



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ANTONIO IURY MELO NUNES

SÍNTESE E PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO CRISTAL Rb_2SnCl_6

**FORTALEZA
2025**

ANTONIO IURY MELO NUNES

SÍNTESE E PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO CRISTAL Rb_2SnCl_6

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Graduação em Física do Centro
de Ciências da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do grau de
bacharel em Física .

Orientador: Prof. Dr. Alejandro Pedro
Ayala

FORTALEZA

2025

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)

N923s Nunes, Antonio Iury Melo.

Síntese e propriedades vibracionais do cristal Rb₂SnCl₆ / Antonio Yure Melo Nunes. – 2025.
25 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Física, Fortaleza, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala.

1. Perovskitas. 2. Difração de raios-X. 3. Modos de vibração. 4. Espectroscopia Raman. I. Título.
CDD 530

ANTONIO IURY MELO NUNES

SÍNTESE E PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO CRISTAL Rb_2SnCl_6

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Graduação em Física do Centro
de Ciências da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do grau de
bacharel em Física .

Aprovada em: 24 de julho de 2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Bruno Sousa Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Juan Simón Rodríguez Hernández
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

À minha família que tanto me apoiou e me incentivou desde cedo nos estudo, possibilitando o crescimento em mim da curiosidade científica na infância que pretendo carregar durante toda a vida.

Aos amigos e colegas que encontrei durante o caminho que possibilitaram tantas trocas e lições valiosas não escritas em livros.

Ao Prof. Dr. Alejandro Ayala pela oportunidade da Iniciação Científica e ao Prof. Dr. Bruno Sousa que me acolheram no grupo de pesquisa, dentre outros pesquisadores que me orientaram durante todo esse tempo, em especial a Maria José Magalhães e ao Petrus Oliveira Lima por me supervisionarem na realização das sínteses químicas e ao Vasco Stascxak na realização dos experimentos que sucederam o trabalho.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro durante o programa de Iniciação Científica (PIBIC)

"Toda a individualidade desaparece no reino inorgânico da natureza. Só o cristal, em certa medida, pode ainda ser considerado como um indivíduo: é uma unidade de esforço em direções determinadas, parado bruscamente pela solidificação que lhe conserva o traço, interrompido por uma ideia de unidade, formando um agregado que é a representação perfeita de uma ideia indivisível, isto é, desse grau determinado da objetivação da Vontade."

~Arthur Shopenhauer, "*O Mundo como Vontade e Representação*"

()

RESUMO

O interesse pela perovskita vem se intensificando nos últimos anos em razão das suas propriedades elétricas e ópticas excepcionais, e por serem um material que absorve luz de modo eficiente e de baixo custo, são frequentemente usadas e aprimoradas para aplicações fotovoltaicas em células solares, detectores e LED's. Neste trabalho, foi feita a síntese do monocrystal Rb_2SnCl_6 seguida de testes de caracterização da amostra em difração de raios-X, obtendo sua composição estrutural, e espectroscopia Raman, com o objetivo de entender as propriedades vibracionais desse material.

Palavras-chave: perovskitas; difração de raios-x; modos de vibração; espectroscopia Raman.

ABSTRACT

The interest in perovskites has been increasing in recent years due to their exceptional electrical and optical properties, and because they are a material that absorbs light efficiently and at low cost, they are often used and improved for photovoltaic applications in solar cells, detectors and LEDs. In this work, was made the synthesis of the Rb_2SnCl_6 single crystal, followed by characterization tests of the sample in X-ray diffraction, obtaining its structural composition, and Raman spectroscopy, with the perspective of understanding the vibrational properties of this material

Keywords: perovskites; x-ray diffraction; vibration modes; Raman spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de estrutura 3D presente em $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ao longo da direção (a) [100] e (b) em perspectiva, ao lado da estrutura 0D do Rb_2SnCl_6 nas direções (c) [100] e (d) em perspectiva.	12
Figura 2 – Esquematização da difração de Bragg	13
Figura 3 – Estrutura cristalina cúbica medida por difração de raio-x em monocrystal.	17
Figura 4 – Padrão de difração de raios-X da amostra Rb_2SnCl_6 medida a temperatura ambiente.	18
Figura 5 – Representação esquemática dos modos normais de vibração ativos no espectro raman para a estrutura A_2BX_6 do grupo espacial Fm-3m.	20
Figura 6 – Análise dos picos dos modos vibracionais presentes na espectroscopia Raman do cristal Rb_2SnCl_6 excitado por um laser de 633 nm em temperatura ambiente.	21
Figura 7 – (a) Espectro Raman da perovskita Cs_2SnCl_6 medido experimentalmente (linha vermelha) e calculado computacionalmente (linha preta) e (b) Ilustração dos modos ativos em raman com seus respectivos deslocamentos atômicos.	22
Figura 8 – Espectro Raman das estruturas (a) $\text{Cs}_2\text{SnBr}_{6x}\text{I}_{6-6x}$ e (b) $\text{Cs}_2\text{SnBr}_{6x-6}\text{Cl}_{6x}$.	23

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
d_{hkl}	Distância entre os planos (hkl)
θ	Ângulo de Bragg
E	Vetor do campo elétrico
p	Vetor do momento de dipolo
k	Vetor de onda
α	Tensor de polarização
A_{1g}	Modo vibracional totalmente simétrico
E_g	Modo vibracional simétrico duplamente degenerado
T_{2g}	Modo vibracional simétrico triplamente degenerado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Difração de Raios-X	13
1.2	Efeito Raman Clássico	14
2	METODOLOGIA	16
2.1	Síntese	16
2.2	Difração de Raios-X de monocrystal	16
2.3	Raman	16
3	RESULTADOS	17
3.1	Estrutura	17
3.2	Teoria de grupos e Modos Vibracionais	19
3.3	Espectro Raman	21
4	CONCLUSÃO	24
	REFERÊNCIAS	25

1 INTRODUÇÃO

O uso de energias renováveis tem se tornado cada vez mais necessário na formação de um ecossistema mais sustentável, e nesse cenário, a energia solar se destaca como a mais prevalente fonte de energia renovável . A eficiência da conversão de energia de células solares, também chamadas de células fotovoltaicas, vem sendo explorada com o uso de diversos materiais utilizados nos módulos fotovoltaicos, buscando-se materiais que maximizem o poder de conversão de energia solar em elétrica e ao mesmo tempo consigam resistir às condições adversas do ambiente, como alta temperatura, umidade, e oxidação. Dentro dos possíveis materiais constituintes das células solares, os cientistas vem dando grande destaque para as chamadas perovskitas, dada suas propriedades ópticas e eletrônicas.

Perovskitas de haleto metálico com a fórmula geral ABX_3 , onde $A = K, Cs, Rb$; $B = Ge, Pb, Sn$; $X = Cl, Br, I$ foram reportadas em aplicações fotovoltaicas pela primeira vez em 2009 com a descoberta de que o $CH_3NH_3PbI_3$ era um absorvedor de luz eficiente e de baixo custo para células solares (Kojima *et al.*, 2009), e desde então vem recebendo bastante interesse científico. Posteriormente, vários materiais de perovskita de haleto orgânico-inorgânico mostraram aplicações potenciais não só em células solares, mas em detecção de radiação, LEDs, lasing, e fotocatálise.

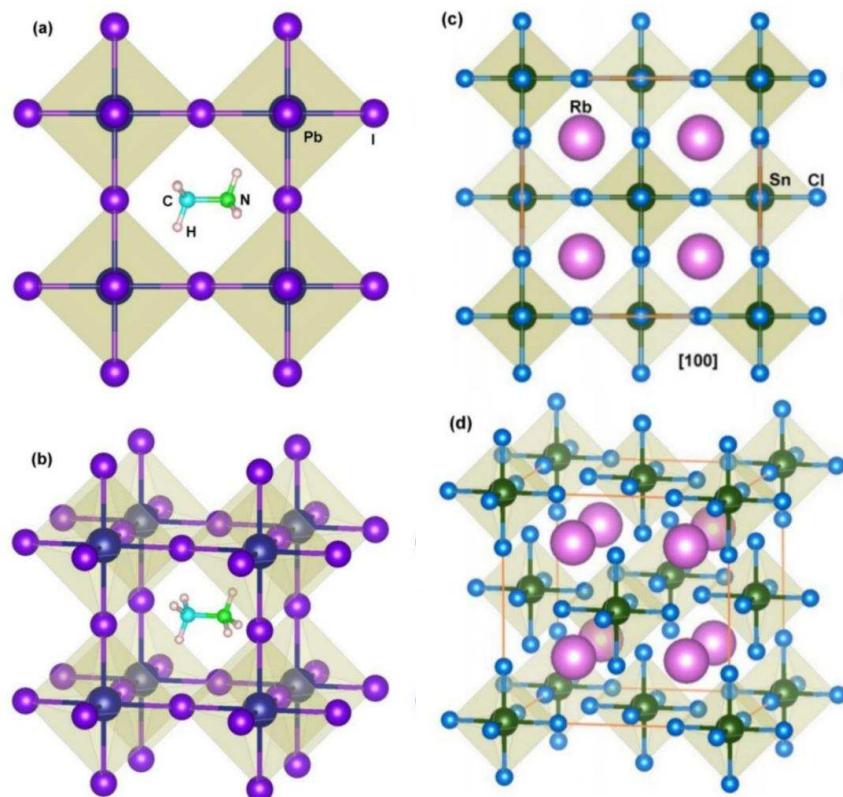
No entanto, ainda existem alguns problemas a serem superados para o uso das perovskitas em tecnologias futuras, como a presença de chumbo em sua estrutura (muitas vezes usado como cátion B), a instabilidade química, e a sensibilidade à umidade, que pode causar oxidações de alguns dos íons bivalentes presentes em sua estrutura, como por exemplo o Sn^{+2} , em íons tetravalentes Sn^{+4} . Quanto ao uso de Pb, já foi observado que os materiais baseados em Ge e Sn são mais ecológicos e úteis para dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos em comparação com um material de perovskita à base de Pb. Enquanto isso, para a estabilidade química destes materiais, vem sendo incorporados elementos com cátions tetravalentes, como Sn^{+4} , para formar perovskitas duplas de estrutura A_2BX_6 , também chamadas de perovskitas duplas de vacância ordenada, dada essa mudança na valência do átomo B.

Em contraste com os compostos de perovskitas de haletos ABX_3 , que consistem de octaedros cujos vértices são compartilhados com octaedros vizinhos em 3 dimensões (Figura 1 (a) e (b)), alguns materiais de perovskita A_2BX_6 possuem dimensionalidade 0 D e apresentam uma estrutura cúbica de face centrada, com os octaedros formados por BX_6 estando isolados

no cristal enquanto os cátions A ocupam os espaços vazios entre os octaedros (Figura 1 (c) e (d)). Apesar dos octaedros BX_6 isolados, a rede compacta dos cloretos nessa estrutura consegue proporcionar a dispersão eletrônica que leva às aplicações em células solares (Oku, 2020).

Portanto, neste trabalho, será analisado a estrutura e propriedades vibracionais da perovskita dupla Rb_2SnCl_6 pela submissão de experimentos com difração de raio-X e espectroscopia Raman em temperatura ambiente.

Figura 1 - Exemplo de estrutura 3D presente em $CH_3NH_3PbI_3$ ao longo da direção (a) [100] e (b) em perspectiva, ao lado da estrutura 0D do Rb_2SnCl_6 nas direções (c) [100] e (d) em perspectiva.



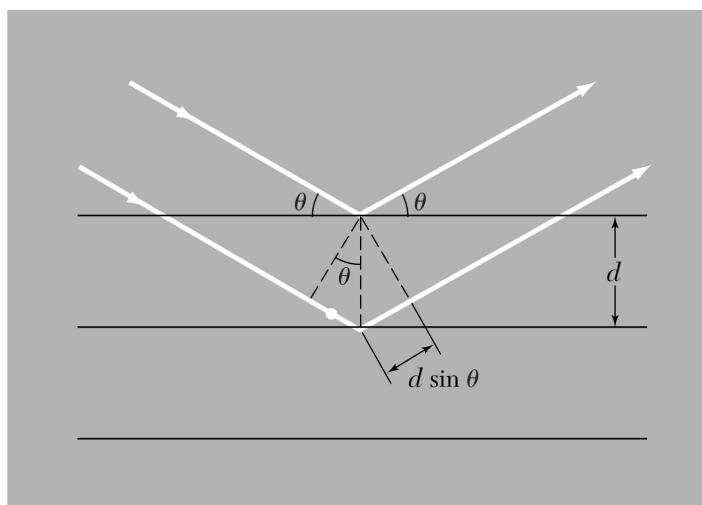
Fonte: Adaptado de Oku, 2020.

1.1 Difração de Raios-X

A Difração de raios-X é uma técnica bastante utilizada na identificação atômica dos elementos presentes na estrutura dos cristais, e na análise estrutural de suas redes cristalinas, ao fornecer medidas dos parâmetros de célula unitária. Os raios-X são gerados por um tubo de raios catódicos que produzem uma radiação monocromática com comprimento de onda λ na ordem de grandeza de angstrons ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), escala essa que, por corresponder aos espaçamentos entre os átomos na rede cristalina, possibilita a ocorrência da difração dos feixes. Quando um feixe de raio-X incide no plano da rede cristalina, sua energia é absorvida pelos elétrons ao redor dos átomos, e por essa energia ser menor que o mínimo necessário para a liberação deles dos núcleos atômicos, eles permanecem ligados e reemitem essa energia causando interferência.

Os feixes irradiados incidem nos planos da rede atômica formando um ângulo θ com a superfície (Figura 2), podendo ocorrer uma interferência destrutiva quando as ondas reemitidas não estão alinhadas, cancelando o sinal, ou uma interferência construtiva que amplifica o sinal quando as ondas estão alinhadas.

Figura 2 - Esquematização da difração de Bragg



Fonte: Adaptado de Kittel, 1955.

Na interferência construtiva, a onda secundária λ , vista esquematicamente na Figura 2 abaixo do primeiro plano, deve viajar um número inteiro de comprimentos de onda. Neste caso, metade de um comprimento de onda viaja no lado incidente e a outra metade no lado reemittido para produzir um comprimento de onda adicional. O ângulo de difração pode ser determinado

pelo triângulo retângulo formado pela metade de um comprimento de onda no lado reemido e o espaçamento entre os planos da rede. A relação entre o ângulo de difração e o espaçamento d entre os átomos é $\sin\theta = \frac{\lambda/2}{d}$. Reorganizando-a, se chega na famosa equação formulada por Bragg em 1913 (Kittel, 1955):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.1)$$

Na chamada Lei de Bragg, o n é a ordem de difração (para primeira ordem, n=1); λ é o comprimento de onda do raio-X, d (ou d_{hkl} em geral) é a distância entre os planos (hkl), e θ é o ângulo da radiação incidente chamado de ângulo de Bragg.

1.2 Efeito Raman Clássico

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização química bastante empregada para estudar o comportamento vibracional associado às ligações químicas com base na análise do espalhamento inelástico de ondas eletromagnéticas. A princípio, a interação dos fótons com a amostra pode formar um espalhamento elástico, com a frequência da radiação espalhada tendo o mesmo valor da radiação incidida, sendo esse fenômeno conhecido como espalhamento Rayleigh, ou pode também sofrer um espalhamento inelástico, devido às vibrações moleculares que compõem o material, sendo nesse caso o foco das análises de efeito Raman (Kittel, 1955). No caso do espalhamento inelástico, também chamado de espalhamento Raman, não somente a frequência ν da radiação espalhada altera seu valor em comparação com a incidida, como também outros parâmetros de onda como o vetor de onda \mathbf{k} e a polarização também se alteram. O espalhamento Raman é dividido em espalhamento Stokes, quando a frequência espalhada é menor que a incidente, e espalhamento Anti-Stokes, quando a frequência espalhada é maior que a incidente (Schrader, 2008).

Para distinguir esses diferentes tipos de espalhamento nos cálculos do espectro Raman, cabe mostrar a formulação clássica do fenômeno considerando que as oscilações da luz incidente na molécula sejam causadas por oscilações harmônicas simples do campo elétrico \mathbf{E} , que por sua vez, irá induzir um momento de dipolo \mathbf{p} na molécula dado por:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$$

Onde α é o tensor de polarização e $\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi v_0 t)$ é o campo elétrico oscilante com frequência v_0 . Como α depende da distância entre os átomos, é possível expandir esse termo em função de uma coordenada generalizada $q = q_0 \cos(2\pi v_f t)$, de forma que os 2 primeiros termos da série de Taylor sejam:

$$\alpha = \alpha_0 + \left[\frac{d\alpha}{dq} \right]_{q=0} q_0 \cos(2\pi v_f t)$$

Considerando essa nova expressão de α , o momento de dipolo \mathbf{p} induzido pode ser reescrito como:

$$\mathbf{p} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) + \left[\frac{d\alpha}{dq} \right]_{q=0} q_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) \cos(2\pi v_f t)$$

Usando a relação $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ de multiplicação de cosenos para simplificar a expressão, obtém-se:

$$\mathbf{p} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) + \frac{1}{2} \left[\frac{d\alpha}{dq} \right]_{q=0} q_0 E_0 \cos[2\pi(v_0 + v_f)t] + \frac{1}{2} \left[\frac{d\alpha}{dq} \right]_{q=0} q_0 E_0 \cos[2\pi(v_0 - v_f)t] \quad (1.2)$$

Desse resultado, tem-se que o primeiro termo está associado ao espalhamento Rayleigh elástico pois a frequência dentro do argumento da função cosseno é o mesmo da frequência incidente (v_0). O espalhamento Raman se dá por conta dos 2 últimos termos quando $\left[\frac{d\alpha}{dq} \right]_{q=0} \neq 0$, sendo o termo com frequência $(v_0 - v_f)$ identificado como Raman Stokes enquanto o termo de frequência $(v_0 + v_f)$ é identificado como Raman anti-Stokes.

2 METODOLOGIA

2.1 Síntese

Para a realização da síntese do Rb_2SnCl_6 foram usados os reagentes prontos de sulfato de rubídio (Rb_2SO_4) e cloreto de estanho (SnCl_2), ambos da marca Sigma Aldrich, e ácido clorídrico P.A. 37 % (HCl) da marca Synth. Cada reagente, postos em bêqueres separados, foram dissolvidos em 0,5 ml de HCl e depois misturados em uma relação molar de 1:2 sobre uma chapa a 100 °C com agitação magnética. Após 30 minutos, a solução foi vedada por um papel filme com pequenos furos e guardada em uma sala separada em temperatura ambiente, seguindo assim o método de síntese por evaporação lenta. Transcorrida uma semana, foi possível observar a formação de pequenos cristais incolores dentro da solução.

2.2 Difração de Raios-X de monocrystal

Para a caracterização da estrutura da amostra foi obtida uma medida de difração de raios-X de monocrystal em temperatura ambiente em um difratômetro modelo D8 Venture da Bruker equipado com uma fonte de molibdênio $K\alpha$ com comprimento de onda 0,71073 Å. O software APEXII foi usado para coleta de dados e definição da cela unitária, enquanto a redução de dados foi executada pelo pacote Bruker SAINT. O programa SHELX foi responsável pela identificação e reajuste da estrutura cristalina dentro da interface gráfica do programa OLEX2. Por fim, as representações da estrutura final do cristal foram geradas pelo programa Vesta.

2.3 Raman

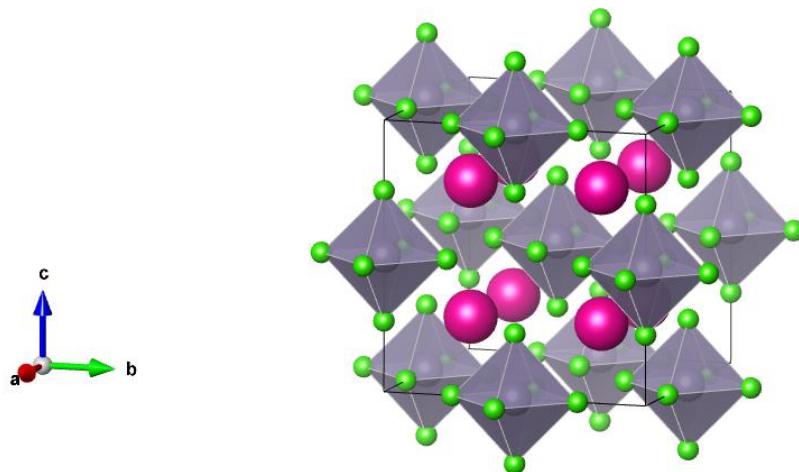
As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas utilizando o Espectrômetro Labram HR 800 Horiba na configuração single com uma lente objetiva de 20x acoplada nele e equipado com um detector CCD (charge-coupled device). Para fazer as medidas de espectroscopia Raman, a amostra foi excitada por um laser de comprimento de onda de 633 nm (luz vermelha). As medidas foram realizadas no intervalo de 100 até 350 cm^{-1} com dez acumulações de quinze segundos. Tendo feito as medidas, os gráficos foram gerados no programa OriginLab, sendo usado também o programa Fityk 1.3.1 para a deconvolução do espetro Raman em Lorentzianas.

3 RESULTADOS

3.1 Estrutura

Por meio da análise de difração de raios-x foi possível verificar que a estrutura do Rb_2SnCl_6 , em temperatura ambiente, apresenta uma simetria cúbica de face centrada com os parâmetros de redes sendo $a = b = c = 10.1262 \text{ \AA}$, com volume $V = 1038.3397 \text{ \AA}^3$, pertencendo ao grupo de simetria Fm-3m (Nº 225). A Figura 3 mostra a célula unitária obtida após as medidas representada pelo software Vesta.

Figura 3 - Estrutura cristalina cúbica medida por difração de raio-x em monocrystal.



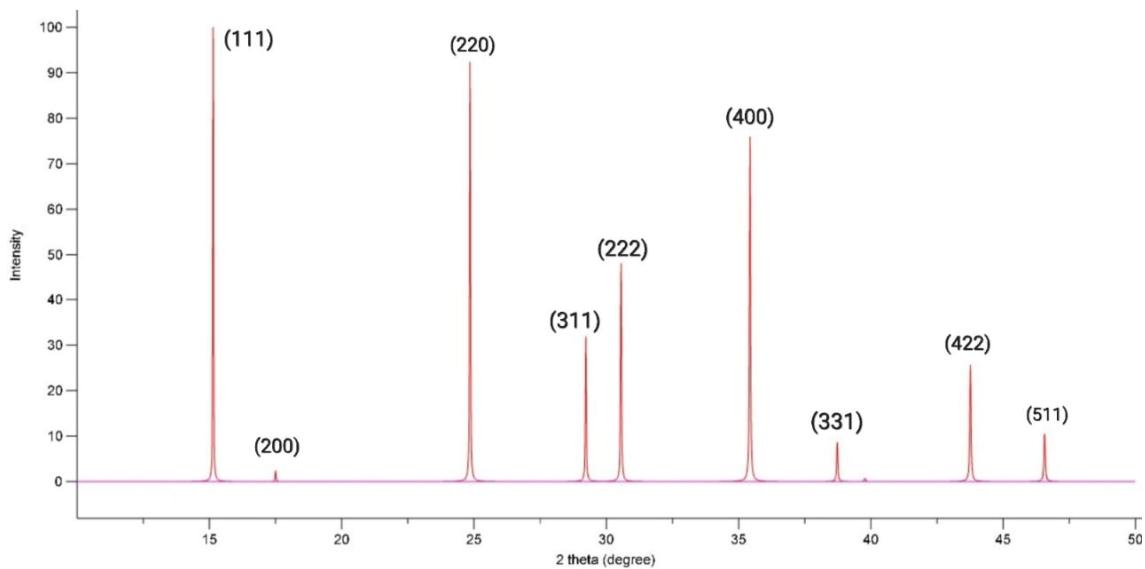
Fonte: Elaborado pelo Autor

Na Figura 3 podemos perceber como os átomos de Rb_2SnCl_6 estão organizados na cela unitária de modo a deixar o cátion Rb^+ isolado (esfera roxa) entre os átomos de Sn (esfera cinza) e Cl (esfera verde) que juntos formam octaedros $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ em torno desses cátions caracterizando uma estrutura 0 D. Nessa estrutura, 6 íons de Cl estão ligados aos átomos Sn enquanto o cátion Rb é cercado por 12 desses íons de Cl, formando uma configuração cúbica com as coordenadas dos octaedros estando nos vértices e no centro das faces do cubo.

Dentro do programa Vesta também foi possível gerar, a partir dessas medidas e da definição da estrutura obtida, o gráfico da intensidade dos picos de reflexões de raios-X sobre cada plano cristalino, indicado pelo seus respectivos índices de Miller (hkl), em função do ângulo de incidência 2θ desses feixes na amostra dentro do intervalo de 10° até 50° (Figura 4), representando assim um padrão de difração de raios-X de pó que concorda com o que tem sido

reportado anteriormente por (Oku, 2020), apesar da medida de difração realizada neste trabalho, que gerou o seu resultado presente na Figura 3, ter sido feita em um monocrystal da amostra sem ser em pó, a Figura 4 apresenta mais um meio de validação da exatidão com que a caracterização cristalográfica revelou a mesma estrutura que foi buscada com a síntese desse cristal.

Figura 4 - Padrão de difração de raios-X da amostra Rb_2SnCl_6 medida a temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pelo Autor

3.2 Teoria de grupos e Modos Vibracionais

Tendo em vista que o grupo espacial do composto Rb_2SnCl_6 é representado por Fm-3m com o grupo de ponto sendo O_h^5 , a difração de raios-x também revelou as posições de Wyckoff de cada átomo, servindo de ponto de partida para formar a teoria de grupo de acordo com o método reportado por (Rousseau *et al.*, 1981) de identificação de modos vibracionais associados às simetrias específicas de cada posição de Wyckoff. Todas as contribuições foram identificadas e estão esquematizadas na tabela abaixo:

Tabela 1: Teoria de grupo da amostra Rb_2SnCl_6 .

Átomo	Sítio	Simetria	Contribuição
Sn	4b	O_h	T_{1u}
Rb	8c	T_d	$T_{1u} + T_{2g}$
Cl	24e	C_{4v}	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$

Assim, os modos normais de vibração totais para o ponto crítico Γ são:

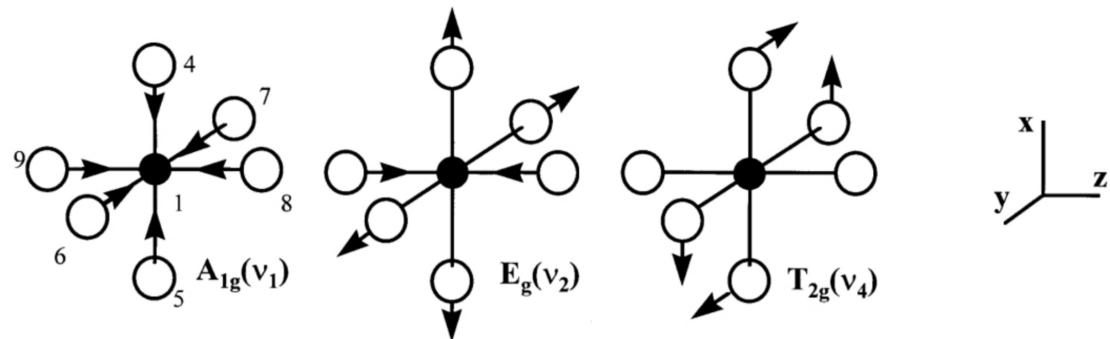
$$\Gamma_{Mec} = A_{1g} + E_g + T_{2u} + 2T_{2g} + 4T_{1u} + T_{1g}$$

Dentre esses modos, apenas 1 T_{1u} é um modo do tipo acústico, enquanto os outros modos restantes são do tipo óptico. Os modos 3 T_{1u} só são ativos no infravermelho e $(T_{2u} + T_{1g})$ são inativos, restando os seguintes modos ativos em Raman:

$$\Gamma_{Raman} = A_{1g} + E_g + 2T_{2g}$$

estando de acordo com o estudo reportado por (Torres *et al.*, 1997) sobre a dinâmica de rede das estruturas $A_2\text{BX}_6$ incluindo Rb_2SnCl_6 . Neste mesmo artigo, é representado os movimentos em coordenadas relativas que correspondem aos modos normais de vibração presentes nos octaedros desse tipo de estrutura. Na Figura 5 podemos ver como são representados os modos normais que serão ativos no Raman:

Figura 5 - Representação esquemática dos modos normais de vibração ativos no espectro raman para a estrutura A_2BX_6 do grupo espacial Fm-3m.

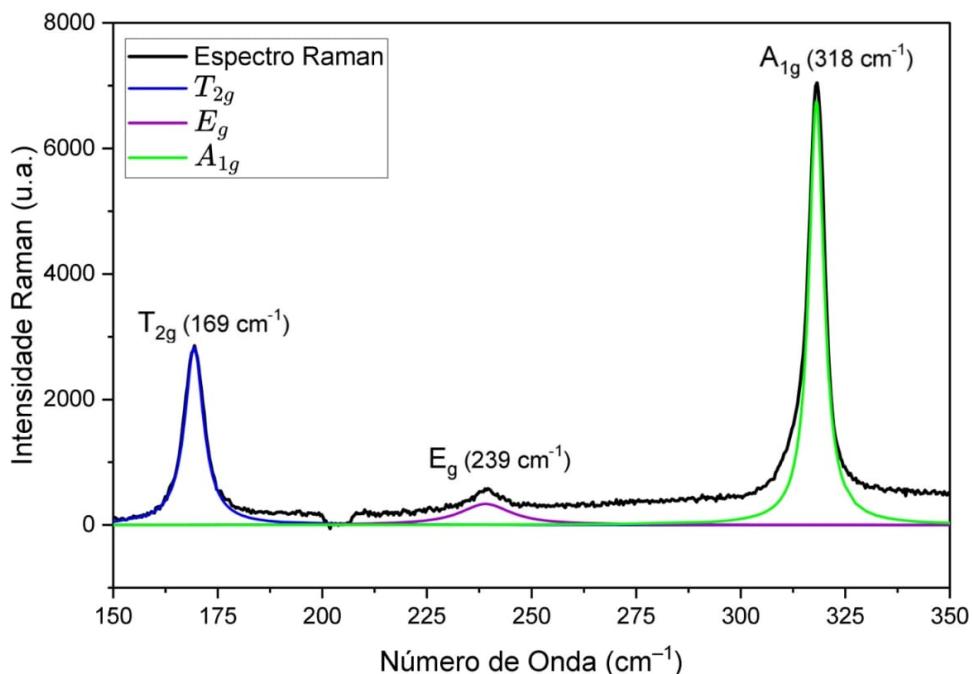


Fonte: Adaptado de Torres, 1997.

3.3 Espectro Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar a amostra buscando identificar os modos vibracionais ativos que foram determinados a partir da teoria de grupo de sua estrutura. Na Figura 6 é possível observar 3 picos localizados em 169.4 cm^{-1} , 239.5 cm^{-1} , e 318.2 cm^{-1} , encontrados através de curvas de ajustes lorentzianas feitas dentro do programa Fityk. Os picos mais intensos foram observados em 169.4 cm^{-1} e 318.2 cm^{-1} , sendo que este último é o pico mais forte do espectro e está associado ao modo A_{1g} , enquanto o primeiro corresponde ao modo T_{2g} . Entre esses dois picos há ainda um mais fraco que corresponde ao modo E_g em 239.5 cm^{-1} .

Figura 6 - Análise dos picos dos modos vibracionais presentes na espectroscopia Raman do cristal Rb_2SnCl_6 excitado por um laser de 633 nm em temperatura ambiente.

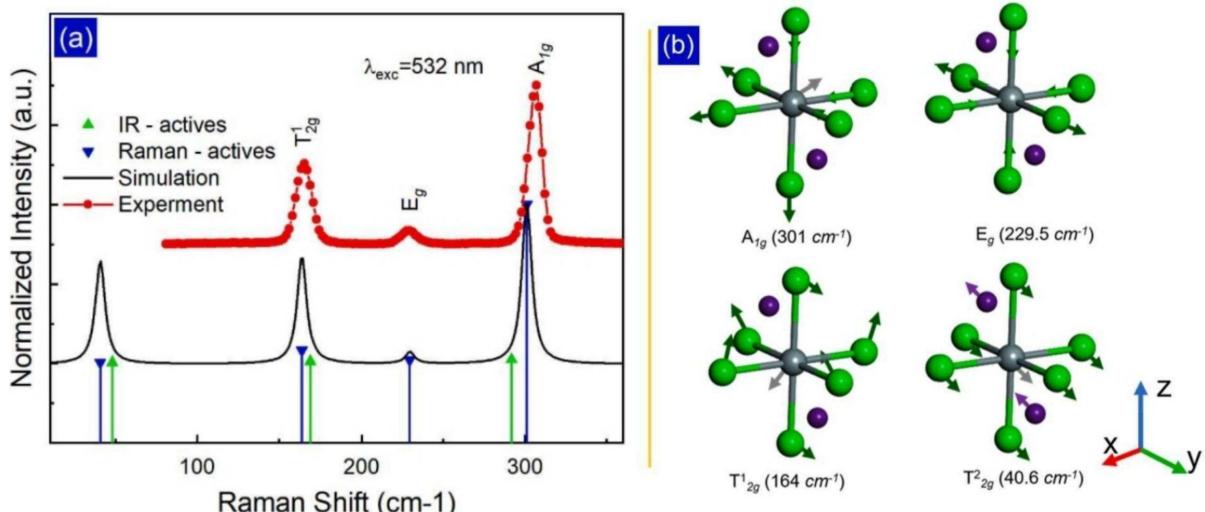


Fonte: Elaborado pelo autor

Embora na teoria de grupos a quantidade encontrada dos modos vibracionais ativos em raman foram 4, com a presença de 2 modos T_{2g} , perceba que na Figura 6 só aparece 1 modo T_{2g} no extremo esquerdo do espectro. Isso se deve ao fato do outro modo vibracional T_{2g} existente desse cristal estar posicionado em um número de onda ainda menor que o T_{2g} encontrado, estando fora do intervalo de medição usado na condução do experimento. (Le *et al.*, 2022) também mediram experimentalmente os mesmos 3 picos característicos do grupo espacial

Fm-3m mas para a perovskita Cs_2SnCl_6 , onde conta nesse artigo também o espectro raman calculado com a posição do outro pico em 40.6 cm^{-1} mostrado na Figura 7 (a), e denominado por T_{2g}^2 na Figura 7 (b), que diferente do outro pico T_{2g}^1 medido experimentalmente e associado à deformações assimétricas das ligações Cl-Sn-Cl, o modo T_{2g}^2 está associado ao pequeno movimento do cátion Rb^+ com relação aos octaedros, representando um tipo de movimento adicional, dos modos ativos em Raman, que não estava presente na Figura 5 (Torres *et al.*, 1997) mas que está esquematizado na Figura 7 (b) (Le *et al.*, 2022)

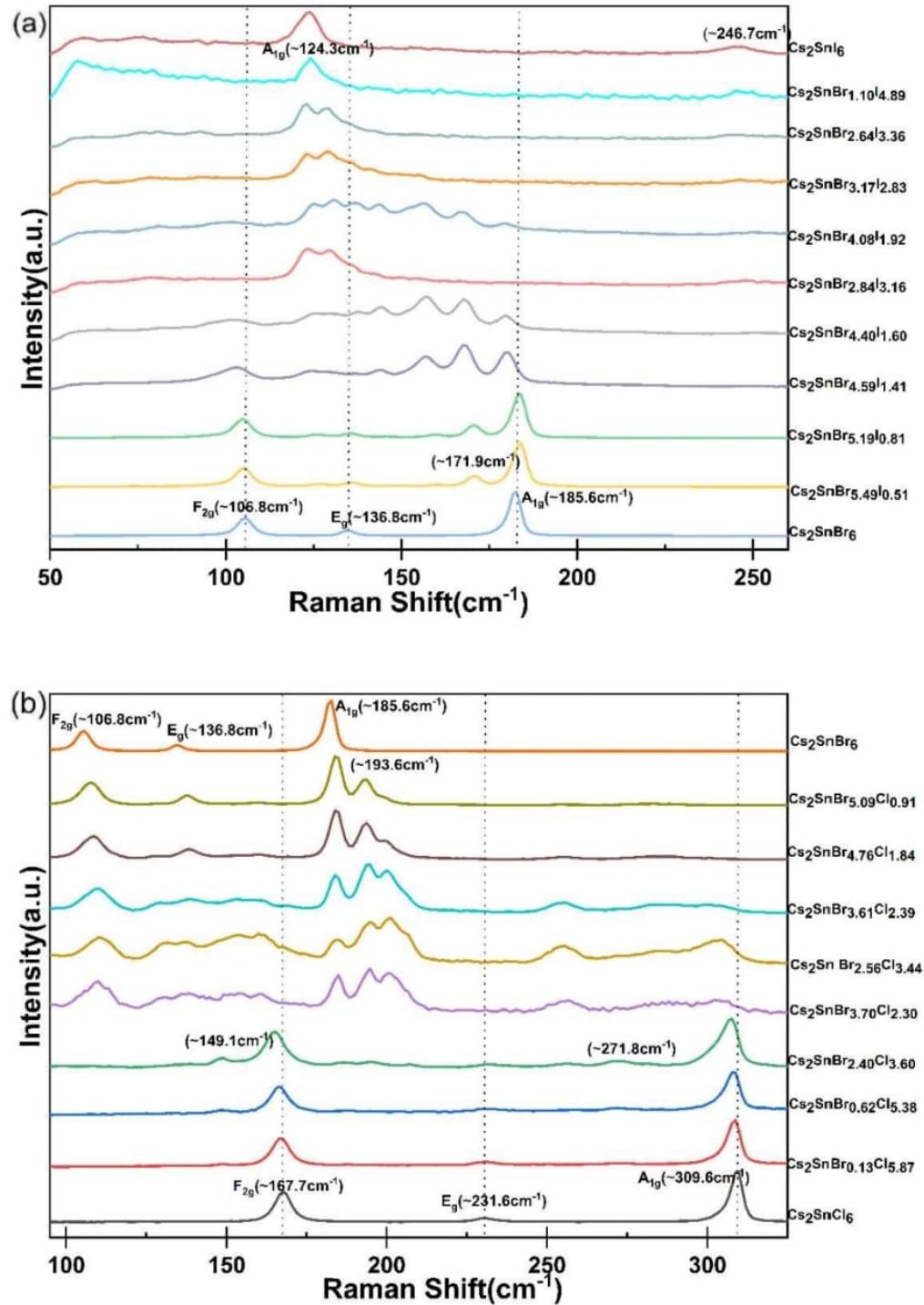
Figura 7 - (a) Espectro Raman da perovskita Cs_2SnCl_6 medido experimentalmente (linha vermelha) e calculado computacionalmente (linha preta) e (b) Ilustração dos modos ativos em raman com seus respectivos deslocamentos atômicos.



Fonte: Adaptado de Le, 2022.

A identificação dos modos normais nos respectivos picos encontrados no espectro raman entram em concordância com o que foi encontrado nos espectros de outras perovskitas duplas cúbicas, do mesmo grupo espacial Fm-3m, contendo Cs em sua estrutura (Zhang, 2024), onde o composto Cs_2SnI_6 apresenta um pico A_{1g} em destaque em 124 cm^{-1} enquanto os outros 2 modos vibracionais estão presentes com intensidades muito menores nessa estrutura, de forma que estes modos se destacam mais intensamente na medida em que os halogênios são trocados por Br (Figura 8 a) e Cl (Figura 8 b) formando os espectros de Cs_2SnBr_6 e Cs_2SnCl_6 .

Figura 8 - Espectro Raman das estruturas (a) $\text{Cs}_2\text{SnBr}_{6x}\text{I}_{6-6x}$ e (b) $\text{Cs}_2\text{SnBr}_{6x-6}\text{Cl}_{6x}$



Fonte: Adaptado de Zhang, 2024.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível observar e estudar as propriedades vibracionais em temperatura ambiente do cristal Rb_2SnCl_6 , sintetizado pelo método da evaporação lenta, que após uma semana, formou um agregado de pequenos cristais incolores que foram submetidos às medidas de caracterização cristalográfica e química por meio da difração de raios-X e da espectroscopia Raman respectivamente.

Com as análises da difração de raios-X, foram obtidas fortes concordâncias com os artigos reportados anteriormente para essa estrutura que apresentaram uma estrutura cúbica centrada nas faces, de dimensão 0 D com octaedros $[\text{SnCl}_6]^{-2}$ isolados, e fazendo parte do grupo espacial representado por Fm-3m (Nº 225) com o grupo de ponto O_h^5 . Essas informações, em conjunto com as posições de Wyckoff, foram fundamentais para montar a teoria de grupos que levaram à identificação dos modos vibracionais existentes no monocrystal de maneira geral, e quais deles seriam ativos em espectroscopia Raman.

O espectro Raman obtido em temperatura ambiente, e excitado por um laser de 633 nm, mostraram 3 picos A_{1g} (318 cm^{-1}), E_g (239 cm^{-1}), e T_{2g} (169 cm^{-1}) assim como foi deduzido pela teoria de grupo. Estes modos normais de vibração foram identificados nas respectivas posições dos picos por concordância com o trabalho realizado por (Zhang, 2024) com os espectros raman de amostras semelhantes contendo Cs, onde pode-se observar certos desvios nas posições do conjunto desses 3 modos no espectro raman da estrutura Cs_2SnX_6 , com $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$. Ao observar somente o modo A_{1g} presente nos espectros, foi possível ver nesse estudo que o espectro do Cs_2SnI_6 começa com A_{1g} em 124 cm^{-1} , sendo desviado cada vez mais a medida que se adiciona Br em sua estrutura $\text{Cs}_2\text{SnBr}_{6-x}\text{I}_{6-x}$, chegando a estar em 185 cm^{-1} quando se obtém o espectro do Cs_2SnBr_6 , e depois em 309 cm^{-1} ao ser misturado com Cl, até se obter a estrutura final Cs_2SnCl_6 pelo mesmo processo. Desse modo, é possível concluir que a substituição do cátion Cs por Rb na estrutura proporciona um desvio ainda maior nas posições dos picos no espectro, de forma que tanto o A_{1g} , como os outros modos normais, estejam localizados nas posições encontradas pela medição realizada neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- KITTEL, C. **Solid state physics.** [S.l.]: Shell Development Company Emeryville, 1955. v. 3.
- KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 131, n. 17, p. 6050-6051, 2009.
- LE, A. T.; DINH, T. B.; DO, T. A. T.; HO, T. G.; LE, D. M.; MAN, M. T. Lattice dynamics of double perovskite Cs_2SnCl_6 from first principles and experimental studies. **Materiais Letters**, Elsevier, v. 309, p. 131386, 2022.
- OKU, T. Crystal structures of perovskite halide compounds used for solar cells. **Reviews on Advanced Materials Science**, De Gruyter Open, v. 59, n. 1, p. 264-305, 2020.
- ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 10, n. 1, p. 253-290, 1981.
- SCHRADER, B. **Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications.** [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- TORRES, D.; FREIRE, J.; KATIYAR, R. Lattice dynamics of crystals having $r2\text{ mx }6$ structure. **Physical Review B**, APS, v. 56, n. 13, p. 7763, 1997.
- ZHANG, L. **Synthesis and Characterisation of Defect Perovskite Materials (ABX and AB₂X).** Tese (Doutorado) - UCL (University College London), 2024.