



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

FRANCISCO NAILSON FARIAS DE VASCONCELOS

**PEROVSKITAS HÍBRIDAS DE HALETO SOB CONDIÇÕES EXTREMAS DE
PRESSÃO E TEMPERATURA**

FORTALEZA-CE

2023

FRANCISCO NAILSON FARIAS DE VASCONCELOS

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

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

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

FORTALEZA-CE

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)

- V45p Vasconcelos, Francisco Nailson Farias de.
Perovskitas híbridas de haleto sob condições extremas de pressão e temperatura / Francisco Nailson Farias de Vasconcelos. – 2023.
110 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – 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 híbridas. 2. Espectroscopia Raman. 3. Espectroscopia de Fotoluminescência. I. Título.
CDD 530
-

FRANCISCO NAILSON FARIAS DE VASCONCELOS

**PEROVSKITAS HÍBRIDAS DE HALETO SOB CONDIÇÕES EXTREMAS DE
PRESSÃO E TEMPERATURA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

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

Aprovada em: 05/04/2023.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior
Universidade Federal de Sergipe (UFS)

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Ao professor Henrique Camelo (*in
memorian*).

AGRADECIMENTOS

Grato a Deus por ser tão generoso comigo, e por sempre colocar as melhores pessoas em meus caminhos.

Agradeço à minha amada esposa Keilla Façanha e à nossa recém-chegada filha, Manuela. Keilla, obrigado por todo o apoio, paciência, amor e cuidado ao longo dessa jornada.

Aos meus pais, Valmir e Neíla, por todo o amor, dedicação e apoio incondicional. E ao meu irmão, Nailton, por estar sempre comigo, por ser meu melhor amigo.

Ao meu tio Liduíno, e ao meu avô Ocean, por todo o apoio em nos estudos.

Ao professor Henrique Camelo, por sempre ter acreditado em mim, até mesmo quando nem eu mesmo acreditava. Que Deus o tenha, professor. Obrigado por tudo.

Ao professor Carlos William, por ter aceitado me orientar, pela confiança, pelo bom relacionamento, e por todo suporte. E aos meus companheiros de pesquisa na pós-graduação: Juan, Wellington, Pedro, Mayra, Fábio, Hugo e Wendell. Obrigado a todos vocês por cada ajuda, boas conversas e colaborações.

Ao professor Alejandro Ayala, pelos ensinamentos e pela confiança ao me abrir todas as portas dos laboratórios.

Às queridas amigas Renata, Laura e Bia, por todos os bons momentos e pela receptividade de sempre.

Ao querido Dieric, pelo fornecimento de amostras, pela disponibilidade e por todas as contribuições.

Ao meu amigo Daniel, pelas horas incansáveis em laboratório, pelas risadas e pela amizade que foi construída ao longo desses anos.

Ao meu querido amigo Bruno, pelo companheirismo, paciência, e por todos os ensinamentos que me ajudaram muito. Obrigado principalmente por todos os bons momentos ao longo dessa jornada, sua amizade vale ouro.

Ao Instituto Federal do Maranhão pela minha liberação integral para cursar o doutorado.

A todo o corpo de profissionais que compõem o departamento de Física da UFC, pela receptividade, oportunidade, ajudas e serviços prestados.

À FUNCAP, por ter fomentado essa pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Recentemente, compostos híbridos orgânicos-inorgânicos do tipo perovskita se tornaram promissores no desenvolvimento de semicondutores com aplicações em optoeletrônica. Tais materiais exibem ampla versatilidade estrutural e propriedades ópticas sensivelmente reguláveis, seja por meio de suas propriedades estruturais intrínsecas, ou induzidas por condições extremas de pressão e temperatura. Nesta tese, utilizamos o método de evaporação lenta para a obtenção de dois novos compostos híbridos do tipo perovskita, $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ala} = [\text{NH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}]^+$) e $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ ($\text{PEA} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3]^+$), cujas propriedades estruturais, ópticas e vibracionais foram investigadas sob condições extremas de pressão e temperatura. No caso do composto $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, observamos que sua organização incomum de octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ é responsável pela formação de um bandgap direto de $E_g = 3,6$ eV. Além disso, fortes evidências corroboraram a hipótese da formação de *self-trapped excitons* (STE). Tal fenômeno foi comprovado através da observação de um forte acoplamento éxciton-fônon em baixas temperaturas. Além disso, medidas de espectroscopia Raman e de fotoluminescência sob altas pressões apontaram uma transição de fase estrutural em torno de 2,2 GPa como fator responsável pela mudança na energia da banda de emissão. No caso do composto $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$, observamos uma estrutura pertencente à fase *Ruddlesden-Popper*, apresentando um bandgap direto de $E_g = 2,5$ eV e um perfil de emissão bastante sensível às variações de temperatura e pressão. Observa-se que uma possível transição estrutural em torno de 100 K é o mecanismo para uma mudança abrupta observada no espectro de emissão em função da temperatura. Associado a esse fenômeno, o surgimento de picos de emissão adicionais em torno de 60 K sugerem a formação de novas recombinações eletrônicas. Observa-se também um atenuado acoplamento éxciton-fônon, possivelmente relacionado aos efeitos da camada inorgânica em sua estrutura. Já no estudo com pressão, observa-se para esse composto, que duas transições de fase em 0,5 GPa e 2,5 GPa são responsáveis pela formação e supressão, respectivamente, das bandas de emissão. Além disso, variações no número de modos Raman sugerem uma correlação entre distorções induzidas por pressão nos octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ e a dinâmica de emissão deste composto.

Palavras-chave: perovskitas híbridas; espectroscopia Raman; espectroscopia de fotoluminescência.

ABSTRACT

Recently, perovskite-like organic-inorganic hybrid compounds have become promising in developing semiconductors with applications in optoelectronics. Such materials exhibit wide structural versatility and tunable optical properties, either through their intrinsic structural properties or induced by extreme pressure and temperature conditions. In this thesis, we used the slow evaporation method to obtain two new perovskite-like compounds, $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ala} = [\text{NH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}]^+$) and $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ ($\text{PEA} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3]^+$), whose structural, optical, and vibrational properties were investigated under extreme conditions of pressure and temperature. In the case of the compound $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, we observed that its unusual structure $[\text{PbBr}_6]^{4-}$, is responsible for forming a wide direct bandgap of $E_g = 3.6 \text{ eV}$. Furthermore, substantial evidence supports the hypothesis of self-trapped excitons (STEs) formation. This phenomenon was proven by observing a strong exciton-phonon coupling at low temperatures. In addition, Raman spectroscopy and photoluminescence measurements under high pressures indicated a structural phase transition around 2.2 GPa as the factor responsible for a shift in the emission band energy. In the case of the compound $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$, we observed a structure belonging to the Ruddlesden-Popper phase, presenting a direct bandgap of $E_g = 2.5 \text{ eV}$ and an emission profile susceptible to temperature and pressure variations. It is observed that the structural transition around 100K is the mechanism for a sudden change observed in the emission spectrum as a function of temperature. Associated with this phenomenon, the emergence of additional emission peaks around 60K suggests the formation of new electronic recombinations. An attenuated exciton-phonon coupling is also observed, possibly related to the effects of the inorganic layer in its structure. Under pressure, it is observed for this compound that two phase transitions at 0.5 GPa and 2.5 GPa are responsible for the formation and suppression of the emission bands, respectively. Additionally, variations in the number of Raman modes suggest a correlation between pressure-induced distortions in the $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ octahedra and the emission dynamics of this compound.

Keywords: hybrid perovskites; Raman spectroscopy; photoluminescence spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura de uma perovskita ABX₃. Figura adaptada de Akkerman et al, 2020. 16
- Figura 2 - Mapa estrutural de compostos ABI₃. Os pontos azuis representam perovskitas inorgânicas estáveis. As cruces vermelhas representam compostos inorgânicos que não formam perovskitas. Triângulos azuis representam perovskitas híbridas estáveis, enquanto losangos vermelhos representam composições híbridas que não formam perovskitas. As linhas pontilhadas são as linhas de limite para estabilidade. Os compostos híbridos anômalos de Ge(II) são destacados, assim como MAPbI₃. Figura retirada de Travis W. et al, 2016. 18
- Figura 3 - Exemplos de perovskitas cujos octaedros adaptaram suas conexões para acomodar os cátions orgânicos em suas cavidades, preservando ainda a conectividade octaédrica 3D. Figura retirada e adaptada de Xiaotong L. et al, 2022. 19
- Figura 4 - Esquema representando diferentes estruturas de perovskitas híbridas 2D. Figura retirada e adaptada de Zhang F. et al, 2019. 20
- Figura 5 - (a) Esquema de uma projeção ao longo das camadas da perovskita híbrida 2D, mostrando a alternância de camadas orgânicas (azul e preta) e inorgânicas (vermelhas) de vértice compartilhado para $n = 1$ com espessura de camada inorgânica de espessura de camada orgânica L . O realce (verde) indica a restrição apenas na área da seção transversal, mas não no comprimento do cátion orgânico. (b) Diagrama de energia correspondente à estrutura 2D. As abreviações correspondem à banda de valência VB, banda de condução CB, gap eletrônico E_g (cinza) e gap óptico E_{exc} (azul) da estrutura inorgânica e o maior Gap HOMO–LUMO dos cátions orgânicos (verde). A estrutura orgânica (regiões cinzas) tem uma constante dielétrica ϵ_2 , que é menor que a constante dielétrica ϵ_1 da estrutura inorgânica (regiões vermelhas). Figura adaptada de Straus Daniel et. al., 2018. (STRAUS; KAGAN, 2018). 20
- Figura 6- Energia de ligação e bandgap de perovskitas híbridas em função de sua dimensionalidade. Figura retirada de A. Krishna et al, 2018. 22
- Figura 7 - (a) Fotoluminescência (PL) de um cristal (PEA)₂PbI₄ sob alta pressão. (b) Espectros PL de (PEA)₂PbI₄ em função da pressão. (c) Espectros de PL resolvida no tempo de (PEA)₂PbI₄ em função da pressão. (d) Coeficiente de

<p>intensidade dependente da pressão α e tempo de vida médio da PL de (PEA)2PbI4. (e) Estrutura cristalina de (PEA)2PbI4 com um empilhamento AB de moléculas orgânicas e a correspondente estrutura de bandas em condições ambientais. (Empilhamento AB: as duas camadas inorgânicas adjacentes têm um deslocamento de 50% na direção “b” e as orientações dos anéis de benzeno das duas camadas adjacentes são perpendiculares entre si.) (f) Estrutura cristalina de (PEA)2PbI4 com um empilhamento AA de moléculas orgânicas e a estrutura de banda correspondente a 7 GPa. (Empilhamento AA: as direções dos anéis de benzeno são paralelas.) Figura retirada e adaptada de L. Zhang et al, 2020.</p>	23
<p>Figura 8- (a) Espectros PL dependentes de pressão de (PEA)2PbBr4 e as imagens microscópicas PL correspondentes. (b) Mudanças na intensidade de PL de (PEA)2PbBr4 em função da pressão. (c) Ilustrações esquemáticas da evolução das emissões durante a compressão. Estado fundamental (GS), estado de portador livre (FC), estado de éxciton livre (FE) e vários estados de éxciton auto aprisionados (STEs). Figura adaptada de L. Zhang et al, 2020. (ZHANG et al., 2020)</p>	24
<p>Figura 9 - (a) PL dependente da temperatura de uma perovskita 2D baseada em hexilamônio. (b) Evolução da largura à meia altura da banda luminescente para o mesmo composto, cujos ajustes representam as contribuições dos modos ópticos e acústicos no processo de alargamento da banda. Figura retirada e adaptada de Limeng N. et al, 2017.</p>	25
<p>Figura 10- (a) Éxciton de Wannier-Mott (b) Éxciton de Frenkel. Figura retirada e adaptada de K.Böer et al, 2015.</p>	27
<p>Figura 11 - (a) Auto aprisionamento, (b) aprisionamento em defeitos permanentes e (c) auto aprisionamento influenciado por defeitos permanentes. Figura retirada e adaptada de Lekina, Y. e Shen, Z. X, 2019.</p>	29
<p>Figura 12 - Esquema da estrutura do nível de energia dos STE's (GS, estado fundamental; FE, estado de éxciton livre; FC, estado de portador livre; STE, estado de éxciton auto aprisionado; Eg, energia de bandgap; Eb, energia de ligação do éxciton; Est, energia de auto aprisionamento; Ed, energia de deformação da rede; EPL, energia de emissão).</p>	30

Figura 13 - Estrutura cristalina de raios X da (110) perovskita (EDBE)PbBr ₄ (EDBE = 2,2'-(etilenodioxo)bis(etilamônio)), e sua emissão, que abrange todo o espectro visível. Figura retirada e adaptada de Hu T. et al., 2016.	31
Figura 14 - Forma funcional da dependência FWHM da temperatura no caso de diferentes contribuições. Adaptado de Wright D. A. et al., 2016.	33
Figura 15- Estrutura cristalina do composto [NH ₃ C ₂ H ₄ CO ₂ H] ₂ CuCl ₄ reportada por A.Kaiba et. al. (KAIBA et al., 2020). Figura retirada de A.Kaiba, 2019.	36
Figura 16 - (a) Unidade assimétrica do cristal AlaPbBr ₃ .H ₂ O, que é constituído por um cátion [NH ₃ -CH(NH ₂)-COOH] ⁺ , um ânion [PbBr ₃] ⁻ e uma molécula de água. (b) Visão da estrutura cristalina de AlaPbBr ₃ .H ₂ O na qual podemos observar os [PbBr ₆] ⁴⁻ octaedros conectados ao longo do plano bc, formando camadas inorgânicas ensanduichadas por ligantes orgânicos empilhados ao longo do eixo a. (c) e (d) Estrutura cristalina de AlaPbBr ₃ .H ₂ O vista ao longo do eixo b (axial) e eixo c (equatorial), respectivamente. Figura elaborada pelo autor.	40
Figura 17 - Ângulos e ligações de [PbBr ₆] ⁴⁻ octaédrico no cristal AlaPbBr ₃ .H ₂ O. (a) ligações Pb-Br-Pb e comprimento Pb-Pb, (b) ângulos Pb-Br-Pb, (c) ângulo axial em octaedros compartilhados nos vértices e (d) comprimento e ângulos de ligação em um octaedro individual. Figura elaborada pelo autor.	43
Figura 18 - Espectro Raman para AlaPbBr ₃ .H ₂ O a 300 K. (a) Baixo (b) Médio e (c) Alto número de onda. Figura elaborada pelo autor.	44
Figura 19 - Espectro ATR-FTIR do composto AlaPbBr ₃ .H ₂ O a 300K. Figura elaborada pelo autor.	45
Figura 20 - Bandgap estimado obtido usando a aproximação de Tauc (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966b). A inserção mostra o espectro de absorção óptica UV-Vis da AlaPbBr ₃ .H ₂ O à temperatura ambiente. Figura elaborada pelo autor.	47
Figura 21- Determinação da energia de ligação do éxciton, estimada tomando-se a energia do pico de absorção (centro do pico) e o onset do pico fundamental. Figura elaborada pelo autor.	48
Figura 22: (a) Espectro PL (excitado com 365 nm) à temperatura ambiente para monocristais de AlaPbBr ₃ .H ₂ O. (b) Coordenadas de cromaticidade de AlaPbBr ₃ .H ₂ O no diagrama de cromaticidade do espaço de cores de 1931, comparadas com os resultados observados para os compostos octaedros de	

compartilhamento de borda e vértice 2, 6-dmpz, mpz e hmp (MAO et al., 2018). As coordenadas de cromaticidade (x,y), CTC e IRC são calculados usando o software OSRAM Sylvania. Figura elaborada pelo autor.....	50
Figura 23 - (a) Espectros de emissão PL dependentes da temperatura da AlaPbBr ₃ .H ₂ O para temperaturas de 10 K até 300 K. (b) Deconvolução do espectro de emissão PL a 10 K. Dependência do centro (c), (d) intensidade integrada, e (e) largura total na metade do máximo (FWHM) dos espectros de emissão PL da AlaPbBr ₃ .H ₂ O para temperaturas de 10 K até 300 K. Na Figura (e) os quadrados verdes são dados experimentais, o as barras azuis são as barras de erro e a linha tracejada vermelha é o melhor ajuste alcançado. O ajuste foi realizado na região azul da curva tomando as contribuições $\Gamma_0 + \Gamma_{ac} + \Gamma_{LO}$. Figura elaborada pelo autor.....	52
Figura 24 - Termograma DSC para cristais de AlaPbBr ₃ .H ₂ O de 120 a 300 K. Numa taxa de (a) 10K/ min e (b) 5 K/min. Figura elaborada pelo autor.....	53
Figura 25- Espectro Raman de monocristais de AlaPbBr ₃ .H ₂ O contidos na célula de pressão. Os picos encontrados na região cinza correspondem ao ruído gerado pelo espectro do Nujol. Figura elaborada pelo autor.....	56
Figura 26: (a) Espectros Raman de frequência média em monocristais de AlaPbBr ₃ .H ₂ O sob condições de alta pressão. (b) Energia de fônon em função da pressão hidrostática. A linha tracejada vertical representa a transição de fase. Figura elaborada pelo autor.....	58
Figura 27- (a) Espectros Raman de alta frequência em monocristais de AlaPbBr ₃ .H ₂ O sob condições de alta pressão. (b) Energia de fônon em função da pressão hidrostática. A linha tracejada vertical representa a transição de fase. A região cinza representa a interferência de sinal causada pelo óleo mineral (nujol). Figura elaborada pelo autor.....	60
Figura 28- Deconvolução de bandas vibracionais selecionadas que exprimem mais claramente a transição de fase em 2.4 GPa. Figura elaborada pelo autor.	61
Figura 29 -(a) Espectros Raman de baixa frequência de monocristais de AlaPbBr ₃ .H ₂ O sob condições de alta pressão. (b) Energia de fônon em função da pressão hidrostática. A linha tracejada vertical representa a transição de fase e as faixas laranja indicam a faixa de pressão onde os octaedros PbBr ₆ sofrem distorções severas. Figura elaborada pelo autor.....	62

Figura 30 - (a) Evolução dos espectros de fotoluminescência sob pressão. (b) Centro (c) Intensidade e (d) FWHM em função da pressão hidrostática. (e) Espectros Raman de baixo número de onda correspondentes aos modos internos do octaedro PbBr ₆ . Os gradientes laranja delimitam as faixas de pressão onde se observam as modificações dos modos dos octaedros. Figura elaborada pelo autor.....	64
Figura 31 - Ligações (N-H...Br) e (O-H...Br) entre camadas orgânicas e inorgânicas. Figura elaborada pelo autor.....	65
Figura 32- (a) Energia dos modos dos octaedros com o aumento da pressão. As Figuras (b), (c), (d) e (e) mostram a evolução da largura à meia altura (FWHM) de seus respectivos modos. Figura elaborada pelo autor.....	65
Figura 33 - Placas cristalinas do composto (PEA) ₂ Cs ₂ Pb ₃ Br ₁₀ . Figura elaborada pelo autor.....	69
Figura 34 - (a) Unidade assimétrica. (b) Cavidades cuboedrais ocupadas pelos átomos de Césio. (c) Detalhamento das camadas da perovskita (PEA) ₂ Cs ₂ Pb ₃ Br ₁₀ , d _{int} representa o espaçamento entre as camadas e VdW _{gap} , o espaçamento de Van der Waals. Figura elaborada pelo autor.....	71
Figura 35- Ângulos e ligações octaédricas que compõem as camadas inorgânicas da perovskita quasi-2D (PEA) ₂ Cs ₂ Pb ₃ Br ₁₀ . (a) Plano equatorial. (b) Plano axial. Figura elaborada pelo autor.....	72
Figura 36- Espectro Raman despolarizado de monocristais de (PEA) ₂ Cs ₂ Pb ₃ Br ₁₀ a 300K. O espectro foi dividido em três regiões: (a) Baixo, (b) Intermediário e (c) Alto número de onda. Figura elaborada pelo autor.....	73
Figura 37 - Espectro de ATR-FTIR obtido para monocristais de (PEA) ₂ Cs ₂ Pb ₃ Br ₁₀ a 300K. Figura elaborada pelo autor.....	74
Figura 38- Espectro de absorção óptica UV-vis realizado em monocristais de (PEA) ₂ Cs ₂ Pb ₃ Br ₁₀ à temperatura ambiente, seguido pelo bandgap estimado obtido usando a aproximação de Tauc. (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966a). Figura elaborada pelo autor.....	75
Figura 39 - Espectro de fotoluminescência (excitado com uma fonte de 365 nm) obtido para monocristais de (PEA) ₂ Cs ₂ Pb ₃ Br ₁₀ em condições ambiente. O espectro foi ajustado com três funções split Pseudo-Voigt, denominadas P1, P2 e P4. Figura elaborada pelo autor.....	76

Figura 40 - (a) Espectros despolarizados de baixo número de onda em função da temperatura, obtido para cristais de (PEA)2Cs2Pb3Br10. (b) Energia dos fônons ajustados em função da temperatura. Figura elaborada pelo autor.....	77
Figura 41- Modos correspondentes aos octaedros [PbBr6]4- que mais claramente sofreram mudanças durante a transição de fase estrutural. Figura elaborada pelo autor.....	79
Figura 42 - (a) Espectros de emissão dependentes da temperatura da (PEA)2Cs2Pb3Br10 para temperaturas de 10 K até 300 K. (b) Deconvolução do espectro de emissão a 10 K e 300 K. Figura elaborada pelo autor.....	80
Figura 43-(a) Dependência do centro, (b) intensidade integrada, e (c) largura total na metade do máximo (FWHM) dos espectros de emissão PL do composto (PEA)2Cs2Pb3Br10 para temperaturas de 10 K até 300 K. Na Figura (c) os quadrados azuis são dados experimentais, a curva verde representa o ajuste para as contribuições $\Gamma_0 + \Gamma_{ac}$, enquanto que a curva vermelha representa as contribuições $\Gamma_0 + \Gamma_{LO}$. Figura elaborada pelo autor.....	82
Figura 44- Espectro Raman de monocristais de (PEA)2Cs2Pb3Br10 contidos na célula de pressão. Os picos encontrados na região cinza correspondem aos picos espúrios do Nujol. Figura elaborada pelo autor.....	84
Figura 45 - Evolução dos modos de maior frequência com a pressão em monocristais de (PEA)2Cs2Pb3Br10. Os picos situados na zona cinza foram desconsiderados por conta do ruído provocado pelo óleo mineral Nujol. A região laranja marca o início de um processo de desordem. Figura elaborada pelo autor.....	85
Figura 46- Região intermediária do espectro Raman (400-950 cm ⁻¹) em função da pressão obtido para monocristais de (PEA)2Cs2Pb3Br10. Figura elaborada pelo autor.....	86
Figura 47- Região intermediária do espectro Raman (950-1250 cm ⁻¹) em função da pressão obtido para monocristais de (PEA)2Cs2Pb3Br10. Figura elaborada pelo autor.....	87
Figura 48- Espectro Raman de baixo número de onda em função da pressão obtido para monocristais de (PEA)2Cs2Pb3Br10. Figura elaborada pelo autor.....	88
Figura 49- Ajustes dos modos na região de menor número de onda, nos pontos de pressão onde ocorrem as transições de fase. Figura elaborada pelo autor.....	88

Figura 50 - (a) Espectro de fotoluminescência em função da pressão obtido para monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$. (b) Ajustes das três bandas observadas antes da compressão. Figura elaborada pelo autor.....	90
Figura 51- Parâmetros das bandas ajustadas. (a) Energia. (b)-(e) Intensidade. As intensidades bandas P3, P2 e P1 são relativas à banda P4. Figura elaborada pelo autor.....	91
Figura 52-(a)-(c) Número de onda e FWHM dos modos associados aos octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$. (d) Efeito da pressão nos modos situados de 100- 250 cm^{-1} . Figura elaborada pelo autor.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Dados cristalográficos e detalhes do refinamento para monocristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	39
Tabela 2- Parâmetros de ligações para o composto $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (em Å).....	41
Tabela 3- Modos Raman e IR ativos e sítios de simetria em monocristais monoclinicos de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	43
Tabela 4- Posições (centro, em cm^{-1}) e assinaturas dos principais modos Raman observados em monocristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45
Tabela 5- Ângulos, comprimentos de ligações, alongamento quadrático e variância dos octaedros PbBr_4^- presentes em monocristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	51
Tabela 6- Rótulos, número de onda e assinaturas dos principais modos obtidos para monocristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dentro da célula de pressão.....	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	ÉXCITONS EM PEROVSKITAS	27
2.1	O que são Éxcitons?	27
2.2	Confinamento de éxcitons e Acoplamento Éxciton-Fônon	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	Medidas de difração de Raios-X	34
3.2	Calorimetria de Escaneamento Diferencial (DSC)	34
3.3	Espectroscopia de Fotoluminescência	34
3.4	Espectroscopia de Refletância Difusa UV-vis	34
3.5	Espectroscopia Raman e de Infravermelho	35
3.6	Medidas em Baixas Temperaturas	35
3.7	Medidas em Altas Pressões	35
4	ALA.PbBr₃.H₂O SOB CONDIÇÕES EXTREMAS	36
4.1	Estado da Arte	36
4.2	Síntese	38
4.3	AlaPbBr₃H₂O em Condições Ambiente	39
4.3.1	<i>Estrutura Cristalina</i>	39
4.3.2	<i>Propriedades Vibracionais</i>	43
4.3.3	<i>Propriedades Ópticas</i>	47
4.4	Ala.PbBr₃.H₂O em Baixas Temperaturas	52
4.4.1	<i>Propriedades Ópticas em Baixas Temperaturas</i>	52
4.5	Alanina.PbBr₃.H₂O em Altas Pressões	56
4.5.1	<i>Espectroscopia Vibracional em Altas Pressões</i>	56
4.5.2	<i>Propriedades Ópticas em Altas Pressões</i>	63
4.6	Conclusões	67
5	(PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ SOB CONDIÇÕES EXTREMAS	68
5.1	Estado da Arte	68
5.2	Síntese	69
5.3	(PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ em Condições Ambiente	70
5.3.1	<i>Estrutura Cristalina</i>	70
5.3.2	<i>Espectroscopia Vibracional</i>	73

5.3.3	<i>Propriedades Ópticas</i>	75
5.4	(PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ em Baixas Temperaturas	77
5.4.1	<i>Propriedades Vibracionais em Baixas Temperaturas</i>	77
5.4.2	<i>Propriedades Ópticas em Baixas Temperaturas</i>	80
5.5	(PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ em Altas Pressões	84
5.5.1	<i>Espectroscopia Vibracional em Altas Pressões</i>	84
5.5.2	<i>Propriedades Ópticas em Altas Pressões</i>	89
5.6	Conclusões	93
6	CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	94
	REFERÊNCIAS	96
	APÊNDICE A - FUNÇÃO SPLIT PSEUDO-VOIGT	109
	APÊNDICE B - PUBLICAÇÕES	110

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas, materiais semicondutores híbridos foram projetados para serem promissores em diversas aplicações, desde material ativo em células solares fotovoltaicas, diodos emissores de luz (LEDs) e fotodetectores a foto catalisadores. (BHOSALE et al., 2019; DOHNER et al., 2014; KIM; CHO; LEE, 2016; KOJIMA et al., 2009; LIU et al., 2022; MIN et al., 2020) Tais aplicações promissoras surgem de suas propriedades optoeletrônicas únicas (por exemplo, alta absorção óptica e pequenos *bandgaps* acessíveis) devido à rica constituição química e arranjo espacial de seus constituintes orgânicos-inorgânicos híbridos. (ADINOLFI et al., 2018; CHEN et al., 2018; HUANG et al., 2018; MAO; STOUMPOS; KANATZIDIS, 2019) Como o exemplo mais proeminente de semicondutores híbridos, perovskitas cúbicas de haleto de chumbo orgânico-inorgânico, com fórmulas químicas gerais ABX_3 (A = pequeno monocatión orgânico; $B = Pb^{2+}$ e $X = Cl^-$, Br^- e I^-) e estrutura de compartilhamento de vértice 3D de octaedros $[PbX_6]^{4-}$ (ver Figura 1), apresentam todas as características notáveis mencionadas acima, mas sofrem de instabilidade estrutural sob condições ambiente (por exemplo, exposição à radiação, calor e umidade). (HUANG et al., 2017; MAO et al., 2016; PAEK et al., 2020)

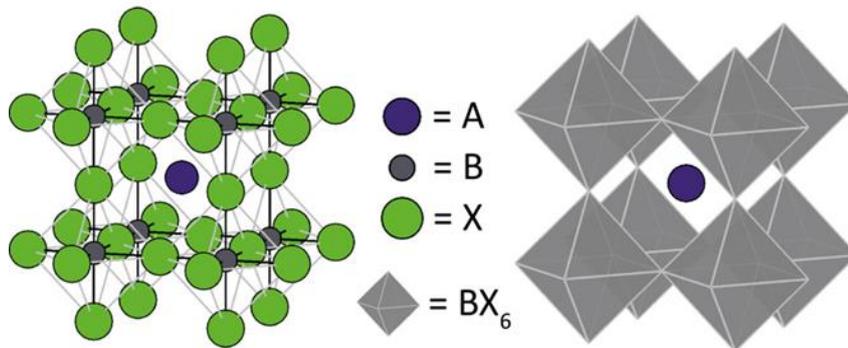


Figura 1 - Estrutura de uma perovskita ABX_3 . Figura adaptada de Akkerman et al, 2020.

Essa instabilidade está associada às suas redes “moles” intrínsecas e estrutura cristalina frágil, que advém da ionicidade da ligação metal-halogeneto e aos cátions orgânicos fracamente ligados dentro dos vazios da estrutura inorgânica. (CHU et al., 2020; DENG et al., 2018; MATHEU et al., 2022; ZHENG; RUBEL, 2019) A natureza dessas interações tem motivado uma série de investigações relacionadas às origens e efeitos de flutuações térmicas usuais em perovskitas de haleto. (EGGER et al., 2018; GEHRMANN; EGGER, 2019; MENAHEM et al., 2021) Com base em um estudo comparativo entre as estruturas híbridas ($CH_3NH_3PbBr_3$) e

inorgânicas (CsPbBr₃), Yaffe et al. (YAFFE et al., 2017) mostraram que as flutuações polares locais são intrínsecas à estrutura geral da perovskita de haleto de chumbo, e que a presença de cátions orgânicos dipolares não é a única condição para que ocorram flutuações polares locais. Além da contribuição intrínseca dos componentes inorgânicos nessas flutuações, o alongamento das ligações metal-halogeneto devido à presença de um grande cátion orgânico na estrutura pode tornar a rede mais macia, intensificando os efeitos da anarmonicidade octaédrica. (LI et al., 2022)

Outro fator subjacente que impulsiona a instabilidade da rede e as propriedades optoeletrônicas das perovskitas é a presença de pares de elétrons 6s²(5s²) ativos. Segundo Fabini et al (FABINI; SESHADRI; KANATZIDIS, 2020), a interação de pares “solitários” com ânions pode regular e expandir as bandas de energia, contribui para fatores de tolerância, aumenta a mobilidade eletrônica e torna o bandgap sensível à variações de pressão e temperatura. Além disso, o desequilíbrio energético devido a sua presença induz um cenário de anarmonicidade que contribui para distorções octaédricas. Por exemplo, Gao et al. (GAO et al., 2021) analisaram a interação entre efeitos geométricos (tamanho iônico) e pares solitários (covalência) de diferentes cátions metálicos (M = Pb, Sn, Ge) na estrutura de perovskitas de haletos CsMBr₃. Eles mostraram que a atividade estereoquímica do par solitário contribui para fortes instabilidades de inclinação octaédrica que induzem um comportamento semelhante ao líquido em todos os cristais examinados.

Projetar e construir novas estruturas do tipo perovskita com base em cátions orgânicos adequados para ocupar o sítio A e/ou ligar haletos e metais nos sítios X e B, respectivamente, têm sido as estratégias mais adotadas para contornar a instabilidade em perovskitas híbridas e alcançar e modular propriedades desejadas. O sucesso de tais abordagens depende inerentemente dos limites de ocupação atômico que podem ser facilmente estimados pelo chamado fator de tolerância de Goldschmidt ($t = r_A + r_X / \sqrt{2} (r_B + r_X)$); r – raios iônicos de A, B e íons X). (HUANG et al., 2018; TRAVIS et al., 2016; WEI; CHENG; LIN, 2019a) Por exemplo, estruturas híbridas estáveis do tipo perovskita haleto de chumbo apresentam uma estreita faixa de valores de t (0,8 a 1,0), limitando o cátion orgânico aqueles com pequeno raio iônico aparente. (BURGER; EHRENREICH; KIESLICH, 2018; MANCINI et al., 2016; PARK; SEOK, 2019; WEI; CHENG; LIN, 2019b) Veja o exemplo da Figura 2.

O uso de cátions no sítio A fora da faixa de fator de tolerância acima mencionada desestabiliza a rede de perovskita convencional, resultando em distorções estruturais que afetam seriamente suas propriedades. Por exemplo, a inclinação octaédrica afeta a distorção de Jahn-Teller de octaedros inorgânicos, afetando assim a bandgap, transporte de portadores e

acoplamento éxciton-fônon.(GUI et al., 2018; UMEBAYASHI et al., 2003) De fato, apenas os cátions metilamônio (CH_3NH_3^+ , MA, $r = 217$ pm) foram relatados como ocupantes adequados do sítio A em uma fase cúbica termodinamicamente estável (estrutura de perovskita), dando o protótipo MAPbI_3 ($t = 0,91$). (FU et al., 2019; LI et al., 2016)

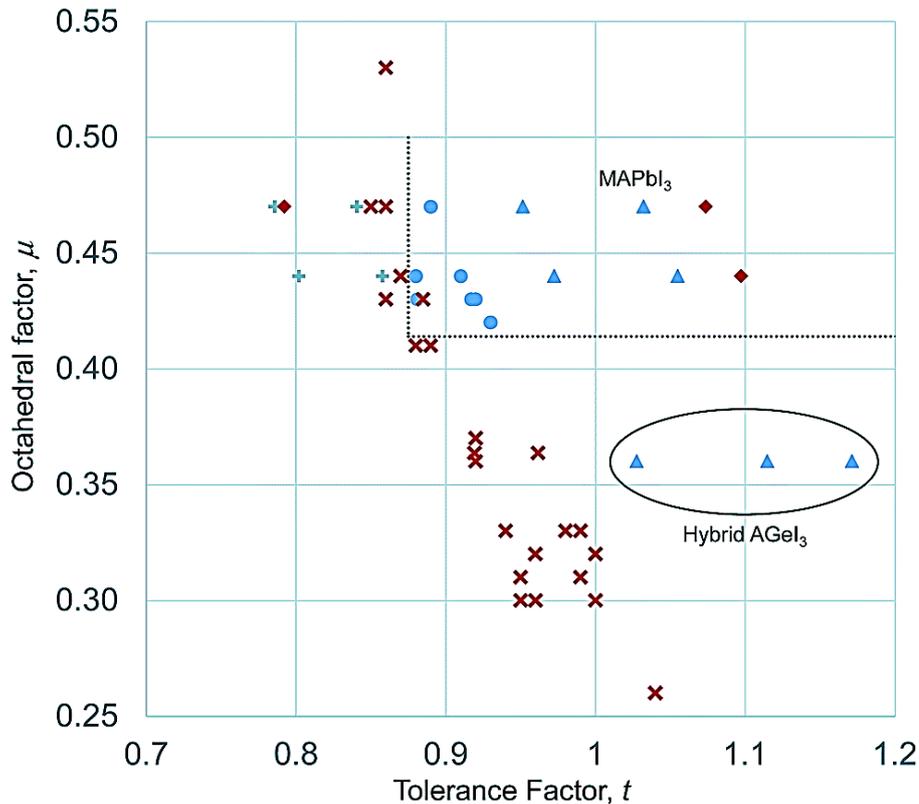


Figura 2 - Mapa estrutural de compostos ABI_3 . Os pontos azuis representam perovskitas inorgânicas estáveis. As cruzes vermelhas representam compostos inorgânicos que não formam perovskitas. Triângulos azuis representam perovskitas híbridas estáveis, enquanto losangos vermelhos representam composições híbridas que não formam perovskitas. As linhas pontilhadas são as linhas de limite para estabilidade. Os compostos híbridos anômalos de Ge(II) são destacados, assim como MAPbI_3 . Figura retirada de Travis W. et al, 2016.

Cátions com diferentes tamanhos, cargas, formas e grupos químicos funcionais podem provocar distorções relevantes nos octaedros $[\text{PbX}_6]^{4-}$ e, em última análise, uma ruptura que determina a conectividade e dimensionalidade da estrutura inorgânica de haleto metálico. Por exemplo, quando os cátions volumosos orgânicos do sítio A excedem $t > 1,0$, dois cenários são mais prováveis: i) formação de novas fases onde os blocos de construção fundamentais consistem em um octaedro de vértice, face ou aresta (geralmente chamado de “perovskitóide”

) que encaixam grandes cátions em cavidades vazias de sua rede inorgânica 3D, como demonstrado na Figura 3.

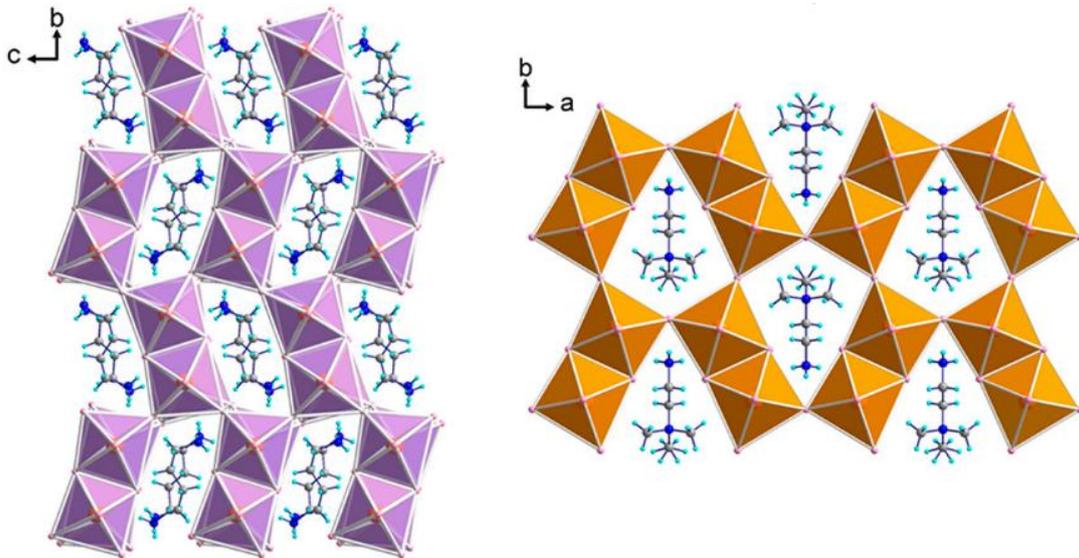


Figura 3 - Exemplos de perovskitas cujos octaedros adaptaram suas conexões para acomodar os cátions orgânicos em suas cavidades, preservando ainda a conectividade octaédrica 3D. Figura retirada e adaptada de Xiaotong L. et al, 2022.

ii) redução da dimensionalidade da rede inorgânica, resultando em perovskitas 2D (ver Figura 4), que comumente cristalizam em Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}BX_{3n+1}$, A= monócation orgânico), Dion-Jacobson ($A'A_{n-1}BX_{3n+1}$, A' = di-cátion orgânico) tipo de estrutura com conectividade octaedro de compartilhamento de vértice (chamado “semelhante a perovskita”) (DAHLMAN et al., 2020; LI et al., 2019b; MAO; STOUMPOS; KANATZIDIS, 2019) ou menos fases de baixa dimensão comuns com conectividades octaédricas de compartilhamento de face ou borda . (KAMMINGA et al., 2017; LI et al., 2020; MAO et al., 2018) Por exemplo, Kour P. et al (KOUR et al., 2021) relataram recentemente perovskitóides de baixa dimensão altamente luminescentes com um grande deslocamento de Stokes.

Apesar dessa diversidade de conectividade estrutural, em todas as fases de baixa dimensão de perovskitas híbridas, o contraste dielétrico entre as camadas orgânicas e inorgânicas, que se assemelha a uma estrutura natural de poço quântico, dita a maioria de suas propriedades dielétricas, espectroscópicas e eletrônicas. Por exemplo, o forte acoplamento elétron-fônon observado em compostos híbridos de baixa dimensão semelhantes à perovskita

promove um forte confinamento quântico/dielétrico levando a uma maior energia de ligação do éxciton e um bandgap óptico mais amplo, o que impulsiona a natureza da recombinação radiativa do éxciton (ou seja, fluorescência) (ANTONIUS; LOUIE, 2022; CHEN et al., 2018; MCCALL et al., 2017b; NEUTZNER et al., 2018).

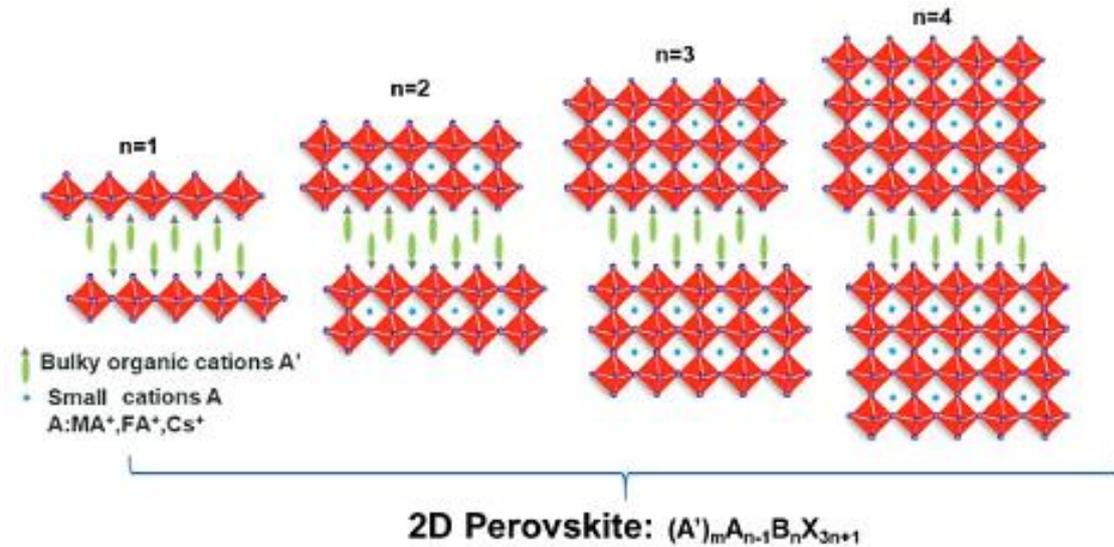


Figura 4 - Esquema representando diferentes estruturas de perovskitas híbridas 2D. Figura retirada e adaptada de Zhang F. et al, 2019.

Nesse tipo de estrutura, as camadas inorgânicas funcionam como uma barreira de potencial que mantém as partículas confinadas nas camadas inorgânicas de octaedros, conforme representado na Figura 5.

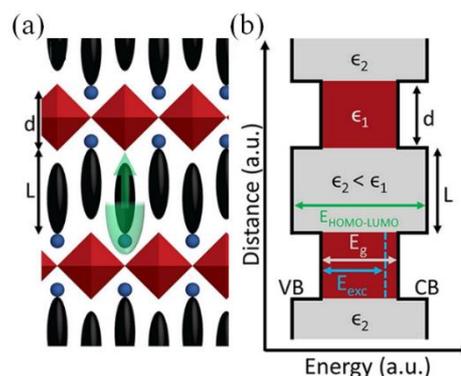


Figura 5 - (a) Esquema de uma projeção ao longo das camadas da perovskita híbrida 2D, mostrando a alternância de camadas orgânicas (azul e preta) e inorgânicas (vermelhas) de vértice compartilhado para $n = 1$ com espessura de camada inorgânica de espessura de camada orgânica L . O realce (verde) indica a restrição apenas na área da seção transversal, mas não no comprimento do cátion orgânico. (b) Diagrama de energia correspondente à estrutura 2D. As abreviações correspondem à banda de valência VB, banda de condução CB, gap eletrônico E_g

(cinza) e gap óptico E_{exc} (azul) da estrutura inorgânica e o maior Gap HOMO–LUMO dos cátions orgânicos (verde). A estrutura orgânica (regiões cinzas) tem uma constante dielétrica ϵ_2 , que é menor que a constante dielétrica ϵ_1 da estrutura inorgânica (regiões vermelhas). Figura adaptada de Straus Daniel et. al., 2018. (STRAUS; KAGAN, 2018)

Além disso, cátions espaçadores com pequena constante dielétrica (ϵ) levam a uma redução no raio de Bohr do éxciton, resultando em um aumento significativo da energia de ligação do éxciton (E_b), levando ao confinamento dielétrico, enquanto o aumento do raio de Bohr do éxciton, devido à alta constante dielétrica dos espaçadores da camada orgânica, implica em uma diminuição da energia de ligação do éxciton. (ISHIHARA; TAKAHASHI; GOTO, 1989; KATAN; MERCIER; EVEN, 2019a; KUMAGAI; TAKAGAHARA, 1989) No caso das perovskitas 3D, a baixa energia de ligação entre elétrons e buracos e a resposta dielétrica dependente da frequência facilitam o processo de triagem de portadores de carga, o que tornou esses materiais aplicáveis no desenvolvimento de absorvedores de baixo custo em células solares (ANUSCA et al., 2017; KOJIMA et al., 2009; SNAITH, 2013). Por outro lado, a forte energia de ligação gerada pelo contraste dielétrico entre as camadas orgânica e inorgânica torna o aprisionamento de éxciton um fenômeno recorrente em perovskitas de baixa dimensão, cujo confinamento quântico pode ser gradualmente reduzido à medida que o número de folhas de haletos metálicos em cada camada inorgânica é reduzida (valor n), e o início da absorção óptica e as energias de ligação do éxcitons são desviadas para o vermelho (EVEN; PEDESSEAU; KATAN, 2014; FILIP et al., 2022; TRAORE et al., 2018), como representado no esquema da Figura 6.

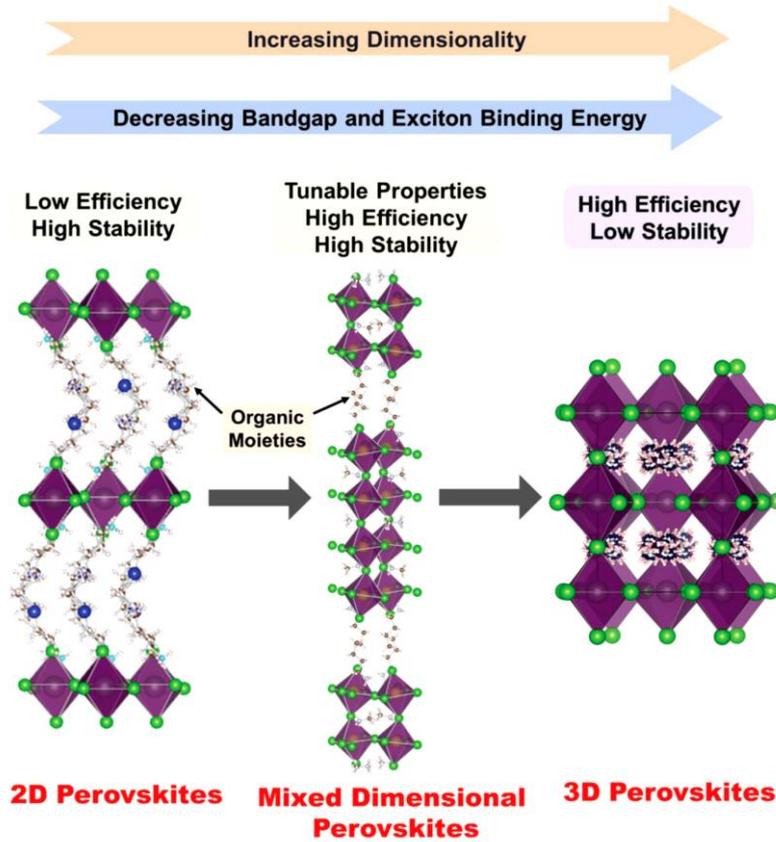


Figura 6- Energia de ligação e bandgap de perovskitas híbridas em função de sua dimensionalidade. Figura retirada de A. Krishna et al, 2018.

Além disso, esse alto poder de confinamento também pode ser ajustado por cátions orgânicos que compõem as barreiras de potencial, que, ao contrário das perovskitas 3D, desempenham um papel complexo na triagem dielétrica de alta frequência. (FILIP et al., 2022) Por exemplo, Smith et al. (SMITH et al., 2017a) mostraram que a intercalação de moléculas altamente polarizáveis nas estruturas pode reduzir o confinamento eletrônico em perovskitas de camadas com alto poder de confinamento ($n = 1$).

Nesse sentido, a escolha deliberada de moléculas orgânicas para compor perovskitas híbridas de baixa dimensão como espaçadores dielétricos deve desempenhar um papel fundamental nas aplicações optoeletrônicas que, além da estabilidade,(ORU, 2020) requerem energias de ligação de éxciton ajustáveis,(HONG; ISHIHARA; NURMIKKO, 1992; LI et al., 2018a; NEUTZNER et al., 2018) alta eficiência de fotoluminescência,(KATAN; MERCIER; EVEN, 2019b) e fortes acoplamentos exciton-fônon.(MCCALL et al., 2017a; WRIGHT et al., 2016a) É importante pontuar que todos esses fenômenos de natureza optoeletrônica têm se mostrado sensíveis a variações de temperatura e pressão, de modo que, além de regular tais

efeitos, a aplicação de condições termodinâmicas extremas tem possibilitado o acesso à novas propriedades, bem como uma melhor compreensão das correlações estrutura-propriedade.

Como parâmetro termodinâmico independente, a pressão fornece uma nova opção para modificar as estruturas cristalinas das perovskitas híbridas. Suas distorções na estrutura podem ajustar o bandgap, melhorando a sobreposição entre os orbitais metálicos e haletos, induzir transições de fase e amorfizações, entre outros efeitos que permitem o acesso a novas propriedades ópticas nesses materiais semicondutores luminescentes. (BIESOLD et al., 2021) Por exemplo, Zhang et al (ZHANG et al., 2020) reportaram uma série de estudos (experimentais e teóricos) sobre as propriedades ópticas da perovskita 2D Ruddlesden-Popper (PEA)₂PbI₄ (PEA=C₆H₅C₂H₄NH₃⁺) em um regime de altas pressões. Com o aumento da pressão os autores observaram um *redshift* reversível na linha de emissão que fez com que a luminescência do material migrasse do vermelho para o verde, ocorrendo em um certo limite de pressão onde fotoluminescência não era suprimida, ou seja, onde passaria a possuir recombinações não radioativas. Os autores observaram ainda uma queda no tempo de recombinação em função da pressão, e uma mudança de gap direto para indireto, por conta de uma reorganização estrutural. Todos os resultados mencionados estão representados na Figura 7.

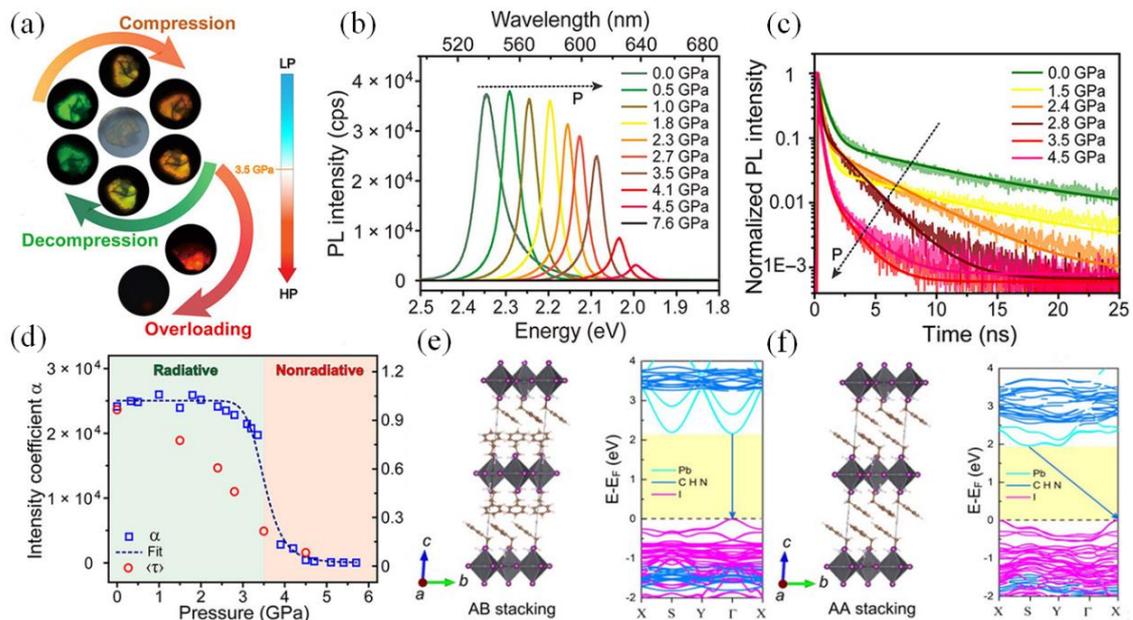


Figura 7 - (a) Fotoluminescência (PL) de um cristal (PEA)₂PbI₄ sob alta pressão. (b) Espectros PL de (PEA)₂PbI₄ em função da pressão. (c) Espectros de PL resolvida no tempo de (PEA)₂PbI₄ em função da pressão. (d) Coeficiente de intensidade dependente da pressão α e

tempo de vida médio da PL de $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$. (e) Estrutura cristalina de $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ com um empilhamento AB de moléculas orgânicas e a correspondente estrutura de bandas em condições ambientais. (Empilhamento AB: as duas camadas inorgânicas adjacentes têm um deslocamento de 50% na direção “b” e as orientações dos anéis de benzeno das duas camadas adjacentes são perpendiculares entre si.) (f) Estrutura cristalina de $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ com um empilhamento AA de moléculas orgânicas e a estrutura de banda correspondente a 7 GPa. (Empilhamento AA: as direções dos anéis de benzeno são paralelas.) Figura retirada e adaptada de L. Zhang et al, 2020.

Além de proporcionar a supressão de linhas de PL, a aplicação de pressão pode ter efeito inverso, ou seja, proporcionar a ativação de novos centros de emissão por meio de diferentes caminhos de relaxação excitônica, como no estudo reportado por Zhang et al (ZHANG et al., 2020) (Figura 8), que apontou o surgimento de uma nova banda larga no espectro de emissão à formação de estados excitônicos auto aprisionados, oriundos de distorções octaédricas provocadas pelos efeitos da pressão.

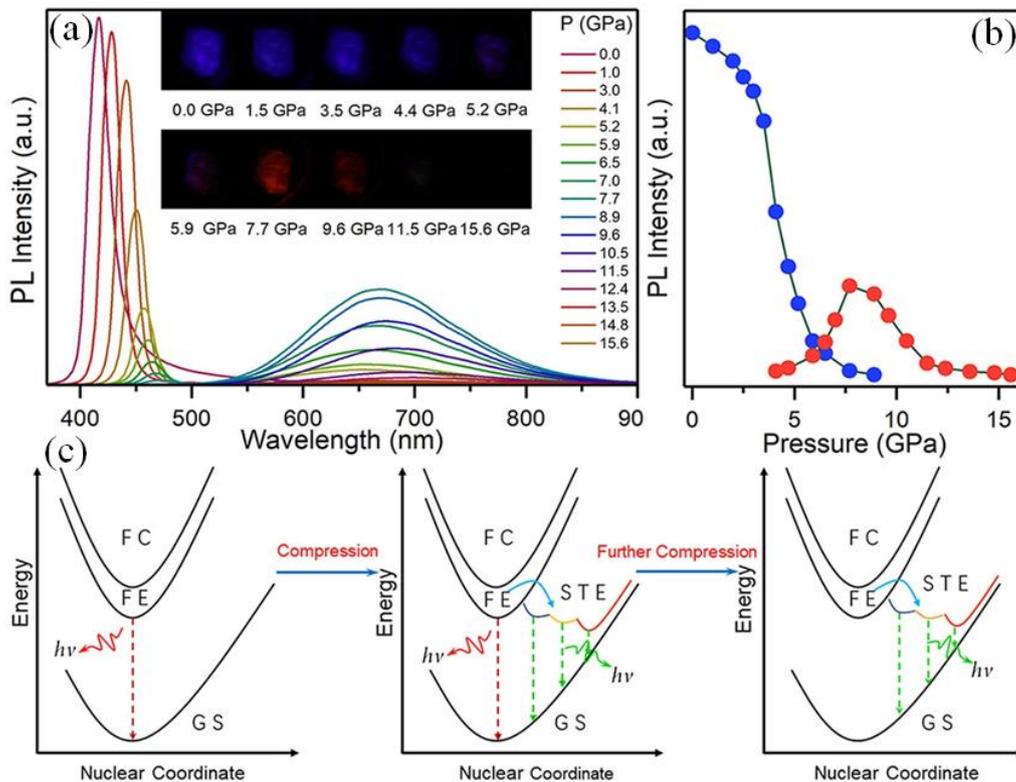


Figura 8- (a) Espectros PL dependentes de pressão de $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ e as imagens microscópicas PL correspondentes. (b) Mudanças na intensidade de PL de $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ em função da pressão. (c) Ilustrações esquemáticas da evolução das emissões durante a compressão. Estado

fundamental (GS), estado de portador livre (FC), estado de éxciton livre (FE) e vários estados de éxciton auto aprisionados (STEs). Figura adaptada de L. Zhang et al, 2020. (ZHANG et al., 2020)

A temperatura é outro parâmetro termodinâmico bastante utilizado no estudo das propriedades de perovskitas híbridas 2D. Diferente da pressão, que modifica as propriedades optoeletrônicas de forma indireta por meio de mudanças estruturais, a temperatura, além de possuir esta capacidade, também apresenta efeitos diretos nas propriedades ópticas destes compostos, pois influencia nos níveis de ocupação de fônons que podem vir a interagir com éxcitons via efeitos de acoplamento. Nesse sentido, a espectroscopia de fotoluminescência (PL) dependente de temperatura tem sido uma ferramenta importante nesse tipo de estudo, onde a evolução do perfil das bandas de emissão em baixas temperaturas tem sido um parâmetro utilizado para elucidar efeitos de acoplamento, que competem com os efeitos de expansão térmica da rede cristalina, transições de fase, defeitos e impurezas. Por exemplo, Limeng et al (HINRICHSEN et al., 2017) utilizaram espectroscopia de fotoluminescência e Raman para explicar o comportamento das bandas de emissão de duas perovskitas 2D baseadas em butilamônio e hexilamônio. Eles atribuíram tanto o alargamento das bandas, como suas assimetrias a efeitos de interação de éxcitons com modos ópticos de vibração, os quais foram devidamente identificados via espectroscopia Raman.

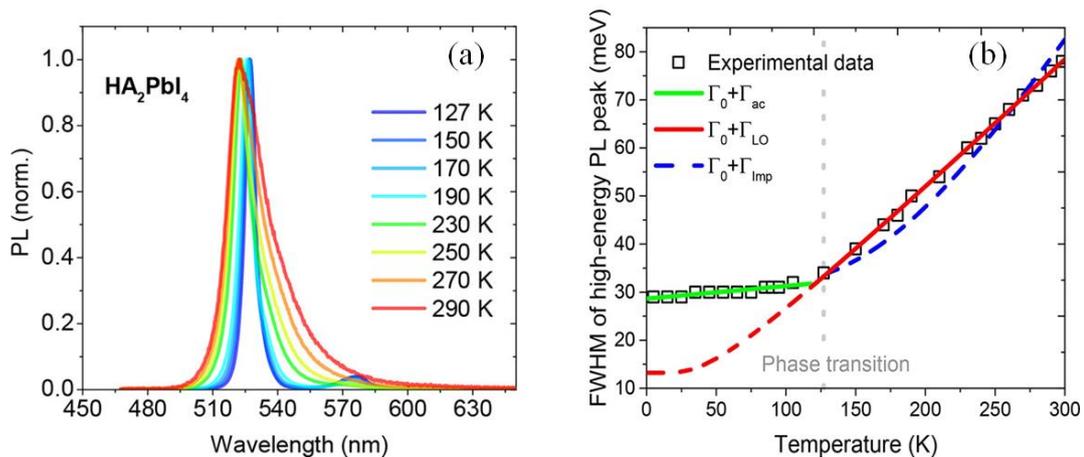


Figura 9 - (a) PL dependente da temperatura de uma perovskita 2D baseada em hexilamônio. (b) Evolução da largura à meia altura da banda luminescente para o mesmo composto, cujos ajustes representam as contribuições dos modos ópticos e acústicos no processo de alargamento da banda. Figura retirada e adaptada de Limeng N. et al, 2017.

Como vimos, as propriedades ópticas das perovskitas híbridas se tornam bastante reguláveis, seja por efeitos de pressão ou de temperatura. No entanto, até o melhor de nosso conhecimento a comunidade científica não chegou a um consenso, e busca ainda uma relação fechada e direta entre estrutura-propriedade que sirva de modelo geral para explicar as origens dos fenômenos que ocorrem nesses materiais. Este impasse se deve principalmente à robusta variedade estrutural que esta classe de compostos apresenta, onde características como distância entre camadas, natureza das camadas, conexões estabelecidas entre e intercamadas, sítios ocupados, defeitos etc., são responsáveis cada vez mais pelo surgimento de novas e ricas propriedades optoeletrônicas, exigindo uma grande demanda de novas investigações.

Portanto, esta tese tem como objetivo principal elucidar e correlacionar as propriedades estruturais, ópticas e vibracionais das perovskitas híbridas 2D $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ala} = [\text{NH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}]^+$) e *quasi*-2D $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3]^+$) em regimes de condições extremas de pressão e temperatura. Ambos, compostos novos na literatura, com uma gama de propriedades até então não exploradas.

Os capítulos que se sucedem nesta tese estão organizados da seguinte forma: Éxcitons em perovskitas (Capítulo 2), onde abordaremos conceitos básicos sobre a formação e classificação de éxcitons, bem como seus mecanismos de acoplamento com fônons. Materiais e Métodos (Capítulo 3), onde descrevemos o aparato experimental utilizado, juntamente com as técnicas empregadas em todo o processo que envolveu coleta e tratamento de dados. Nos capítulos 4 e 5 discutiremos as propriedades dos compostos $\text{Ala.PbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Capítulo 4) e $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ (Capítulo 5) em condições extremas de pressão e temperatura. Nesses dois capítulos reportamos inicialmente todas as propriedades dos compostos observadas em condições ambiente, tais como estrutura cristalina, absorção óptica, perfil fotoluminescente e espectro vibracional; e em seguida, analisamos via espectroscopia Raman e de fotoluminescência os efeitos das mudanças destes parâmetros termodinâmicos nas propriedades optoeletrônicas do composto. Adicionalmente, as correlações entre estrutura-perfil vibracional-perfil óptico são sugeridas. Finalmente, um capítulo contendo todas as conclusões obtidas neste trabalho é apresentado (Capítulo 6).

2 ÉXCITONS EM PEROVSKITAS

2.1 O que são Éxcitons?

Geralmente, por meio dos espectros de reflectância e absorção conseguimos obter informações sobre excitações elementares presentes em semicondutores. Em um semicondutor ideal puro, a excitação eletrônica primária é um par elétron-buraco livre, cuja energia de criação se iguala ao valor da energia do *bandgap* E_g . Em alguns casos essas excitações bem definidas se localizam dentro do intervalo entre as bandas de valência e condução, ou seja, possuem energia menor que E_g . Elas se originam quando a absorção de um fóton gera um par ligado elétron-buraco, denominado éxciton, que permanecem atraídos por meio de uma interação coulombiana cuja energia de ligação reduz a energia de excitação em relação a E_g . Apesar de ser um par de “cargas”, éxcitons são *quasi*-partículas eletricamente neutras, que podem transportar energia sem transportar carga. Discutimos éxcitons em duas aproximações limitantes diferentes, uma de Frenkel, na qual o éxciton é pequeno e fortemente agrupado, e a outra de Mott e Wannier, na qual o éxciton é fracamente ligado, com uma separação elétron-buraco grande em comparação com uma constante de rede (KITTEL, 1955). Exemplos intermediários são conhecidos. No caso dos éxcitons de Frenkel (éxciton de pequeno raio, Figura 10.b) a extensão espacial da excitação é aproximadamente restrita a uma única célula unitária. Esses éxcitons estão em grande parte localizados em um átomo ou molécula específica, e seu movimento através do cristal é limitado. Em sua maioria têm energias de ligação grandes (~ 500 meV) (STRAUS; KAGAN, 2018) e são típicos de estão presentes em cristais moleculares haletos alcalinos.

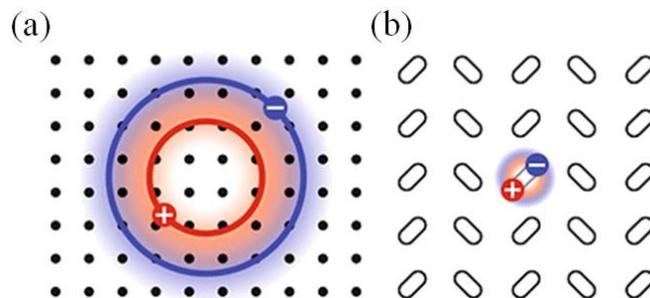


Figura 10- (a) Éxciton de Wannier-Mott (b) Éxciton de Frenkel. Figura retirada e adaptada de K.Böer et al, 2015.

Já os éxcitons de Wannier-Mott Wannier (éxciton de raio grande Figura 10.a) o elétron e o buraco são separados por muitas constantes de rede, a função de onda do excitons é fortemente deslocalizada e o éxciton pode se mover livremente dentro do cristal. Essa quase-partícula também é chamada de éxciton livre. O éxciton livre transfere a energia de excitação,

porém, não a carga elétrica, porque - como um todo - é eletricamente neutro. Os éxcitons Wannier têm energias de ligação pequenas <100 meV são observados principalmente em semicondutores. (STRAUS; KAGAN, 2018)

Há um debate na literatura sobre se os éxcitons na estrutura inorgânica das perovskitas 2D são de caráter Wannier ou Frenkel, com a maioria dos relatos estabelecendo a existência de éxcitons Wannier na estrutura inorgânica. Além dos éxcitons localizados na estrutura inorgânica, existem também são éxcitons de Frenkel localizados na estrutura orgânica. (EMA et al., 2008) É possível que os éxcitons em perovskitas 2D estejam entre os regimes de Wannier e Frenkel e exibam propriedades de ambos os tipos de éxcitons, porque mesmo o maior raio de Bohr medido em perovskitas 2D está na ordem de várias células unitárias. (SAPAROV; MITZI, 2016)

2.2 Confinamento de éxcitons e Acoplamento Éxciton-Fônon

Quando comparadas às perovskitas híbridas 3D, as 2D apresentam melhor estabilidade estrutural, no entanto, sua mobilidade de carga ainda é um desafio no desenvolvimento de novos semicondutores. Isso se deve às características intrínsecas de suas estruturas de poços quânticos que proporcionam aprisionamento quântico e dielétrico, diminuindo a mobilidade de carga. O confinamento quântico em uma dimensão muda as bandas de condução e valência em $\hbar^2\pi^2/2m_{e,h}d$ onde m_e e m_h são a massa do elétron e do buraco, respectivamente, e d é a espessura do poço, determinada pela quantidade de octaedros conectados para formar a espessura da camada inorgânica (valor de n). (STRAUS; KAGAN, 2018) Já o confinamento dielétrico é um fenômeno eletrostático que ocorre quando uma fina camada de material com constante dielétrica ϵ_1 é colocada entre um material com constante dielétrica $\epsilon_2 < \epsilon_1$. A força eletrostática entre as cargas no material de alta constante dielétrica (ϵ_1) aumenta porque o campo elétrico gerado por uma carga se estende para o meio de baixa constante dielétrica (ϵ_2). (STRAUS; KAGAN, 2018) Esse fenômeno também é chamado o efeito de carga de imagem.

Quando os efeitos de aprisionamento se intensificam a mobilidade de carga pode ficar comprometida e, como consequência, éxcitons podem ser aprisionados. O aprisionamento de éxcitons na rede cristalina se dá basicamente por três principais motivos:

- i) Formação de *self-trapped excitons* intrínsecos: Ocorre quando um éxciton, localizado em uma única célula unitária é preso por seu próprio potencial de deformação que distorce a rede elasticamente ao seu redor. Este potencial de deformação possui um curto raio de ação (um parâmetro de rede), dando origem a pequenos pólarons, denominados de *self-trapped excitons* (STEs). Veja a

Figura 11.a, que representa o éxciton como uma esfera e a rede cristalina como um tecido. Por conta da maleabilidade do tecido, a simples presença da esfera faz com que o mesmo sofra uma deformação.

- ii) Formação de defeitos (*trapped ou bound excitons*): Ocorre quando o éxciton fica imobilizado ao encontrar um defeito presente na rede cristalina. Veja a Figura 11.b.
- iii) Formação de *self-trapped excitons* extrínsecos: Ocorre quando o éxciton se aprisiona próximo à região onde existe um defeito e gera uma deformação maior. Veja a Figura 11.c.

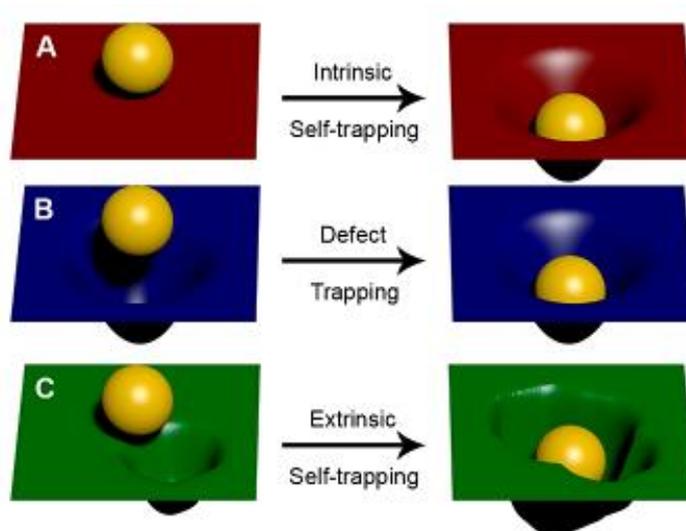


Figura 11 - (a) Auto aprisionamento, (b) aprisionamento em defeitos permanentes e (c) auto aprisionamento influenciado por defeitos permanentes. Figura retirada e adaptada de Lekina, Y. e Shen, Z. X, 2019.

Self-trapped excitons geralmente são encontrados em materiais cujas redes deformáveis apresentam forte acoplamento éxciton-fônon. Existem amplamente em cristais de haletos, gases raros condensados, e cristais moleculares orgânicos. Sua presença afeta drasticamente a luminescência intrínseca dos compostos, bem como suas propriedades de transporte de energia. Diferentemente do caso de éxcitons livres a PL dos STE's é tipicamente larga, e com um significativo deslocamento de Stokes em relação a absorção dos éxcitons livres. Esse deslocamento de Stokes se deve ao fato das mudanças na energia de decaimento durante o processo de aprisionamento do éxciton na rede cristalina, levando a uma recombinação de

energia muito menor que a energia do gap. Por exemplo, em haletos alcalinos, os buracos foto gerados são auto aprisionados por dois íons de halogênio adjacentes que se aproximam um do outro. Essa espécie de íon molecular X_2^- funciona como um centro de emissão intrínseca quando captura um elétron. Durante esse processo de formação de STE ocorre uma perda de energia ao próprio acoplamento com fônons, denominada *self-trapping energy* (E_{st}). Ao mesmo tempo, a deformação elástica da rede cristalina faz com que ocorra um aumento na energia do estado fundamental, denominada energia de deformação (E_d). Conseqüentemente, a energia de emissão (PL) para os STE's é dada por: $E_{PL} = E_g - E_b - E_{st} - E_d$ (LI et al., 2019a); o que explica o amplo deslocamento de Stokes na emissão. Veja no diagrama da Figura 12.

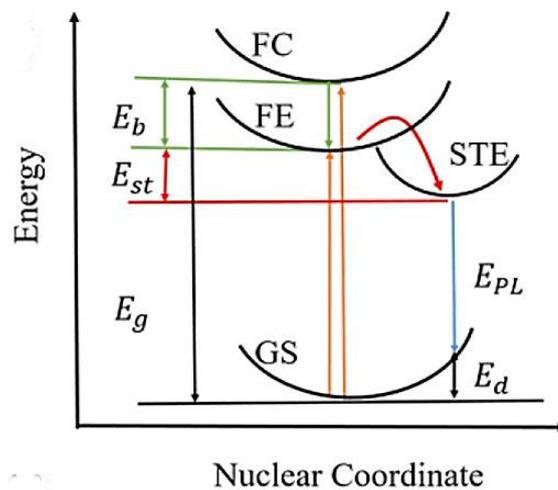


Figura 12 - Esquema da estrutura do nível de energia dos STE's (GS, estado fundamental; FE, estado de éxciton livre; FC, estado de portador livre; STE, estado de éxciton auto aprisionado; E_g , energia de bandgap; E_b , energia de ligação do éxciton; E_{st} , energia de auto aprisionamento; E_d , energia de deformação da rede; E_{PL} , energia de emissão).

A grande maioria das perovskitas de haleto de chumbo 2D apresentam características de éxcitons livres à temperatura ambiente, com perfis estreitos e intensos tanto em sua absorção, quanto na emissão (PL). (BAIKIE et al., 2013) (KITAZAWA, 1997) Como mencionado anteriormente, além do largo deslocamento de Stokes, a luminescência dos STE's é caracterizada por uma banda larga de emissão, que geralmente atinge todo o espectro visível. Esse fato tem levado à classificação de alguns compostos como “emissores de luz branca”. Os primeiros estudos em perovskitas que reportaram tais comportamentos surgiram a partir de 2014, e desde então vem atraindo o interesse de pesquisadores por conta de seu potencial para aplicações em iluminação. No caso das perovskitas de baixa dimensionalidade, Karunadasa et al. e Kanatzidis et al. relataram pela primeira vez, várias perovskitas de haleto de chumbo com

emissão de banda larga intrínseca de 400 a 800 nm, cobrindo a região do visível (LI et al., 2019a) . Um dos resultados está representado na Figura 13.

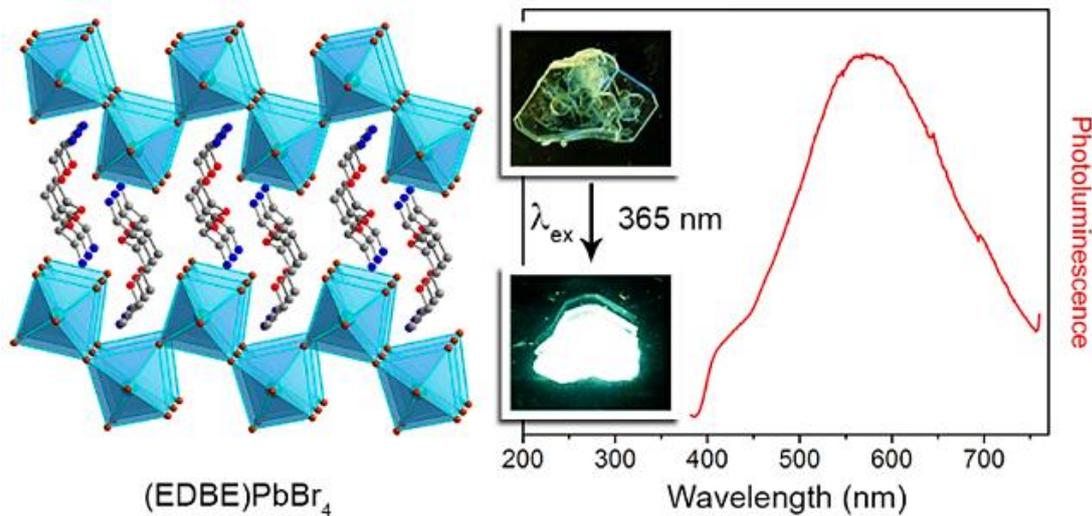


Figura 13 - Estrutura cristalina de raios X da (110) perovskita (EDBE)PbBr₄ (EDBE = 2,2'-(etilenodioxo)bis(etilamônio)), e sua emissão, que abrange todo o espectro visível. Figura retirada e adaptada de Hu T. et al., 2016.

De acordo com a literatura mais recente, o perfil largo na emissão pode estar associado aos níveis de distorções octaédricas que ocorrem nas camadas inorgânicas das perovskitas, especialmente as que possuem as camadas mais finas (menor valor n), onde a maleabilidade da rede e a intensificação do aprisionamento favorecem o acoplamento éxciton-fônon, interação necessária para que ocorra a formação de STEs intrínsecos. Dada a maleabilidade da rede, vários trabalhos apresentaram recentemente uma correlação entre os níveis de distorção nas camadas inorgânicas -onde as métricas se baseiam nos desvios de um octaedro PbX₆- como alongamento octaédrico (λ_{oct}), variação de ângulo octaédrico (σ_{oct}^2), e distorção de comprimento de ligação (Δ_{oct}). (SMITH; CONNOR; KARUNADASA, 2019) Por exemplo, Xie G. et al. (XIE et al., 2021c) correlacionaram os níveis de distorções octaédricas locais (λ_{oct} e σ_{oct}^2) com o perfil das bandas de emissão de uma série de perovskitas híbridas 2D baseadas em aminoácidos bifuncionais e observaram que os compostos com perfil de emissão mais largo possuíam os maiores níveis de distorções.

Entender o comportamento dos STEs em nanocristais de haleto de perovskita é fundamental para o aproveitamento de todo seu potencial. Como dito anteriormente, o acoplamento éxciton-fônon é condição *sine qua non* para que ocorra a formação de STEs, um

dos fenômenos responsáveis pelo alargamento do espectro de emissão. Em poços quânticos híbridos 2D, os caminhos intrínsecos de recombinações de éxcitons estão relacionados a interações éxciton-fônon (LEKINA; SHEN, 2019a), além disso, tem sido muito reportado pela literatura que perovskitas híbridas baseadas em haletos de chumbo exibem interações éxciton-fônon muito fortes (SMITH et al., 2017b)(GAUTHRON et al., 2010). Nesse cenário, o alargamento de emissão dependente da temperatura ($\Gamma(T)$) tem sido uma ferramenta fundamental na investigação desse tipo de fenômeno (LEKINA; SHEN, 2019b)(ZHAO et al., 2021). No entanto, diferentes mecanismos de espalhamento envolvendo portadores de carga e fônons ou mesmo impurezas estão associados a diferentes correlações com a largura da linha de PL dependente da temperatura. Tais mecanismos podem ser expressos por (WRIGHT et al., 2016b):

$$\begin{aligned}\Gamma(T) &= \Gamma_0 + \Gamma_{ac} + \Gamma_{LO} + \Gamma_{imp} \\ &= \Gamma_0 + \gamma_{ac}T + \gamma_{LO}n(T) + \gamma_{imp}e^{-E_b/k_B T}\end{aligned}\quad (1)$$

onde Γ_0 é um valor constante para FWHM em 0K, e representa o alargamento não homogêneo independente da temperatura que surge de condições de desordem e imperfeições; os dois termos seguintes Γ_{ac} e Γ_{LO} são termos de alargamento homogêneo dependentes da temperatura, que estão relacionados a interações de fônons acústicos e ópticos (Fröhlich) com constantes de acoplamento portador-fônon γ_{ac} e γ_{LO} , respectivamente; o último termo γ_{imp} leva em conta o espalhamento de éxciton (não homogêneo) de impurezas ionizadas com energia média E_b e força de acoplamento γ_{imp} .

Os termos Γ_{ac} , Γ_{LO} e Γ_{imp} dão contribuições opostas ao Gráfico FWHM vs temperatura (Figura 14). Assim, a forma do gráfico indica qual acoplamento é mais forte e o ajuste dos dados experimentais permite extrair as constantes de força do acoplamento. O fator de Bose-Einstein $n(T) = 1/[e^{E_{LO}/k_B T} - 1]$, fornece o espalhamento de fônons LO ativados termicamente, cuja energia é $E_{LO} = \hbar\omega_0$. Como fônons ópticos em semicondutores normalmente possuem energias da ordem de dezenas de meV, sua população a baixas temperaturas ($T < 100$ K) é muito pequena; portanto, o alargamento homogêneo neste regime resulta predominantemente de fônons acústicos (WRIGHT et al., 2016c). Por outro lado, à temperatura ambiente, fônons ópticos podem ser suficientemente emitidos por elétrons de alta energia. Além disso, devido ao alto número de ocupação térmica desses fônons, a probabilidade dos elétrons os absorverem é alta.

Conseqüentemente, os fônons ópticos dominam os fônons acústicos à temperatura ambiente (HINRICHSEN et al., 2017). Desta forma, um exame cuidadoso do regime de baixa temperatura permite a separação das contribuições de modos ópticos e acústicos.

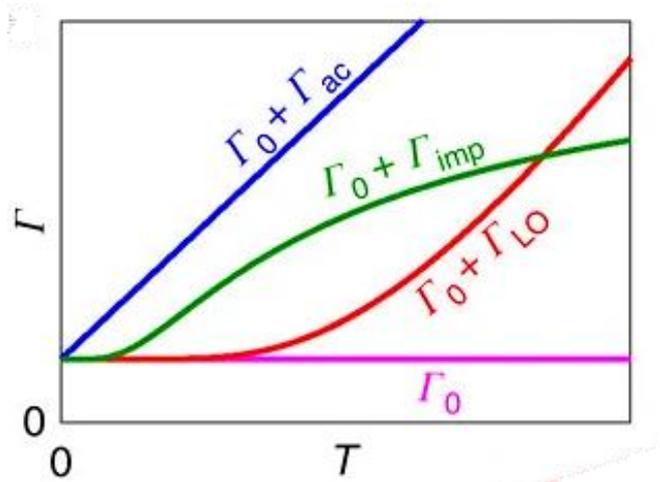


Figura 14 - Forma funcional da dependência FWHM da temperatura no caso de diferentes contribuições. Adaptado de Wright D. A. et al., 2016.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Medidas de difração de Raios-X:

Os dados de difração de raios-X para em monocristais de $\text{AlaPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram coletados em um difratômetro de geometria Bruker D8 VENTURE Kappa, equipado com um detector PHOTON II CPAD, uma fonte de microfoco $\text{CuK}\alpha$ INCOATEC $\text{I}\mu\text{S}$ 3.0 ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) e softwares de controle APEX 3 (BRUKER AXS INC., 2018). A redução de dados foi realizada usando SAINT (INC., 2018). As intensidades para absorção foram corrigidas usando SADABS (KRAUSE et al., 2015). Usando Olex2 (DOLOMANOV et al., 2009), as estruturas foram resolvidas por faseamento intrínseco através de SHELXT (SHELDRICK, 2015a) e refinado por mínimos quadrados de matriz completa usando SHELXL (SHELDRICK, 2015b). Todos os átomos que não são de hidrogênio foram refinados anisotropicamente. As posições dos átomos de hidrogênio foram calculadas geometricamente e refinadas usando o modelo de equitação.

3.2 Calorimetria de Escaneamento Diferencial (DSC):

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas usando um calorímetro Maia 200 F3 (Netzsch) em taxas de aquecimento/resfriamento de 5 K min^{-1} e 10 K min^{-1} sob fluxo constante de nitrogênio de 50 mL/min .

3.3 Espectroscopia de Fotoluminescência:

Os espectros de fotoluminescência (PL) foram coletados em configuração de retroespalhamento usando um espectrômetro T64000 JobinVon em configuração de grade única ($1800 \text{ sulcos mm}^{-1}$) equipado com detector de dispositivo de acoplamento de carga (CCD) resfriado a N_2 líquido e um LED UV de 365 nm como fonte de excitação através de microscópio confocal Olympus ($50\times$ objetiva, N.A. 0,90).

3.4 Espectroscopia de Refletância Difusa UV-vis:

O espectro de temperatura ambiente foi registrado em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 com uma esfera de integração ISR-2600 Plus dentro de uma faixa de $200 - 800 \text{ nm}$. O espectro de refletância foi transformado em um espectro de absorção pela função Kubelka-Munk.(KUBELKA; MUNK, 1931)

3.5 Espectroscopia Raman e de Infravermelho:

O espectro Raman foi registrado na faixa de 50–3800 cm^{-1} com um laser HeNe de 632,8 nm como fonte de excitação em um espectrômetro LabRAM Jobin-Yvon (Horiba), equipado com um dispositivo de carga acoplada (CCD) resfriado com nitrogênio líquido. Os picos foram deconvoluídos com funções Lorentzianas usando o software Fityk (versão 0.9.8). O espectro ATR-FTIR foi registrado na faixa de 200 a 4000 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} usando um espectrômetro Bruker Vertex 70V FT-IR, excitado por uma fonte Global. O software OPUS foi usado para as correções da linha de base.

3.6 Medidas em Baixas Temperaturas

As medições de PL e espectroscopia Raman dependente da temperatura foram realizadas com um sistema de refrigeração à base de hélio, CSA-202, acoplado a um controlador de temperatura Lakeshore modelo 11330. O sistema de resfriamento é suportado por uma bomba de vácuo turbo molecular EXT70H/NW40 Edwards. Os espectros PL foram deconvoluídos com funções split-pseudovoigt usando o software Fityk (versão 0.9.8). As coordenadas de cromaticidade (x, y), a temperatura de cor calculada (CCT) e o índice de reprodução de cor (CRI) foram calculados usando a Calculadora Collor da OSRAM Sylvania, Inc.

3.7 Medidas em Altas Pressões

Para submeter as amostras à altas pressões foi usado o método estático utilizando uma célula de bigorna de diamante com membrana, onde a amostra é posicionada entre dois diamantes, um fixo e outro móvel, para que sofra uma compressão por eles. O diamante móvel é deslocado devido à pressão exercida pelo gás de argônio que é aplicada à membrana. Como meio hidrostático foi utilizado o óleo mineral Nujol. A pressão foi calibrada usando os deslocamentos das linhas de emissão de rubi.

4 ALA.PbBr₃.H₂O SOB CONDIÇÕES EXTREMAS

Neste capítulo discutiremos os efeitos de condições extremas (pressão e temperatura) nas propriedades estruturais, vibracionais e ópticas do composto Alanina.PbBr₃.H₂O.

4.1 Estado da Arte

Apesar do vasto número de compostos híbridos reportados na literatura, a utilização de aminoácidos como cátion orgânico é bem recente. Até onde sabemos, os primeiros trabalhos a reportarem estruturas de perovskitas híbridas com aminoácidos surgiram a partir de 2020. No primeiro deles, A.Kaiba et. al. (KAIBA et al., 2020) reportaram uma perovskita híbrida baseada em β -Alanina. Com fórmula química $[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}]_2 \text{CuCl}_4$, o composto é formado por camadas ($n=1$) de octaedros $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ que se conectam pelos vértices, alternadas por camadas orgânicas duplas constituídas de Alanina.

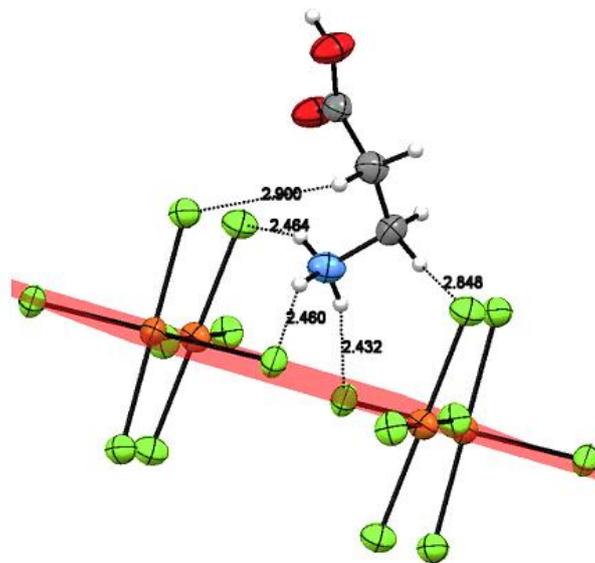


Figura 15- Estrutura cristalina do composto $[\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}]_2 \text{CuCl}_4$ reportada por A.Kaiba et. al. (KAIBA et al., 2020). Figura retirada de A.Kaiba, 2019.

Os autores reportaram ainda as principais assinaturas Raman do composto. No entanto, nenhuma propriedade óptica foi explorada. Em outro trabalho, o mesmo grupo de pesquisadores reportou um novo composto, desta vez, baseado no aminoácido Glicina (KAIBA et al., 2021). Com fórmula química $[\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}]\text{CdCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, o composto apresenta átomos de Cádmiu ocupando o centro dos octaedros, além de moléculas de água que se ligam

aos átomos de Cloro. Além de atribuírem os principais modos vibracionais do composto, os pesquisadores observaram um comportamento ferromagnético em temperatura ambiente, e um *bandgap* de aproximadamente 2.8 eV.

Recentemente, Sirenko et al. (SIRENKO et al., 2021a) mostraram uma abordagem para obter estruturas semelhantes a perovskita de haleto de chumbo em camadas híbridas 2D quirais baseadas em α -alanina, onde relataram um conjunto de quatro novos compostos consistindo de um par enantiomérico (baseado em D- e L-alanina) de perovskitas de brometo, e outra de iodeto. Eles apresentam um conjunto de experimentos para caracterizar a estrutura e descrever algumas propriedades eletrônicas, mas com escassa discussão sobre suas propriedades subjacentes.

Com o surgimento dos primeiros compostos, surgiram algumas investigações acerca das propriedades ópticas e suas correlações com as estruturas cristalinas. Por exemplo, Xie et al. (XIE et al., 2021c) relataram um estudo sobre a estabilidade e propriedades ópticas de monocristais de um novo composto 2D tipo perovskita com fórmulas químicas $(A')_m\text{PbI}_{m+2}$ ($A' = \text{COOH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3$, $n = 1, 3, 5, 7, 9$). Eles demonstram a capacidade de cátions orgânicos bifuncionais de aminoácidos de influenciar as estruturas de perovskitas de baixa dimensão, encontrando diversidade nos modos de conectividade dos octaedros $[\text{PbI}_6]^{4-}$, com uma estrutura de compartilhamento de aresta, face e vértice. Além disso, eles observaram propriedades ópticas sintonizáveis resultantes de diferentes modos de distorção octaédrica. Os *bandgaps* relatados calculados para a série concordam com a tendência estabelecida com base na conectividade de compostos semelhantes à perovskita de chumbo, onde os valores obtidos para o *bandgap* no compartilhamento de vértice < aresta < face.

Até o melhor de nosso conhecimento, pouco se sabe sobre os fenômenos optoeletrônicos intrínsecos desta nova classe de perovskitas híbridas baseadas em aminoácidos, principalmente quando se diz respeito a estudos envolvendo condições extremas de pressão ou temperatura, métodos bastante abordados no estudo das propriedades de perovskitas 2D. (BIESOLD et al., 2021; DAKSHINAMURTHY; SUDAKAR, 2022; STEELE et al., 2019; ZHANG et al., 2020) Portanto, torna-se imprescindível investigar perovskitas à base de aminoácidos puros para ajudar a elucidar alguns aspectos sobre estas ricas estruturas que apresentam uma rede de ligações de hidrogênio.

4.2 Síntese

Síntese de monocristais de $[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3)\text{-COOH}]\text{PbBr}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (AlaPbBr₃·H₂O):

Os monocristais foram preparados a partir de uma mistura de 2 mol de excesso de L-alanina e 1 mol de PbBr₂ dissolvido em uma mistura de HBr/EtOH (1:2 v/v) com agitação contínua em banho de glicerina e aquecimento a 100°C por 1h. A solução foi resfriada lentamente até 70°C, e os monocristais amarelo claro em forma de paralelepípedo que precipitaram foram imediatamente filtrados e lavados com éter etílico várias vezes e finalmente secos em uma linha de vácuo. Nesta síntese utilizamos os seguintes produtos reagentes: PbBr₂ (esferas, 99.999%), HBr (puriss, p.a., ≥67%) e L-alanina (BioUltra, ≥99,5%), todos da Sigma-Aldrich, foram usados sem purificação adicional. Etanol (EtOH, anidro, 99,8%, Sigma-Aldrich) foi seco em peneiras moleculares de 4 Å (esferas, 8-12 mesh, Sigma-Aldrich) por 72 h antes do uso. Todos os outros produtos químicos eram de grau cromatográfico e usados como recebidos.

4.3 AlaPbBr₃H₂O em Condições Ambiente

Antes de iniciarmos as discussões sobre o comportamento de nosso composto em condições extremas, esta seção faz um apanhado de todas as propriedades que foram previamente investigadas em condições ambiente.

4.3.1 Estrutura Cristalina

À temperatura ambiente, os monocristais de AlaPbBr₃.H₂O cristalizam em uma estrutura monoclinica com grupo espacial C2, cujos parâmetros de rede são a= 21,8573(12) Å, b= 6,0851(4) Å, c= 8,7665(5) Å e β= 93.367(2)°. As informações completas sobre célula unitária e refinamento de dados são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados cristalográficos e detalhes do refinamento para monocristais de AlaPbBr₃.H₂O. Elaborada pelo autor.

Crystal data	AlaPbBr ₃ .H ₂ O
Empirical formula	C ₃ H ₁₀ Br ₃ NO ₃ Pb
Formula weight	555.04
Temperature [K]	298.0
Crystal system	monoclinic
Space group (number)	C2 (5)
a [Å]	21.8573(12)
b [Å]	6.0851(4)
c [Å]	8.7665(5)
α [°]	90
β [°]	93.367(2)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	1163.97(12)
Z	4
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	3.167
μ [mm ⁻¹]	40.057
F(000)	984
Crystal size [mm ³]	0.124×0.097×0.057
Crystal color	clear light yellow
Crystal shape	plate
Radiation	CuKα (λ=1.54178 Å)
2θ range [°]	10.11 to 136.26 (0.83 Å)
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26 -7 ≤ k ≤ 7 -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	13066
Independent reflections	2075
R indices	R _{int} =0.0473 R _{sigma} = 0.0342

Completeness to $\Theta = 67.679^\circ$	99.4 %
Data / Restraints / Parameters	2075/1/107
Goodness-of-fit on F^2	1.101
Final R indexes	R1 = 0.0247
[$I \geq 2\sigma(I)$]	wR2 = 0.0633
Final R indexes	R1 = 0.0249
[all data]	wR2 = 0.0635
Largest peak/hole [$e\text{\AA}^{-3}$]	1.01/-0.85
Flack X parameter	0.113(11)

Conforme mostrado na Figura 16(a), a unidade assimétrica é constituída por um cátion L-Alanina [$\text{NH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}^+$] (doravante chamado de Ala), um ânion [PbBr_3^-] e uma molécula de água. Na estrutura do $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cada íon Pb^{2+} é rodeado por seis íons Br^- , formando uma geometria de coordenação [PbBr_6] $^{4-}$ octaédrica. Tais octaedros são conectados ao longo do plano bc, formando camadas inorgânicas entre ligantes orgânicos empilhados ao longo do eixo a (Figura 16 (b)).

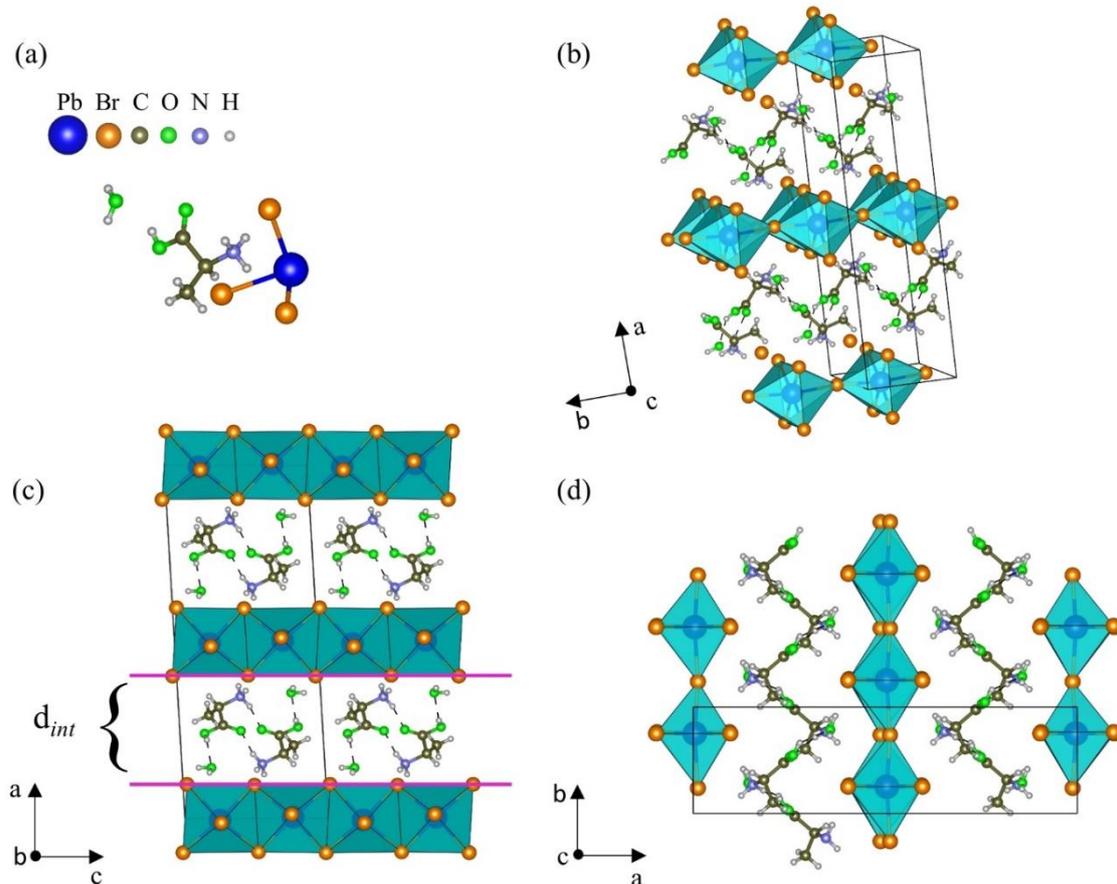


Figura 16 - (a) Unidade assimétrica do cristal $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que é constituído por um cátion [$\text{NH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}^+$], um ânion [PbBr_3^-] e uma molécula de água. (b) Visão da estrutura

crystalina de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na qual podemos observar os $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ octaedros conectados ao longo do plano bc, formando camadas inorgânicas ensanduichadas por ligantes orgânicos empilhados ao longo do eixo a. (c) e (d) Estrutura cristalina de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vista ao longo do eixo b (axial) e eixo c (equatorial), respectivamente. Figura elaborada pelo autor.

Com relação à configuração estrutural da $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pode-se notar uma configuração intercalada entre as camadas orgânica e inorgânica. A distância entre as camadas é caracterizada pelo espaçamento interno (d_{int}) de 6,74 Å (Figura 16 (c)) que corta os planos (110) da estrutura tipo perovskita. Esse espaçamento entre camadas é controlado pelo tamanho dos cátions orgânicos que, através da amina protonada NH_3^+ e uma molécula de água, estabelecem ligações Br-H, Br-N e Br-O com as sub-redes inorgânicas. O comprimento de tais ligações e outras conexões entre as moléculas orgânicas são mostrados na Tabela 2. Essas interações promovem mudanças significativas no comprimento e ângulo das ligações Pb-Br e Pb-Br-Pb, formando octaedros irregulares com compartilhamento simultâneo de vértice e aresta ao longo do eixo axial e equatorial (Figura 16 (c) e (d)), respectivamente. De acordo com trabalhos anteriores, a presença da molécula de água pode fazer com que as ligações de hidrogênio locais contribuam para ajustar a conectividade do octaedro de chumbo, levando os compostos híbridos de haletos de chumbo a apresentarem excelentes propriedades ópticas e dimensionais (CUI et al., 2019; KAMMINGA et al., 2017). Além disso, mudanças na sub-rede inorgânica influenciam a dinâmica dos portadores de carga, interações éxciton-fônon e a energia do gap (FU et al., 2019; XIE et al., 2021a).

Tabela 2 - Parâmetros de ligações para o composto $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (em Å). Elaborada pelo autor.

Atom 1-Atom 2...Atom 3	Atom 1-Atom 2	Atom 2...Atom 3
Pb1-Br2...N6 i	3.013(1)	3.327
Pb1-Br3...O3 ii	2.989(1)	3.365
Pb1-Br3...H3B ii	2.989(1)	2.575
Pb1-Br1...H6C iv	2.974(3)	3.024
N6-H6A...O3 i	0.890	2.714
N6-H6A...O1 i	0.890	1.978
N6-H6B...Br2 i	0.890	2.471
N6-H6C...Br2 i	0.890	2.613

C4-N6...Br2 i	1.49(1)	3.327
C3-O2...O3 iii	1.32(1)	2.600
C3-O2...H3A iii	1.32(1)	2.410
C3-O1...N6 i	1.19(1)	2.830
O2-H2...O3 iii	0.82	1.894
C5-H5B...O2 iv	0.96	2.531
C5-H5C...O1 i	0.96	2.668
O3-H3A...H2 iii	0.85	1.825
O3-H3B...Br3 ii	0.85	2.575
C3-C4	1.51(1)	
C4-H4	0.980	
C4-C5	1.51(2)	
C5-H5A	0.96	

Ao contrário da conectividade octaédrica de compartilhamento de vértices usualmente observada em compostos padrão do tipo perovskitas 2D, $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ também apresenta conexões de compartilhamento de arestas. Gautier et al. (GAUTIER et al., 2019) apontaram que tal característica desempenha um papel essencial no rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de *self-trapped excitons*. Este compartilhamento lateral implica novas conexões Pb-Br-Pb no plano equatorial do octaedro (plano *bc*) (Figura 17 (a)). Uma das razões para a melhoria da luminescência é o encurtamento significativo das distâncias Pb-Pb (4,48 Å) que reduzem o ângulo das conexões Pb-Br-Pb para um valor mínimo de 90,87 Å (Figura 17 (b)). Esta redução torna-se mais significativa do que o ângulo formado nas conexões de compartilhamento de vértices do octaedro, cujo valor é 172,6° (Figura 17 (c)). Esses valores correlacionam-se com os diferentes comprimentos das conexões Pb-Br ao longo do eixo equatorial, que apresentaram valor máximo e mínimo de 3,07 Å e 2,98 Å, respectivamente. Esses comprimentos também diferem levemente no eixo axial, com valores de 3,12 Å e 2,97 Å.

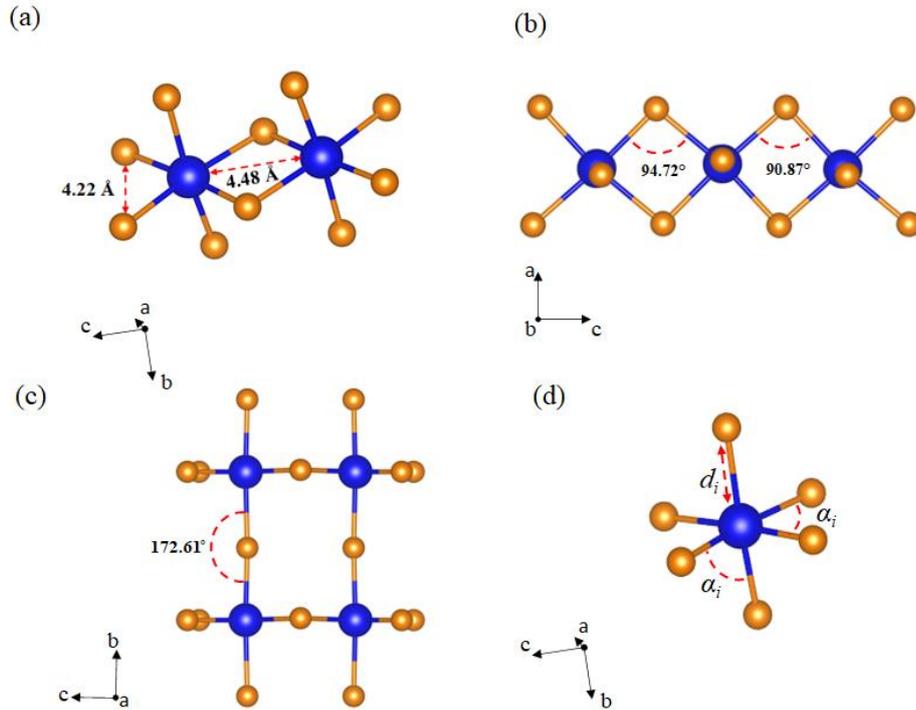


Figura 17 - Ângulos e ligações de $[PbBr_6]^{4-}$ octaédrico no cristal $AlaPbBr_3 \cdot H_2O$. (a) ligações Pb-Br-Pb e comprimento Pb-Pb, (b) ângulos Pb-Br-Pb, (c) ângulo axial em octaedros compartilhados nos vértices e (d) comprimento e ângulos de ligação em um octaedro individual. Figura elaborada pelo autor.

4.3.2 Propriedades Vibracionais

A Figura 18 mostra o espectro Raman não polarizado à temperatura e pressão ambiente da $AlaPbBr_3 \cdot H_2O$. De acordo com a análise da teoria de grupos, baseada no sítio na ocupação do grupo espacial monoclinico C_2 da $AlaPbBr_3 \cdot H_2O$, 126 modos vibracionais são esperados no ponto Γ da zona de *Brillouin*. Tais fônons podem ser decompostos na representação irreduzível do grupo fator 2 como $62A \oplus 61B$ 94 (ver Tabela 3). Observamos 77 modos dos 126 previstos pela análise da teoria de grupos, cujas atribuições se encontram descritas na Tabela 4.

Tabela 3- Modos Raman e IR ativos e sítios de simetria em monocristais monoclinicos de $AlaPbBr_3 \cdot H_2O$. Elaborada pelo autor.

<i>Ion</i>	<i>Sítio</i>	<i>Simetria</i>	<i>Contribuição</i>
<i>Pb</i>	<i>4c</i>	<i>C₁</i>	$3A \oplus 3B$
<i>3Br</i>	<i>4c</i>	<i>C₁</i>	$9A \oplus 9B$

N	$4c$	C_1	$3A \oplus 3B$
$10H$	$4c$	C_1	$30A \oplus 30B$
$3O$	$4c$	C_1	$9A \oplus 9B$
$3C$	$4c$	C_1	$9A \oplus 9B$
<hr/>			
Γ_{Total} :	$63A \oplus 63B$		
$\Gamma_{Acustico}$:	$A \oplus 2B$		
Γ_{IR} :	$62A \oplus 61B$		
Γ_{Raman} :	$62A \oplus 61B$		

Como já observado em outros compostos híbridos de perovskita, o espectro pode ser analisado em duas regiões diferentes. Primeiro, a faixa de menor número de onda ($50\text{-}300\text{ cm}^{-1}$), que corresponde aos modos internos dos octaedros $[\text{PbBr}_6]^{-4}$, misturados com os modos de rede de cátions orgânicos $[(\text{NH}_3)\text{-(CH}_2)_2\text{-COOH}]$ (Figura 18 (a)) (CASTRO FERREIRA et al., 2022a) (DHANABALAN et al., 2020a) (MACHIDA; KAGAYAMA; SAITO, 1978); e, uma segunda faixa, além de 300 cm^{-1} , na qual observamos os modos internos das moléculas orgânicas (Figura 18 (b) e (c)). As bandas em 103 cm^{-1} e 136 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento simétrico de Br-Pb-Br , $\nu_s(\text{Br-Pb-Br})$ e Br-Pb , $\nu_s(\text{Br-Pb})$, respectivamente, enquanto o modo em 123 cm^{-1} está relacionado ao alongamento assimétrico Br-Pb , $\nu_{as}(\text{Br-Pb})$. (BATIGNANI et al., 2018; CASTRO FERREIRA et al., 2022a; DAHOD et al., 2020; NIEMANN et al., 2016)

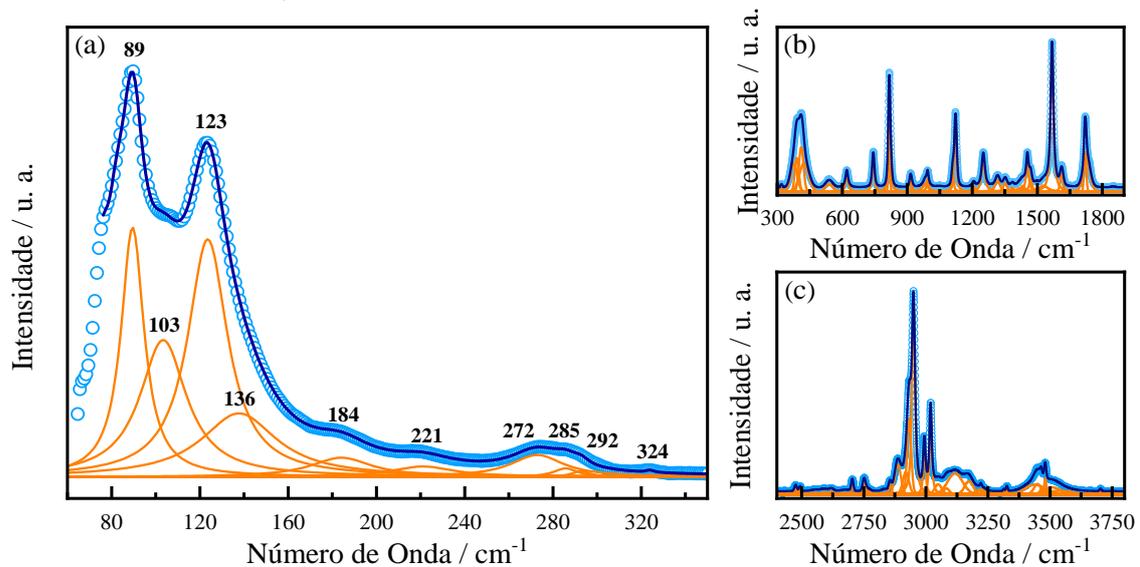


Figura 18 - Espectro Raman para $\text{AlAPbBr}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 300 K . (a) Baixo (b) Médio e (c) Alto número de onda. Figura elaborada pelo autor.

Os mesmos modos vibracionais ativos foram observados em nossa análise ATR-FTIR (veja a Figura 18) e estão em concordância com o espectro reportado anteriormente por Sirenko et al. (SIRENKO et al., 2021b)

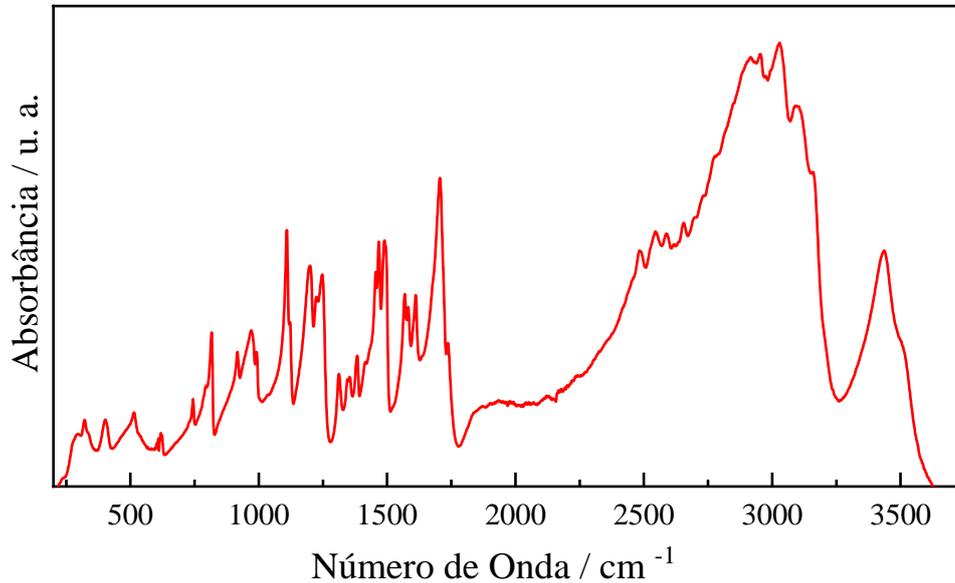


Figura 19 - Espectro ATR-FTIR do composto $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 300K. Figura elaborada pelo autor.

Tabela 4 - Posições (centro, em cm^{-1}) e assinaturas dos principais modos Raman observados em monocristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Elaborada pelo autor.

Wavenumber (cm^{-1})	Assignment	References
73, 86	L-Alanine lattice modes	(MACHIDA; KAGAYAMA; SAITO, 1978)
79	δ_{as} (Br-Pb-Br)	(CASTRO FERREIRA et al., 2022b; CHENG et al., 2018; KUMAGAI; TAKAGAHARA, 1989)
101	ν_{s} (Br-Pb-Br)	

136	ν_s (Br-Pb)	
122	ν_{as} (Br-Pb).	
321	δ (CCNC)	(ADINOLFI et al., 2018; CHEN et al., 2018; HONG; PRENDERGAST; TAN, 2021; HONG et al., 2018)
394	δ (NCC)	
517	τ (NH ₃)	(FREIRE et al., 2017)
541	r (CO ₂)	
620	δ (CO ₂)	
816	ν (CN)	(GHAZARYAN et al., 2018; SUSI; BYLER, 1980)
1122	ρ (NH ₃)	
1207	ρ (CH ₃)	
1425, 1453	δ_{as} (CH ₃)	
1568	δ_{as} (NH ₃)	
1720	ν (CO ₂)	
2933	ν (NH ₃)	(GHAZARYAN et al., 2018)
2950	ν (CH ₃)	
2993, 3019	ν (CH)	

4.3.3 Propriedades Ópticas

A Figura 20 apresenta o espectro de absorção à temperatura ambiente para cristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido via reflectância difusa e seu *band gap* estimado obtido através do método de Tauc (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966a).

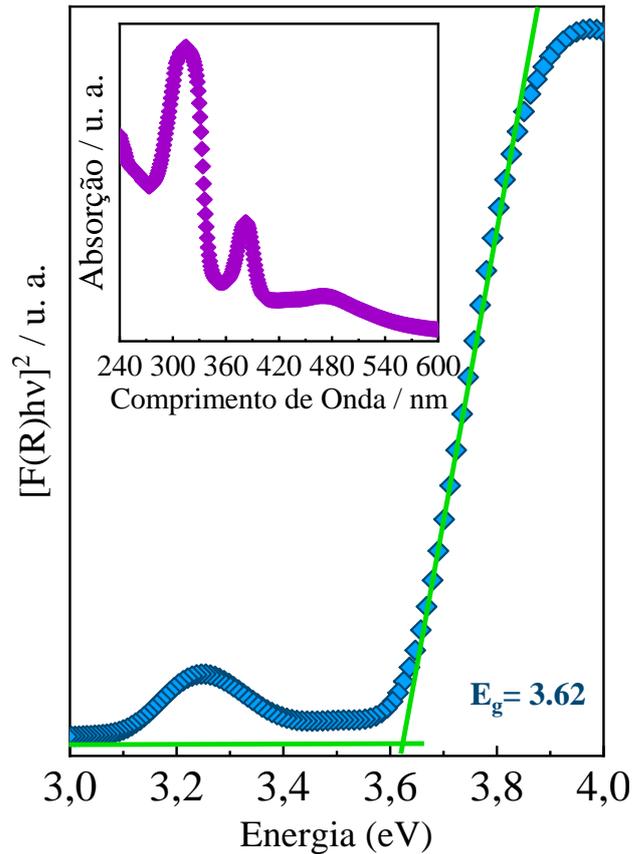


Figura 20 - *Bandgap* estimado obtido usando a aproximação de Tauc (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966b). A inserção mostra o espectro de absorção óptica UV-Vis da $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente. Figura elaborada pelo autor.

O espectro apresenta um pico intenso com início em torno de 282 nm seguido de um pico secundário, cujo início é em torno de 364 nm. De acordo com o método do *plot* de Tauc, $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresenta um *bandgap* direto de $E_g = 3,62$ eV e um secundário na borda de menor energia de $E_{ex} = 3,07$ eV. Tal comportamento excitônico é de natureza semelhante aos *self-trapped excitons* (STE) estáveis à temperatura ambiente observados para outros compostos do tipo perovskita 2D (CORTECCHIA et al., 2017a; MAO et al., 2018; STOUMPOS et al., 2016a). Adicionalmente, um degrau seguido de uma cauda situado em torno de 480 nm, que apresenta menor intensidade em relação aos demais picos, poderia ser atribuída a outro subestado de menor energia. Porém, ao aplicarmos o método de Tauc o mesmo não apresentou

intensidade o suficiente para que pudéssemos estimar seu *bandgap*. Por esta razão, este intervalo foi retirado da inserção da Figura 20, e o degrau foi desconsiderado em nossas discussões.

O grande deslocamento entre a borda fundamental E_g e o pico excitônico E_{ex} também é uma evidência da formação de STE's, cuja energia de ligação do éxciton (EBE) pode ser obtida tomando a diferença entre a energia da transição excitônica e o início da absorção de mais alta energia (CORTECCHIA et al., 2017b). No caso da $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, observamos uma diferença em torno de 370 meV (Figura 21).

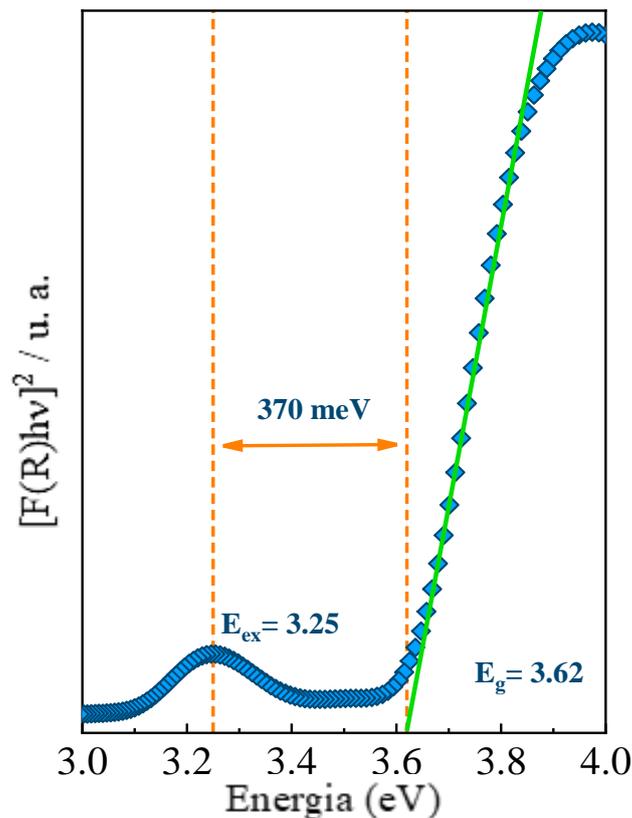


Figura 21- Determinação da energia de ligação do éxciton, estimada tomando-se a energia do pico de absorção (centro do pico) e o *onset* do pico fundamental. Figura elaborada pelo autor.

Essa grande energia de ligação é próxima ao relatado por Dammak et al., 2009 (DAMMAK et al., 2009a) para o composto híbrido 2D tipo perovskita de iodeto de chumbo, e está relacionado ao confinamento 2D e a grande disparidade dielétrica entre as camadas orgânica e inorgânica em estruturas de poços quânticos (HANAMURA et al., 1988a)(KUMAGAI; TAKAGAHARA, 1989). Além disso, com a pequena espessura da camada inorgânica ($n = 1$), as funções de onda do elétron e do buraco são mais sobrepostas nos

poços, levando a uma maior energia de ligação do éxciton (SHANG et al., 2017)(LONG et al., 2019a).

Transições ópticas em materiais do tipo perovskita estão relacionadas principalmente aos orbitais *s* e *p* do Pb e orbital *s* do Br, com a banda de valência correspondendo aos estados 4*p* de Br⁻ e os estados 6*s* de Pb²⁺, enquanto o mínimo da banda de condução consiste principalmente de estados Pb 6*p* (CORTECCHIA et al., 2017b; FU et al., 2020a; HANAMURA et al., 1988b). Por estarem diretamente relacionadas às características estruturais, as interações de orbitais antiligantes podem ser alteradas por meio de mudanças nos ângulos e comprimentos das ligações Pb-Br-Pb que formam os octaedros adjacentes [PbBr₆]⁻⁴, de tal forma que à medida que o ângulo das ligações Pb-Br-Pb se torna mais agudo a sobreposição entre os orbitais *s* (Br) e *p* (Pb) diminui. Tais modificações podem definir a distância entre as bandas de valência e condução, ajustando o *band gap* (KNUTSON; MARTIN; MITZI, 2005). No caso da AlaPbBr₃.H₂O, uma perda na interação antiligante devido ao compartilhamento intrínseco da aresta octaédrica, que implica em ângulos Pb-Br-Pb em torno de 90° (ver Figura 17.b), induz uma redução do topo da camada de valência e, conseqüentemente, em um *band gap* mais amplo (STOUMPOS et al., 2017a).

A relação entre largura de *band gap* e conectividade octaédrica em haletos de perovskitas foi reportada em trabalhos anteriores baseados em brometos e iodetos (KAMMINGA et al., 2017)(MAO et al., 2018)(STOUMPOS et al., 2017b)(XIE et al., 2021a). Tais estudos apresentam uma proporcionalidade direta entre a conectividade octaédrica e o bandgap, com uma tendência que segue a seguinte ordem para os diferentes tipos de compartilhamento: vértice < aresta < face. Nosso *band gap* calculado de 3,62 eV está próximo aos relatados por L. Mao et al. (MAO et al., 2018) para uma série de perovskitas híbridas de brometo de chumbo emissoras de luz branca, como 1D (C₆H₁₆N₂)₃Pb₂Br₁₀ (2,6-dmpz), 2D (C₅H₁₄N₂)₂Pb₃Br₁₀ (mpz) e 3D (C₅H₁₄N₂)PbBr₄ (hmp), que possuem conectividade octaédrica semelhante (vértice e aresta) ao AlaPbBr₃.H₂O.

A Figura 22(a) mostra o espectro de fotoluminescência (PL) para monocristais de AlaPbBr₃.H₂O medido à temperatura ambiente com uma fonte de excitação de 365 nm, que mostra um perfil de emissão largo centrado em 600 nm. Em geral, espera-se que um nível mais alto de distorção octaédrica proporcione a formação de estados auto aprisionados, resultando em um espectro de emissão de banda larga com um deslocamento de Stokes significativo do pico de absorção do éxciton (TOYOZAWA; ELSHEIKHI; ELSHEIKHI, 2016) (MAO et al., 2018).

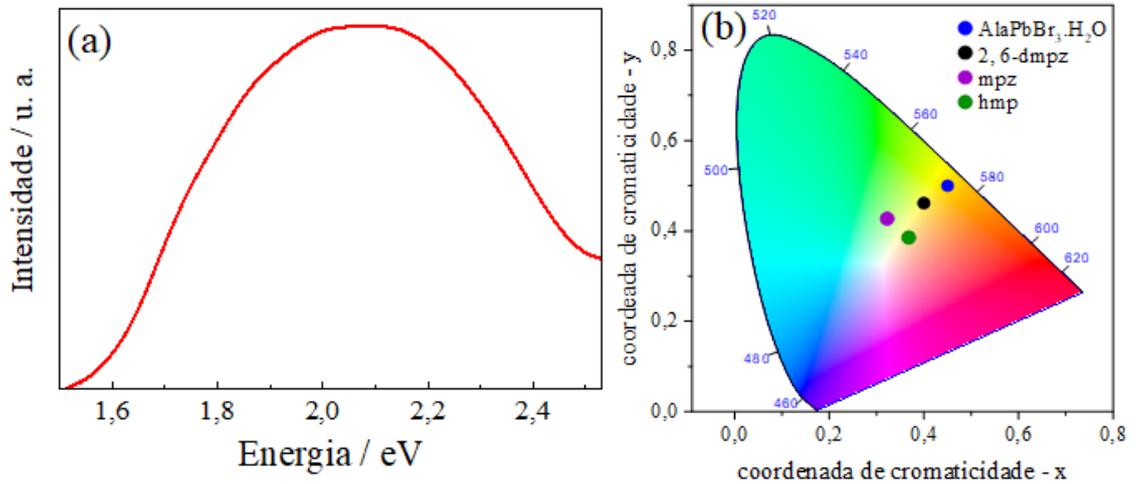


Figura 22: (a) Espectro PL (excitado com 365 nm) à temperatura ambiente para monocristais de $\text{AlAPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (b) Coordenadas de cromaticidade de $\text{AlAPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no diagrama de cromaticidade do espaço de cores de 1931, comparadas com os resultados observados para os compostos octaedros de compartilhamento de borda e vértice 2, 6-dmpz, mpz e hmp (MAO et al., 2018). As coordenadas de cromaticidade (x,y), CTC e IRC são calculados usando o software OSRAM Sylvania. Figura elaborada pelo autor.

Como as distorções octaédricas são fundamentais nas propriedades ópticas desse tipo de composto, é importante avaliar os graus de distorção de octaedros individuais $[\text{PbB}_6]^{4-}$ da $\text{AlAPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Assim, calculamos o alongamento quadrático do comprimento de ligação ($\langle \lambda \rangle$), e a variância do ângulo de ligação (σ^2) (DU et al., 2017a, 2017b; FU et al., 2020b; XIE et al., 2021a) que são dadas pelas equações (2) e (3).

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left(\frac{d_i}{d_0} \right)^2 \quad (2)$$

e

$$\sigma^2 = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{12} (\alpha_i - 90)^2 \quad (3)$$

onde d_i é o comprimento da ligação Pb-Br, d_o é o comprimento médio e α_i o ângulo formado pelo Br-Pb-Br, conforme mostrado na Figura 17.d. Estes comprimentos de ligação e valores de ângulos referentes ao octaedro $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ são dados na Tabela 5; destes obtivemos $\langle \lambda \rangle = 0,96$ e $\sigma^2 = 15,63$, respectivamente. Esses valores estão mais próximos dos relatados por G. Xie et al., (XIE et al., 2021b) que observaram uma PL mais ampla em um conjunto de compostos com altas distorções octaédricas. Desta forma, esta banda larga encontrada no espectro de emissão da $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ parece estar relacionada com a formação STE's, induzidos pelos elevados níveis de distorções locais nos octaedros.

Tabela 5- Ângulos, comprimentos de ligações, alongamento quadrático e variância dos octaedros PbBr_6^{4-} presentes em monocristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tabela elaborada pelo autor.

Comprimento Pb-Br / Å	Ângulos Br-Pb-Br/ Graus	
2.9740	98.37	85.12
3.1240	89.13	88.85
3.0131	87.26	93.42
2.9886	85.20	92.82
3.0352	93.59	88.25
3.0758	89.86	88.90
$\langle \lambda \rangle = 0.9602$	$\sigma^2 = 15.63$	

A principal característica óptica dos *self-trapped excitons* é uma banda larga que leva à emissão de luz branca (DOHNER et al., 2014). O valor do índice de reprodução de cor (IRC) é uma medida quantitativa que representa a capacidade da fonte de luz de refletir com precisão a cor verdadeira de um objeto iluminado (SMITH; KARUNADASA, 2018). A análise IRC fornece um índice IRC de 60 para $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que é um pouco menor quando comparado aos LEDs disponíveis comercialmente, que apresentam um índice IRC em torno de 80 (MAO et al., 2017b). Da Figura 22 (b), a emissão da $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tem coordenadas de cromaticidade CIE (*International Commission on Illumination*) de (0.45, 0.50) com uma contribuição da região amarela do espectro em relação à luz branca pura, que tem coordenadas de cromaticidade de (0.33, 0.33) (DOHNER et al., 2014). Isso dá origem à uma emissão com uma temperatura de cor correlacionada (CTC) de 3385 K, correspondente à luz branca “quente”. L. Mao et al. (MAO et al., 2017c) também relatam essa emissão de luz “quente” para 2,6-dmpz, mpz e hmp

(Figura 22(b)). Nesse estudo, eles observaram que uma ampla emissão também foi dada possivelmente por conta de distorções internas e conectividade octaédrica, assim como relatado por Zhao et al. (ZHAO et al., 2021) em perovskitas com grande bandgap que possuem compartilhamento de face e emissões verde-amarelas.

4.4 Ala.PbBr₃.H₂O em Baixas Temperaturas

4.4.1 Propriedades Ópticas em Baixas Temperaturas

Como as propriedades eletrônicas do AlaPbBr₃.H₂O estão intrinsecamente relacionadas à organização estrutural, suas propriedades ópticas também podem ser sensíveis às variações de temperatura. Assim, medimos o comportamento da emissão fotoluminescente (PL) em função da temperatura em monocristais de AlaPbBr₃.H₂O, numa faixa de temperatura entre 10 K e 300 K (Figura 23 (a)). Devido à forma assimétrica das bandas de FL, as curvas de melhor ajuste foram obtidas por deconvolução via função pseudo-Voigt dividida (ver Apêndice), conforme mostrado na Figura 23 (b).

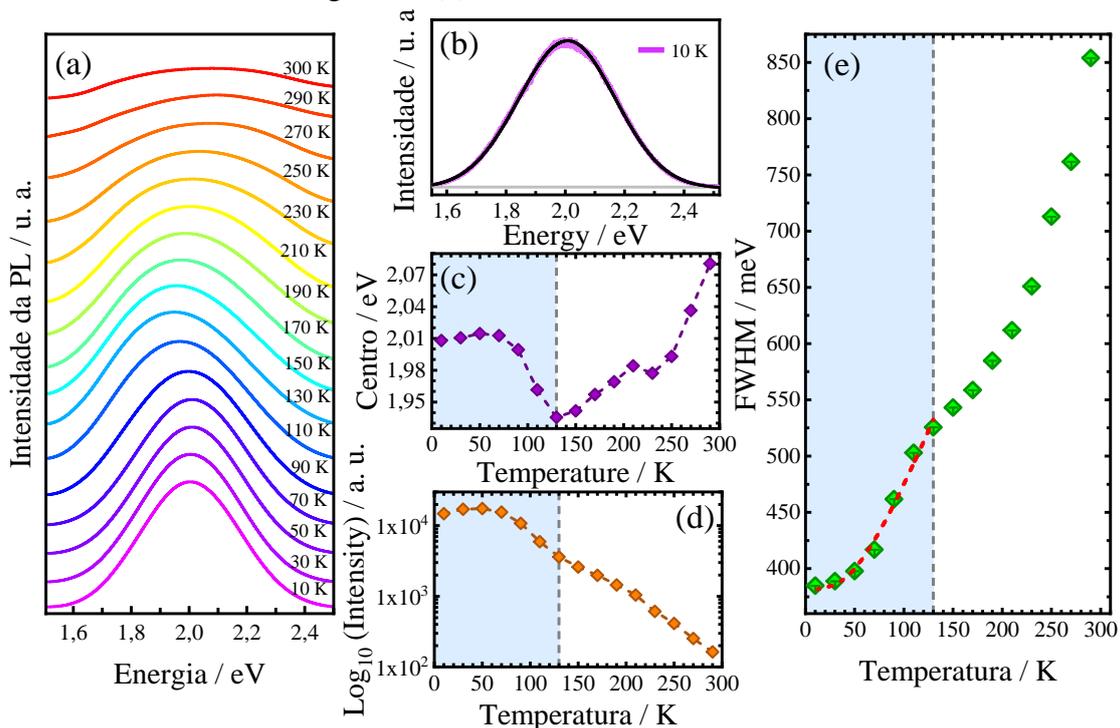


Figura 23 - (a) Espectros de emissão PL dependentes da temperatura da AlaPbBr₃.H₂O para temperaturas de 10 K até 300 K. (b) Deconvolução do espectro de emissão PL a 10 K. Dependência do centro (c), (d) intensidade integrada, e (e) largura total na metade do máximo (*FWHM*) dos espectros de emissão PL da AlaPbBr₃.H₂O para temperaturas de 10 K até 300 K. Na Figura (e) os quadrados verdes são dados experimentais, o as barras azuis são as barras de

erro e a linha tracejada vermelha é o melhor ajuste alcançado. O ajuste foi realizado na região azul da curva tomando as contribuições $\Gamma_0 + \Gamma_{ac} + \Gamma_{LO}$. Figura elaborada pelo autor.

Como podemos ver na Figura 23(c), o desvio para o vermelho na posição do pico (centro) é interrompido por uma mudança abrupta de declive em 130K. Depois disso, a posição começa a aumentar até a temperatura ambiente. Tais comportamentos anômalos já foram estudados em trabalhos anteriores e podem estar relacionados a transições de fase estruturais, que induzem mudanças abruptas em todos os parâmetros da banda PL (LI et al., 2018b), (YANGUI et al., 2015). De fato, todas as curvas exibem uma descontinuidade em 130 K. De nossa análise *DSC* (ver Figura 24), não foram observados eventos que indiquem uma possível transição de fase nesta faixa de temperatura. No entanto, uma análise estrutural mais detalhada ainda se faz necessária.

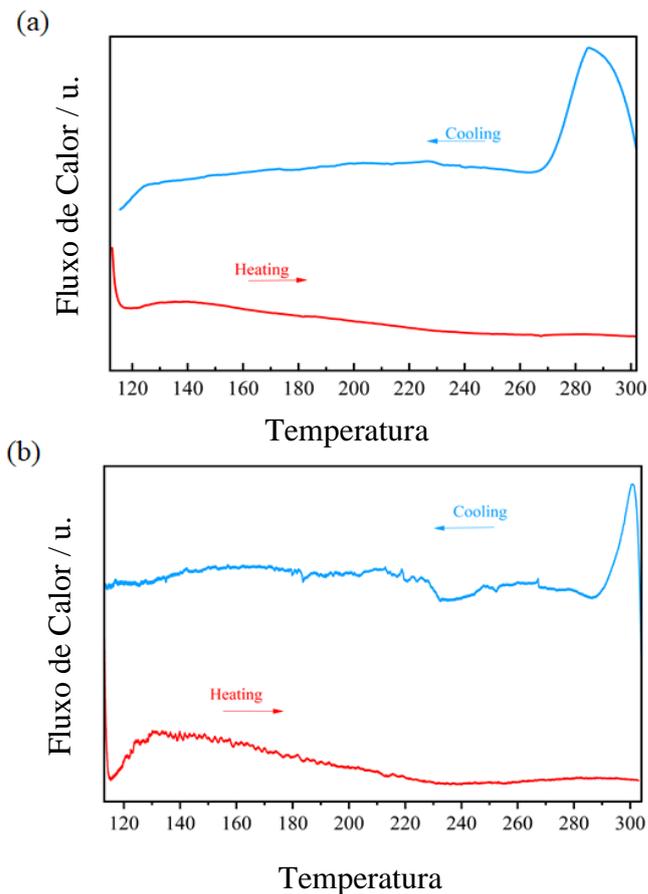


Figura 24 - Termograma DSC para cristais de $\text{AlAPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de 120 a 300 K. Numa taxa de (a) 10K/ min e (b) 5 K/min. Figura elaborada pelo autor.

Como discutido anteriormente, os efeitos de aprisionamentos intrínsecos a estruturas *quantum-wells* de perovskitas 2D fazem com que o processo de recombinação de éxcitons seja

intermediado pelas suas interações com fônons. Esta interação éxciton-fônon tem sido recorrentemente analisada pela literatura através do estudo do perfil da curva FWHM para a linha de emissão em função da temperatura, onde o acoplamento caracteriza-se pela ativação térmica de fônons LO, que por sua vez, fazem com que o regime de evolução da curva passe de linear a superlinear. A fim de obter mais informações sobre o mecanismo de alargamento da PL, utilizamos a Eq.(1) para investigarmos efeitos de acoplamentos via análise de $\Gamma(T)$. Nossos melhores ajustes foram alcançados considerando as contribuições $\Gamma_0 + \Gamma_{ac} + \Gamma_{LO}$. Com o intuito de preservar nossos ajustes e discussões acerca do acoplamento éxciton-fônon, consideramos apenas a região que antecede o ponto de descontinuidade, que corresponde à faixa de temperatura entre 10 e 130 K. De acordo com os melhores ajustes, considerando o termo de alargamento não homogêneo extrapolado $\Gamma_0=383$ meV, obtemos as seguintes constantes de acoplamento: $\gamma_{ac}= 46 \mu\text{eV}\cdot\text{K}^{-1}$ e $\gamma_{LO}=355$ meV. Tais valores sugerem um forte acoplamento elétron-fônon via interação de Fröhlich como principal fator que contribui para o alargamento da emissão da PL. Grandes constantes de acoplamento de LO são encontradas em outras perovskitas de brometo de chumbo híbridas 2D e estão relacionadas ao confinamento de éxciton mais forte na estrutura de poço quântico mais fina ($n = 1$) (LIANG et al., 2021a; LONG et al., 2019b). De fato, quando os fônons LO são ativados termicamente, a forte interação elétron-fônon muda a curva tendendo de linear (envolvendo a contribuição de fônons acústicos de baixa energia) para um regime superlinear (LONG et al., 2019b). A partir de nossa análise de dependência de temperatura FWHM, esse comportamento pode ser observado em uma faixa de 70 K a 130 K, conforme mostrado na Figura 23 (e). Surpreendentemente, essa mudança na linearidade via interação LO Fröhlich ocorre na mesma faixa que os desvios para a direita na emissão e na intensidade da PL, como observamos na Figura 23 5.c e Figura 23.d, respectivamente. Isso sugere que uma intensificação na interação elétron-fônon via ativação térmica pode induzir um deslocamento da emissão de PL para energias mais baixas e reduzir sua intensidade. Adicionalmente, um intervalo de estabilidade (até 70 K) é observado na intensidade da PL integrada. Este intervalo de estabilidade pode estar associado à grande EBE em relação a k_{BT} (constante de Boltzmann) que tem sido extensivamente investigada em compostos híbridos 2D semelhantes a perovskita (DAMMAK et al., 2009b).

Além da evidência de acoplamento éxciton-fônon em nossa amostra, a Eq. (1) também fornece mais informações sobre a interação de Fröhlich, sugerindo qual fônon mediaria tais interações (ZHAO et al., 2021)(WRIGHT et al., 2016b)(THIRUMAL et al., 2017). Neste caso, o valor E_{LO} obtido de 14,2 meV corresponde a um fônon de frequência em 115 cm^{-1} . Para atribuir este fônon devemos recorrer à espectroscopia Raman, discutida na seção 3.1 e

representada por meio da Figura 18. Desta forma, o fônon correspondente em 115 cm^{-1} que se acopla ao éxciton tem energia próxima ao fônon Pb-Br observado em nosso espectro Raman na faixa de 80 cm^{-1} a 140 cm^{-1} , como mostrado na Figura 18 . Isso sugere que os modos LO dos íons Pb-Br desempenham o papel dominante na interação excitônica elétron-fônon.

4.5 Alanina.PbBr₃.H₂O em Altas Pressões

4.5.1 Espectroscopia Vibracional em Altas Pressões

A Figura 25 mostra o espectro Raman obtido para monocristais de AlaPbBr₃.H₂O contidos em uma célula de pressão. Diferentemente dos 77 modos reportados na seção anterior, foram observados apenas 31 dos 126 modos previstos pela análise da teoria de grupos. O fato de o espectro ter sido obtido dentro da célula de pressão (com monocristais imersos em Nujol) reduziu a resolução de sinal dos picos, o que explica a diminuição do número de modos observados. Todas as Lorentzianas foram devidamente rotuladas e suas respectivas atribuições encontram-se na Tabela 6.

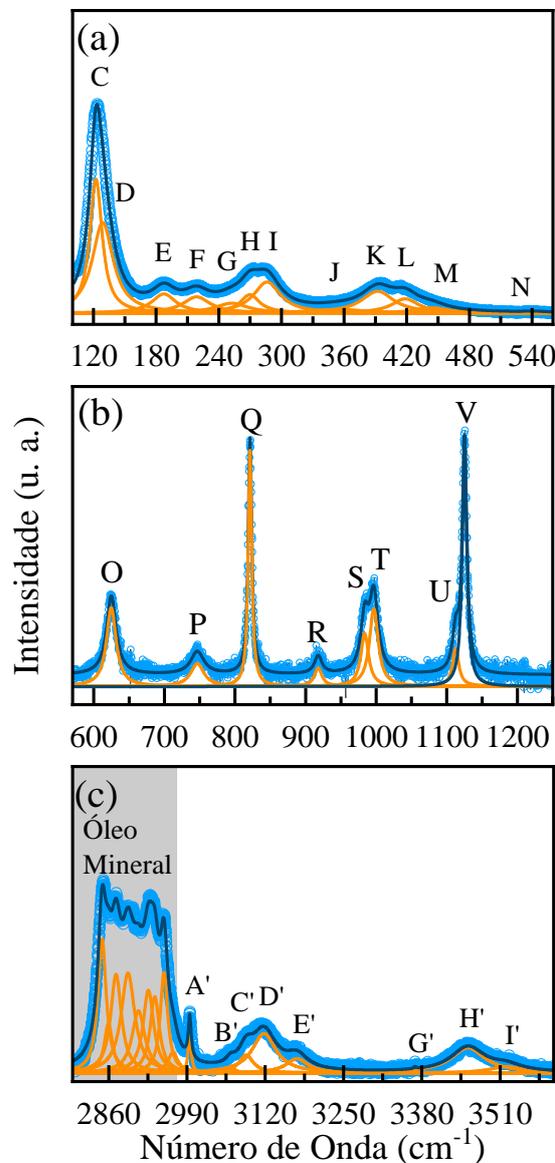


Figura 25- Espectro Raman de monocristais de AlaPbBr₃.H₂O contidos na célula de pressão. Os picos encontrados na região cinza correspondem ao ruído gerado pelo espectro do Nujol. Figura elaborada pelo autor.

Tabela 6- Classificação, número de onda e assinaturas dos principais modos obtidos para monocristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dentro da célula de pressão. Elaborada pelo autor.

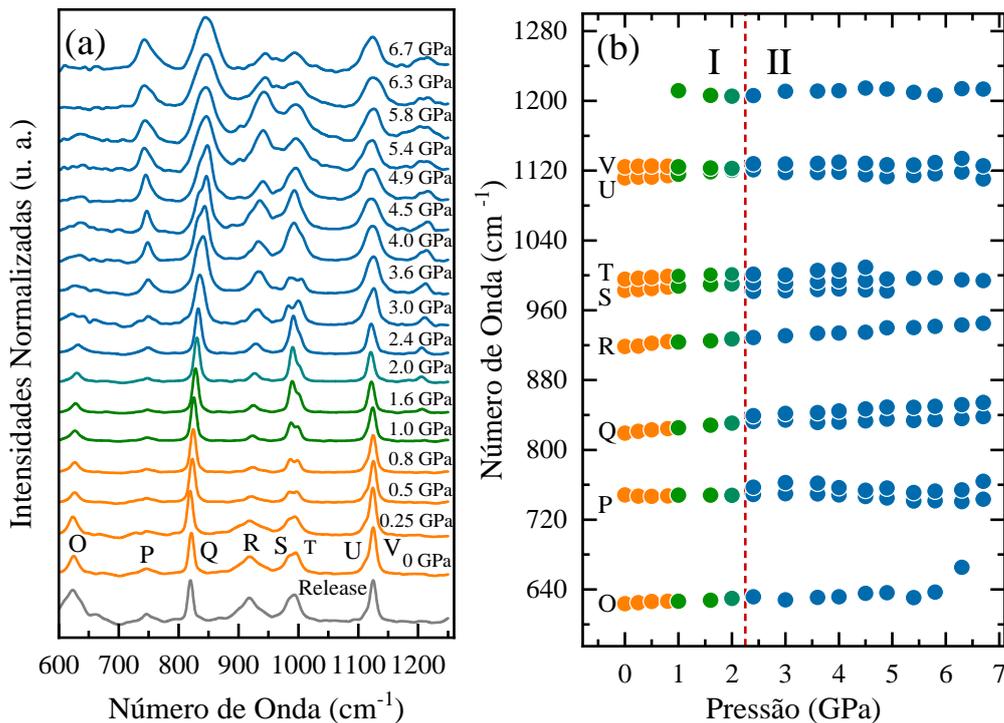
Label	Wavenumber (cm^{-1})	Assignment
B	101	ν_s (Br–Pb–Br)
C	122	δ_{as} (Br-Pb)
D	128	x
E	187	τ (CC)
F	218	δ (CCNC)
G	251	δ (CCNC)
H	269	δ (CCNC)
I	286	δ (NCC)
J	379	δ (NCC)
K	392	δ (NCC)
L	418	δ (NCC)
M	444	δ (CCNC)
N	541	r (CO_2)
O	623	δ (CO_2)
P	748	wag (CO_2)
Q	819	ν (CN)
R	918	ν (CO_2)
S	982	CCH+CNH+CH

Na zona entre $90\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (Figura 25.a), são encontrados picos relacionados a deformações do esqueleto de cátions orgânicos, como δ (NCC) e δ (CCNC). Além disso, os modos internos do $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ octaedro estão situados na faixa mais baixa de 90 a 130 cm^{-1} .

Na região correspondente a $600\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ representada pela Figura 25.b, podemos observar as bandas relacionadas às assinaturas NH_3 , C-N e CO_2 do aminoácido, como no caso dos dois picos intensos situados em 1124 cm^{-1} e 819 cm^{-1} , correspondentes aos *rocking* do NH_3 , ρ (NH_3^+), e ao estiramento C-N, ν (CN), respectivamente.

A Figura 25.c mostra as frequências de maior intensidade observadas na faixa de 2900-3600 cm^{-1} , com as contribuições de alongamento C-H, O-H e N-H que surgem de vibrações comuns a esses clusters: alongamento simétrico ν_{sim} (OH) e assimétrico ν_{as} (OH) da água, juntamente com os alongamentos ν (OH), ν_{as} (CH) e ν_{as} (NH_3^+) corresponde à molécula de Alanina $[(\text{NH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}]$. Todo o espectro Raman da $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ será detalhado da pressão ambiente até 7 GPa por meio das Figura 26, Figura 27 e Figura 29.

Figura 26: (a) Espectros Raman de frequência média em monocristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sob



condições de alta pressão. (b) Energia de fônon em função da pressão hidrostática. A linha tracejada vertical representa a transição de fase. Figura elaborada pelo autor.

É essencial ressaltar que 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 orgânicos que interagem por Van der Waals (QIN et al., 2019). Com a compressão inicial da fase I, observamos que todos os modos mudam uniformemente para frequências mais altas, como geralmente é esperado devido ao endurecimento das ligações durante a compressão. Em 1.0 GPa, podemos observar na Figura 26.b o surgimento de um novo modo em $\sim 1211 \text{ cm}^{-1}$. Simultaneamente, um processo de “junção” começa com o endurecimento do modo U e o amolecimento do modo V, ambos relacionados ao *rocking* de NH_3 , ρ (NH_3). Adicionalmente, uma mudança na relação de intensidade entre os estiramentos C-H (modos S e T) é observada na Figura 26.a. Tais modificações sugerem o início de uma

mudança conformacional da fase I para a fase II em 1.0 GPa que evolui gradativamente até 2.0 GPa formando uma zona de transição (dados verdes). As diferenças estruturais entre as camadas orgânicas e inorgânicas podem explicar a cinética lenta por trás da transição. Estudos anteriores relataram uma compressão anisotrópica que pode corresponder à estrutura sanduíche composta por camadas orgânicas e inorgânicas conectadas alternadamente. (LIANG et al., 2021b; LIU et al., 2017, 2019; QIN et al., 2019) . Curiosamente, as primeiras mudanças em 1.0 GPa correspondem aos modos orgânicos, indicando que as camadas orgânicas moles se tornam desordenadas primeiro, pois absorvem a maior parte do estresse hidrostático através da reorganização conformacional. Seguindo na zona de transição, as Figura 27.a e Figura 27.b mostram um amolecimento nos estiramentos ν (NH₃) e ν (CH) (picos B', C,' e D') em 1.6 GPa, bem como uma mudança de intensidade relativa entre B' e C' visto Figura 27.a. Essa dependência anormal da pressão (ou seja, o *redshift*) está relacionada ao enfraquecimento das vibrações N-H, o que pode indicar que as ligações (N-H \cdots Br) estão ficando mais fortes com o aumento da pressão. Tais ligações de hidrogênio desempenham um papel importante na modulação da configuração do octaedro PbBr₆ sob pressão, tópico que será discutido em detalhes posteriormente. Vale a pena ressaltar, que a região cinza na Figura 27.a representa o background provocado pelo óleo mineral Nujol, desconsiderada em nossas discussões.

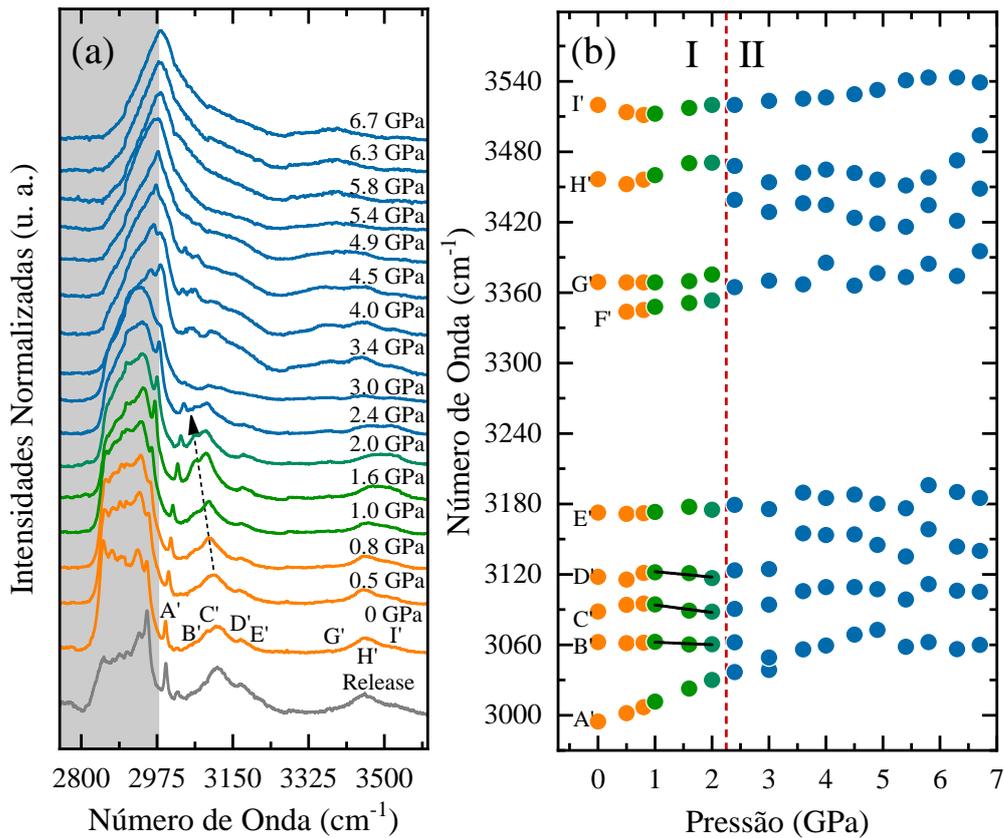


Figura 27- (a) Espectros Raman de alta frequência em monocristais de AlaPbBr₃.H₂O sob condições de alta pressão. (b) Energia de fônon em função da pressão hidrostática. A linha tracejada vertical representa a transição de fase. A região cinza representa a interferência de sinal causada pelo óleo mineral (nujol). Figura elaborada pelo autor.

Com o aumento da pressão, podemos observar a existência de assinaturas espectrais drasticamente diferentes e um aumento no número de picos em torno de 2.4 GPa, o que sugere uma transição completa para a fase II, indicada pelas linhas vermelhas verticais tracejadas. De acordo com uma análise da relação grupo/subgrupo, este aumento no número de modos implica uma redução na simetria cristalina, passando de uma fase monoclínica C₂ para uma triclínica P₁. (AROYO et al., 2006) Desta forma, a

Figura 28 mostra a deconvolução de bandas vibracionais selecionadas que mais claramente marcam a transição de fase em torno de 2.4 GPa. Na Figura 28.a e Figura 28.b, observamos que os modos P e Q se dividem em dois, enquanto na Figura 28.c vemos o surgimento de um novo pico em ~980 cm⁻¹. No mesmo ponto, os modos U e V invertem intensidade relativa e posição, conforme representado na Figura 26.a e Figura 26.b, respectivamente. Nessa mesma faixa de pressão, observa-se na Figura 27.b o surgimento de

um novo pico em 3439 cm^{-1} e uma supressão do modo B'. Simultaneamente, os modos F' e G' tornaram-se um único modo.

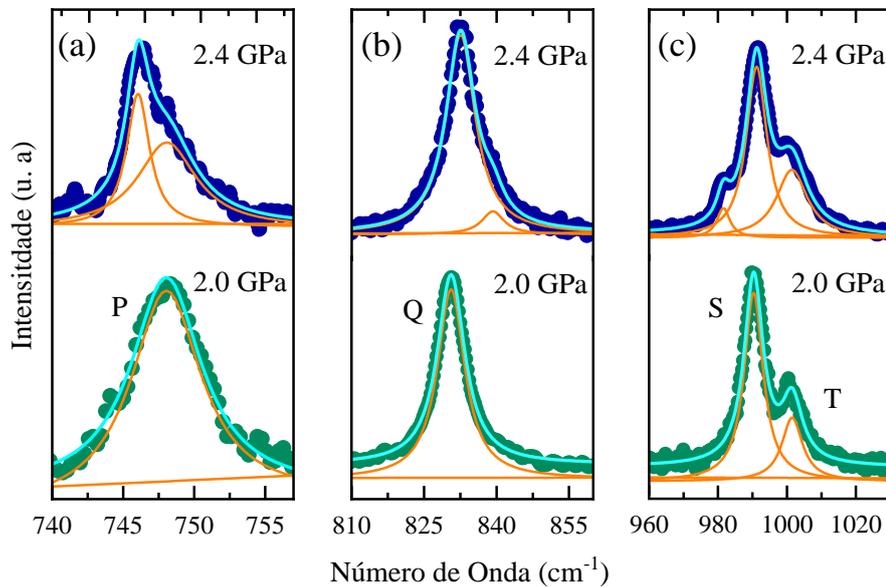


Figura 28- Deconvolução de bandas vibracionais selecionadas que exprimem mais claramente a transição de fase em 2.4 GPa. Figura elaborada pelo autor.

A Figura 29 mostra a evolução espectral e os deslocamentos de frequência dos modos de fônons de baixo número de onda. Vale ressaltar que nesta faixa ainda podemos observar assinaturas de moléculas de alanina referentes às torções e deformações do esqueleto. Por exemplo, na Figura 29.a observamos que os modos E e F iniciam um processo de junção em 1.0 GPa, que correspondem a modificações nas torções C-C, τ (CC), e deformações C-C-N-C, δ (CCNC), respectivamente. Quando a amostra atinge a transição completa em 2.4 GPa, observamos na Figura 29.b o surgimento de novos modos em $\sim 509\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 184\text{ cm}^{-1}$, enquanto os modos E e F se fundem completamente. Simultaneamente, os modos M, J e G referentes às deformações δ (NCC) e δ (CCNC) são suprimidos. Tais modificações nos fônons que correspondem às cadeias C-C-N-C geralmente estão relacionadas à contração do cátion orgânico (LIANG et al., 2020). Isso sugere que na zona de transição a molécula tenta se organizar em um estado de mínima energia iniciando um processo de mudança conformacional para se ajustar ao volume da célula unitária, cujo limite se dá em 2.4 GPa, onde ocorre a transição de fase.

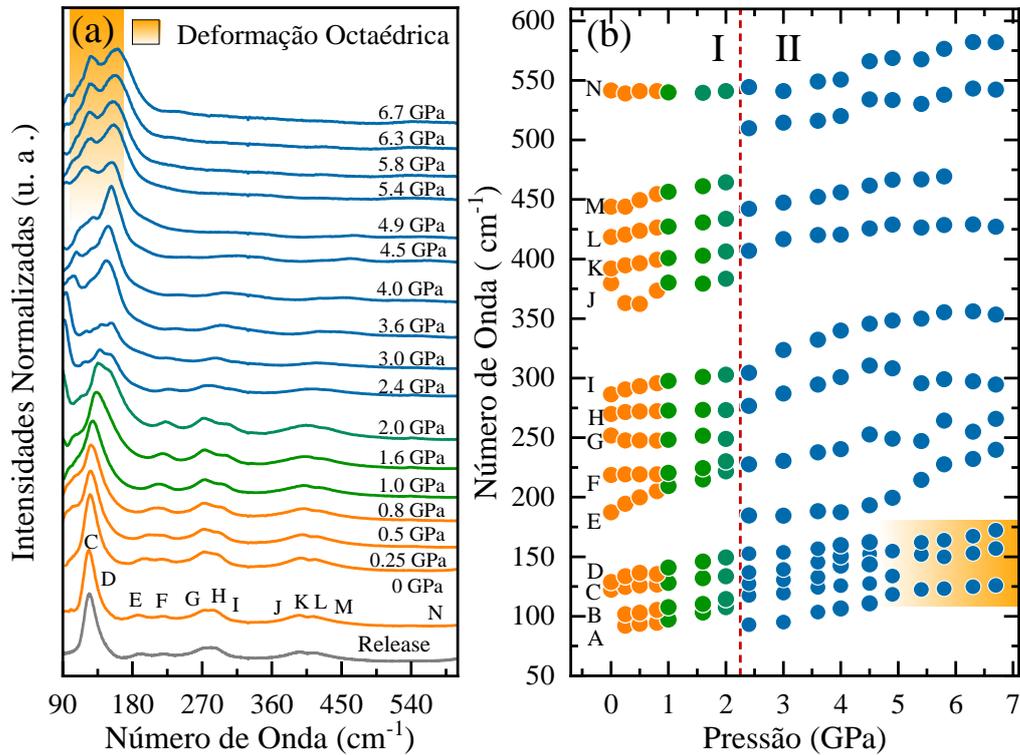


Figura 29 - (a) Espectros Raman de baixa frequência de monocristais de $\text{AlPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sob condições de alta pressão. (b) Energia de fônon em função da pressão hidrostática. A linha tracejada vertical representa a transição de fase e as faixas laranja indicam a faixa de pressão onde os octaedros PbBr_6 sofrem distorções severas. Figura elaborada pelo autor.

Como dito anteriormente, as camadas orgânicas são mais sensíveis ao estresse de pressão. No entanto, mudanças no comportamento dos fônons localizados abaixo de 150 cm^{-1} (Figura 29.a e Figura 29.b) revelam que o aumento da pressão também induz mudanças nas ligações Pb-Br. A Figura 29.a mostra uma inversão de intensidade entre as bandas C e D que se inicia em 1.0 GPa. Esses picos representam o estiramento simétrico Pb-Br, vs (Br-Pb-Br), e as deformações, δ_{as} (Br-Pb), respectivamente. Após a transição em 2.4 GPa, o pico A é suprimido (Figura 29.b), enquanto um novo emerge em 127 cm^{-1} , como visto no gráfico do comportamento $W(P)$ da Figura 29.b. O novo pico em $\sim 92 \text{ cm}^{-1}$ é apenas um fônon que agora está fora do corte do filtro devido ao *blueshift* do espectro.

A partir de 4.5 GPa (zona laranja), um comportamento anômalo e o alargamento das bandas são observados simultaneamente na faixa mais baixa do espectro, o que sugere que os octaedros podem estar sendo severamente distorcidos. Tais mudanças podem impactar diretamente na estrutura de bandas e na dinâmica de emissão da $\text{AlPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, uma vez que a

optoeletrônica nessa classe de compostos híbridos 2D é mediada principalmente pela configuração do octaedro PbBr_6 .

4.5.2 Propriedades Ópticas em Altas Pressões

Como discutido em perovskitas híbridas de haleto de chumbo, as propriedades optoeletrônicas são determinadas principalmente pela configuração dos octaedros PbX_6 . O *band gap* aumenta com menores ângulos de ligação Pb-X-Pb , alterando a sobreposição dos orbitais s- e p- do metal halogênio. Em contrapartida, o alongamento da ligação e principalmente as variações nos ângulos e comprimentos de ligações Pb-X podem melhorar o acoplamento entre os orbitais $\text{Pb } 6p$ e $\text{I } 5p$ e diminuir ainda mais o mínimo da banda de condução. (KNUTSON; MARTIN; MITZI, 2005; LIANG et al., 2019; PEDESSEAU et al., 2016) Além disso, como observado para muitos materiais relacionados, um nível mais alto de distorção octaédrica local favorece a formação de estados auto aprisionados, resultando em uma emissão de banda larga. (MAO et al., 2017a, 2018; XIE et al., 2021b)

Como parâmetro termodinâmico independente, a pressão fornece uma nova opção para modificar as estruturas cristalinas das perovskitas híbridas. Suas distorções na estrutura podem ajustar o *band gap*, melhorando a sobreposição entre os orbitais metálicos e haletos, induzir transições de fase e amorfizações, entre outros efeitos que permitem o acesso a novas propriedades ópticas nesses materiais semicondutores luminescentes (BIESOLD et al., 2021). Desta forma, a Figura 30 mostra os espectros de fotoluminescência dependentes da pressão, medidos em monocristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Com o aumento da pressão, podemos ver na Figura 30.b que a posição do pico (centro) sofre um *blueshift* enquanto a largura à meia altura (FWHM) da linha de emissão cai linearmente até 1.0 GPa, conforme mostrado na Figura 30.

Figura 30d. Além disso, um realce da fotoluminescência foi observado quando a intensidade atingiu um máximo em 0.5 GPa. Curiosamente, mudanças simultâneas nos parâmetros de pico da PL ocorrem de 0.8 a 2.2 GPa (dados em azul claro), correspondendo ao mesmo intervalo observado anteriormente nos espectros Raman para a zona de transição (dados em verde). Nesta zona, a posição do pico e a evolução do FWHM da PL sofrem uma ligeira mudança de inclinação, conforme mostrado nas Figura 30

Figura 30.b e Figura 30.d, respectivamente; enquanto que o pico de intensidade sofre uma queda brusca (ver Figura 30.a).

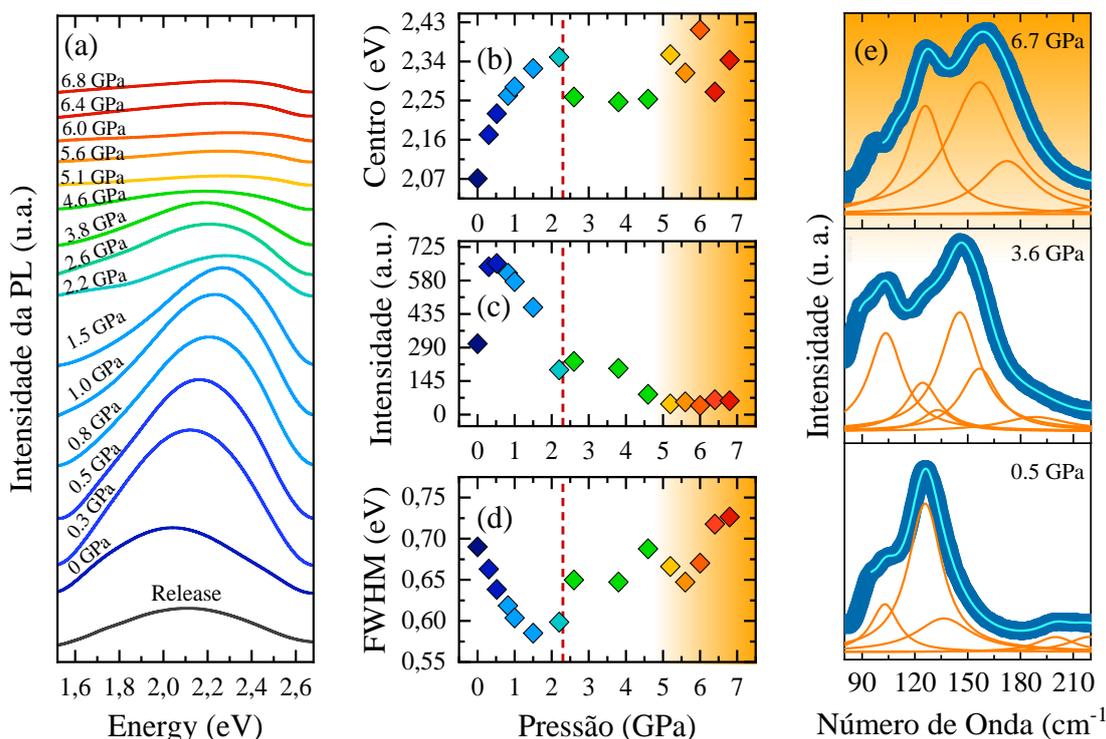


Figura 30 - (a) Evolução dos espectros de fotoluminescência sob pressão. (b) Centro (c) Intensidade e (d) FWHM em função da pressão hidrostática. (e) Espectros Raman de baixo número de onda correspondentes aos modos internos do octaedro PbBr_6 . Os gradientes laranja delimitam as faixas de pressão onde se observam as modificações dos modos dos octaedros. Figura elaborada pelo autor.

Neste caso, as mudanças induzidas por pressão nos octaedros podem ocorrer indiretamente através de mudanças conformacionais no cátion orgânico durante a compressão. Aqui, uma vez que as camadas orgânico-inorgânicas são unidas por meio de ligações de hidrogênio entre o grupo NH_3 e os átomos de bromo (veja a Figura 31), as mudanças nos fônons N-H podem implicar em distorções octaédricas via fortalecimento da ligação ($\text{N-H}\cdots\text{Br}$).

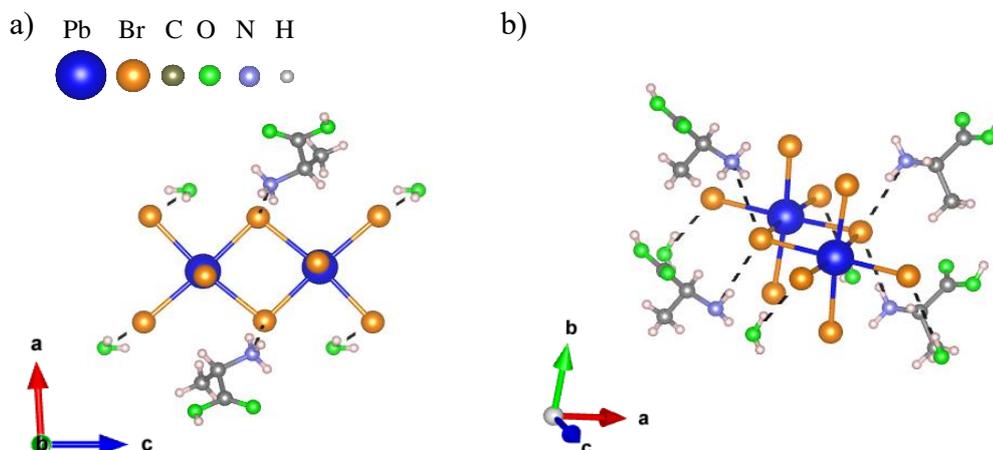


Figura 31 - Ligações (N-H \cdots Br) e (O-H \cdots Br) entre camadas orgânicas e inorgânicas. Figura elaborada pelo autor.

De acordo com Wang et. al (WANG et al., 2017), em um regime de pressão hidrostática a tração presente nas ligações (N-H \cdots X) pode desempenhar um papel essencial na modulação da configuração dos octaedros PbX₆. De fato, o *redshift* contínuo nos estiramentos ν (NH₃) e ν (CH) (picos B', C,' e D') observados nas Figura 27.a e Figura 27.b, sugere que as vibrações N-H estão enfraquecendo na zona de transição. Isso implica que, ao mesmo tempo, as ligações de hidrogênio (N-H \cdots Br) estão ficando mais fortes, o que pode levar a distorções assimétricas das unidades PbBr₆ por tração das ligações de hidrogênio (LIANG et al., 2020, 2021b). Tais efeitos podem ser observados nas Figura 32.c e Figura 32.d, com mudanças de inclinação nas curvas FWHM dos modos B e C, picos que representam o estiramento simétrico Br-Pb-Br, ν_s (Br-Pb-Br), e as deformações Pb-Br, δ_{as} (Br-Pb), respectivamente.

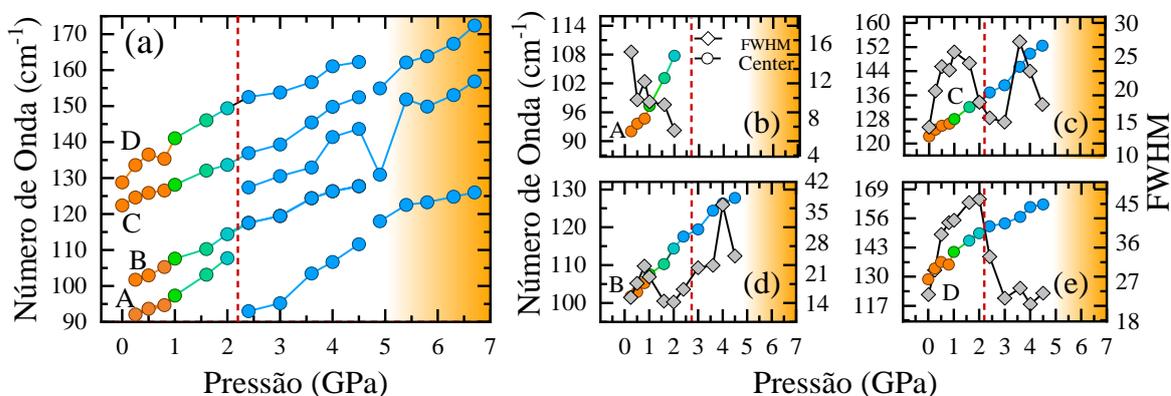


Figura 32- (a) Energia dos modos dos octaedros com o aumento da pressão. As Figuras (b), (c), (d) e (e) mostram a evolução da largura à meia altura (FWHM) de seus respectivos modos. Figura elaborada pelo autor.

Em relação ao pico de emissão, o aumento da pressão induziu um *redshift* abrupto e um estreitamento da largura da linha de emissão quando atingiu 2,4 GPa, conforme mostrado na Figura 30.b e Figura 30.d, respectivamente. Tais efeitos parecem estar atrelados à transição de fase estrutural discutida previamente. Além disso, observamos em 2,4 GPa um novo perfil do espectro Raman na faixa de menor número de onda, conforme apontado na Figura 32.a, indicando uma mudança de simetria octaédrica, evidenciada pela supressão do modo A (Figura 32.b) e pelo surgimento de um novo pico em 127 cm^{-1} . Ao mesmo tempo, as curvas FWHM dos modos C e D apresentam um ponto de inflexão, conforme mostram as Figura 32.c e Figura 32.e, respectivamente.

Ainda em 2.4 GPa, fenômenos como o surgimento do novo modo em 3439 cm^{-1} , a inversão nas frequências dos modos ρ (NH_3), simultaneamente à divisão do estiramento C-N (modo Q), podem indicar um rearranjo nas ligações de hidrogênio. Essas mudanças também foram observadas nas ligações de hidrogênio da molécula de água, via junção do estiramento O-H (picos G' e F').

Com o aumento adicional da Pressão após a transição de fase, a emissão de estados auto aprisionados (STE) diminuiu gradualmente até desaparecer completamente após 5.0 GPa (zona laranja). Esse *quenching* na banda de emissão pode ser atribuído à existência de recombinação não radiativa devido a uma distorção severa nos octaedros PbBr_6 (JAFFE et al., 2016; WANG et al., 2015). Tal distorção pode estar relacionada à mudança de perfil observada na Figura 30.e, para os modos vibracionais dos octaedros na zona laranja (6.7 GPa).

4.6 Conclusões

Investigamos a $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, uma perovskita híbrida 2D de brometo de chumbo. Tal composto exhibe uma conectividade simultânea de compartilhamento de aresta e vértice nos octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$. Observou-se uma correlação de *band gap* e PL com a estrutura, em que o elevado *band gap* de 3,62 eV é atribuído à formação de um ângulo de ligação Pb-Br-Pb próximo a 90° graus, e a ampla emissão de PL vem de um nível de distorção octaédrica considerável na estrutura cristalina. À temperatura ambiente, esta emissão exhibe CCT de 3385 K correspondente à emissão de luz branca “quente”, característica da formação de *self-trapped excitons*. Além disso, a emissão de PL dependente da temperatura sugere uma forte interação éxciton-fônon como o principal mecanismo de alargamento de PL.

Medidas de espectroscopia Raman e de fotoluminescência foram realizadas em condições extremas de pressão. Uma análise da evolução dos espectros Raman sugeriu uma mudança conformacional a partir de 1,0 GPa, que se estende até uma transição de fase estrutural, em torno de 2,2 GPa. Adicionalmente, nas zonas de altas pressões foram observadas distorções severas nos octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ por meio do comportamento anômalo dos modos Raman de baixo número de onda. Os resultados observados para a dinâmica do espectro de fotoluminescência corroboraram com as mudanças observadas pela espectroscopia Raman. Todos os pontos de mudança no espectro da emissão apresentaram boa correlação com os efeitos da pressão induzida no comportamento dos modos vibracionais dos octaedros. Seja por meio das trações das ligações de hidrogênio ($\text{N-H} \cdots \text{Br}$), pela mudança de simetria na transição de fase ou por efeitos de deformação que provocam a perda de simetria.

5 (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ SOB CONDIÇÕES EXTREMAS

Neste capítulo faremos um resumo do que há de mais novo na literatura acerca de perovskitas híbridas que possuem feniletilamônio (PEA) em sua composição, seja na fase quasi-2D (Ruddlesden Popper) ou 2D. Em seguida, discutiremos as propriedades vibracionais, estruturais e ópticas do composto (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ obtidas em condições ambiente. Por fim, analisaremos os efeitos de condições extremas (Pressão e Temperatura) em tais propriedades.

5.1 Estado da Arte

A existência da série 2D homóloga $M = \text{Pb}$ de haleto perovskitas $(\text{RNH}_3)_2(\text{A})_{n-1}\text{MX}_{3n+1}$ análogas às perovskitas de óxido descritas por Ruddlesden e Popper é conhecida há mais de 25 anos. (STOUMPOS et al., 2016b) A primeira demonstração de perovskitas Ruddlesden-Popper em células solares utilizando PEA em sua composição foi relatada em 2014 por Smith et al., onde examinaram o composto (PEA)₂(MA)₂[Pb₃I₁₀] (PEA⁺ = feniletilamônio). (KOH; FEBRIANSYAH; MATHEWS, 2017) Apesar da baixa eficiência de conversão, os autores observaram uma alta resistência à umidade sob armazenamento por 46 dias em 52% de umidade relativa.

Em outro trabalho envolvendo filmes finos de (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀, Harwell et al. (HARWELL et al., 2020) reportaram um trabalho onde exploram os efeitos da dimensionalidade de um material sensor na energia de ligação do éxciton e na morfologia de filmes finos de perovskitas. Os autores mostraram que ao ajustar a dimensionalidade da perovskita de 3D (bulk CsPbBr₃) para 2D (camadas de fenetilamônia (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀) e finalmente para 0D (nanocristais de CsPbBr₃), as estruturas podem aumentar drasticamente a resposta dos filmes a estímulos externos.

Em outro trabalho onde investigaram o pó da fase (PEA)₂(CsPbBr₃)_{n-1}PbBr₄, Long et al. (LONG et al., 2019a) analisaram os efeitos da dimensionalidade no acoplamento éxciton-fônon. Avaliando parâmetros, tais como a energia de ligação do éxciton e a constante de acoplamento éxciton-fônon, os autores, variando o valor de “n”, observaram que a redução na dimensionalidade para essa família de perovskitas era capaz de intensificar as interações dos éxcitons com a rede cristalina, sendo as interações maximizadas quando n=1.

No caso de monocristais de perovskitas, Quan et al. (QUAN et al., 2021) reportaram o composto (PEA)₂CsPb₂Br₇ (n=2), com estrutura cristalina bem próxima à reportada neste capítulo, (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀, com n=3. Os autores apresentaram uma descrição teórica e experimental sobre o processo de relaxação vibracional de uma série de perovskitas híbridas em camadas, para diferentes cátions orgânicos. Os autores observaram que a defasagem no

tempo de relaxação e sua dependência com a temperatura são influenciadas drasticamente pela natureza das barreiras orgânica. No entanto, as propriedades ópticas do composto não foram investigadas.

Como pudemos observar, apesar de haver alguns trabalhos envolvendo estruturas da mesma família, pouco ainda se conhece acerca das propriedades optoeletrônicas desta classe de compostos, especialmente sobre sua dinâmica em condições extremas. Dado o cenário, os resultados discutidos nesse capítulo para o composto $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ tornam-se de suma importância, devido à originalidade da estrutura e ao tipo de investigação que nela está sendo realizada.

5.2 Síntese

Síntese do composto final $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$, $\text{PEA} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_3)$

O composto foi obtido através da mistura de 0,5 mol de PEABr , 0,50 mol de brometo de céσιο (CsBr , 99%, Sigma-Aldrich) e 1.00 mol de brometo de chumbo (PbBr_2 , 98%, Sigma-Aldrich); todos em um balão de 25 mL, com 5,0 mL de HBr . A mistura foi mantida durante 1h sob agitação constante com uma barra magnética até a dissolução de todos os sais a uma temperatura de 120 °C. Após a dissolução, e sem agitação, reduziu-se a temperatura da mistura até 80 °C. A mistura foi, então, mantida por mais 48h até a precipitação. Após a precipitação, os cristais foram filtrados em funil de placa porosa e lavados com etanol e éter etílico (99%, Synth) gelados, apresentado uma coloração amarelada, cristalina, em formato de finas placas quadriculares, como mostra a Figura 33.

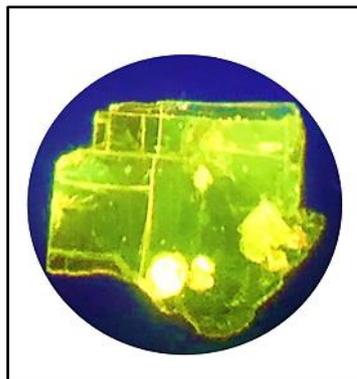


Figura 33 - Placas cristalinas do composto $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$. Figura elaborada pelo autor.

5.3 (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ em Condições Ambiente

5.3.1 Estrutura Cristalina

Os monocristais de (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ cristalizam em uma estrutura triclínica com grupo espacial $P\bar{1}$, com parâmetros de rede $a = 8.2254(5) \text{ \AA}$, $b = 8.2263(5) \text{ \AA}$ e $c = 28.7319(17) \text{ \AA}$, e ângulos são $\alpha = 92.640(2)^\circ$, $\beta = 95.433(2)^\circ$ e $\gamma = 90.078(2)^\circ$. Conforme mostrado na Figura 34.a, a unidade assimétrica é constituída por dois cátions [C₆H₅-CH₂-CH₂-NH₃]⁺, três ânions [PbBr₃]⁻ e dois átomos de Cs. Na estrutura (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀, cada íon Pb²⁺ é circundado por seis íons Br⁻, formando uma geometria de coordenação octaédrica [PbBr₆]⁴⁻. Estes octaedros se conectam pelos vértices ao longo de todas as direções do eixo cristalográfico, com átomos de Césio ocupando o centro de suas cavidades cuboedrais vazias Figura 34.c. No entanto, a inserção do cátion orgânico “recorta” transversalmente o que seria uma perovskita CsPbBr₃, dando origem à uma estrutura híbrida de camadas *quasi-2D* que se intercalam ao longo do eixo *c*. De forma mais específica, essa nova estrutura apresenta uma fase (A)₂A'_{n-1}B_nX_{3n+1} conhecida como *Ruddlesden-Popper*, onde A=PEA, A'=Cs, B=Pb, X=Br e n=3 (número de octaedros que formam a espessura da camada inorgânica).

Nas camadas dessa estrutura há dois importantes tipos de conexões que devemos observar: i) cátion-octaedro e ii) cátion-cátion. As conexões cátion-octaedro são de fato as responsáveis pela ligação das camadas heterogêneas, neste caso, os grupamentos NH₃ da molécula de PEA estabelecem ligações de hidrogênio com os íons de Br dos octaedros, formando ligações N-H...Br (Figura 34.b). Estudos recentes têm mostrado impacto direto dessas ligações nas distorções octaédricas (LIANG et al., 2020, 2021b; WANG et al., 2017), o que pode afetar as propriedades optoeletrônicas desta classe de materiais. Por outro lado, as conexões cátion-cátion ocorrem entre as moléculas de PEA⁺ durante a formação das camadas orgânicas. Como mostrado na Figura 34.b, estas moléculas se unem fracamente via interações de *Van der Waals*, formando um pequeno *gap*, denominado *gap de Van der Waals*. Esse tipo de espaçamento tem sido amplamente utilizado em perovskitas no processo de esfoliação de camadas, por conta do caráter fraco dessas interações. (DOU et al., 2015; LENG et al., 2020; YIN et al., 2019) A partir de nossos dados cristalográficos, obtivemos um *gap* (VdW_{gap}) cujo valor corresponde a $4.3756(3) \text{ \AA}$, juntamente com uma distância entre camadas (d_{int}) de $17.885(3) \text{ \AA}$. Apesar de ainda não haver um consenso, estudos recentes apontam que a distância entre camadas possui uma relação intrínseca com os efeitos de aprisionamento eletrônico em materiais semicondutores. (FILIP et al., 2022)

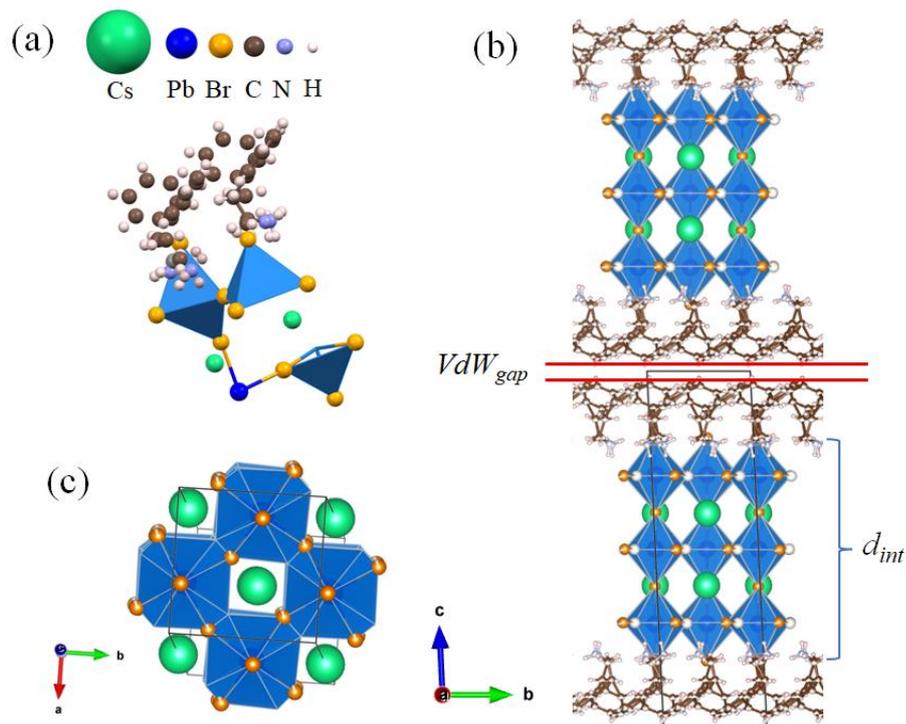


Figura 34 - (a) Unidade assimétrica. (b) Cavidades cuboedrais ocupadas pelos átomos de Césio. (c) Detalhamento das camadas da perovskita $(PEA)_2Cs_2Pb_3Br_{10}$, d_{int} representa o espaçamento entre as camadas e VdW_{gap} , o espaçamento de Van der Waals. Figura elaborada pelo autor.

Em perovskitas híbridas de baixa dimensionalidade, a configuração dos octaedros que compõem as camadas inorgânicas ocupa atualmente o cerne da maioria das discussões sobre o desenvolvimento e ajuste das propriedades optoeletrônicas desses materiais. Desta forma, faz-se necessário um detalhamento a respeito dos comprimentos e ângulos de ligações presentes nessas camadas. A Figura 35.a mostra um recorte da estrutura na camada octaédrica, que é vista do “topo”. Como observado, as conexões Pb-Br-Pb ocorrem de tal forma que os octaedros se apresentam levemente rotacionados no plano equatorial ab , formando um ângulo de 154° . Tais rotações são características em estruturas de baixa simetria e geralmente são atribuídas à insuficiência de tamanho do raio iônico de elementos presentes no sítio A'. Em contrapartida, os eixos axiais dos octaedros presentes na direção c não apresentaram nenhuma inclinação significativa, com ângulos rasos em torno de 180° (Figura 35.b).

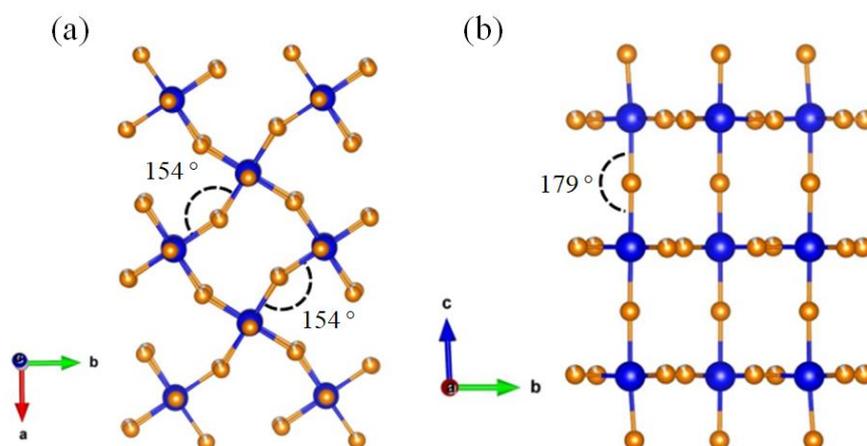


Figura 35- Ângulos e ligações octaédricas que compõem as camadas inorgânicas da perovskita *quasi*-2D $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$. (a) Plano equatorial. (b) Plano axial. Figura elaborada pelo autor.

5.3.2 Espectroscopia Vibracional

A Figura 36 mostra o espectro Raman não polarizado à temperatura e pressão ambiente da amostra $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$. O espectro ATR-FTIR correspondente também pode ser visto na Figura 37. De acordo com a análise da teoria de grupos, baseada no sítio na ocupação do grupo espacial triclínico $P\bar{1}$ da amostra $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$, 42 modos Raman são esperados somente para os grupamentos octaédricos no ponto Γ da zona de *Brillouin*. Tais fônons podem ser decompostos na representação irreduzível do grupo $42A_g \oplus 48A_u$ 94. Para facilitar a visualização e a análise, o espectro foi dividido em três regiões: baixo, intermediário e alto número de onda.

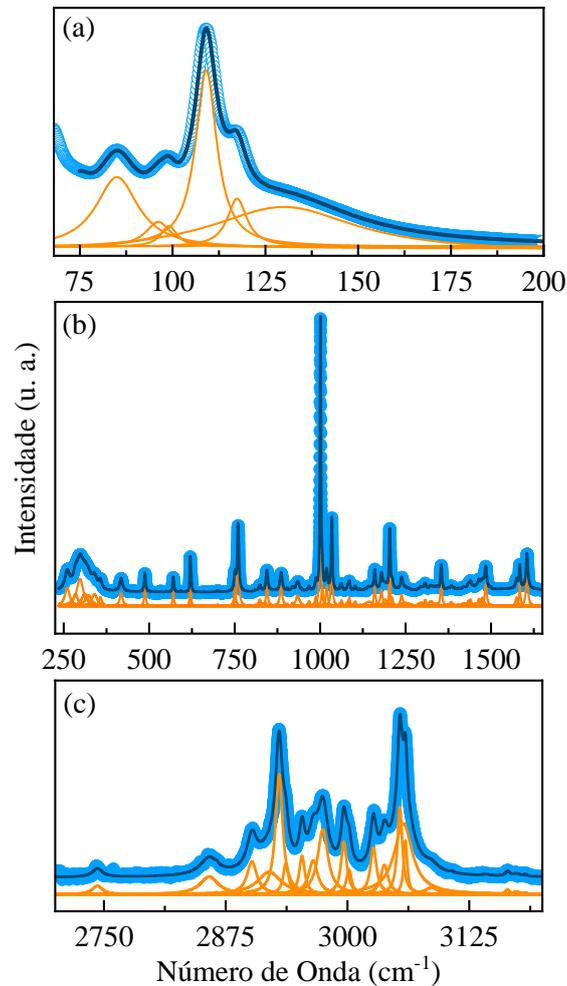


Figura 36- Espectro Raman despolarizado de monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ a 300K. O espectro foi dividido em três regiões: (a) Baixo, (b) Intermediário e (c) Alto número de onda. Figura elaborada pelo autor.

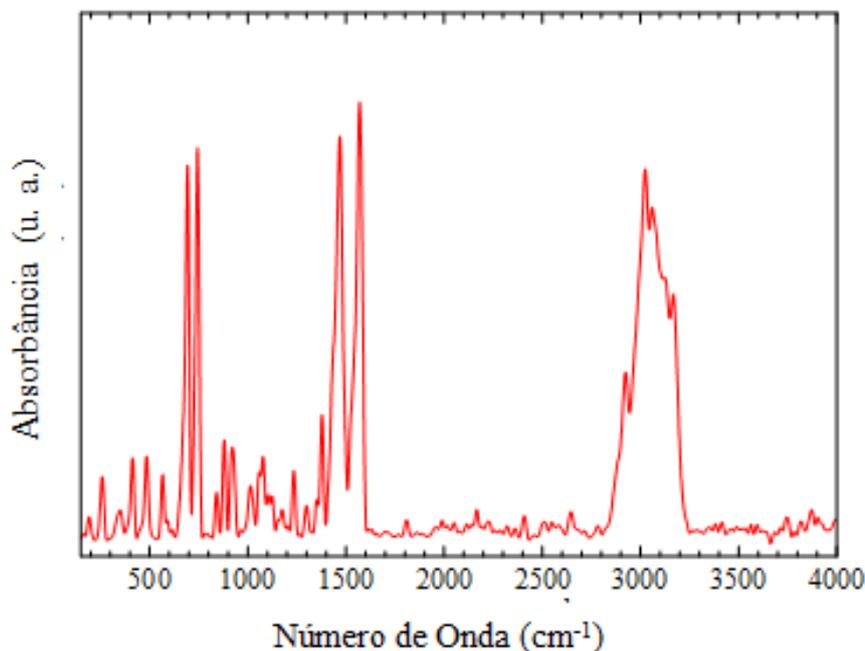


Figura 37 - Espectro de ATR-FTIR obtido para monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ a 300K. Figura elaborada pelo autor.

Na região de alto número de onda (Figura 36.c) estão situados os modos relacionados aos estiramentos C-H e N-H, como por exemplo no caso do modo situado em 3053 cm^{-1} , atribuído ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ e o de 2740 cm^{-1} , modo correspondente aos estiramentos simétricos $\nu_{\text{sym}}(\text{NH}^+)$. (KASSOU et al., 2017) Já a Figura 36.b mostra o espectro onde estão situados os modos mais intermediários do PEA^+ . Em 1001 cm^{-1} , observamos o pico mais intenso de todo o espectro, atribuído ao *breathing* dos anéis aromáticos. No intervalo entre 1100 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , encontram-se os modos referentes às deformações na cadeira alquila, tais como os $\nu(\text{C}-\text{C})$, $\delta(\text{CH}_2)$ e $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ (TAPLIN et al., 2013), com o modo em 1203 cm^{-1} referente a estiramentos $\nu(\text{C}-\text{C})$ e o modo em 1354 cm^{-1} , atribuído aos $\omega(\text{CH})$. Já o modo observado em 1605 cm^{-1} está relacionado aos estiramentos $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$. Na região que compreende o intervalo de 285 cm^{-1} - 760 cm^{-1} (Figura 36.b), observamos o modo em 760 cm^{-1} atribuído às contribuições $\rho(\text{CH})$ e flexões C-H fora do plano, que também dão origem ao modo em 762 cm^{-1} . Já o modo em 487 cm^{-1} deve-se ao $\rho(\text{NH}_3)$. Por último, temos os modos que surgem devido às interações fora de fase entre os grupos moleculares (KASSOU et al., 2017), como no caso no modo em 285 cm^{-1} , atribuído às torções do grupo metil e NH_2 , e o de 360 cm^{-1} , atribuído às deformações de NH_2 adicionadas de deformações no grupo metila. Na região de baixo número de onda representada pela Figura 36.a, são esperados os modos da sub-rede inorgânica formada pelas conexões dos octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ (geralmente, abaixo de 150 cm^{-1}), bem como modos externos referentes aos anéis aromáticos presentes na molécula orgânica,

além de possíveis contribuições dos movimentos relativos entre as camadas inorgânicas 2D conectadas por *motifs* cristalinos orgânicos.

5.3.3 Propriedades Ópticas

Medidas em condições ambiente de espectroscopia de refletância difusa UV-Vis e de fotoluminescência foram realizadas em monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$. A Figura 38 apresenta o espectro de absorção a temperatura ambiente obtido para cristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ e seu *band gap* estimado obtido através do método de Tauc. (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966a)

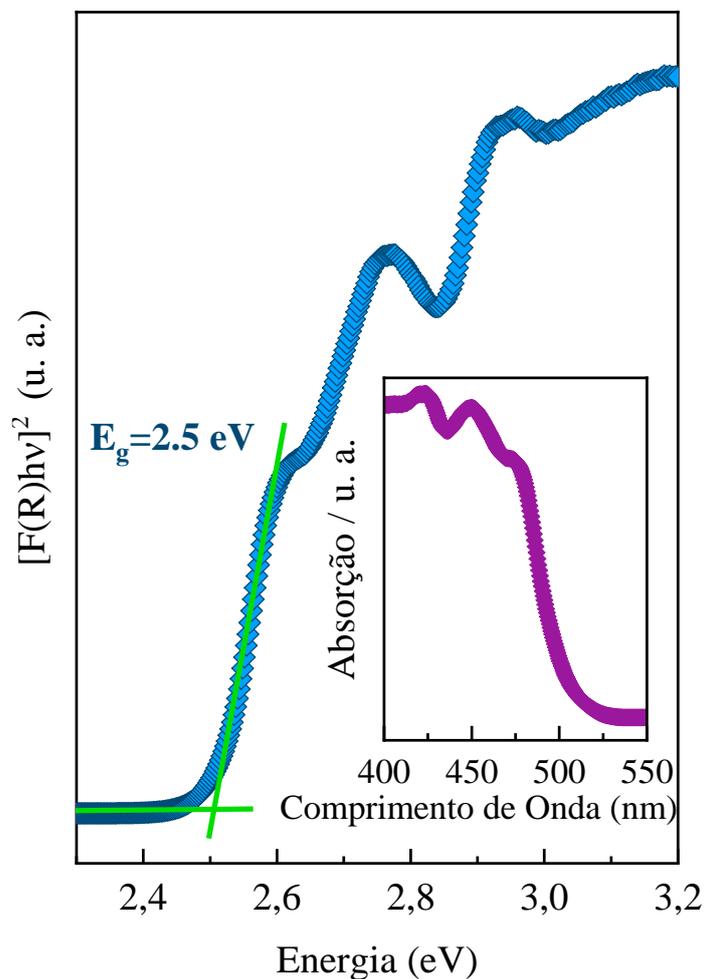


Figura 38- Espectro de absorção óptica UV-vis realizado em monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ à temperatura ambiente, seguido pelo bandgap estimado obtido usando a aproximação de Tauc. (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966a). Figura elaborada pelo autor.

O espectro de absorção (*inset* da Figura 38) exibe três picos, centrados em 422 nm, 450 nm e 473 nm. Este último, com maior borda de energia, nos permitiu por meio do gráfico de Tauc observar que o composto apresenta um *bandgap* direto de $E_g=2.5$ eV. Este pico pode ser atribuído às transições principais, enquanto os outros podem estar relacionados à formação de éxcitons, cujas energias de borda são $E_{ex}=2.48$ eV e $E_{ex}=2.67$ eV. Perfis de absorção similares já foram observados em outras perovskitas (CORTECCHIA et al., 2017a; MCCALL et al., 2017b). Como discutido no capítulo anterior, a presença de éxcitons em espectros de absorção é comum em perovskitas híbridas (especialmente as de baixa dimensionalidade) devido à sua capacidade de confinamento de quase-partículas ser intensificada por conta do contraste dielétrico produzido pelas camadas heterogêneas que formam a estrutura. Diferentemente do caso da amostra de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o gap estreito de $E_g=2.5$ eV obtido para a amostra de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ nos parece coerente, uma vez que os octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ apresentam apenas ligações de compartilhamento de vértice, e suas ligações Pb-Br-Pb possuem ângulos rasos (por favor, ver Figura 35.b), o que aproximaria as bandas de condução e valência. A Figura 39 a seguir mostra o espectro de fotoluminescência (PL) para monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ medido à temperatura ambiente com uma fonte de excitação de 365 nm. O espectro é formado por três bandas, denominadas P1, P2 e P4, cujas energias são 2.4 eV, 2.5 eV e 2.8 eV, respectivamente.

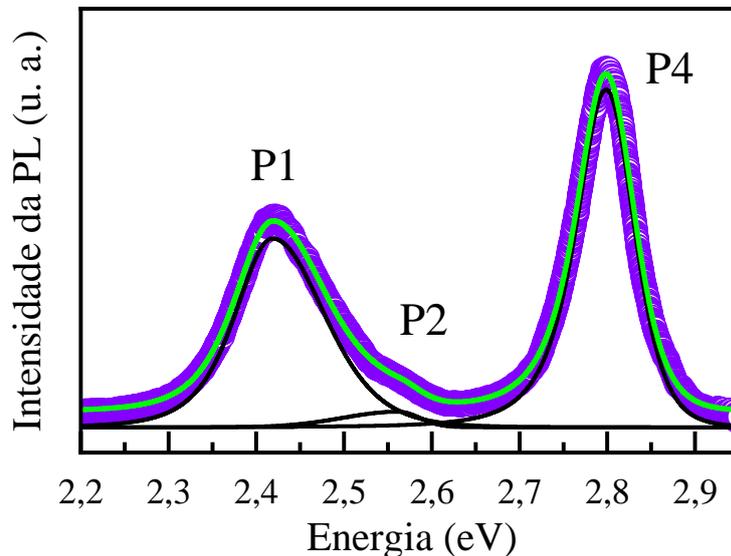


Figura 39 - Espectro de fotoluminescência (excitado com uma fonte de 365 nm) obtido para monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ em condições ambiente. O espectro foi ajustado com três funções split Pseudo-Voigt, denominadas P1, P2 e P4. Figura elaborada pelo autor.

A quantidade de picos observada nos espectros emissão e absorção foram compatíveis, o que pode sugerir uma correlação entre eles. Além disso, assim como no espectro de absorção,

cada pico de emissão pode estar atrelado a um diferente mecanismo de recombinação eletrônica, originados por éxcitons de diferentes naturezas. (ROY et al., 2021; WU et al., 2014; ZHENG et al., 2017) Recentemente, a exposição destes materiais a condições extremas tem sido um dos meios utilizados para investigar as origens e as condições de existência destas diferentes bandas de emissão, discussão essa que será abordada nas próximas seções deste trabalho.

5.4 (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ em Baixas Temperaturas

5.4.1 Propriedades Vibracionais em Baixas Temperaturas

A Figura 40 mostra uma análise preliminar da evolução do espectro Raman de baixo número de onda, obtido para monocristais de (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ em baixas temperaturas. Medidas como esta têm se tornado essenciais 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.

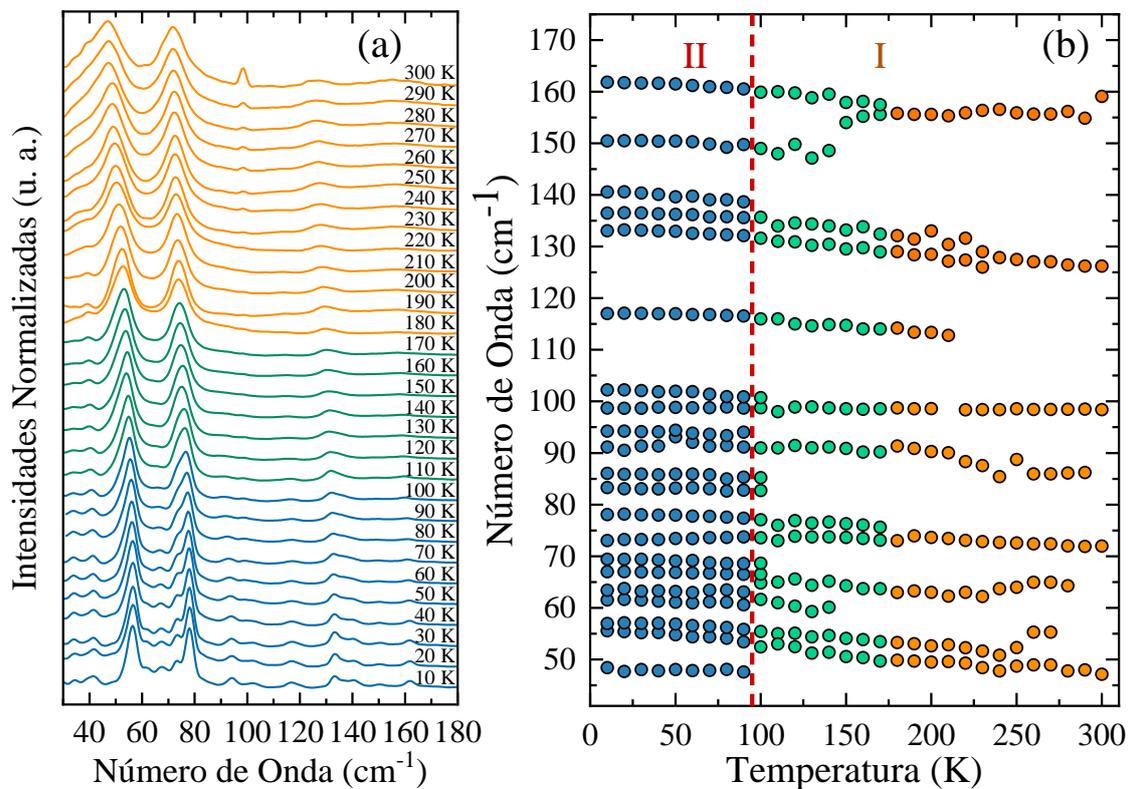


Figura 40 - (a) Espectros despolarizados de baixo número de onda em função da temperatura, obtido para cristais de (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀. (b) Energia dos fônons ajustados em função da temperatura. Figura elaborada pelo autor.

A região representada na Figura 40 é bem caracterizada pela presença dos modos atribuídos à deformações e estiramentos das ligações Pb-Br dos octaedros PbBr_6 , componentes que praticamente ditam as propriedades eletrônicas em perovskitas híbridas. Dessa forma, um conhecimento prévio da dinâmica dos modos presentes nesta região pode ser um fator primordial no entendimento das propriedades ópticas de nosso composto quando submetido às mesmas condições de temperatura.

Com a diminuição da temperatura foi observado um desvio do espectro para números de onda mais elevados, fenômeno que corresponde ao endurecimento da rede cristalina. O surgimento de novos modos a partir de 240 K também pode estar atribuído aos efeitos de temperatura, isto é, os novos picos (antes imperceptíveis) passam agora a ser identificados no ajustes das Lorentzianas por conta de uma melhor definição do espectro provocada pela diminuição da temperatura. O caso do modo inicialmente situado em 160 cm^{-1} parece ser uma excessão. Sua divisão em torno de 170 K pode ser um indicio de deformação das ligações C-C, provocadas pela contração do cátion orgânico. Já em torno de 100 K, uma mudança abrupta observada no perfil do espectro sugere a ocorrência de uma transição de fase estrutural. Das mudanças que ocorrem nesse ponto, podemos destacar através da Figura 40.b o surgimento e a supressão dos modos correspondentes às ligações Pb-Br, como no caso da mudança do *bending* situado em 71 cm^{-1} (Figura 41.a) e dos *stretching* localizados em torno de 125 cm^{-1} e 100 cm^{-1} , representados pelas Figura 41.b e Figura 41.c, respectivamente. Dessa forma, espera-se que, além dos efeitos de temperatura, a mudança na simetria dos octaedros que ocorrem na transição de fase estrutural tenha afetado as propriedades ópticas de nosso composto. Esta hipótese é discutida em detalhes na próxima seção.

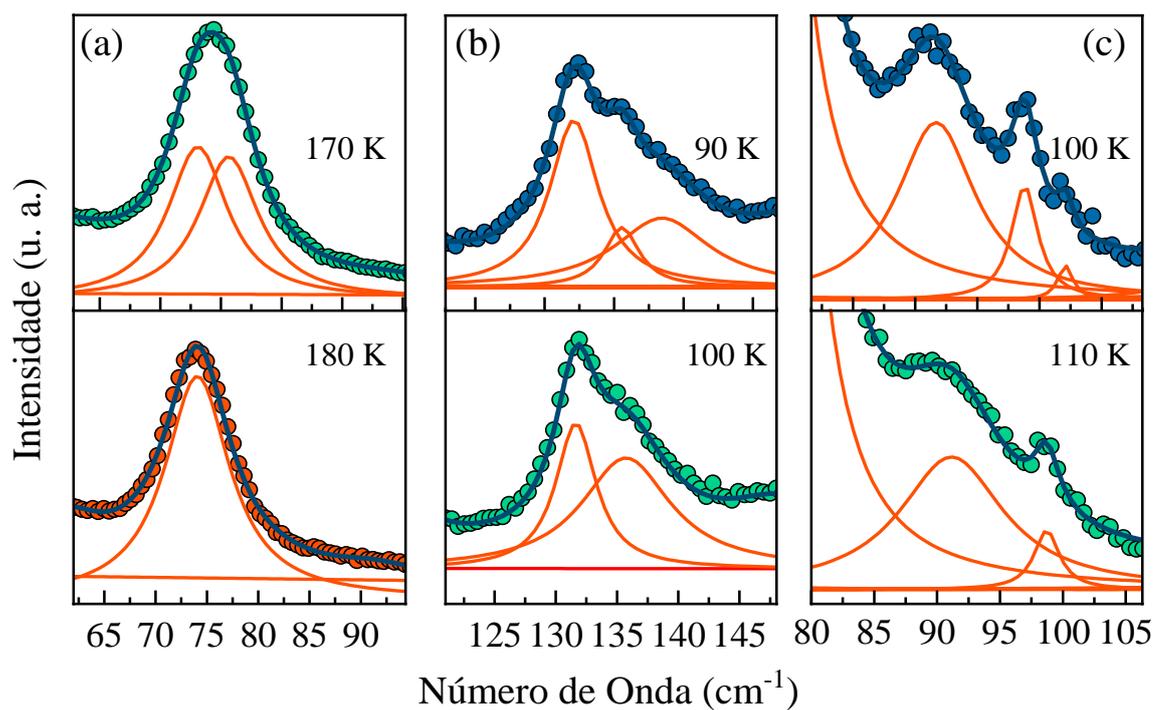


Figura 41- Modos correspondentes aos octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ que mais claramente sofreram mudanças durante a transição de fase estrutural. Figura elaborada pelo autor.

5.4.2 Propriedades Ópticas em Baixas Temperaturas

A organização estrutural e sua dinâmica em condições extremas são fatores cruciais na caracterização das propriedades optoeletrônicas de perovskitas. Neste sentido, a temperatura tem sido uma variável termodinâmica amplamente empregada no estudo de tais propriedades, pois, além de sua capacidade de induzir a formação de novas fases cristalinas, induz também a formação de acoplamentos eletrônicos. Sendo a espectroscopia dependente de temperatura uma ferramenta eficaz no estudo de armadilhas excitônicas e das propriedades dos fônons de semicondutores (ZHAI et al., 2018), medimos o comportamento da emissão fotoluminescente (PL) em função da temperatura em monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$, numa faixa de temperatura entre 10 K e 300 K (Figura 42.a). As curvas de melhor ajuste foram obtidas por deconvolução via função Pearson, conforme mostrado na Figura 42.b.

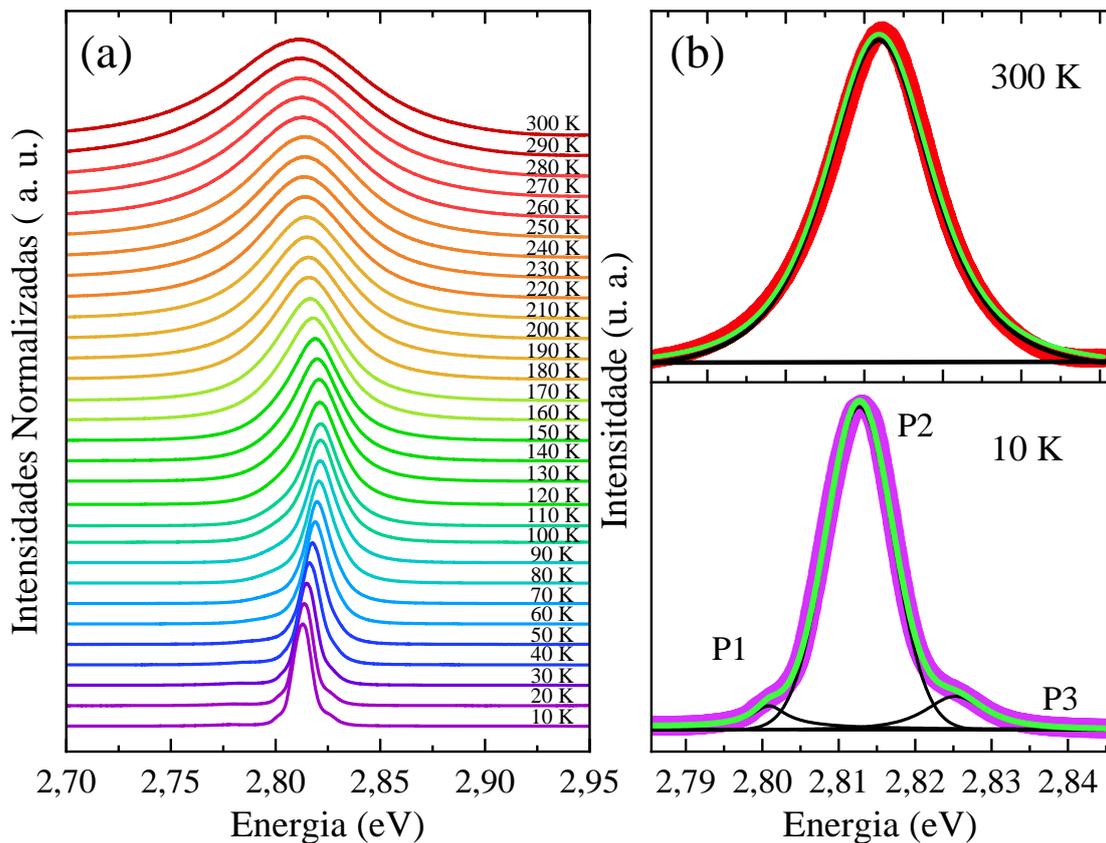


Figura 42 - (a) Espectros de emissão dependentes da temperatura da $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ para temperaturas de 10 K até 300 K. (b) Deconvolução do espectro de emissão a 10 K e 300 K. Figura elaborada pelo autor.

Como mostram a Figura 42.a e Figura 43.a, inicialmente, enquanto a temperatura decresce a partir de 300 K a energia da banda de emissão P2 sofre um desvio para o azul. Em torno de 100 K podemos observar uma mudança de inclinação, passando agora a apresentar um desvio para o vermelho. Como discutido nos resultados anteriores, inversão na evolução da energia de emissão geralmente está associada a presença de transições estruturais. De fato, como observado na seção anterior, a espectroscopia Raman nos apontou um evento em torno de 100K que pode ser um indício de uma transição. Desta forma, consideramos a priori que esta inversão possa estar associada a esse evento. No entanto, uma análise estrutural e eletrônica mais detalhada ainda se faz necessário. Dando continuidade, quando a temperatura do sistema atinge 60 K observamos o surgimento de duas novas bandas (P1 e P3) de baixa intensidade se comparadas à banda principal P2 (veja a Figura 43.b). O surgimento de novos centros de emissão em baixas temperaturas é um fenômeno recorrente no estudo de espectroscopia de fotoluminescência de perovskitas híbridas. Geralmente, para esta classe de materiais de baixa dimensionalidade, a banda principal e mais intensa (neste caso, P2) é atribuída à formação de *free-excitons* (*Wannier-Mott excitons*), enquanto as bandas secundárias, menos intensas, são oriundas da formação de *bound-excitons* (*Frenkel excitons*). (MAUCK; TISDALE, 2019; SMITH; KARUNADASA, 2018) Mais comuns em semicondutores, os *free-excitons* possuem maior mobilidade, e geralmente - no caso dos sistemas *quantum-wells* - ocupam as camadas inorgânicas. Por outro lado, os *bound-excitons* são mais comuns em componentes orgânicos, são mais localizados e podem também ser associados à presença de defeitos. Diante dessas nuances, fica clara a necessidade de investigações adicionais para que possamos estimar com mais propriedade a natureza de cada pico excitônico formado em nosso composto.

Como discutido anteriormente para o caso do composto $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, os efeitos de aprisionamentos intrínsecos a estruturas *quantum-wells* de perovskitas 2D fazem com que o processo de recombinação de éxcitons seja intermediado pelas suas interações com fônons. Esta interação éxciton-fônon tem sido recorrentemente analisada pela literatura através do estudo do perfil da curva FWHW para a linha de emissão em função da temperatura, onde o acoplamento caracteriza-se pela ativação térmica de fônons LO, que por sua vez, fazem com que o regime de evolução da curva passe de linear a superlinear. Dessa forma, a Figura 43.c mostra a evolução da curva FWHM referente à banda principal P2. Os nossos melhores ajustes para $\Gamma(T)$ apontaram uma contribuição $\Gamma_0 + \Gamma_{ac}$ para o regime linear em baixas temperaturas até 60 K, e uma contribuição $\Gamma_0 + \Gamma_{LO}$ para temperaturas a partir de 60K (vide Figura 43.c), onde se inicia o alargamento da banda em função do acoplamento com fônons LO (Fröhlich). Dessa segunda região de fit obtivemos uma constante de acoplamento $\gamma_{LO}=70$ meV. Este valor relativamente

baixo para a força de acoplamento pode estar relacionado com o fato de o composto possuir uma camada inorgânica espessa ($n = 3$) o que atenuaria os efeitos de acoplamento, uma vez que é sabido que tais interações se intensificam com a diminuição de n . (LONG et al., 2019a)

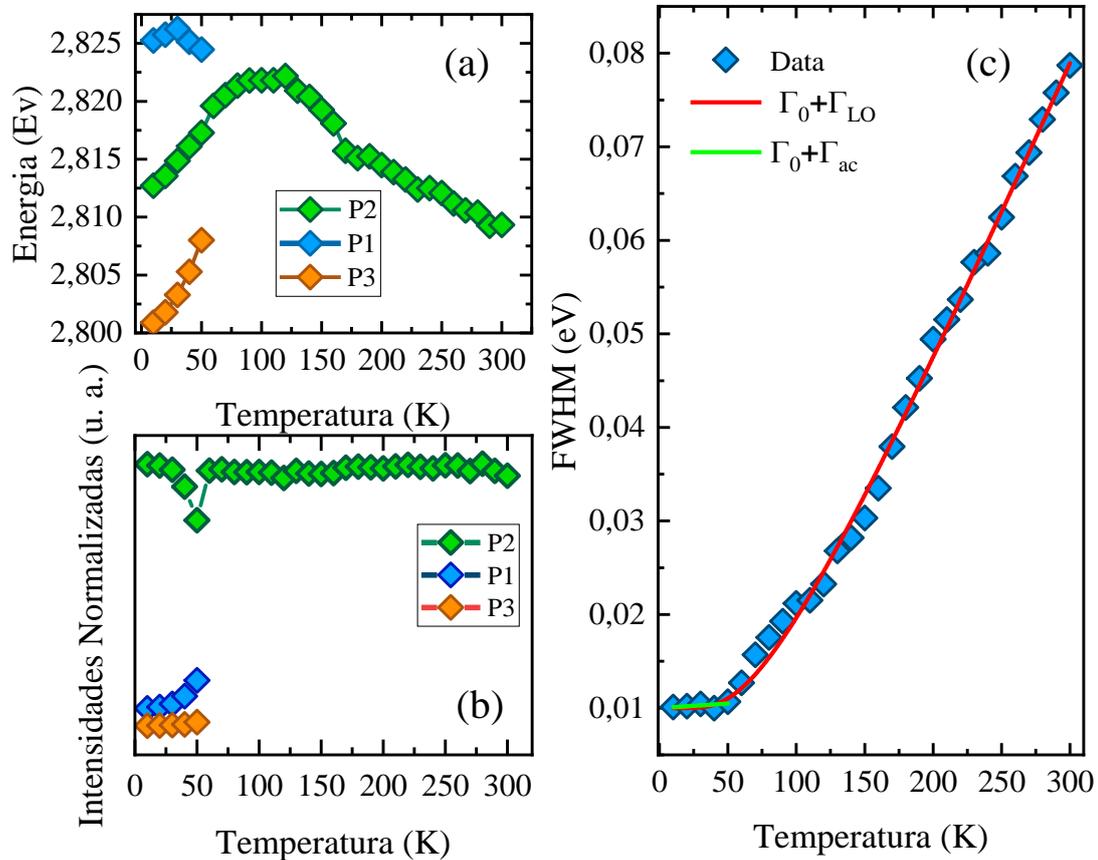


Figura 43-(a) Dependência do centro, (b) intensidade integrada, e (c) largura total na metade do máximo ($FWHM$) dos espectros de emissão PL do composto $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ para temperaturas de 10 K até 300 K. Na Figura (c) os quadrados azuis são dados experimentais, a curva verde representa o ajuste para as contribuições $\Gamma_0 + \Gamma_{ac}$, enquanto que a curva vermelha representa as contribuições $\Gamma_0 + \Gamma_{LO}$. Figura elaborada pelo autor.

Atenuar os efeitos de acoplamento em semicondutores tem sido um dos principais desafios na atualidade do ponto de vista energético, pois o acoplamento dificulta a mobilidade de carga que até então se apresenta mais eficiente em bulks de perovskitas 3D. Outra consequência que pode estar relacionada à essa fraca interação seria a preservação da intensidade da banda P2 durante todo o experimento, como mostra a Figura 43.b. Além da evidência de acoplamento éxciton-fônon em nossa amostra, os ajustes também fornecem mais informações sobre a interação de Fröhlich, sugerindo qual fônon mediará tais interações (ZHAO et al., 2021)(WRIGHT et al., 2016b)(THIRUMAL et al., 2017). Nesse caso, o valor

E_{LO} obtido corresponde a um fônon de frequência em $147 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, que é próximo em energia ao modo situado em 140 cm^{-1} reportado por Dhanabalan et. al. (DHANABALAN et al., 2020b), e que representam os estiramentos *in/out* das ligações Pb-Br. Isso sugere que a interação excitônica se dá com fônons LO dos íons Pb-Br que compõem os octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$.

5.5 (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ em Altas Pressões

5.5.1 Espectroscopia Vibracional em Altas Pressões

A Figura 44 mostra o espectro Raman obtido para monocristais de (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀, dessa vez, contidos em uma célula de pressão. A fim de facilitar a discussão, todas as Lorentzianas foram devidamente rotuladas para que pudéssemos melhor acompanhar a dinâmica dos modos.

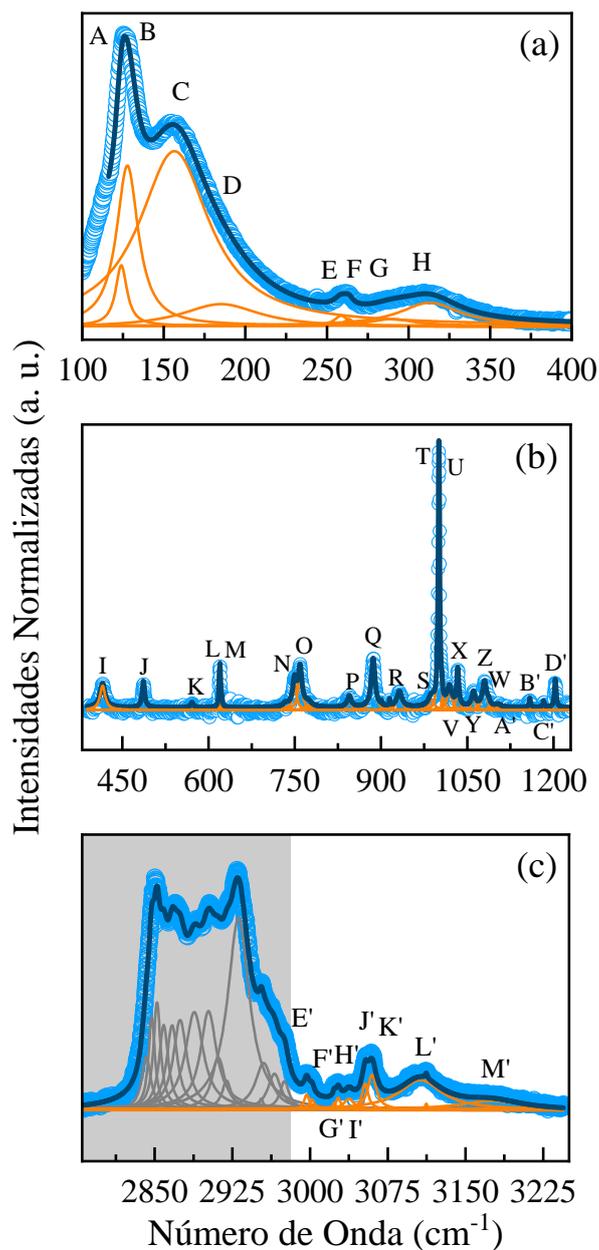


Figura 44- Espectro Raman de monocristais de (PEA)₂Cs₂Pb₃Br₁₀ contidos na célula de pressão. Os picos encontrados na região cinza correspondem aos picos espúrios do Nujol. Figura elaborada pelo autor.

É essencial ressaltar que a dependência da pressão dos modos vibracionais mostrou ser de natureza totalmente reversível após a descompressão, e que, com a compressão inicial observamos todos os modos mudarem uniformemente para frequências mais altas, como geralmente é esperado devido ao endurecimento das ligações química durante a compressão. Além disso, uma análise da dinâmica dos modos vibracionais induzida por pressão sugeriu a existência de duas novas fases, a primeira em 0,5 GPa e a segunda em 2,5 GPa, seguidas ainda de um processo de desordem observado em todas as regiões a partir de 4,0 GPa (representado pelas zonas laranja), com supressões e junções que provocaram uma perda no número total de modos, bem como mudanças repentinas de intensidade relativa. Tais mudanças serão discutidas em detalhes a seguir.

A Figura 45 mostra o comportamento dos modos de maior número de onda em função da pressão. Nesta região onde estão presentes os estiramentos C-H e N-H, observamos o surgimento de um novo pico em 3090 cm^{-1} quando a pressão atinge o valor de 0.5 GPa (Figura 45.b). Quando a pressão é acrescida até 2.7 GPa, este modo, juntamente com o modo L' (estiramento N-H), sofrem um processo de junção que dá origem à uma nova banda situada em 3110 cm^{-1} .

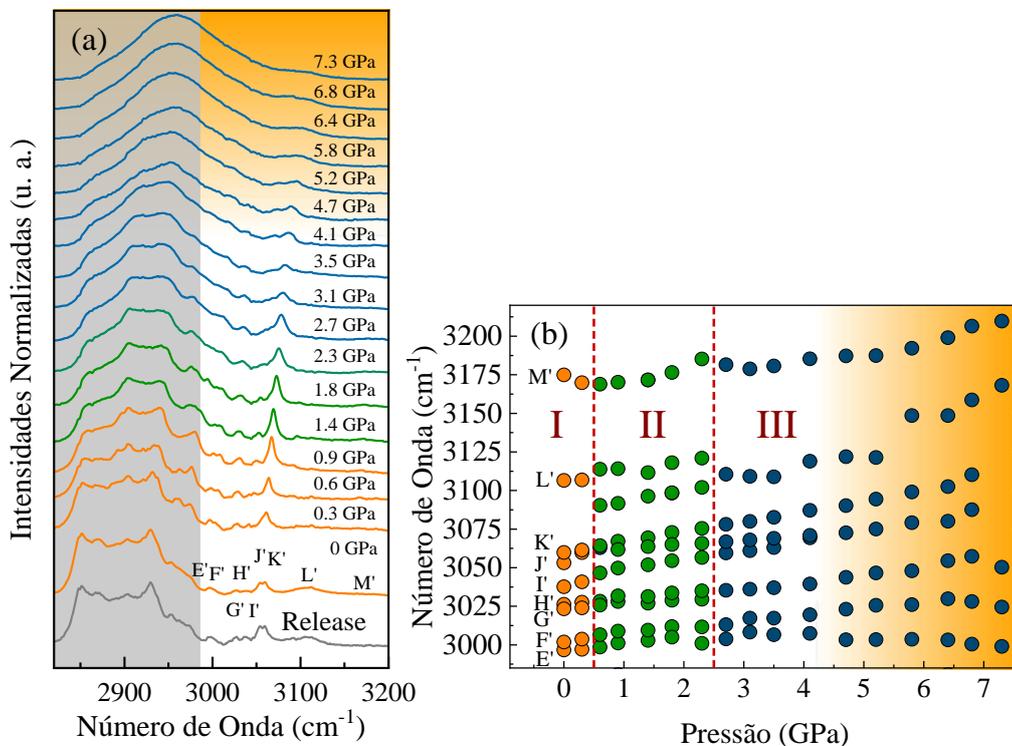


Figura 45 - Evolução dos modos de maior frequência com a pressão em monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$. Os picos situados na zona cinza foram desconsiderados por conta do ruído

provocado pelo óleo mineral Nujol. A região laranja marca o início de um processo de desordem. Figura elaborada pelo autor.

Tais mudanças sugerem, portanto, um rearranjo do grupamento NH_3 durante as possíveis mudanças de fase. Mudanças estas que podem impactar diretamente nas propriedades eletrônicas do composto, uma vez que este grupo funcional estabelece fortes ligações de hidrogênio com os octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$.

As Figura 46 e Figura 47 mostram a evolução dos modos situados na faixa intermediária do espectro. Na Figura 46, observamos que o modo I - que pode estar associado ao $\rho(\text{NH}_3)$ - se divide em dois modos ao atingir 0.5 GPa, enquanto em 2.7 GPa ocorre o surgimento de um novo modo em 830 cm^{-1} .

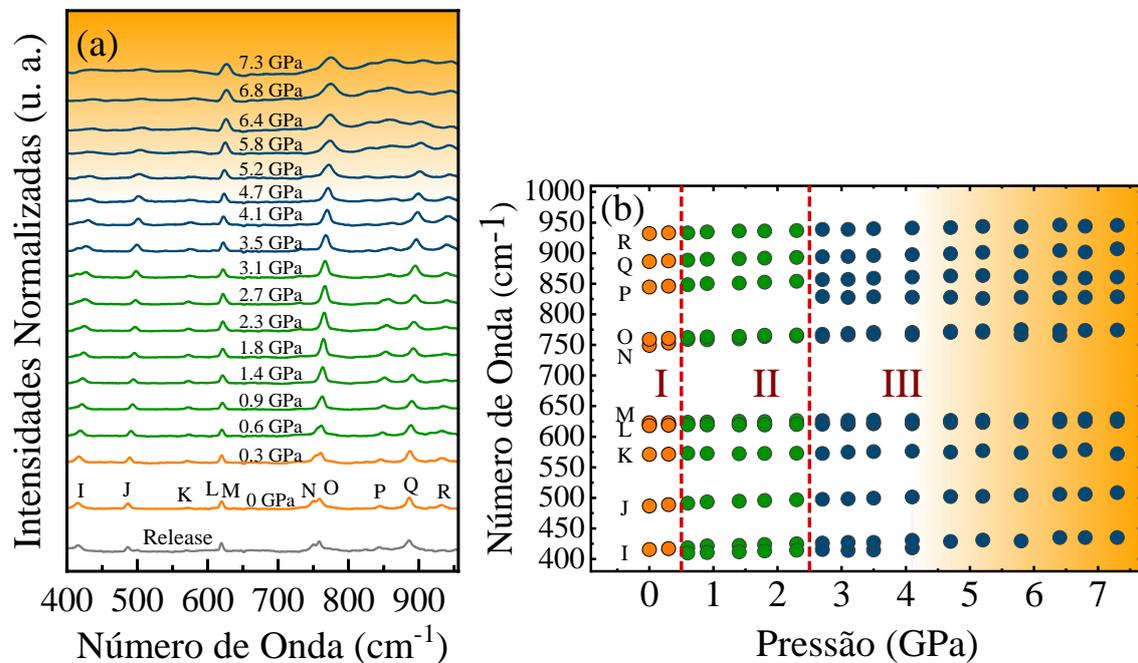


Figura 46- Região intermediária do espectro Raman ($400\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$) em função da pressão obtido para monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$. Figura elaborada pelo autor.

Na Figura 47 outras mudanças são observadas em torno destes mesmos pontos de pressão, como o surgimento dos modos em 1180 e 1555 cm^{-1} em 0.5 GPa , e a junção dos modos W e Z em 2.7 GPa , atribuídos à deformações da cadeia alquila (C-C-C), o que sugere efeitos de contração do cátion orgânico tal como observado no caso da amostra contendo L-Alanina. Além disso, a supressão de um modo na zona laranja, situado próximo a 1000 cm^{-1} pode sugerir uma mudança no *breathing* dos anéis aromáticos em altas pressões.

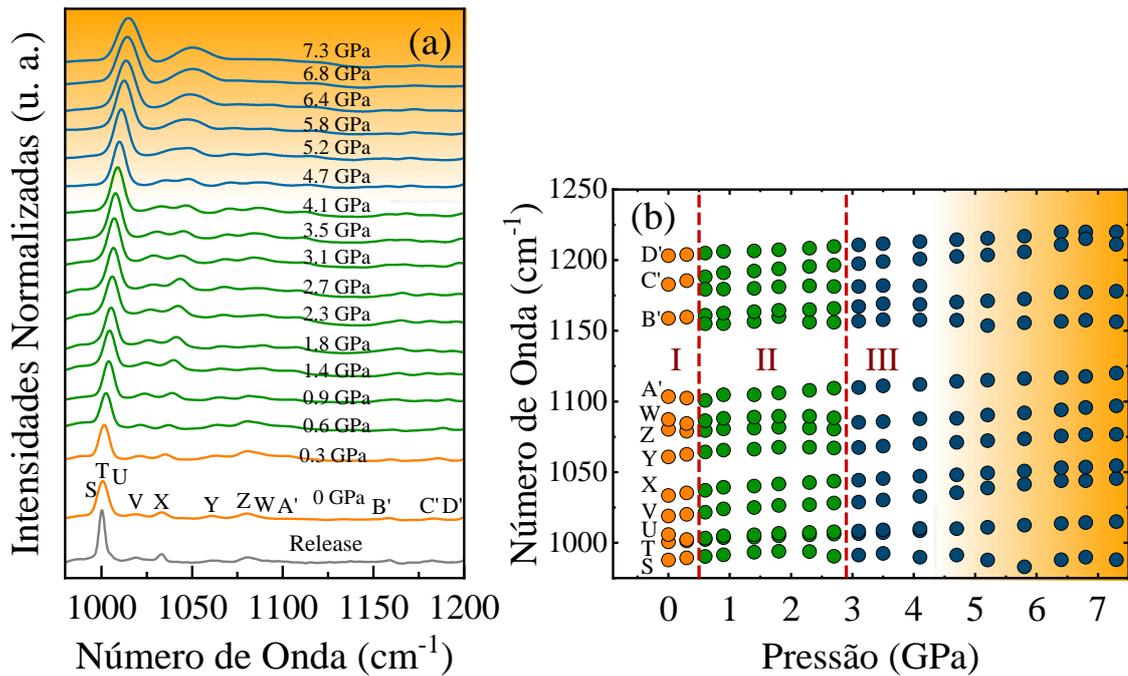


Figura 47- Região intermediária do espectro Raman (950-1250 cm^{-1}) em função da pressão obtido para monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$. Figura elaborada pelo autor.

Ao contrário dos modos relacionados aos grupamentos moleculares do PEA^+ , os modos internos atribuídos aos octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ podem nos ajudar a fazer uma conexão com possíveis mudanças que estejam ocorrendo nas propriedades ópticas do composto durante a compressão. Desta maneira, a Figura 48 mostra a região do espectro Raman da amostra de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ para a região de menor número de onda, onde estão localizados os modos dos octaedros, bem como os modos das deformações relacionadas aos grupamentos metil e amina. De acordo com nossos parâmetros ajustados da Figura 48.b, quando a pressão atinge 0.5 GPa um novo modo associado aos estiramentos $\nu_{\text{as}}(\text{Br-Pb})$ surge em 108 cm^{-1} , enquanto o modo D é suprimido, dando lugar a dois novos modos situados em 151 e 167 cm^{-1} . Adicionalmente, observamos uma inversão de intensidade entre os modos A (124 cm^{-1}) e B (128 cm^{-1}), ambos provavelmente associados aos estiramentos assimétricos das ligações Pb-Br, $\nu_{\text{as}}(\text{Br-Pb})$. Estas mudanças mais sutis podem ser observadas com mais clareza na Figura 49.a, que mostra os ajustes realizados nesta faixa. Tais fenômenos sugerem uma mudança no comportamento dos modos vibracionais desta região, afetando inclusive os octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$.

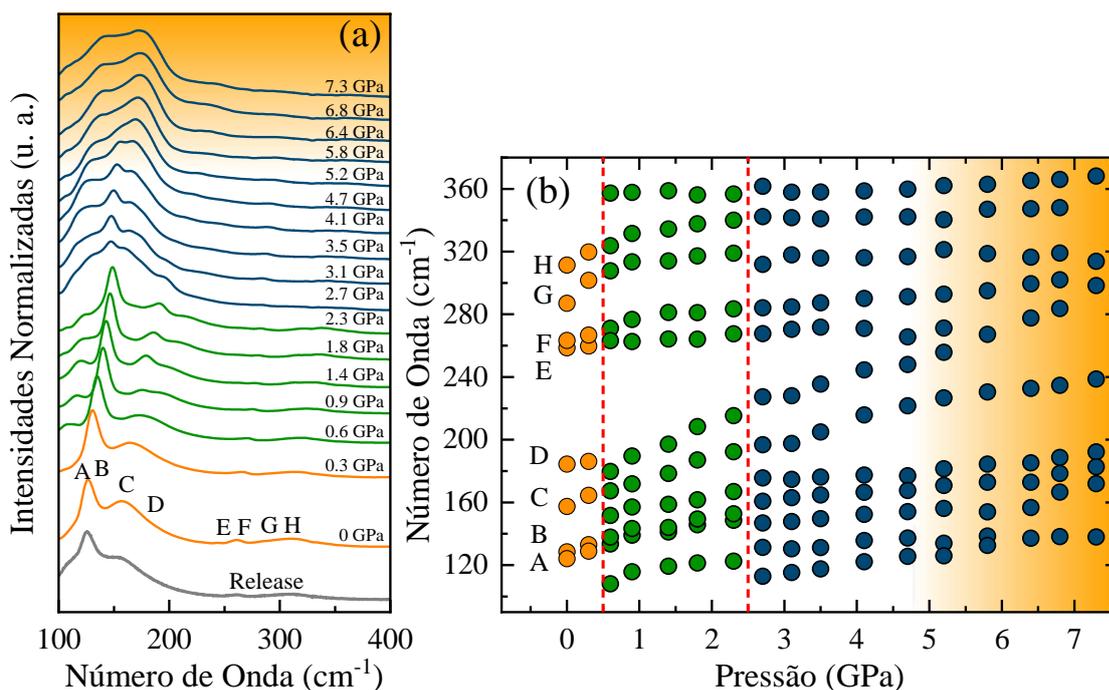


Figura 48- Espectro Raman de baixo número de onda em função da pressão obtido para monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$. Figura elaborada pelo autor.

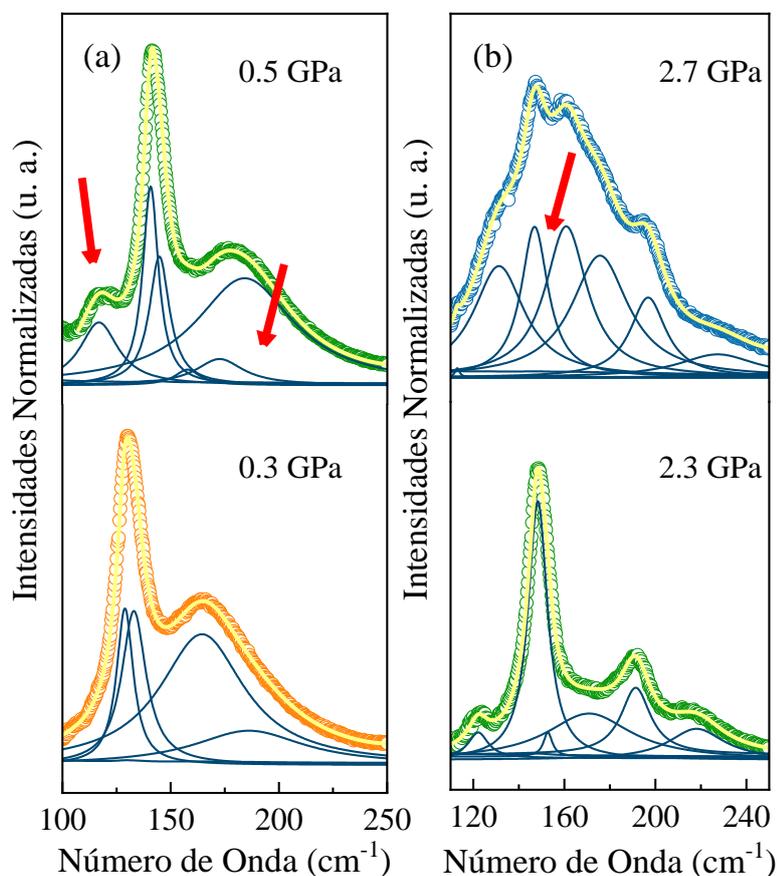


Figura 49- Ajustes dos modos na região de menor número de onda, nos pontos de pressão onde ocorrem as transições de fase. Figura elaborada pelo autor.

Seguindo com o aumento da pressão, por meio da Figura 48.a podemos observar, em 2.7 GPa, uma mudança mais abrupta dos modos situados em torno de 150 cm^{-1} . Para esta região, os parâmetros da Figura 48.b nos mostram o surgimento de um novo modo em 112 cm^{-1} , ao mesmo tempo, os ajustes representados por meio da Figura 49.b nos mostram as mudanças nas intensidades relativas que acontecem nessa faixa. Por último, o aumento na desordem observado na zona laranja para esta região, provocado pelos efeitos de amorfização das altas pressões, pode vir a ser um fator preponderante não só na dinâmica estrutural e vibracional, mas também na dinâmica eletrônica de nosso composto. Por esta razão, tais mudanças serão discutidas em detalhes na próxima seção, em conjunto com as propriedades ópticas.

5.5.2 *Propriedades Ópticas em Altas Pressões*

A partir das mudanças estruturais e vibracionais surgidas na seção anterior, faz-se necessário uma análise do perfil das propriedades ópticas de nosso composto nos respectivos pontos de pressão, de forma a detalhar como tais mudanças podem ter afetado o perfil de emissão do material. Desta forma, a Figura 50.a nos mostra a dependência do espectro de fotoluminescência para monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ em função da pressão. É importante ressaltar que o perfil do espectro foi recuperado após a total descompressão da amostra. Como discutido na seção anterior, foram observadas inicialmente três bandas e condições ambiente, denominadas P1, P2 e P4 (Figura 50.b).

Com o aumento da pressão, todas as bandas apresentaram um desvio para o vermelho. De acordo com os ajustes da Figura 51.a, quando a pressão atinge 0,5 GPa, uma nova banda, denominada P3, surge com energia em torno de 2,6 eV. Neste ponto de pressão, as bandas P4 e P2 experimentam um máximo de eficiência, como mostram os gráficos de intensidade das Figura 51.b e Figura 51.d, respectivamente. Simultaneamente, como mencionado previamente na seção anterior, os modos vibracionais A e B, que podem ser associados aos estiramentos ν_{as} (Br-Pb) sofrem uma mudança de intensidade relativa, ao passo que, um novo modo atribuído aos estiramentos ν_{sim} (Br-Pb) surge em 108 cm^{-1} . Tais comportamentos sugerem que a transição da fase I para a fase II em 0.5 GPa, e seus efeitos na sub-rede inorgânica tenham contribuído para a formação de novos caminhos de recombinação radioativa, afetando o espectro de emissão.

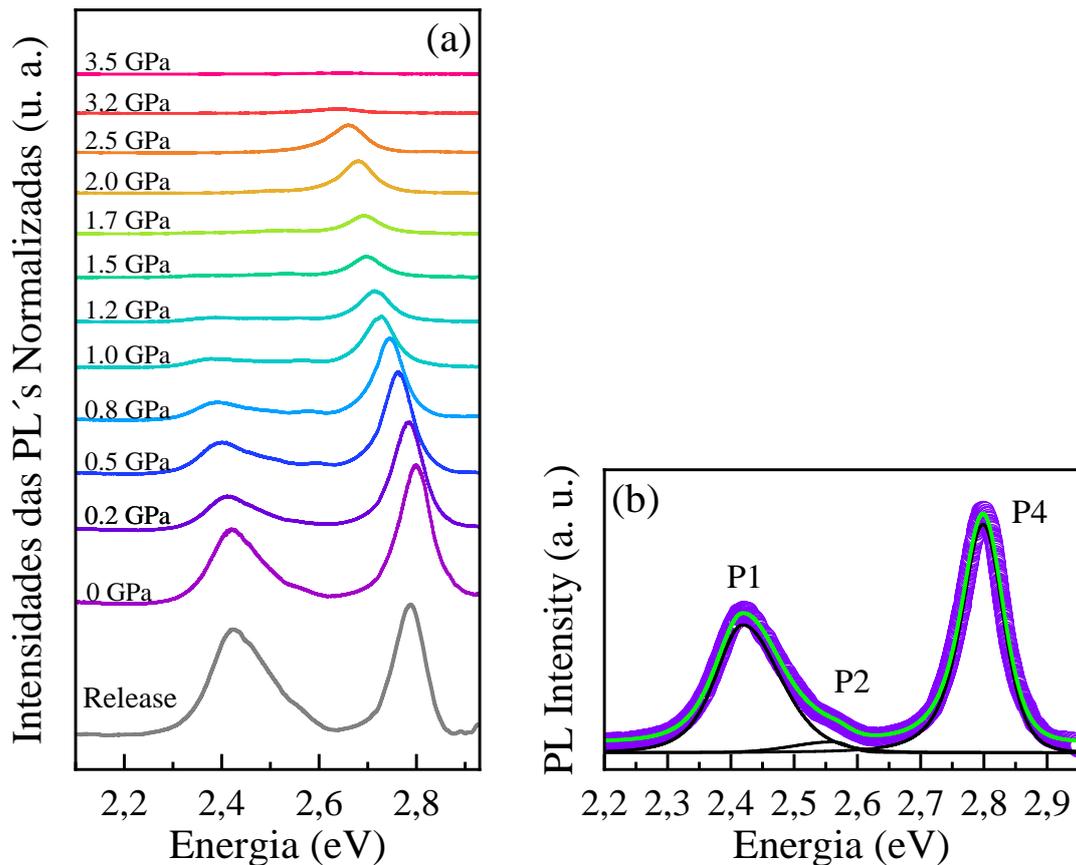


Figura 50 - (a) Espectro de fotoluminescência em função da pressão obtido para monocristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$. (b) Ajustes das três bandas observadas antes da compressão. Figura elaborada pelo autor.

Similarmente, outras mudanças consideráveis acontecem no espectro de emissão quando o valor da pressão se aproxima de 2.5 GPa, ou seja, no segundo ponto de pressão onde a estrutura começa a se organizar para mudar da fase II para a fase III. Nesta faixa podemos observar nas Figura 51.(c -e) uma perda gradativa de intensidade que culmina com a supressão completa das bandas P3, P2 e P1. Em contrapartida, a inclinação da banda P4 sofre uma mudança gradativa, indicando um ganho de intensidade no início da fase III. Nos atentando novamente ao espectro Raman de baixo número de onda, observamos a supressão do modo B e divisão do modo A, como detalhado nas Figura 52.b e Figura 52.a, respectivamente. O que novamente sugere uma mudança na simetria dos octaedros durante a transição de fase.

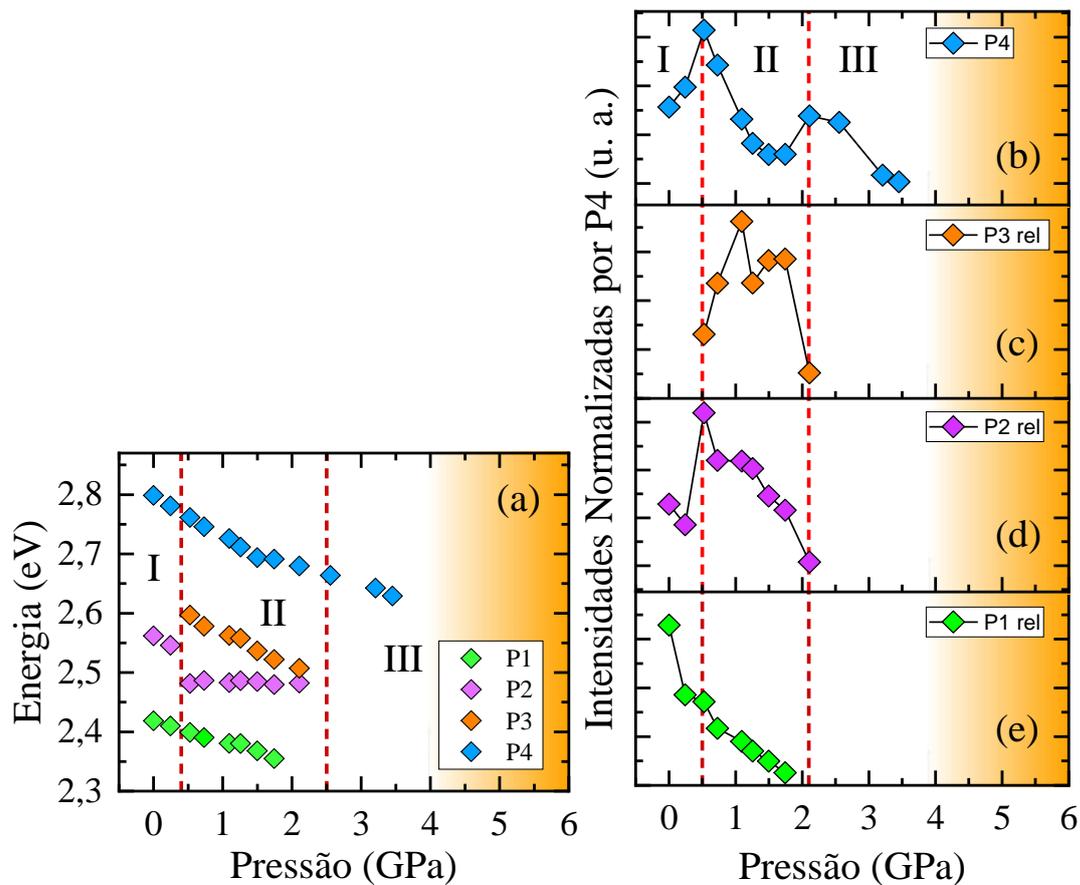


Figura 51- Parâmetros das bandas ajustadas. (a) Energia. (b)-(e) Intensidade. As intensidades bandas P3, P2 e P1 são relativas à banda P4. Figura elaborada pelo autor.

Como mostra a Figura 51.a, a banda P4 é a única restante no início da fase III. No entanto, perde intensidade rapidamente e evanesce ao se aproximar da zona laranja (Figura 51.b). Nesta zona (Figura 52.d) podemos observar um comportamento anômalo a partir de 3.5 GPa dos modos Raman situados entre 100-250 cm^{-1} . Este comportamento se torna mais evidente ao observarmos a evolução da FWHM do modo A (Figura 52.c), com uma descontinuidade que se inicia na zona laranja. Desta forma, a supressão da banda P4 em 3,5 GPa parece estar associada à perda de eficiência nas recombinações radioativas devido aos altos níveis de deformação octaédrica. Além disso, seu comportamento distinto em relação às demais bandas sugere que as bandas tenham sido geradas por éxcitons de natureza também distintas

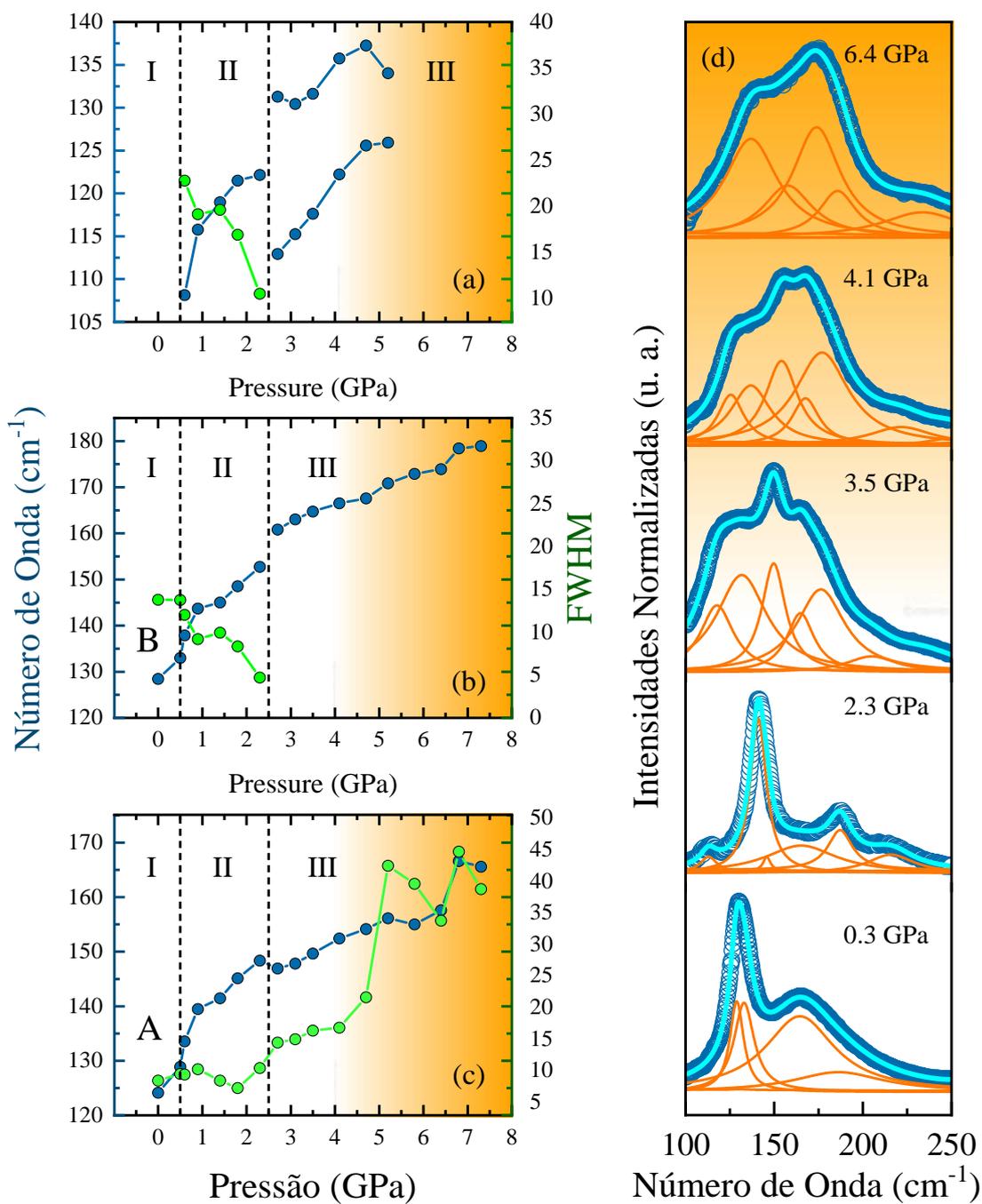


Figura 52-(a)-(c) Número de onda e FWHM dos modos associados aos octaedros $[PbBr_6]^{4-}$. (d) Efeito da pressão nos modos situados de 100- 250 cm^{-1} . Figura elaborada pelo autor.

5.6 Conclusões

Investigamos cristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$, uma perovskita híbrida quasi-2D de brometo de chumbo. Em suas camadas inorgânicas o composto possui octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ que se conectam pelos vértices e que englobam átomos de Césio em suas cavidades, enquanto nas camadas orgânicas um gap de Van der Waals é formado entre as moléculas de feniletilamônio (PEA). Os espectros Raman e IR foram obtidos e as principais assinaturas foram identificadas. O composto apresentou um bandgap direto de 2.5 eV e um espectro de absorção com três picos característicos de comportamento excitônico. De forma similar, o espectro de emissão apresentou três bandas de emissão quando excitado com uma fonte UV.

Nas medidas em condições extremas de temperatura, os espectros Raman e de fotoluminescência também foram analisados. O espectro Raman de baixo número de onda apresentou uma mudança de comportamento em torno de 100 K que se assemelha a um cenário de mudança estrutural. Neste valor de temperatura a banda de emissão apresentou uma mudança de energia que pode estar atrelada a esse evento. Ainda sobre as medidas e fotoluminescência com temperatura, observamos o surgimento de centros de emissão menos intensos, que podem estar associados à formação de éxcitons ligados. Com relação à banda principal, analisamos a evolução de sua curva FWHM em função da temperatura e observamos uma interação éxciton-fônon como um dos principais mecanismos responsáveis pelo alargamento da banda de emissão, no entanto, obtivemos um valor relativamente baixo para a força de acoplamento ($\gamma_{LO}=70$ meV), que pode estar relacionado com o fato de o composto possuir uma camada inorgânica espessa ($n=3$) o que atenuaria tais efeitos.

Nas medidas em condições extremas de pressão, os espectros Raman e de fotoluminescência também foram analisados. No espectro Raman foram observadas mudanças no perfil espectral que apontaram indícios de transições de fase em 0.5 e 2.5 GPa, além de uma zona de alta desordem localizada a partir de 4.1 GPa. Os resultados observados para os espectros de emissão corroboraram com os sugeridos via análise da espectroscopia Raman, com a formação e supressão de bandas em torno dos pontos de transição e deformação estrutural. Adicionalmente, uma análise dos modos de baixo número de onda sugeriu uma correlação entre os efeitos da pressão induzida nos octaedros $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ e o comportamento das bandas de emissão em cada ponto de transição. Além disso, o comportamento distinto observado entre as bandas durante a compressão sugeriu que os picos podem ser, também, de naturezas distintas. Por último, todos os fenômenos se apresentaram reversíveis após a completa descompressão da amostra.

6 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Utilizando o método de síntese por evaporação lenta e resfriamento controlado obtivemos duas amostras cristalinas de perovskitas híbridas de haletos de chumbo ($\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$), atestando, portanto, a eficiência deste método para a síntese dessa classe de compostos. Além da difração de raios-X, o emprego concomitante da espectroscopia Raman e medidas de fotoluminescência se mostrou uma ferramenta poderosa no entendimento da dinâmica optoeletrônica e estrutural dos compostos, onde correlações entre as mudanças no espectro vibracional e de emissão foram propostas. Os experimentos realizados em condições extremas de pressão e temperatura em ambos os compostos permitiram o acesso à novas configurações estruturais que, conseqüentemente, induzem novas propriedades optoeletrônicas, as quais se mostram promissoras diante de alguns questionamentos em aberto na literatura sobre essa família de compostos.

Nos estudos envolvendo cristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, observamos que, em condições ambiente, a conectividade simultânea de compartilhamento de aresta e vértice nos octaedros $[\text{PbBr}_6]^{-4}$ presentes na estrutura cristalina influenciam diretamente no elevado valor de bandgap do composto. Observamos ainda que o composto possui um perfil de emissão de luz branca “quente”, atribuído às distorções presentes nas camadas inorgânicas, fenômenos estes que são característicos da formação de *self-trapped excitons*. Já nas medidas em baixas temperaturas conseguimos investigar a natureza da banda larga de emissão presente nos cristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde os ajustes na curva FWHM sugerem a presença de uma forte interação éxciton-fônon, fenômeno este atribuído como o principal mecanismo responsável pelo de alargamento da PL.

Medidas de espectroscopia Raman e de fotoluminescência de altas pressões realizadas em monocristais de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nos possibilitaram sugerir algumas correlações entre estrutura e propriedade optoeletrônica. Eventos observados por meio da espectroscopia Raman, tais como transições de fase e mudanças conformacionais, tiveram um impacto direto no perfil da banda luminescente. Nas faixas de pressão onde ocorreram amorfizações severas das camadas octaédricas a banda de emissão foi completamente suprimida, porém, o processo se mostrou reversível durante a descompressão da amostra.

Nos estudos envolvendo cristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$, observamos que as camadas heterogêneas se conectam tanto por meio de ligações de hidrogênio quanto por interações de Van der Waals. Em condições ambiente, quando excitados com uma fonte de 365 nm, os cristais de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ apresentam um perfil azulado, com múltiplos picos de emissão e absorção que foram atribuídos a éxcitons de naturezas distintas.

Por meio de medidas como espectroscopia Raman e de fotoluminescência, o perfil do espectro de emissão do composto $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ foi analisado em regime de baixas temperaturas. Observamos que a presença de uma transição de fase estrutural pode ter afetado a energia da banda de emissão, por meio das mudanças de simetria ocorridas nos grupamentos octaédricos. Além disso os efeitos de temperatura proporcionaram o surgimento de novos centros de emissão, atribuídos à formação de estados excitônicos aprisionados. Nossos ajustes para o perfil da evolução da curva FWHM da banda principal de emissão nos permitiram observar uma interação éxciton-fônon atenuada, possivelmente por conta dos efeitos de espessura das camadas inorgânicas que constituem a estrutura cristalina.

Nas medidas em condições extremas de pressão realizadas no composto $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$, os espectros Raman e de fotoluminescência foram analisados. Observamos que as modificações estruturais induzidas por pressão impactaram de diferentes formas a dinâmica dos picos excitônicos presentes no espectro de emissão, com a formação e supressão de bandas em torno dos pontos de transição e deformação estrutural que se mostraram correlacionadas com os efeitos das distorções octaédricas induzidas por efeitos da pressão.

Como perspectivas, quanto à amostra de $\text{AlaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, é interessante que sejam realizadas medidas de difração de raios X de monocristais em função da pressão e temperatura para que possamos determinar com clareza a existência das possíveis transições de fase comentadas e as respectivas fases cristalinas. Investigar suas propriedades vibracionais com temperatura também é importante para corroborar a transição. Quanto à amostra de $(\text{PEA})_2\text{Cs}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$, além de medidas de difração de raios X de monocristais em função da pressão e temperatura para discutir as transições de fase do ponto de vista estrutural, pretendemos realizar medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura em todo o range de número de onda, o que permitirá investigar os efeitos das possíveis transições de fase nas propriedades vibracionais. Assim como, medir a fotoluminescência nessa amostra agora excitada com 365 nm em baixa temperatura. Finalmente, algo importante a se realizar nas duas amostras são medidas de dicroísmo circular para investigar a atividade quiral dos aminoácidos das amostras.

REFERÊNCIAS

- ADINOLFI, V. *et al.* The Electrical and Optical Properties of Organometal Halide Perovskites Relevant to Optoelectronic Performance. **Advanced Materials**, v. 30, n. 1, p. 1700764, jan. 2018.
- ANTONIUS, G.; LOUIE, S. G. Theory of exciton-phonon coupling. **Physical Review B**, v. 105, n. 8, p. 085111, 7 fev. 2022.
- ANUSCA, I. *et al.* Dielectric Response: Answer to Many Questions in the Methylammonium Lead Halide Solar Cell Absorbers. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 19, p. 1700600, out. 2017.
- AROYO, M. I. *et al.* Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 221, n. 1, p. 15–27, 1 jan. 2006.
- BAIKIE, T. *et al.* Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 18, p. 5628–5641, 2013.
- BATIGNANI, G. *et al.* Probing femtosecond lattice displacement upon photo-carrier generation in lead halide perovskite. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1971, 17 dez. 2018.
- BHOSALE, S. S. *et al.* Mechanism of Photocatalytic CO₂ Reduction by Bismuth-Based Perovskite Nanocrystals at the Gas-Solid Interface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 51, p. 20434–20442, 2019.
- BIESOLD, G. M. *et al.* Tailoring Optical Properties of Luminescent Semiconducting Nanocrystals through Hydrostatic, Anisotropic Static, and Dynamic Pressures. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 60, n. 18, p. 9772–9788, 2021.
- BRUKER AXS INC. APEX3 Suite for Crystallographic Software - Single Crystal X-ray Diffraction. **Madison, Wisconsin, USA (Version 2018.9)**, 2018.

BURGER, S.; EHRENREICH, M. G.; KIESLICH, G. Tolerance factors of hybrid organic–inorganic perovskites: recent improvements and current state of research. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 44, p. 21785–21793, 2018.

CASTRO FERREIRA, W. *et al.* Pressure-Induced Structural and Optical Transitions in Luminescent Bulk Cs₄PbBr₆. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 1, p. 541–550, 13 jan. 2022a.

CHEN, Y. *et al.* 2D Ruddlesden-Popper Perovskites for Optoelectronics. **Advanced Materials**, v. 30, n. 2, p. 1703487, jan. 2018.

CHENG, B. *et al.* Extremely reduced dielectric confinement in two-dimensional hybrid perovskites with large polar organics. **Communications Physics**, v. 1, n. 1, 2018.

CHU, W. *et al.* Soft Lattice and Defect Covalency Rationalize Tolerance of β -CsPbI₃ Perovskite Solar Cells to Native Defects. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 16, p. 6435–6441, 16 abr. 2020.

CORTECCHIA, D. *et al.* Polaron self-localization in white-light emitting hybrid perovskites. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 11, p. 2771–2780, 2017b.

CUI, B.-B. BIN *et al.* Locally collective hydrogen bonding isolates lead octahedra for white emission improvement. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 5190, 15 dez. 2019.

DAHLMAN, C. J. *et al.* Structural Evolution of Layered Hybrid Lead Iodide Perovskites in Colloidal Dispersions. **ACS Nano**, v. 14, n. 9, p. 11294–11308, 22 set. 2020.

DAHOD, N. S. *et al.* Low-frequency Raman spectrum of 2D layered perovskites: Local atomistic motion or superlattice modes? **The Journal of Chemical Physics**, v. 153, n. 4, p. 044710, 28 jul. 2020.

DAKSHINAMURTHY, A. C.; SUDAKAR, C. Sublattice Distortion Enabled Strong Interplay between Phonon Vibrations, Electron – Phonon Coupling, and Self-Trapped Excitonic Emissions in Cs₂AgI₃. 2022.

DAMMAK, T. *et al.* Two-Dimensional Excitons and Photoluminescence Properties of the Organic/Inorganic (4-FC)₆H₄C₂H₄NH₃)₂[PbI₄] Nanomaterial. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 44, p. 19305–19309, 5 nov. 2009a.

DENG, Z. *et al.* Octahedral connectivity and its role in determining the phase stabilities and electronic structures of low-dimensional, perovskite-related iodoplumbates. **APL Materials**, v. 6, n. 11, p. 114202, nov. 2018.

DHANABALAN, B. *et al.* Directional Anisotropy of the Vibrational Modes in 2D-Layered Perovskites. **ACS Nano**, v. 14, n. 4, p. 4689–4697, 10 abr. 2020.

DOHNER, E. R. *et al.* Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 38, p. 13154–13157, 24 set. 2014.

DOLOMANOV, O. V. *et al.* OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 2, p. 339–341, 1 abr. 2009.

DOU, L. *et al.* Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. **Science**, v. 349, n. 6255, 2015.

DU, K. Z. *et al.* Two-dimensional lead(II) halide-based hybrid perovskites templated by acene alkylamines: crystal structures, optical properties, and piezoelectricity. **Inorganic Chemistry**, 2017a.

DU, K. Z. *et al.* Two-Dimensional Lead(II) Halide-Based Hybrid Perovskites Templated by Acene Alkylamines: Crystal Structures, Optical Properties, and Piezoelectricity. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 15, p. 9291–9302, 7 ago. 2017b.

EGGER, D. A. *et al.* What Remains Unexplained about the Properties of Halide Perovskites? **Advanced Materials**, v. 30, n. 20, p. 1800691, 22 maio 2018.

EMA, K. *et al.* Nearly Perfect Triplet-Triplet Energy Transfer from Wannier Excitons to Naphthalene in Organic-Inorganic Hybrid Quantum-Well Materials. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 25, p. 257401, 25 jun. 2008.

EVEN, J.; PEDESSEAU, L.; KATAN, C. Understanding Quantum Confinement of Charge Carriers in Layered 2D Hybrid Perovskites. **ChemPhysChem**, v. 15, n. 17, p. 3733–3741, 1 dez. 2014.

FABINI, D. H.; SESHADRI, R.; KANATZIDIS, M. G. The underappreciated lone pair in halide perovskites underpins their unusual properties. **MRS Bulletin**, v. 45, n. 6, p. 467–477, 16 jun. 2020.

FILIP, M. R. *et al.* Screening of Excitons by Organic Cations in Quasi-Two-Dimensional Organic-Inorganic Lead-Halide Perovskites. **Nano letters**, v. 22, n. 12, p. 4870–4878, 2022.

FREIRE, P. T. C. *et al.* Raman Spectroscopy of Amino Acid Crystals. Em: **Raman Spectroscopy and Applications**. [s.l.] InTech, 2017. v. 10p. 253–290.

FU, Y. *et al.* Incorporating Large A Cations into Lead Iodide Perovskite Cages: Relaxed Goldschmidt Tolerance Factor and Impact on Exciton–Phonon Interaction. **ACS Central Science**, v. 5, n. 8, p. 1377–1386, 28 ago. 2019.

FU, Y. *et al.* Cation Engineering in Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Lead Iodide Perovskites with Mixed Large A-Site Cations in the Cages. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 8, p. 4008–4021, 26 fev. 2020.

GAO, L. *et al.* Metal cation s lone-pairs increase octahedral tilting instabilities in halide perovskites. **Materials Advances**, v. 2, n. 14, p. 4610–4616, 2021.

GAUTHRON, K. *et al.* Optical spectroscopy of two-dimensional layered (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂-PbI₄ perovskite. **Optics Express**, v. 18, n. 6, p. 5912, 15 mar. 2010.

GAUTIER, R. *et al.* Lead Halide Post-Perovskite-Type Chains for High-Efficiency White-Light Emission. **Advanced Materials**, v. 31, n. 14, p. 1807383, 18 abr. 2019.

GEHRMANN, C.; EGGER, D. A. Dynamic shortening of disorder potentials in anharmonic halide perovskites. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 3141, 17 dez. 2019.

GHAZARYAN, V. V. *et al.* l -Alanine halogenides with l -alanine l -alaninium dimeric cation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1163, p. 428–441, jul. 2018.

GUI, D. *et al.* Jahn–Teller Effect on Framework Flexibility of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 4, p. 751–755, 15 fev. 2018.

HANAMURA, E. *et al.* Quantum wells with enhanced exciton effects and optical non-linearity. **Materials Science and Engineering: B**, v. 1, n. 3–4, p. 255–258, dez. 1988.

HARWELL, J. R. *et al.* Sensing of explosive vapor by hybrid perovskites: Effect of dimensionality. **APL Materials**, v. 8, n. 7, p. 071106, 1 jul. 2020.

HINRICHSEN, T. F. *et al.* Real-Time Observation of Exciton – Phonon Coupling Dynamics in Self-Assembled Hybrid Perovskite Quantum Wells. 2017.

HONG, J.; PRENDERGAST, D.; TAN, L. Z. Layer Edge States Stabilized by Internal Electric Fields in Two-Dimensional Hybrid Perovskites. **Nano Letters**, v. 21, n. 1, p. 182–188, 2021.

HONG, K. *et al.* Low-dimensional halide perovskites: review and issues. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 9, p. 2189–2209, mar. 2018.

HONG, X.; ISHIHARA, T.; NURMIKKO, A. V. Dielectric confinement effect on excitons in PbI₄-based layered semiconductors. **Physical Review B**, v. 45, n. 12, p. 6961–6964, 1992.

HUANG, H. *et al.* Lead Halide Perovskite Nanocrystals in the Research Spotlight: Stability and Defect Tolerance. **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 9, p. 2071–2083, 8 set. 2017.

HUANG, J. *et al.* Rich Chemistry in Inorganic Halide Perovskite Nanostructures. **Advanced Materials**, v. 30, n. 48, p. 1802856, 10 nov. 2018.

INC., B. A. SAINT Data Reduction Software + Integration Engine. **Madison, Wisconsin, USA (Version 8.36)**, v. 8.37A, 2018.

ISHIHARA, T.; TAKAHASHI, J.; GOTO, T. Exciton state in two-dimensional perovskite semiconductor (C₁₀H₂₁NH₃)₂PbI₄. **Solid State Communications**, v. 69, n. 9, p. 933–936, 1989.

JAFFE, A. *et al.* High-Pressure Single-Crystal Structures of 3D Lead-Halide Hybrid Perovskites and Pressure Effects on their Electronic and Optical Properties. **ACS Central Science**, v. 2, n. 4, p. 201–209, 27 abr. 2016.

KAIBA, A. *et al.* Synthesis, structural and Raman spectroscopic in organic–inorganic halide perovskites based on β-Alanine. **Journal of Molecular Structure**, v. 1204, p. 127380, 2020.

KAIBA, A. *et al.* Synthesis, growth, and characterisation of a novel organic–inorganic perovskite-type hybrid system based on glycine. **Journal of Molecular Structure**, v. 1224, 2021.

- KAMMINGA, M. E. *et al.* The Role of Connectivity on Electronic Properties of Lead Iodide Perovskite-Derived Compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 14, p. 8408–8414, 17 jul. 2017.
- KASSOU, S. *et al.* Optical and Dielectric Properties of Self-Assembled 0D Hybrid Organic-Inorganic Insulator. v. 11, n. 3, p. 116–120, 2017.
- KATAN, C.; MERCIER, N.; EVEN, J. Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 5, p. 3140–3192, 2019.
- KIM, Y.-H.; CHO, H.; LEE, T.-W. Metal halide perovskite light emitters. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 42, p. 11694–11702, 18 out. 2016.
- KITAZAWA, N. Excitons in two-dimensional layered perovskite compounds: (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb(Br,I)₄ and (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb(Cl,Br)₄. **Materials Science and Engineering: B**, v. 49, n. 3, p. 233–238, out. 1997.
- KITTEL, C. **Solid state physics**. [s.l.] Shell Development Company, 1955. v. 3
- KNUTSON, J. L.; MARTIN, J. D.; MITZI, D. B. Tuning the band gap in hybrid tin iodide perovskite semiconductors using structural templating. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 13, p. 4699–4705, jun. 2005.
- KOH, T. M.; FEBRIANSYAH, B.; MATHEWS, N. Ruddlesden-Popper Perovskite Solar Cells. **Chem**, v. 2, n. 3, p. 326–327, mar. 2017.
- KOJIMA, A. *et al.* Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 6 maio 2009.
- KOUR, P. *et al.* An Organic–Inorganic Perovskitoid with Zwitterion Cysteamine Linker and its Crystal–Crystal Transformation to Ruddlesden-Popper Phase. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 60, n. 34, p. 18750–18760, 16 ago. 2021.
- KRAUSE, L. *et al.* Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, n. 1, p. 3–10, 1 fev. 2015.

KUBELKA, P.; MUNK, F. No Title. **Zeitschrift für Technische Physik**, v. 12, p. 593–601, 1931.

KUMAGAI, M.; TAKAGAHARA, T. Excitonic and nonlinear-optical properties of dielectric quantum-well structures. **Physical Review B**, v. 40, n. 18, p. 12359–12381, 15 dez. 1989.

LEKINA, Y.; SHEN, Z. X. Excitonic states and structural stability in two-dimensional hybrid organic-inorganic perovskites. **Journal of Science: advanced materials and devices**, v. 4, n. 2, p. 189–200, 2019.

LENG, K. *et al.* From bulk to molecularly thin hybrid perovskites. **Nature Reviews Materials**, v. 5, n. 7, p. 482–500, 30 jul. 2020.

LI, F. *et al.* Enhancing exciton binding energy and photoluminescence of formamidinium lead bromide by reducing its dimensions to 2D nanoplates for producing efficient light emitting diodes. **Nanoscale**, v. 10, n. 44, p. 20611–20617, 2018.

LI, S. *et al.* Self-Trapped Excitons in All-Inorganic Halide Perovskites: Fundamentals, Status, and Potential Applications. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 10, n. 8, p. 1999–2007, 18 abr. 2019.

LI, X. *et al.* Three-Dimensional Lead Iodide Perovskitoid Hybrids with High X-ray Photoresponse. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 14, p. 6625–6637, 8 abr. 2020.

LI, X. *et al.* Expanding the Cage of 2D Bromide Perovskites by Large A-Site Cations. **Chemistry of Materials**, v. 34, n. 3, p. 1132–1142, 2022.

LI, Z. *et al.* Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 1, p. 284–292, 12 jan. 2016.

LIANG, M. *et al.* Free Carriers versus Self-Trapped Excitons at Different Facets of Ruddlesden–Popper Two-Dimensional Lead Halide Perovskite Single Crystals. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 20, p. 4965–4971, 27 maio 2021a.

LIANG, Y. *et al.* New Metallic Ordered Phase of Perovskite CsPbI₃ under Pressure. **Advanced Science**, v. 6, n. 14, p. 1–8, 2019.

- LIANG, Y. *et al.* Broadband Emission Enhancement Induced by Self-Trapped Excited States in One-Dimensional EAPbI₃ Perovskite under Pressure. 2020.
- LIANG, Y. *et al.* Pressure-Tuned Quantum Well Configuration in Two-Dimensional PA₈Pb₅I₁₈ Perovskites for Highly Efficient Yellow Fluorescence. 2021b.
- LIU, G. *et al.* Two Regimes of Bandgap Red Shift and Partial Ambient Retention in Pressure-Treated Two-Dimensional Perovskites. **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 11, p. 2518–2524, 10 nov. 2017.
- LIU, S. *et al.* Manipulating efficient light emission in two-dimensional perovskite crystals by pressure-induced anisotropic deformation. **Science Advances**, v. 5, n. 7, p. 1–11, 5 jul. 2019.
- LIU, T. *et al.* High Responsivity Circular Polarized Light Detectors based on Quasi Two-Dimensional Chiral Perovskite Films. **ACS Nano**, v. 16, n. 2, p. 2682–2689, 22 fev. 2022.
- LONG, H. *et al.* Exciton–phonon interaction in quasi-two dimensional layered (PEA)₂(CsPbBr₃)_{n-1}PbBr₄ perovskite. **Nanoscale**, v. 11, n. 45, p. 21867–21871, 2019.
- MACHIDA, K.; KAGAYAMA, A.; SAITO, Y. Polarized Raman spectra and intermolecular potential of L-alanine crystal. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 7, n. 4, p. 188–193, 1978.
- MANCINI, A. *et al.* Synthesis, structural and optical characterization of APbX₃ (A=methylammonium, dimethylammonium, trimethylammonium; X=I, Br, Cl) hybrid organic-inorganic materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 240, p. 55–60, ago. 2016.
- MAO, L. *et al.* Role of Organic Counterion in Lead- and Tin-Based Two-Dimensional Semiconducting Iodide Perovskites and Application in Planar Solar Cells. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 21, p. 7781–7792, 8 nov. 2016.
- MAO, L. *et al.* Tunable White-Light Emission in Single-Cation-Templated Three-Layered 2D Perovskites (CH₃CH₂NH₃)₄Pb₃Br_{10-x}Cl_x. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 34, p. 11956–11963, 2017a.
- MAO, L. *et al.* White-Light Emission and Structural Distortion in New Corrugated Two-Dimensional Lead Bromide Perovskites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 14, p. 5210–5215, 12 abr. 2017.

- MAO, L. *et al.* Structural Diversity in White-Light-Emitting Hybrid Lead Bromide Perovskites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 40, p. 13078–13088, 10 out. 2018.
- MAO, L.; STOUMPOS, C. C.; KANATZIDIS, M. G. Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 3, p. 1171–1190, 23 jan. 2019.
- MATHEU, R. *et al.* The halogen chemistry of halide perovskites. **Trends in Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 206–219, mar. 2022.
- MAUCK, C. M.; TISDALE, W. A. Excitons in 2D Organic–Inorganic Halide Perovskites. **Trends in Chemistry**, v. 1, n. 4, p. 380–393, jul. 2019.
- MCCALL, K. M. *et al.* Strong Electron – Phonon Coupling and Self-Trapped Excitons in the Defect Halide Perovskites $A_3M_2I_9$ ($A = Cs, Rb$; $M = Bi, Sb$). v. 9, 2017a.
- MCCALL, K. M. *et al.* Strong Electron–Phonon Coupling and Self-Trapped Excitons in the Defect Halide Perovskites $A_3M_2I_9$ ($A = Cs, Rb$; $M = Bi, Sb$). **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 9, p. 4129–4145, 9 maio 2017b.
- MENACHEM, M. *et al.* Strongly Anharmonic Octahedral Tilting in Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites. **ACS Nano**, v. 15, n. 6, p. 10153–10162, 22 jun. 2021.
- MIN, M. *et al.* Inkjet-Printed Organohalide 2D Layered Perovskites for High-Speed Photodetectors on Flexible Polyimide Substrates. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 9, p. 10809–10819, 4 mar. 2020.
- NEUTZNER, S. *et al.* Exciton-polaron spectral structures in two-dimensional hybrid lead-halide perovskites. **Physical Review Materials**, v. 2, n. 6, p. 064605, 29 jun. 2018.
- NIEMANN, R. G. *et al.* Halogen Effects on Ordering and Bonding of CH_3NH_3 in $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) Hybrid Perovskites: A Vibrational Spectroscopic Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 5, p. 2509–2519, 11 fev. 2016.
- ORU, N. Insight on the Stability of Thick Layers in 2D Ruddlesden-Popper and Dion-Jacobson Lead Iodide Perovskites. 2020.

PAEK, S. *et al.* Molecular Design and Operational Stability: Toward Stable 3D/2D Perovskite Interlayers. **Advanced Science**, v. 7, n. 19, p. 2001014, 16 out. 2020.

PARK, B.; SEOK, S. IL. Intrinsic Instability of Inorganic–Organic Hybrid Halide Perovskite Materials. **Advanced Materials**, v. 31, n. 20, p. 1805337, 17 maio 2019.

PEDESSEAU, L. *et al.* Advances and Promises of Layered Halide Hybrid Perovskite Semiconductors. **ACS Nano**, v. 10, n. 11, p. 9776–9786, 2016.

ZHANG, L. *et al.* Pressure Effects on the Electronic and Optical Properties in Low-Dimensional Metal Halide Perovskites. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 11, n. 12, p. 4693–4701, 18 jun. 2020.

QIN, Y. *et al.* Tuning Pressure-Induced Phase Transitions, Amorphization, and Excitonic Emissions of 2D Hybrid Perovskites via Varying Organic Amine Cations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 36, p. 22491–22498, 12 set. 2019.

QUAN, L. N. *et al.* Vibrational relaxation dynamics in layered perovskite quantum wells. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 118, n. 25, 22 jun. 2021.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 253–290, jan. 1981.

ROY, M. *et al.* Photoinduced quasi-2D to 3D phase transformation in hybrid halide perovskite nanoplatelets. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 23, n. 48, p. 27355–27364, 2021.

SAPAROV, B.; MITZI, D. B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 7, p. 4558–4596, 2016.

SHANG, Q. *et al.* Unveiling Structurally Engineered Carrier Dynamics in Hybrid Quasi-Two-Dimensional Perovskite Thin Films toward Controllable Emission. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 18, p. 4431–4438, 21 set. 2017.

SHELDRIK, G. M. SHELXT. Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 1 jan. 2015a.

- SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 1 jan. 2015b.
- SIRENKO, V. Y. *et al.* Chiral organic–inorganic lead halide perovskites based on α -alanine. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 28, p. 12606–12612, 2021a.
- SMITH, M. D. *et al.* Decreasing the electronic confinement in layered perovskites through intercalation. **Chemical Science**, v. 8, n. 3, p. 1960–1968, 2017a.
- SMITH, M. D.; CONNOR, B. A.; KARUNADASA, H. I. **Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites**. **Chemical Reviews**, 2019.
- SMITH, M. D.; KARUNADASA, H. I. White-Light Emission from Layered Halide Perovskites. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 3, p. 619–627, 20 mar. 2018.
- SNAITH, H. J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 21, p. 3623–3630, 7 nov. 2013.
- STEELE, J. A. *et al.* Role of Electron – Phonon Coupling in the Thermal Evolution of Bulk Rashba-Like Spin- Split Lead Halide Perovskites Exhibiting Dual- Band Photoluminescence. 2019.
- STOUMPOS, C. C. *et al.* Ruddlesden–Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 8, p. 2852–2867, 26 abr. 2016b.
- STOUMPOS, C. C. *et al.* Structure–Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 1, p. 56–73, 3 jan. 2017a.
- STRAUS, D. B.; KAGAN, C. R. Electrons, Excitons, and Phonons in Two-Dimensional Hybrid Perovskites: connecting structural, optical, and electronic properties. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 6, p. 1434–1447, 2018.
- SUSI, H.; BYLER, D. M. Vibrational analysis of l-alanine and deuterated analogs. **Journal of Molecular Structure**, v. 63, n. 1, p. 1–11, 1980.

TAPLIN, F. *et al.* Application of raman spectroscopy, surface-enhanced raman scattering (SERS), and density functional theory for the identification of phenethylamines. **Applied Spectroscopy**, v. 67, n. 10, p. 1150–1159, 2013.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966a.

THIRUMAL, K. *et al.* Morphology-Independent Stable White-Light Emission from Self-Assembled Two-Dimensional Perovskites Driven by Strong Exciton–Phonon Coupling to the Organic Framework. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 9, p. 3947–3953, 9 maio 2017.

TOYOZAWA, Y.; ELSHEIKHI, S.; ELSHEIKHI, S. Optical Properties of Insulators. Em: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2016.

TRAORE, B. *et al.* Composite Nature of Layered Hybrid Perovskites: Assessment on Quantum and Dielectric Confinements and Band Alignment. **ACS Nano**, v. 12, n. 4, p. 3321–3332, 24 abr. 2018.

TRAVIS, W. *et al.* On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. **Chemical Science**, v. 7, n. 7, p. 4548–4556, 2016.

UMEBAYASHI, T. *et al.* Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. **Physical Review B**, v. 67, n. 15, p. 155405, 15 abr. 2003.

WANG, P. *et al.* Pressure-Induced Polymorphic, Optical, and Electronic Transitions of Formamidinium Lead Iodide Perovskite. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 10, p. 2119–2125, 2017.

WANG, Y. *et al.* Pressure-Induced Phase Transformation, Reversible Amorphization, and Anomalous Visible Light Response in Organolead Bromide Perovskite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 34, p. 11144–11149, 2 set. 2015.

WEI, Y.; CHENG, Z.; LIN, J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 1, p. 310–350, 2019a.

WRIGHT, A. D. *et al.* Electron–phonon coupling in hybrid lead halide perovskites. **Nature Communications**, v. 7, n. 1, p. 11755, 26 set. 2016a.

WU, K. *et al.* Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 41, p. 22476–22481, 17 set. 2014.

XIE, G. *et al.* Low-Dimensional Hybrid Lead Iodide Perovskites Single Crystals via Bifunctional Amino Acid Cross-Linkage: Structural Diversity and Properties Controllability. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 0, n. 0, 5 jan. 2021a.

YAFFE, O. *et al.* Local Polar Fluctuations in Lead Halide Perovskite Crystals. **Physical Review Letters**, v. 118, n. 13, p. 136001, mar. 2017.

YANGUI, A. *et al.* Structural phase transition causing anomalous photoluminescence behavior in perovskite $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$. **The Journal of Chemical Physics**, v. 143, n. 22, p. 224201, 14 dez. 2015.

YIN, T. *et al.* Pressure-Engineered Structural and Optical Properties of Two-Dimensional $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ Perovskite Exfoliated nm-Thin Flakes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 3, p. 1235–1241, 23 jan. 2019.

ZHAI, W. *et al.* Acetone vapour-assisted growth of 2D single-crystalline organic lead halide perovskite microplates and their temperature-enhanced photoluminescence. **RSC Advances**, v. 8, n. 26, p. 14527–14531, 2018.

ZHAO, J.-Q. *et al.* Systematic Approach of One-Dimensional Lead Perovskites with Face-Sharing Connectivity to Realize Efficient and Tunable Broadband Light Emission. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 20, p. 10850–10859, 27 maio 2021.

ZHENG, C.; RUBEL, O. Unraveling the Water Degradation Mechanism of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 32, p. 19385–19394, 15 ago. 2019.

ZHENG, H. *et al.* Temperature-dependent photoluminescence properties of mixed-cation methylammonium–formamidium lead iodide $[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]_x[\text{CH}_3\text{NH}_3]_{1-x}\text{PbI}_3$ perovskite nanostructures. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 46, p. 12057–12061, 2017.

APÊNDICE A - FUNÇÃO SPLIT PSEUDO-VOIGT

O ajuste das curvas PL e a extração de seus respectivos parâmetros foram realizados por meio do software fityk.12

Função pseudo-Voigt: É o nome dado à soma das funções gaussianas e lorentzianas:

$$y = a_0 \left[(1 - a_3) \exp \left(-\ln(2) \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right) + \frac{a_3}{1 + \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2} \right]$$

Aqui, nomes longos de parâmetros (como “*height*”, “*center*” e “*hwhm*”) foram substituídos por a_i . Nesse caso, a_2 é metade da largura na metade do máximo ($HWHM = FWHM/2$, onde $FWHM$ significa largura total...), que é proporcional ao desvio padrão: $a_2 = \sqrt{2 \ln 2} \sigma$.

A função Split Pseudo-Voigt é usada quando o pico é visivelmente assimétrico:

$$y(x; a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5) = \begin{cases} \text{PseudoVoigt}(x; a_0, a_1, a_2, a_4), & x \leq 1 \\ \text{PseudoVoigt}(x; a_0, a_1, a_3, a_5), & x > 1 \end{cases}$$

APÊNDICE B - PUBLICAÇÕES

Publicações relacionadas com a tese:

- 1- N. Vasconcelos, B. S. Araújo, D. S. Abreu, M. A. P. Gómez, A. P. Ayala and C. W. A. Paschoal, **Exciton–phonon coupling in alanine-based hybrid lead bromide**. *Mater. Adv.*, 2022, 3, 8597–8607. DOI:10.1039/D2MA00752E.