



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

ROBERTA SILVA DA COSTA

LUMINESCÊNCIA DE EXCITONS EM PEROVSKITAS DE HALETO

**FORTALEZA
2024**

ROBERTA SILVA DA COSTA

LUMINESCÊNCIA DE EXCITONS EM PEROVSKITAS DE HALETO

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de
Araujo Paschoal

FORTALEZA

2024

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)

C8751 Costa, Roberta Silva da.

Luminescência de excitons em perovskitas de haleto / Roberta Silva da Costa. – 2024.
34 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Física, Fortaleza, 2024.

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

1. Perovskitas de haleto. 2. Excitons. 3. Luminescência. I. Título.

CDD 530

ROBERTA SILVA DA COSTA

LUMINESCÊNCIA DE EXCITONS EM PEROVSKITAS DE HALETO

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

Aprovada em: 21/02/2025

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Bruno Sousa Araujo
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal
Universidade Federal do Ceará

À Roberta, cuja força interior se fez luz nas sombras, cuja perseverança transformou cada desafio em vitória e cada passo em uma conquista rumo ao seu destino.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Deus pelo dom da vida e por todas as bençãos que me fizeram chegar até aqui.

Ao meu orientador Carlos William, minha sincera gratidão por todo o conhecimento, apoio e dedicação durante minha iniciação científica, das quais foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Aos amigos que fiz durante a graduação, Célio Rodrigues, Luciano de Almeida, Pedro Henrique, Hellen de Andrade, Sybelle Albuquerque e Renata da Hora, por estarem comigo nos momentos mais desafiadores e por terem tornado a jornada mais leve e divertida.

Em especial para os professores, Alejandro Ayala, Humberto Carmona e Roberto Maluf, pelo conhecimento, amor pelo ensino da Física e pelo jeito que contribuíram de forma única na minha trajetória.

À todas da minha turma do Jazz do Studio de Dança Epílogos, por tornarem minha trajetória mais leve.

Ao amor da minha vida, Mateus Ávila, por tudo e por tanto.

Em memória ao meu primeiro professor de Física, Wagner Alencar. Sua partida levou um pedaço de mim, mas seu legado permanece vivo e forte em cada passo da minha jornada. Carrego o seu amor pela Física, seu olhar curioso e seu bom humor, para onde quer eu vá levo o senhor comigo, nas perguntas que faço, nas respostas que eu encontro e em cada degrau que subo.

“Eu costumava pensar que o céu era o limite.
Mas agora sei que há pegadas na Lua”

(Mae Jemison)

RESUMO

As perovskitas têm se tornando um destaque como materiais propícios para aplicações em LEDs, placas solares, sensores ópticos e outros diversos tipos de dispositivos optoeletrônicos. Este trabalho consiste em uma revisão da literatura sobre as perovskitas de haleto, com foco na luminescência gerado por excítons, pares de eletrons-buracos cuja a recombinação radiativa gera emissão de luz. A formação dos excitons depende de certas condições e seus distintos tipos influenciam diretamente na intensidade da luminescência. De certo, a análise de espectros luminescentes é de suma importância para a compreensão do comportamento dos excitons além de suas implicações para as perovskitas de haleto.

Palavras-chave: perovskitas de haleto; excitons; luminescência.

ABSTRACT

Perovskites have emerged as outstanding materials for applications in LEDs, solar panels, optical sensors, and various optoelectronic devices. This work consists of a literature review on halide perovskites, focusing on luminescence generated by excitons—electron-hole pairs whose radiative recombination results in light emission. Exciton formation depends on specific conditions, and their different types directly influence luminescence intensity. The analysis of luminescent spectra is crucial for understanding exciton behavior and its implications for halide perovskites.

Keywords: halide perovskites; excitons; luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura ABX_3	12
Figura 2 – Representação das diferentes simetrias estruturais das perovskitas	13
Figura 3 – Tipos de dimensionalidade, modificada pela autora.	13
Figura 4 – Teoria de bandas de energia	15
Figura 5 – Transições de fase do $CsPbBr_3$	16
Figura 6 – Medições de PL	17
Figura 7 – Princípio da emissão de luz por um semicondutor	18
Figura 8 – Representação esquemática da formação de um excíton em um semicondutor	20
Figura 9 – Excíton de Wannier	21
Figura 10 – Excíton de Frenkel	22
Figura 11 – Valores medidos para E_g e E_b	25
Figura 12 – Band gap direto	26
Figura 13 – Band gap indireto	27
Figura 14 – Imagens dos cristais de $CsPbBr_3$, obtidos por microscopia óptica feita por Wagner Pereira	28
Figura 15 – Espectro Raman à baixas temperaturas.	29
Figura 16 – Espectro Luminescente à T de 273 K.	29
Figura 17 – Espectro Luminescente à temperatura de 43 K.	31

LISTA DE SÍMBOLOS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
E_g	Band gap
E_x	Energia excitonica
E_b	Energia de ligação do excíton
E_{fot}	Energia do fóton
eV	Elétrons-volts
ν	Frequência do fóton
h	Constante de planck
K_b	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
K	Kelvin
n	Nível de energia
m_{ef}	Massa efetiva
R_y	Energia de Rydberg
ϵ	Constante dielétrica
$GaAs$	Arsênieto de gálio
HPs	Perovskitas de haleto 2D
$SrTiO_3$	Titanato de estrôncio
Sr_2FeMoO_6	Ferro molibdato de estrôncio
$MaPbI_3$	Iodeto de metilamônio chumbo
$CsPbI_3$	Iodeto de césio chumbo
$CsPbBr_3$	Brometo de césio chumbo
$BaTiO_3$	Titanato de bário
R	Grupo orgânico

SUMÁRIO

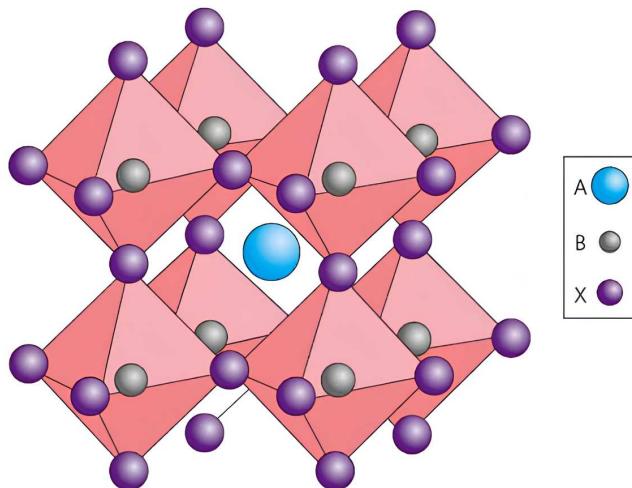
1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Estrutura e classificação das perovskitas	12
1.2	Perovskitas de haleto	14
1.3	Impacto da simetria nas perovskitas de haleto	15
1.4	Processo de Luminescencia	18
2	EXCITONS EM PEROVSKITAS DE HALETO	20
2.1	Definição e estrutura	20
2.2	Tipos de excitons	20
2.3	Portadores de carga vs Excítons	23
2.4	Relação entre band gap e energia de ligação do excíton	24
2.5	Recombinação radiativa e não radiativa	26
3	ANÁLISE DE ESPECTROS DE LUMINESCENCIA	28
3.1	Espectros Luminescentes	28
4	CONCLUSÃO	32
	REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

1.1 Estrutura e classificação das perovskitas

A descoberta do mineral óxido de cálcio e titânio, com fórmula molecular $CaTiO_3$, por Gustav Rose em 1839 e nomeado em homenagem ao mineralogista Lev Perovski, levou à classificação de toda uma classe de materiais com a estrutura ABX_3 denominadas de perovskitas. (ROTH, 1957)

Figura 1 – Estrutura ABX_3



Fonte: Yu *et al.* (2025).

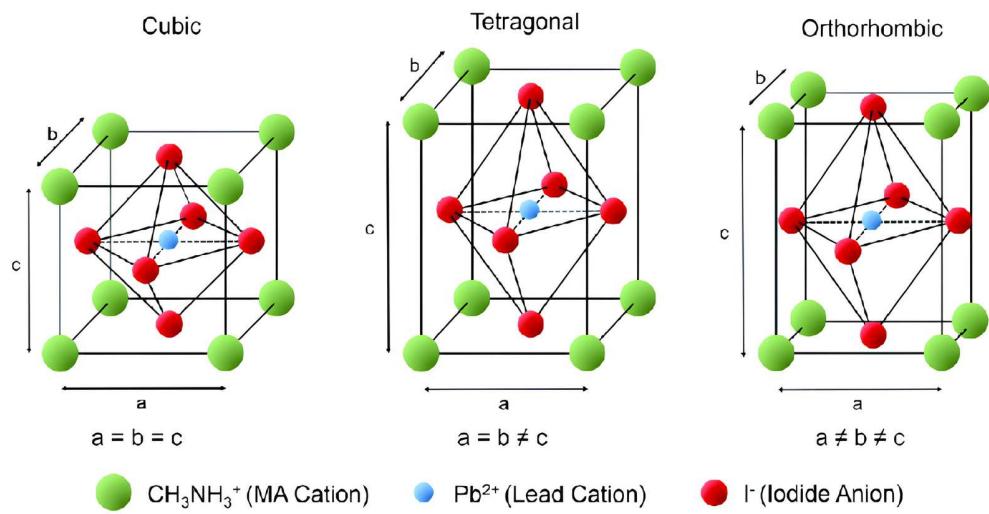
Tal estrutura indicada pela Figura 1 é idealmente cúbica e é constituída por A (posicionada no centro da cela unitária) e B (ocupando o centro do octaedro) que são cátions e X (conecta os cátions B, formando uma rede 3D de octaedros que compartilham os vértices) que é um ânion, o qual geralmente é o íon óxido O^{2-} , ou íons haleto (Cl^- , Br^- , F^-). A organização da perovskita possui diversas variações, o que permite uma gama de substituições nos sítios A, B e X. Isso resulta em uma vasta quantidade de propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas.

Ademais, para a classificação das perovskitas podemos utilizar como parâmetros: Composição química, dimensionalidade, simetria e grupo espacial, indicados pela Tabela 1, Figura 2 e Figura 3.

Tabela 1 – Classificação das Perovskitas

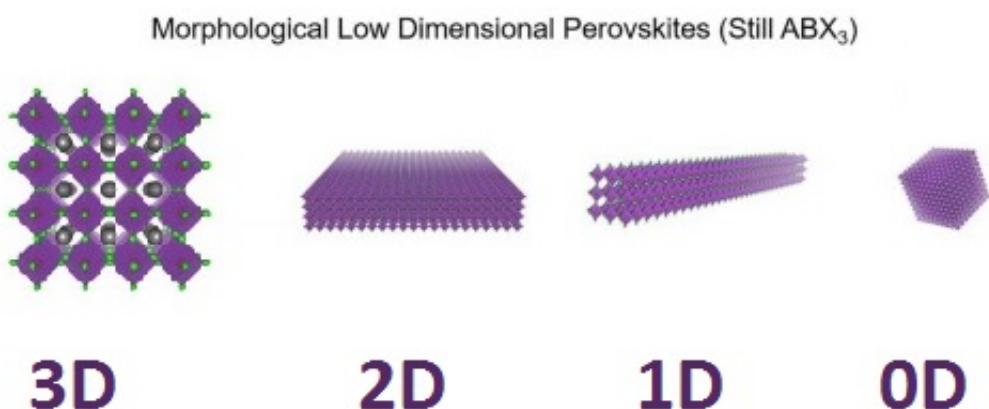
Categoría	Subcategoria	Exemplo
Composição Química	Óxidas (ABO_3) Duplas ($A_2BB'X_6$ ou $A_2B'B''O_6$) Híbridas (Orgânico-Inorgânico) de Haletos (ABX_3 , $X = Cl, Br, I$)	$SrTiO_3$ Sr_2FeMoO_6 $MAPbI_3$ $CsPbI_3$
Dimensionalidade	3D (Tridimensionais) 2D (Quasi-2D, Ruddlesden-Popper) 1D e 0D (Baixa Dimensionalidade)	$MAPbI_3$ $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ $(C_4H_9NH_3)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n-1}$
Simetria e Grupo Espacial	Cúbica ($Pm\bar{3}m$) Tetragonal ($I4/mcm, P4/mbm$) Ortorrombica ($Pbnm, Pnma$)	$CsPbBr_3$ $MAPbI_3$ $BaTiO_3$

Figura 2 – Representação das diferentes simetrias estruturais das perovskitas



Fonte: Thomson (2018).

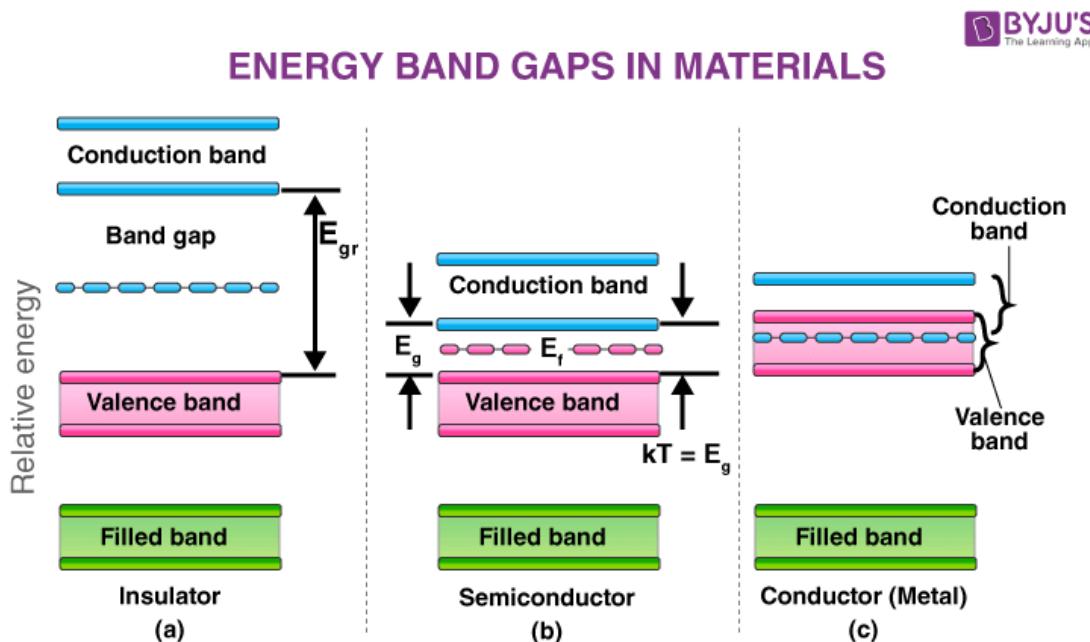
Figura 3 – Tipos de dimensionalidade, modificada pela autora.

Fonte: Zhao *et al.* (2023).

1.2 Perovskitas de haleto

(AKKERMAN; MANNA, 2020) discutem as características definidoras das perovskitas de haleto, onde essa classe de perovskitas possui um comportamento semicondutor. Para que seja possível fazer essa classificação é útil utilizar a teoria de bandas nos sólidos, tal que se aproximarmos um grande número de átomos, teremos um grande número de níveis de energia formando uma "banda de energia", onde as energias que são possíveis para os elétrons estão agrupadas em bandas permitidas, onde destacamos a banda de valência (BV) correspondente à última banda de energia ocupada, onde os eletrôns estão fortemente ligados aos átomos do material e a banda de condução (BC) que consiste nos níveis de energia disponíveis para que os elétrons possam se mover livremente no material. Temos que BV e BC estão separadas por bandas proibidas ou band-gap (E_g), da qual não permite a existência de elétrons, já que essa banda corresponde à um intervalo de energias onde a solução da equação de Schrödinger para o cristal não permite estados eletrônicos estáveis. Também é necessário considerar a energia de Fermi E_f , onde à temperatura no zero absoluto essa energia representa o nível mais alto ocupado pelos elétrons, vemos que conforme a Figura 4, sua posição em relação às bandas de valência e condução determina como será o comportamento elétrico de cada material. Nos isolantes, E_f está localizada dentro da banda proibida, e distante da banda de condução o que dificulta a condução elétrica, para os condutores, E_f se encontra dentro da banda de condução, logo há muitos elétrons nessa banda o que facilita a condução elétrica. Por fim, nos semicondutores, a E_f se encontra relativamente próxima à banda de condução, caso a energia de excitação seja maior ou igual à E_g teremos elétrons contribuindo para a condução elétrica, vale ressaltar que podemos encontrar semicondutores que possuem E_f mais proxima à BC e alguns mais próximos à BV . Logo, a posição do nível de Fermi é um forte indicador da capacidade elétrica do material.

Figura 4 – Teoria de bandas de energia



Fonte: Byju's (2025).

Para as perovskitas de haleto, os orbitais eletrônicos que são responsáveis pela banda de valência e de condução são respectivamente, os orbitais dos ânios haletos Cl^- , Br^- , I^- , e o cátion do grupo B, geralmente sendo Sn^{2+} ou Pb^{2+} .

1.3 Impacto da simetria nas perovskitas de haleto

Vejamos como a influência da simetria nas perovskitas de haletos alteram suas propriedades ópticas e eletrônicas, tomando como análise o brometo de chumbo e césio ($CsPbBr_3$), onde (WELYAB *et al.*, 2023), sintetizaram nanocristais de $CsPbBr_3$ utilizando azeite de oliva e oleilamina à temperatura ambiente. De acordo com a Figura 5 vemos que a perovskita tem transições de fase, a estrutura ortorrômbica (grupo espacial Pbnm) observada em temperaturas mais baixas tem menos simetria devido a distorções nos octaedros $PbBr_6$, e devido ao aumento da temperatura, a simetria ortorrômbica passa a ser tetragonal (I4/mbm) a 88°C e de tetragonal para cúbica (Pm-3m) a 130°C. Além do grupo espacial, as diferenças entre as simetrias está nas dimensões da célula unitária, a menor unidade periódica da estrutura cristalina, onde denominamos sendo os parâmetros de rede.

- Simetria cúbica:

Os parâmetros de rede, a , b , c (comprimento ao longo do eixo x, eixo y e eixo z, respectivamente) são iguais e os ângulos α , β e γ (ângulo entre b e c , a e c e a e b , respectivamente)

são iguais à 90 graus, há uma alta simetria, incluindo os eixos de rotação de ordem 3 e 4.

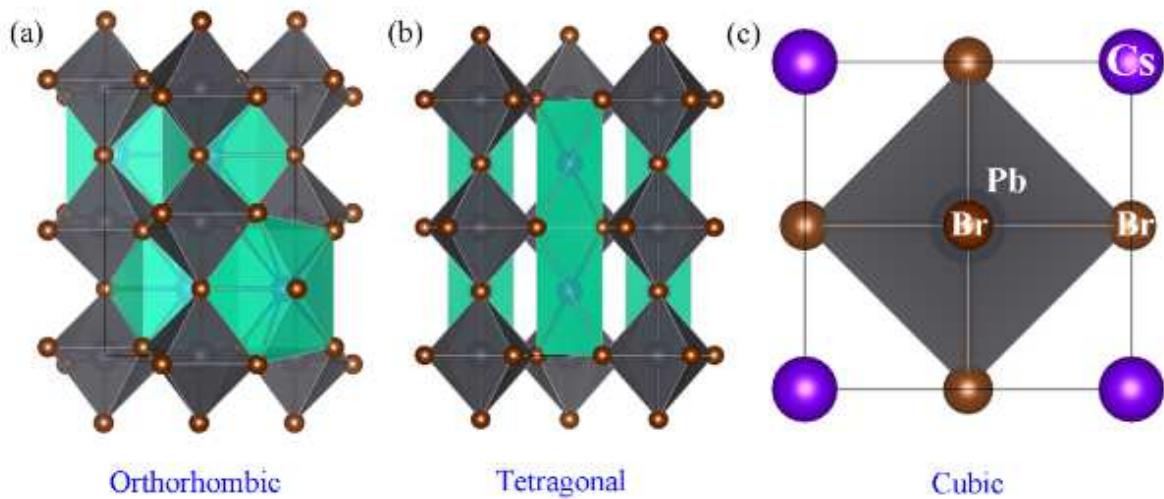
- Simetria tetragonal:

Temos que, $a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma$, é menos simétrico, pois não possui as simetrias cúbicas de ordem 3.

- Simetria Ortorrômbico:

Temos que, $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma$, há menos elementos de simetria em relação à tetragonal, sem eixos de rotação de ordem 4.

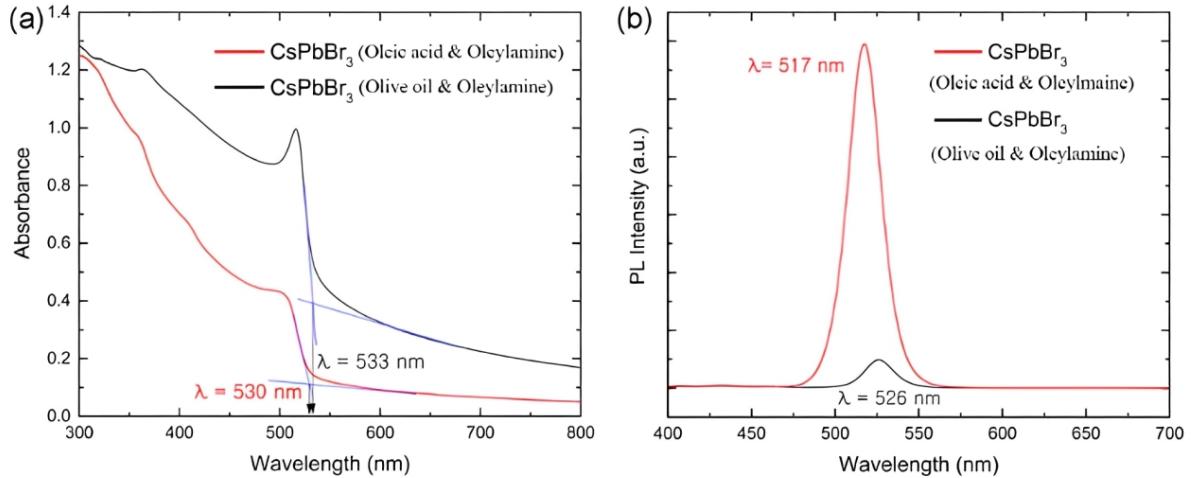
Figura 5 – Transições de fase do $CsPbBr_3$



Fonte: Welyab *et al.* (2023).

Tais transições afetaram diretamente as propriedades eletrônicas e os valores de E_g , visto que o bandgap do $CsPbBr_3$ obteve valor de 2,40 eV na fase cúbica e 2,31 eV na fase ortorrômbica, essa mudança nos valores de E_g é devido a diminuição da simetria. Assim, houve um impacto direto nas medições de fotoluminescência (PL), onde os nanocristais sintetizados com azeite de oliva e oleilamina, resultaram em um desvio para o vermelho no espectro de emissão, com o pico de PL deslocando-se de 517 nm para 526 nm em comparação com aqueles obtidos com ácido oleico e oleilamina, como mostra a Figura 6:

Figura 6 – Medições de PL



Fonte: Welyab *et al.* (2023).

Temos que, no estudo de (WELYAB *et al.*, 2023) os nanocristais sintetizados com azeite de oliva e oleilamina apresentaram um deslocamento no espectro de PL ($\lambda = 526$ nm), enquanto aqueles obtidos com ácido oleico e oleilamina tiveram um pico em $\lambda = 517$ nm. Esse deslocamento pode ser atribuído a uma maior fração da fase ortorrômbica, que possui um bandgap menor devido à menor simetria e maior distorção estrutural.

De certo, os dados experimentais vão de acordo com o que temos na literatura: *O fator de tolerância de Goldschmidt (t)* dado por:

$$t = \frac{r_a + r_x}{\sqrt{2}(r_b + r_x)} \quad (1.1)$$

Onde:

- r_a = raio do cátion no sítio A
- r_b = raio do cátion no sítio B
- r_x = raio do ânion haleto

Esse fator indica o quão bem os íons se ajustam na estrutura perovskita:

Se $t \approx 1$, a estrutura tende a ser cúbica e altamente simétrica, já que teremos uma sobreposição melhor dos orbitais, gerando uma maior banda de valência e menor band gap.

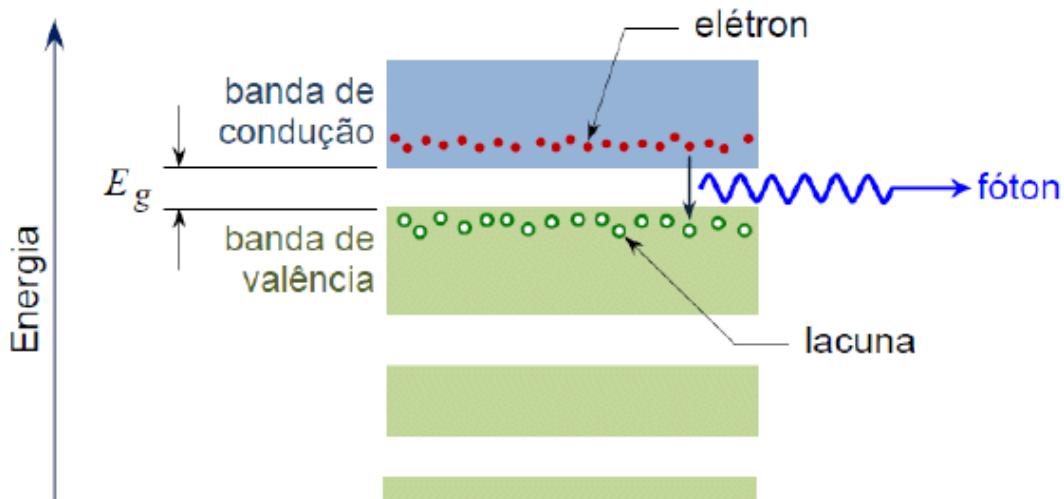
Se $t < 1$, haverá distorções que fazem a estrutura ser tetragonal ou ortorrômbica, causando uma menor sobreposição orbital, logo uma maior separação entre bandas e por consequência um band gap maior.

Para $t > 1$, não temos estruturas na forma de perovskitas, devido à altíssimas deformações.

Logo, é de suma importância entender como as distorções nos octaedros BX_6 influenciam o band gap e a mobilidade de carga, pois esses fatores têm impacto direto nas propriedades eletrônicas e no desempenho dos dispositivos formado pelos mesmos. Ademais, é notório que esses dados experimentais mostram como a simetria impacta nos valores de E_g e como isto é visto nas medições de fotoluminescência. Logo, focaremos neste fenômeno que ocorre nas perovskitas de haleto: A luminescência.

1.4 Processo de Luminescência

Figura 7 – Princípio da emissão de luz por um semicondutor



Fonte: Morais *et al.* (2015).

Uma característica comum em diversas perovskitas de haleto é a luminescência, este fenômeno ocorre por meio da absorção de uma energia de uma fonte externa e sua posterior reemissão na forma de luz. Como discutido na seção anterior sobre a teoria das bandas no estado sólido e esquematizado pela figura 7, a estrutura eletrônica dos semicondutores é caracterizada pela presença de um band gap E_g , que separa a banda de valência da banda de condução. Logo, para que ocorra a luminescência, é necessário que a energia da radiação incidente seja suficiente para excitar eletrões da banda de valência para a banda de condução e que haja uma recombinação direta do eletrón com a lacuna.

Essa condição é satisfeita quando a energia do fóton incidente (E_{fot}) é igual ou maior que a do band gap do material: (KITTEL, 2005)

$$E_{fot} = h\nu \geq E_g \quad (1.2)$$

Onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton.

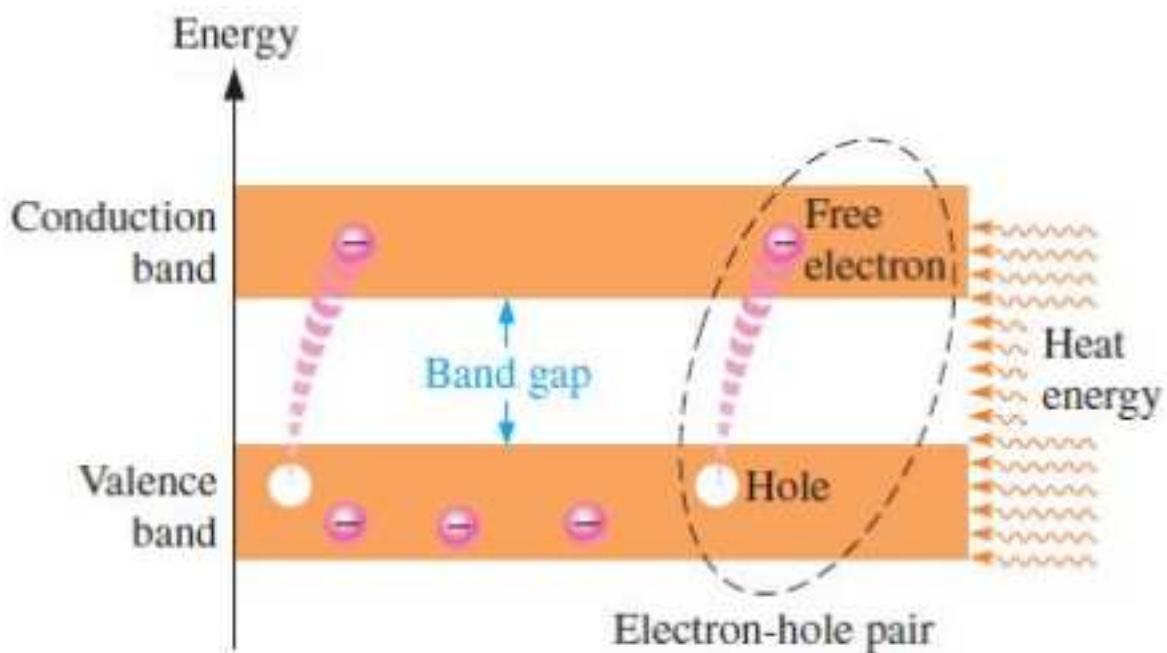
Sendo assim, após a excitação, o elétron na banda de condução e a lacuna deixada na banda de valência interagem pois o elétron tem carga negativa e lacuna possui carga positiva, resultando em uma força eletrostática atrativa descrita pela Lei de Coulomb, logo temos um par elétron-lacuna, da qual denominamos de *excitons*, a estabilidade desse par depende da energia de ligação, que depende da constante dieletrica do material e pela massa efetiva dos portadores. Além disso, esse par pode se recombinar espontaneamente, levando à emissão de um fóton com energia próxima à E_g , esse processo de emissão espontânea é a base da luminescência observada em perovskitas de haleto.

2 EXCITONS EM PEROVSKITAS DE HALETO

2.1 Definição e estrutura

Como visto no capítulo anterior e ilustrado na Figura 8, os excitons são um par formado nos semicondutores pela interação coulombiana entre um elétron e uma lacuna deixada na banda de valência quando o elétron ganha uma quantidade de energia igual ou superior à E_g , os excitons podem se recombinar de forma direta ou indireta impactando as propriedades ópticas do material, além disso sua classificação pode ser caracterizada quanto ao raio de Bohr e à interação com a rede cristalina.

Figura 8 – Representação esquemática da formação de um exciton em um semicondutor



Fonte: Conduction... (2017).

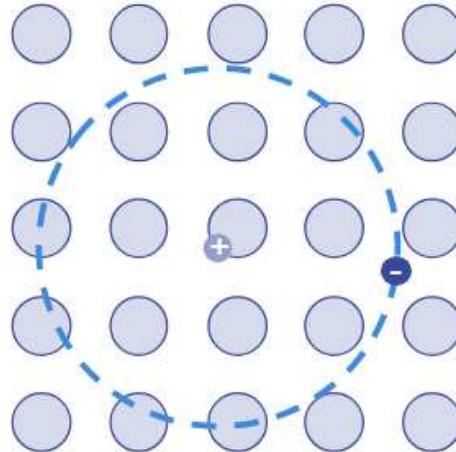
2.2 Tipos de excitons

- Quanto ao raio de Bohr:

- **Exciton de Wannier-Mott ou exciton livre:**

Este tipo de exciton, esquematizado na figura 9 possui um grande raio de Bohr, sendo assim ele pode se mover mais livremente pela estrutura cristalina.

Figura 9 – Excíton de Wannier



Fonte: O’Kane (2022).

Podemos de forma matemática descrever a energia de ligação do exciton utilizando um modelo similar ao átomo de hidrogênio. (PELANT; VALENTA, 2012)

Neste contexto, o buraco assume a função do próton, ao tratarmos o elétron e o buraco como partículas pontuais, definidas por suas cargas e massas efetivas (o que é conhecido como aproximação de massa efetiva), é possível utilizar uma versão adaptada do modelo de Bohr do átomo de hidrogênio. Essa abordagem simplificada nos permite entender diversos dos principais aspectos que aparecem nos espectros ópticos dos excitons de Wannier em semicondutores.

A carga efetiva é reduzida pela constante dielétrica do material e as massas do elétron e do buraco são substituídas por suas massas efetivas (m_{ef}), sendo:

$$E_x(n) = m_{ef} \frac{1}{\epsilon^2 n^2} R_y(H) = \frac{E_x}{n^2} \quad (2.1)$$

Veja que a constante dielétrica ϵ está presente no denominador da equação 2.1, logo, um material que possui um ϵ grande ou pequeno, reduz ou aumenta a força de interação entre o elétron e o buraco, tornando a energia de ligação do exciton mais fraca ou mais forte. Ademais, considerando o valor da energia de Rydberg ($R_y(H)$), energia necessária para ionizar um elétron no estado fundamental do hidrogênio e os valores típicos para semicondutores, $\epsilon \approx 10$ e $m_{ef} \approx 0.1$: (PELANT; VALENTA, 2012)

$$E_x \approx \frac{0.1}{10^2} \cdot 13,6 \text{ eV} \approx 13 \text{ meV} \quad (2.2)$$

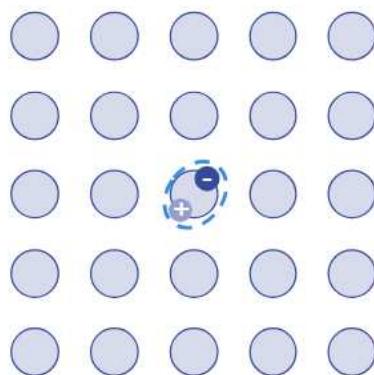
Logo, a energia de ligação do exciton de Wannier é na ordem de dezenas de meV, o que explica sua existência em semicondutores e isolantes, a estabilidade só é possível se o

potencial atrativo do par eletrón-lacuna for forte o suficiente para impedir que o excíton se dissocie devido a colisões com fônonos, ou seja, à medida que a temperatura aumenta, a vibração dos átomos na rede cristalina aumenta, logo a quantidade de fônonos disponíveis para interagir com os excítos irá se intensificar. Assim, E_x deve ser maior do que a energia térmica disponível, dado por: $k_B T$, onde: $k_B = 8.617 \times 10^{-5}$ eV/K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin.

Se a temperatura for alta o suficiente para que a energia térmica do sistema ($k_B T$) seja maior que E_x tal energia será suficiente para fornecer ao elétron energia suficiente para escapar da atração do buraco. Na literatura o valor de 110K é próximo da temperatura onde a energia térmica é aproximadamente igual à energia de ligação dos excítos, para alguns tipos de materiais semicondutores, esse limite foi determinado a partir de experimentos ópticos e térmicos, como: fotoluminescência e espectroscopia de absorção. No entanto, é possível termos atividade excitonica acima desse valor. Logo, temos uma importante conclusão da literatura: Éxcitons em semicondutores ocorrem geralmente em **baixas temperaturas**.

- Excíton de Frenkel:

Figura 10 – Excíton de Frenkel



Fonte: O’Kane (2022).

Esses excítos possuem um pequeno raio de Bohr sendo na mesma ordem que o tamanho da célula unitária e são fortemente ligados, devido ao baixo valor da constante dielétrica do meio. Como esses excítos são altamente localizados, eles possuem uma interação coulombiana muito mais forte, levando a valores de E_x entre 100 meV e 1 eV, muito superiores aos excítos de Wannier-Mott, logo, eles possuem estabilidade em temperaturas acima de 300K. (PELANT; VALENTA, 2012)

- Quanto à interação com a rede cristalina

- Excítons associados à defeitos:

Na síntese de qualquer tipo de perovskita, podem surgir defeitos intrínsecos e defeitos extrínsecos, que influenciam diretamente as propriedades ópticas e eletrônicas do material, os defeitos intrínsecos ocorrem de forma natural na estrutura cristalina e incluem vacâncias atômicas (ausência de átomos na rede) ou deslocamentos estruturais (distorções locais na rede). Estes defeitos podem modificar os níveis de energia do material e atuar como centros de captura de excítons. Já os defeitos extrínsecos são introduzidos intencionalmente por meio da dopagem, onde átomos estranhos ao material original substituem átomos da rede ou se alojam em posições intersticiais. Esses dopantes podem criar níveis eletrônicos que reduzem a energia do sistema favorecendo o aprisionamento de excítons. A interação eletrostática entre o excíton e o defeito reduz a energia total do sistema, tornando energeticamente favorável o aprisionamento, isso o estabiliza em uma posição fixa, em vez de deixá-lo se mover livremente pelo material. A consequência disso será uma mudança no tempo de vida do excíton e sua eficiência de emissão.

Pelant e Valenta (2012)

Excítons autoaprisionados:

Quando o excíton se forma em um material, ele pode interagir fortemente com os átomos da rede cristalina, especialmente através da interação com fônon (vibrações da rede). Se essa interação for suficientemente forte, é possível que ocorra uma reorganização da rede, onde o campo elétrico gerado pelo excíton pode induzir um deslocamento local dos átomos ao redor dele, essa distorção estrutural reduz a energia do sistema, criando um mínimo energético onde o excíton fica preso, como a estrutura ao seu redor se ajusta para estabilizá-lo, o par eletron-buraco perde sua mobilidade, tornando-se localizado em uma região específica do cristal. Chu et al. (2024)

2.3 Portadores de carga vs Excítons

Portadores de carga livres são elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência que não estão ligados entre si como os excitons estão, eles podem se recombinar radiativamente ou não radiativamente.

Existem algumas formas experimentais de diferenciar: Se a energia do pico de emissão for de origem excitônica teremos a ocorrência de uma energia ligeiramente abaixo da energia de gap do material. Se a emissão estiver exatamente no bandgap ou acima, pode ser de

portadores livres. Além disso, quando há temperaturas altas, os excitons tendem a se dissociar em portadores livres, vale ressaltar que se a emissão muda significativamente com a diminuição da temperatura, podemos ter indícios de um processo excitônico.

Um exemplo de emissão por portadores de carga livres ocorre no Arseniato de Gálio (GaAs), ele é um semicondutor de gap direto muito utilizado em lasers e LEDs infravermelhos. É visto que nesse material, a recombinação dominante em temperaturas ambientes ocorre entre elétrons e buracos livres, sem a formação significativa de excitons, pois a energia térmica é suficiente para dissociá-los, como visto anteriormente, dessa forma a luminescência principal vem da recombinação de portadores livres, que resulta também em uma emissão de luz eficiente. Buencuerpo et al. (2022)

2.4 Relação entre band gap e energia de ligação do exciton

Outro ponto importante a se considerar é o tempo de vida do exciton, esse parâmetro juntamente com o band-gap do material é deveras significativo para o ajuste e compreensão da luminescência.

Hansen et al. (2023) discutem a importância das propriedades excitônicas nas perovskitas de haleto 2D (*HPs*), destacando a relação entre o band-gap (E_g) e a energia de ligação do exciton (E_b), com medições de 31 tipos diferentes de *HPs*, foi encontrado valores para a energia de ligação do exciton (E_b) menores que os reportados pela literatura, isso conclui que os métodos de medição de tais valores estão falhos. Vale enfatizar que o foco deste trabalho não consiste em realizar essa discussão, mas a partir dos resultados correlacionar band-gap com a energia de ligação do exciton, e por consequência, seu tempo de vida e como isso impacta na luminescência.

(HANSEN *et al.*, 2022) utiliza métodos específicos para a determinação dos valores de E_g e E_b como: Efeito Franz-Keldysh, onde a medição de E_g ocorre quando um campo elétrico aplicado a um semicondutor altera a forma da borda de absorção perto da energia da banda proibida. Experimentalmente, esse efeito é comum em materiais tridimensionais (3D) e transições interbanda em sistemas 2D. Assim que um campo elétrico externo é aplicado, os estados da banda de condução e da banda de valência se curvam, isto fará com que fôtons de energia ligeiramente menor que E_g sejam absorvidos devido a tunelamento assistido pelo campo elétrico. Matematicamente, isso é descrito por funções de Airy, que resultam em uma estrutura oscilatória na borda da absorção interbanda, logo ao aplicar um campo elétrico, o espectro

EA (eletroabsorção) mostra picos e vales periódicos na região de E_g , usados para determinar sua posição. Já o efeito Stark, ocorrendo quando um campo elétrico externo é aplicado a um sistema de éxcitons, modificando os níveis de energia dos mesmos, o que irá alterar a energia de absorção do material, este deslocamento é mensurável através da mudança na posição dos picos de absorção no espectro óptico. Logo, se a absorção do éxciton ocorre em uma certa energia E_1 , a presença de um campo elétrico faz com que a absorção se move para uma energia ligeiramente mais baixa, $E_2 = E_1 - \Delta E_1$. Nesse contexto, E_1 representa a transição excitônica (onde ocorre a criação do éxciton) antes do efeito do campo elétrico, enquanto E_2 é a energia do estado mais baixo do éxciton, o qual é afetado pelo campo elétrico.

A partir da posição do pico no espectro (antes e depois da aplicação do campo elétrico) podemos determinar o valor de E_2 , e partir dele determinar a energia de ligação do éxciton E_b , onde:

$$E_b = E_g - E_2 \quad (2.3)$$

Agora, de acordo com a Figura 11 abaixo veremos como E_g e E_b se relacionam, e como podemos correlacionar isso com o tempo de vida do exciton.

Figura 11 – Valores medidos para E_g e E_b

Organic cation	d_{002} (Å)	ϵ_{∞}	ϵ_0	ϵ_{MHz}	μ (m ₀)	E_g (eV)	E_b (meV)	$\langle r \rangle$ (Å)	
BA ₂ PbI ₄ (I)	butylammonium	13.81	3.19	7.06	0.111	2.626 ± 0.004	228 ± 5	13.9	
BA ₂ PbI ₄ (II)	butylammonium	13.04	3.30	6.70	11.2	0.139	2.831 ± 0.002	256 ± 4	13.2
(C ₅) ₂ PbI ₄ (III)	amylammonium	14.52					2.845 ± 0.002	272 ± 5	12.8
(C ₆) ₂ PbI ₄ (I)	hexylammonium	16.35					2.579 ± 0.004 ^a	235 ± 6 ^a	13.7
(C ₇) ₂ PbI ₄ (I)	heptylammonium	18.31			10.1		2.627 ± 0.008	246 ± 9	13.4
(C ₇) ₂ PbI ₄ (II)	heptylammonium	17.12	2.99	6.69		0.147	2.844 ± 0.002	277 ± 4	12.7
(C ₁₀) ₂ PbI ₄ (II)	decylammonium	21.21	2.77	5.11	8.2	0.141	2.878 ± 0.003	298 ± 4	12.3
(C ₁₂) ₂ PbI ₄ (II)	dodecylammonium	24.51					2.869 ± 0.002	292 ± 3	12.4
(C ₁₄) ₂ PbI ₄ (II)	tetradecylammonium	27.08	2.42			0.135	2.882 ± 0.003	297 ± 4	12.3
(C ₁₆) ₂ PbI ₄ (II)	hexadecylammonium	29.65					2.877 ± 0.003	300 ± 4	12.2
PEA ₂ PbI ₄	phenethylammonium	16.34	3.29	6.18	10.5	0.108*	2.589 ± 0.004	223 ± 4	14.1
EOA ₂ PbI ₄	ethanolammonium	10.05	3.94	13.61		0.122	2.378 ± 0.005	55 ± 7	30.1
TEA ₂ PbI ₄	thiopheneethylammonium	15.75					2.607 ± 0.004	218 ± 4	14.2
5F-PEPI	5-fluoro-phenethylammonium	16.82	3.03				2.759 ± 0.002	274 ± 3	12.7
HDAPbI ₄	hexamethylenediammonium	25.96					2.817 ± 0.003	248 ± 5	13.4

Fonte: O’Kane (2022).

A tabela acima mostra como E_g e E_b estão correlacionados. É notório para materiais com gap de banda maior, a energia de ligação excitônica também tende a ser maior. Essa correlação pode ser explicada porque, em materiais com E_g alto, os éxcitons são mais confinados espacialmente, aumentando sua energia de ligação.

Logo, para um éxciton que possui E_b baixo isto implica que o tempo de vida será muito curto, o que significa que o éxciton pode se dissociar rapidamente em elétrons e buracos ou sofrer recombinação não radiativa antes de emitir luz. No entanto, éxcitons com o tempo

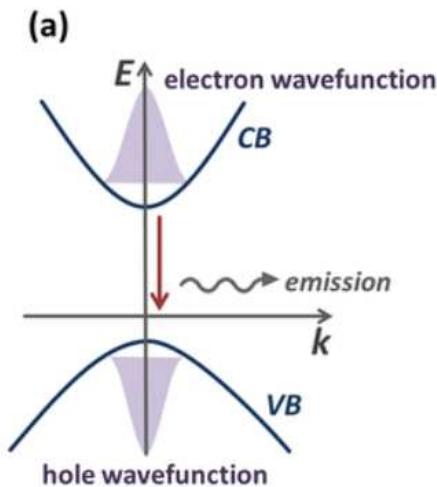
de vida muito longo também podem se recombinar de forma não radiativa, já que um tempo de vida longo pode resultar em muita interação com outras moléculas na estrutura cristalina e até mesmo interações com as vibrações da rede, o que pode dissipar a sua energia tornando a probabilidade de recombinação direta menor, logo é necessário analisar caso à caso. Ademais, para as perovskitas de haleto isso reduz a eficiência de fotoluminescência (PL). No entanto é bastante útil para dispositivos fotovoltaicos e fotodetectores, já que é preferível que os excitons se separem rapidamente e gerem corrente elétrica em vez de se recombinarem e emitirem luz. É certo que os outros três parâmetros (raio do exciton, constante dielétrica e massa reduzida) influenciam fortemente nos valores de E_b , pela tabela vemos que excitons de raio menores possuem valores de E_b maiores, mostrando que o elétron e o buraco estão fortemente ligados, logo, temos *excitons de Frenkel* por exemplo, além disso as outras relações desses três parâmetros são possíveis de averiguar pela Equação 2.1 ou pela comparação entre os valores com a tabela acima.

2.5 Recombinação radiativa e não radiativa

Temos pela Figura 7 que os elétrons da banda de condução podem voltar à banda de valência, denominamos esse processo como recombinação de pares elétron-buraco ou recombinação simples em semicondutores. Essa recombinação do par pode ocorrer de duas formas. (KITTEL, 2005)

- 1) Recombinação radiativa

Figura 12 – Band gap direto



Fonte: Zelenina (2015).

Temos pela Figura 12 acima um exemplo de gap direto, o que ocorre nos *GaAs*, a recombinação radiativa ocorre sem mudança significativa no vetor de onda k , o elétron e o buraco possuem aproximadamente o mesmo valor de k antes da recombinação. A emissão de um fóton de energia E e momento p satisfaz a seguinte relação de dispersão da luz:

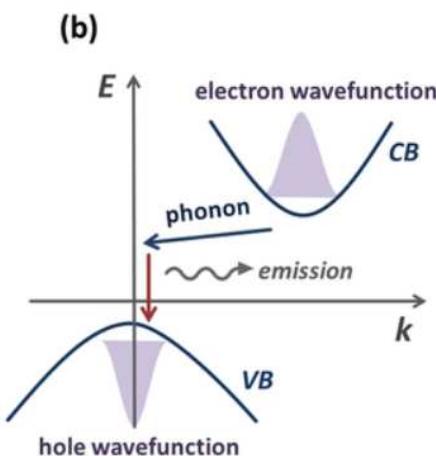
$$p_{\text{fóton}} = h k_{\text{fóton}} \quad (2.4)$$

onde é h é a constante de Planck.

Como o momento do fóton emitido é muito pequeno em comparação ao momento dos elétrons no sólido, a conservação de momento é satisfeita sem necessidade de interação com fônon. Dessa forma, a recombinação ocorre de maneira eficiente, resultando na emissão de luz com energia aproximadamente igual ao band gap, isto ocorre pois o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão alinhados para o mesmo valor de k . Assim, na recombinação direta, o momento inicial (elétron e buraco) deve ser aproximadamente igual ao momento final (fóton emitido). (KITTEL, 2005)

- 1) Recombinação não radiativa

Figura 13 – Band gap indireto



Fonte: Zelenina (2015).

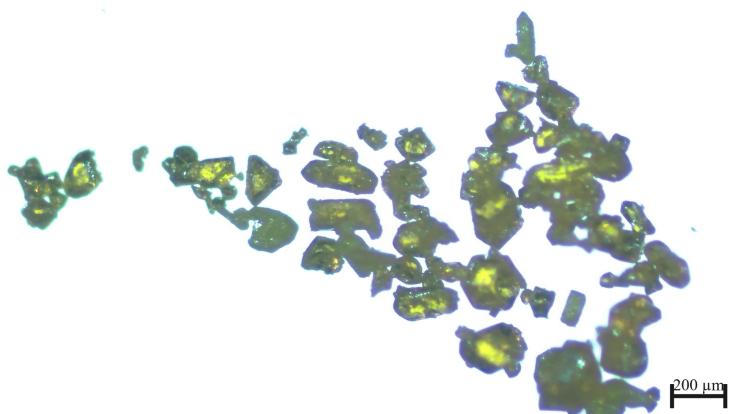
Temos que o vetor de onda k não é o mesmo nos extremos das bandas, logo, para que ocorra a conservação do momento é necessário a participação de um fônon, que fornece ou retira o momento necessário para a transição, pois o vetor de onda do fóton é muito pequeno, dessa forma ele sozinho não consegue satisfazer a conservação de momento. Esse processo torna a recombinação radiativa menos eficiente, já que a maior parte da energia dos elétrons pode ser dissipada devido essa interação com a vibração da rede cristalina. (KITTEL, 2005)

3 ANÁLISE DE ESPECTROS DE LUMINESCENCIA

3.1 Espectros Luminescentes

Para que seja possível sintetizar de forma geral tudo o que foi visto até o momento, será realizado uma análise de espectros luminescentes devido à excitons na perovskita de haleto: $CsPbBr_3$ (Brometo de césio e chumbo), exposto pela Figura 14, sintetizada por evaporação lenta e caracterizada por difração de raios-X, espectroscopias Raman e fotoluminescência.

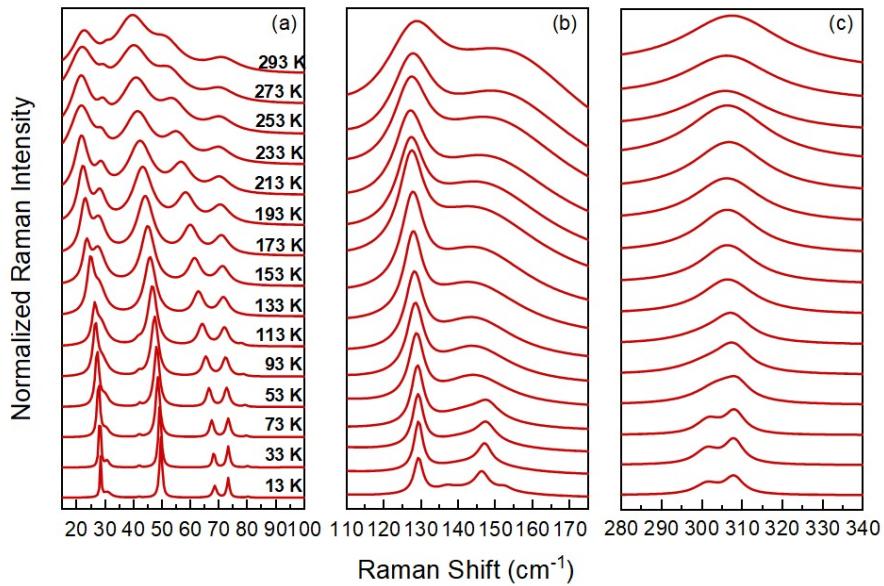
Figura 14 – Imagens dos cristais de $CsPbBr_3$, obtidos por microscopia óptica feita por Wagner Pereira



Fonte: Pereira (2024).

No espectro Raman dado pela Figura 15, quando a temperatura diminui, o espectro Raman apresenta maior nitidez e melhor definição dos picos, resultado da redução da agitação térmica, que permite uma melhor resolução dos modos vibracionais. Além disso, não foram detectadas evidências de transição de fase estrutural nas variações de temperatura investigadas, logo toda a discussão feita sobre os impactos dos tipos de simetria nos espectros de fotoluminescência onde foi utilizado o artigo do Welyab como base não será necessário para a nossa análise.

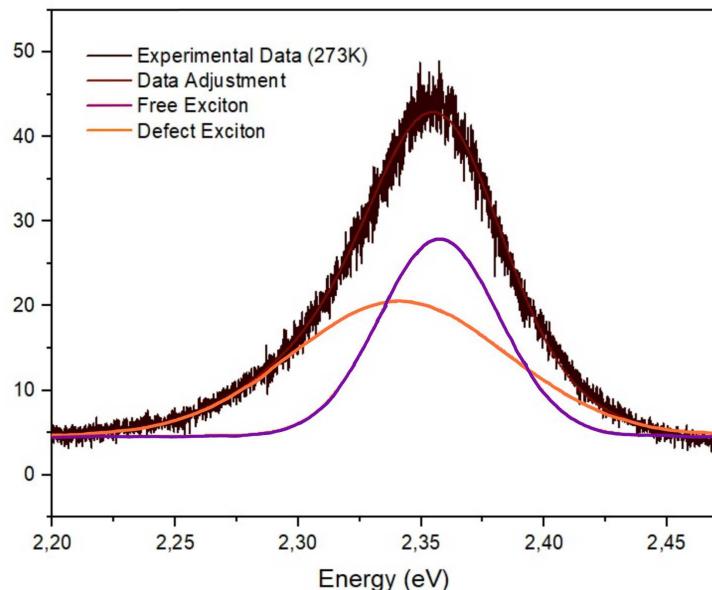
Figura 15 – Espectro Raman à baixas temperaturas.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

De certo, analisando o espectro luminescente abaixo:

Figura 16 – Espectro Luminescente à T de 273 K.



Fonte: Elaborada pela autora (2024)

Como mostrado na Figura 16, à temperatura ambiente (273K), não temos um único pico de emissão centrado na borda da banda proibida da qual teria uma energia próxima ou igual ao band gap do material, assim caso isso ocorresse teríamos uma recombinação que seria feita diretamente na forma de banda-banda (elétrons da banda de condução recombinando diretamente com buracos na banda de valência) ou seja, não havendo um estado ligado antes da recombinação,

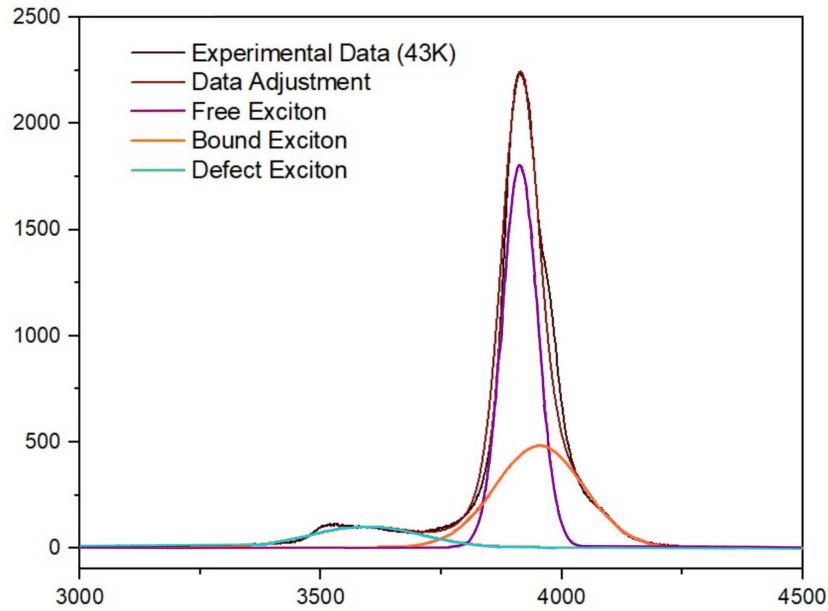
dessa forma os eletróns vão diretamente da banda de condução para a banda de valência, emitindo um fotón com energia próxima ao band gap do material. O que é visto no espectro é que ele precisa ser ajustado como a soma de múltiplas curvas, onde temos uma curva com um pico de energia mais alta ($\approx 2,36$ eV) e outra curva com pico de energia menor ($\approx 2,32$ eV), essas duas curvas respectivamente são assinaturas de: **éxcitons livres e éxcitons associados a defeitos**.

De forma geral, os éxcitons livres, ou éxcitons de Wannier, possuem um grande raio de Bohr e englobam diversas células unitárias, sendo assim, ele pode se mover mais livremente pela estrutura cristalina. A assinatura desse tipo de excíton é ter um pico de emissão com energia menor que o band gap, isso ocorre já que uma parte da energia do sistema é usado para manter o par eletrón-buraco ligados (E_b). Outro fato é que também foi visto é que a maioria dos éxcitons em semicondutores ocorrem em baixas temperaturas, no entanto em temperatura ambiente já temos atividade excitonica, isso mostra que a energia de ligação do excíton é forte o suficiente para superar a energia térmica do sistema, já que a maioria dos excitons só permanecem no estado ligado até uma temperatura de $110K$, se dissociando com temperaturas acima. Isso mostra a alta estabilidade do material, e sua aplicação em condições normais de temperatura sem a necessidade de seu resfriamento.

Já os picos associados ao éxcitons devido à defeitos, aparecem com energia ainda menor, já que quando encontram um defeito estrutural (vacâncias, intersticiais, ou impurezas), ele pode ficar preso em um potencial local, este aprisionamento reduz sua energia, deslocando a emissão para valores ainda menores que os do éxciton livre. Vale ressaltar que um éxciton preso à um defeito não ficará confinado para sempre, é possível que com o aumento da temperatura, ou seja, elevando a energia térmica, aumenta-se também a probabilidade de que esses éxcitons atinjam energia suficiente para se dissociar do defeito.

Veremos agora, para o mesmo material um espectro luminescente para baixas temperaturas.

Figura 17 – Espectro Luminescente à temperatura de 43 K.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Nesse caso, de acordo com a Figura 17, para uma temperatura de 43K tivemos uma emissão intensa a 525 nm, e outra assinatura de excitons com pico de energia ainda menor que a energia do exciton associado à defeitos, da qual denominados de **excitons ligados**. Em baixas temperaturas como 43K, temos que a energia térmica do sistema não é suficiente para dissociar o exciton, dessa forma ele fica aprisionado em um local específico da rede cristalina. Essa forte emissão a 525nm ocorre pois a captura de excitons por defeitos ou estados ligados se torna mais evidente à medida que a temperatura diminui. Já que em baixas temperaturas, a interação com fônonos se reduz, diminuindo assim a probabilidade de dissipação não radiativa e favorecendo as recombinações radiativas. Como resultado, a luminescência observada desses estados se torna mais manifesto. De certo, se compararmos esse espectro com temperaturas mais altas, espera-se que a intensidade da emissão associada aos excitons ligados diminua gradativamente, pois o aumento da energia térmica favorece a dissociação desses estados.

A principal razão para o deslocamento observado entre os gráficos das Figuras 16 e 17 é a diferença na escala do eixo X. No primeiro gráfico, os dados estão em energia (eV), enquanto no segundo, o eixo X está em número de onda (cm^{-1}).

De acordo com (MARONGIU *et al.*, 2019) mesmo que os excitons sejam numericamente inferiores aos portadores livres, eles são fundamentais para a emissão de luz nas perovskitas. Pois a taxa de recombinação radiativa dos excitons é significativamente maior, superando a contribuição dos portadores livres, o que vemos nos espectros das Figuras 16 e 17.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi conduzida uma revisão da literatura sobre o papel dos excítons em perovskitas de haleto, discutindo desde sua definição e estrutura até os processos de recombinação e suas consequências na luminescência desses materiais. Compreender o mecanismo desses pares de elétron-buraco é crucial para o progresso da optoeletrônica, já que afetam de forma direta a eficácia de dispositivos que utilizam esses semicondutores.

É notório que a relação entre a energia de ligação do exciton e o espaço entre as bandas do material é fundamental para a estabilidade da luminescência, afetando diretamente processos de recombinação. Além disso, a existência de defeitos ou impurezas na estrutura cristalina pode funcionar como pontos de captura, modificando a eficácia da fotoluminescência dos materiais. De certo, a revisão da literatura indica que vários processos experimentais e teóricos têm sido empregados para entender essas interações, contudo, ainda existem obstáculos a serem vencidos para uma descrição completa e exata.

Portanto, os resultados desta análise legitimam os estudos recentes e ressaltam a necessidade de um estudo mais aprofundado sobre os mecanismos de interação entre excítons e defeitos na estrutura cristalina, seu tempo de vida e formação, se tornando um candidato propício de estudo para que possamos compreender como eles afetam de forma significativa a eficácia da luminescência em dispositivos que utilizam as perovskitas de haleto.

REFERÊNCIAS

- AKKERMAN, Q. A.; MANNA, L. What defines a halide perovskite? **ACS Energy Letters**, [s. l.], v. 5, n. 7, p. 2051–2060, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.0c00039>. Acesso em: 14 fev. 2025.
- BYJU'S. **What Are Energy Bands**. 2025. Imagem extraída do site. Disponível em: <https://byjus.com/physics/what-are-energy-bands/>. Acesso em: 14 fev. 2025.
- CONDUCTION Electrons and Holes. 2017. Disponível em: <https://electronics143.wordpress.com/2017/03/05/conduction-electrons-and-holes/>. Acesso em: 10 fev. 2025.
- ESPECTRO Raman a baixas temperaturas. 2024. Imagem criada pela autora usando Origin.
- HANSEN, K. R.; MCCLURE, C. E.; COLTON, J. S.; WHITTAKER-BROOKS, L. Franz-keldysh and stark effects in two-dimensional metal halide perovskites. **PRX Energy**, v. 1, p. 013001, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PRXEnergy.1.013001>. Acesso em: 14 fev. 2025.
- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005. ISBN 978-0471415268.
- MARONGIU, D.; SABA, M.; QUOCHI, F.; MURA, A.; BONGIOVANNI, G. The role of excitons in 3d and 2d lead halide perovskites. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], 2019. Acesso em 14 fev. 2025.
- MORAIS, A.; NUNES, M. V. A.; TOSTES, M. E. d. L. **Análise da Eficiência Energética com o Uso do RETScreen Considerando Implementação de Iluminação a LED no Complexo Predial da SUDAM**. 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/305201038_Analise_da_Eficiencia_Energetica_com_o_Uso_do_RETScreen_Considerando_Implementacao_de_Iluminacao_a_LED_no_Complexo_Predial_da_SUDAM. Acesso em: 11 fev. 2025.
- O'KANE, M. **Exciton: an introduction**. 2022. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/what-is-an-exciton>. Acesso em: 11 fev. 2025.
- PELANT, I.; VALENTA, J. **Luminescence Spectroscopy of Semiconductors**. Oxford: Oxford University Press, 2012. ISBN 978-0199235421.
- PEREIRA, W. **Cristais de CsPbBr**. 2024. Imagem fornecida por Wagner Pereira, uso pessoal.
- THOMSON, S. **Observing Phase Transitions in a Halide Perovskite Using Temperature Dependent Photoluminescence Spectroscopy**. 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/325314706_Observing_Phase_Transitions_in_a_Halide_Perovskite_Using_Temperature_Dependent_Photoluminescence_Spectroscopy. Acesso em: 14 fev. 2025.
- WELYAB, G.; ABEBE, M.; MANI, D.; KIM, J. Y. All-inorganic cspbbr3 perovskite nanocrystals synthesized with olive oil and oleylamine at room temperature. **Micromachines**, [s. l.], v. 14, n. 7, p. 1332, 2023.
- YU, B.; TAN, M.; LI, D.; MENG, Q. **The Stability of Inorganic Perovskite Solar Cells: from materials to devices**. 2025. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/370785603_The_Stability_of_inorganic_perovskite_solar_cells_from_Materials_to_Devices. Acesso em: 10 fev. 2025.

ZELENINA, A. **Silicon nanocrystals in various dielectric matrices: structural and optical properties.** Tese (Doutorado) — Doctoral Thesis, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/303523076_Silicon_nanocrystals_in_various_dielectric_matrices_structural_and_optical_properties. Acesso em 13 fev. 2025.

ZHAO, Y.; XIANG, H.; RAN, R.; ZHOU, W.; WANG, W.; SHAO, Z. **Imagen de Beyond two-dimension:** one- and zero-dimensional halide perovskites as new-generation passivators for high-perfomance perovskite solar cells. Elsevier, 2023. 189-208 p. Figura extraída do artigo, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2023.04.039>. Acesso em: 14 fev. 2025.