inorganic metal halide perovskites: challenges and opportunities for stable solar cells. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 14, n. 4, p. 2090–2113, 2021.

ZHANG, Q.; HAO, F.; LI, J.; ZHOU, Y.; WEI, Y.; LIN, H. Perovskite solar cells: must lead be replaced – and can it be done? **Science and Technology of Advanced Materials**, Informa UK Limited, v. 19, n. 1, p. 425–442, maio 2018.