



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

RIAN FERNANDES DA SILVA

**INFLUÊNCIA DO ESPAÇADOR ORGÂNICO EM PROPRIEDADES
OPTOELETRÔNICAS DE PEROVSKITAS DE HALETOS DO TIPO
RUDDLESDEN-POPPER**

FORTALEZA

2025

RIAN FERNANDES DA SILVA

INFLUÊNCIA DO ESPAÇADOR ORGÂNICO EM PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS
DE PEROVSKITAS DE HALETOS DO TIPO RUDDLESSEN-POPPIER

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal

FORTALEZA

2025

RIAN FERNANDES DA SILVA

INFLUÊNCIA DO ESPAÇADOR ORGÂNICO EM PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS
DE PEROVSKITAS DE HALETOS DO TIPO RUDDLESSEN-POPPER

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

Aprovada em: 20 de Fevereiro de 2026

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio
Departamento de Física
Universidade Federal do Pará (UFPA)

À minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

À minha família, em especial à minha mãe Lucielma Fernandes da Silva, por todo o apoio fornecido durante essa jornada, sem o qual o caminho percorrido até aqui seria muito mais difícil.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal, pelo acolhimento no grupo de pesquisa e por todo apoio, incentivo e conhecimentos repassados a mim até aqui. Muito obrigado pela paciência com o meu desenvolvimento e pelos valiosos conselhos ao longo do mestrado.

Aos colegas e professores do Laboratório de Medidas Ópticas e Elétricas (OPEMLab) e do Laboratório de Cristalografia Estrutural (LabCrEs), com os quais aprendi muito ao longo do mestrado. Em especial, ao Cássio César Silva Soares pelo suporte e contribuição essencial para a realização deste trabalho.

Aos amigos da Sala 15, Lúcio Sousa e Felipe Ravi, que sempre estiveram disponíveis para ajudar quando precisei. Agradeço também aos professores e amigos do Instituto Federal do Ceará (IFCE), *Campus* Tianguá, os quais participaram de uma etapa importante em minha formação.

Agradeço aos membros da banca avaliadora pela disponibilidade e tempo dedicado a contribuir com o trabalho e a todos que contribuíram com a minha formação de forma direta e indireta.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“[...] a natureza não revela seus mistérios tão facilmente.”

(Ivan Pelant)

RESUMO

As perovskitas de haleto 2D do tipo Ruddlesden-Popper se tornaram materiais promissores para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos por suas notáveis propriedades ópticas, que podem ser ajustadas para diferentes finalidades devido à versatilidade de sua estrutura cristalina. Neste trabalho, explora-se a influência do ajuste molecular de cátions espaçadores orgânicos nas propriedades optoeletrônicas do cristal R_2PbI_4 , onde R é o butilamônio (BA), hexilamônio (HA) ou feniletilamônio (PEA). A difração de raios X de monocristal revela que a escolha do cátion orgânico influencia a simetria do cristal. As medidas ópticas mostram características de emissão de fotoluminescência (PL) de picos duplos, com a PL resolvida no tempo indicando que os tempos de emissão são fortemente dependentes do cátion orgânico. O acoplamento elétron-fônon (EPC) foi estudado a partir de espectros de emissão de PL a baixas temperaturas e também mostrou dependência do espaçador. Nossos resultados destacam o papel crítico da estrutura do espaçador orgânico no ajuste do EPC e das propriedades ópticas, oferecendo um caminho para a personalização desses materiais para aplicações optoeletrônicas.

Palavras-chave: perovskitas Ruddlesden-Popper; acoplamento elétron-fônon; propriedades optoeletrônicas.

ABSTRACT

Two-dimensional Ruddlesden-Popper halide perovskites have become promising materials for the development of optoelectronic devices due to their remarkable optical properties, which can be tailored for different purposes because of the versatility of their crystalline structure. In this work, we explore the influence of molecular tuning of organic spacer cations on the optoelectronic properties of the R_2PbI_4 crystal, where R is butylammonium (BA), hexylammonium (HA), or phenethylammonium (PEA). Single-crystal X-ray diffraction reveals that the choice of organic cation influences the crystal symmetry. Optical measurements show double-peaked photoluminescence (PL) emission features, with time-resolved PL indicating that emission lifetimes are strongly dependent on the organic cation. The electron-phonon coupling (EPC) was studied based on PL emission spectra at low temperatures and also showed dependence on the spacer. Our results highlight the critical role of the organic spacer structure in tuning EPC and optical properties, offering a pathway for customizing these materials for optoelectronic applications.

Keywords: Ruddlesden-Popper perovskites; electron-phonon coupling; optoelectronics properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de uma perovskita padrão ABX_3	18
Figura 2 – Perovskita de Haleta 2D (a) Ruddlesden-Popper e (b) Dion-Jacobson	19
Figura 3 – Espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes	20
Figura 4 – Níveis de energia nos espalhamentos Stokes, Rayleigh e anti-Stokes	21
Figura 5 – Exemplo de espectro contendo as bandas anti-Stokes, Rayleigh e Stokes	22
Figura 6 – Esquema de uma esfera integradora utilizada em um espectrômetro de UV-Vis	24
Figura 7 – Representação esquemática do processo de fotoluminescência	26
Figura 8 – Estrutura cristalina do (a) $(HA)_2PbI_4$, (b) $(BA)_2PbI_4$ e (c) $(PEA)_2PbI_4$	37
Figura 9 – Esboço de L_i e β_i em uma camada de chumbos no plano ab	38
Figura 10 – Espectro Raman de $(HA)_2PbI_4$ a 300K em (a) baixo e (b) médio número de onda	39
Figura 11 – Espectro Raman de $(BA)_2PbI_4$ a 300K em (a) baixo e (b) médio número de onda	40
Figura 12 – Espectro Raman de $(PEA)_2PbI_4$ a 300 K em (a) baixo, (b, c) médio e (d) alto número de onda	40
Figura 13 – Absorção e emissão de PL para as três amostras	42
Figura 14 – Gráficos Tauc de gaps diretos das três amostras com ajuste nos picos referentes ao processo excitônico	43
Figura 15 – Decaimentos das emissões de PL dos picos de éxciton livre em torno de 520 nm	44
Figura 16 – Decaimentos das emissões em torno de 550 nm para as amostras com BA e HA e em 540 nm para o cristal com PEA	44
Figura 17 – Espectros de emissão de PL de 300 K a 10 K para as três amostras	45
Figura 18 – (a) Espectro de emissão da banda larga em torno de 1,7 eV e curvas de decaimento (b) no centro e (c) ao longo da banda	45
Figura 19 – FWHM dos picos excitônicos para (a) $(BA)_2PbI_4$, (b) $(HA)_2PbI_4$ e (c) $(PEA)_2PbI_4$ com as curvas do ajuste realizado	46
Figura 20 – Espaçamentos entre as camadas inorgânicas	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros relacionados às distorções de octaedros e do plano formado por átomos de Pb	39
Tabela 2 – Resultados dos ajustes de FWHM para os picos excitônicos	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BA	Butilamônio
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada
CND	Módulo de atraso coaxial em nanossegundos
DJ	Dion-Jacobson
DRX	Difração de raios-X
DRS	Espectroscopia de reflectância difusa
EPC	Acoplamento elétron-fônon
FE	Éxciton-livre
FWHM	Largura à meia altura
HA	Hexilamônio
HPs	Perovskitas de haleto
IRF	Função de resposta do instrumento
LA	Acústicos longitudinais
LEDs	Diodos emissores de luz
LO	Ópticos longitudinais
OA	Octilamônio
PbO	Óxido de chumbo
PCE	Eficiência de conversão de potência
PEA	Feniletilamônio
PEAI	Iodeto de feniletilamônio
PL	Fotoluminescência
PPD	Módulo de Detecção de Fótons em Picossegundos
RP	Ruddlesden-Popper
STE	Éxcitons auto-aprisionados
TCSPC	Contagem de fótons únicos correlacionados no tempo
TRPL	Fotoluminescência resolvida no tempo
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
Vis	Visível
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional

LISTA DE SÍMBOLOS

n	Quantidade de camadas de octaedros
∞	Infinito
\hbar	Constante de Planck reduzida
ω_i	Frequência angular do fóton incidente
E_i	Energia inicial
E_f	Energia final
ω_s	Frequência angular do fóton espalhado
ω_M	Módulo da frequência de transição entre os níveis inicial e final
$\tilde{\nu}$	Número de onda
λ_{ex}	Comprimento de onda de excitação
λ_{scatt}	Comprimento de onda espalhado
\mathbf{p}	Momento de dipolo elétrico
\mathbf{E}	Vetor campo elétrico
$\boldsymbol{\alpha}$	Tensor de polarizabilidade
h	Constante de Plack
Q	Coordenadas normais de vibração
$\boldsymbol{\alpha}'_k$	Tensor de polarizabilidade derivado
t	Tempo
$F(R)$	Função Kubelka-Munk
K	Coefficiente de absorção
S	Coefficiente de espalhamento
R_∞	Reflectância relativa entre amostra e padrão
α	Coefficiente de absorção
E_g	<i>Bandgap</i>
ν	Frequência do fóton
γ	Constante que determina o tipo de gap

τ	Tempo de vida
τ_r	Tempo de vida radiativo
τ_{nr}	Tempo de vida não-radiativo
η	Eficiência quântica de luminescência
h	Constante de Planck
k_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
l	Número quântico azimutal
$f(t)$	Concentração de estados excitados
G	Termo de geração
i	Intensidade de luminescência
β	Coefficiente de recombinação
n_e	Número de elétrons
p	Número de buracos
N	População em estado excitado
R	Resposta de luminescência
L	Largura do pulso de excitação
m	Banda de energia
$a(\mathbf{k}, m)$	Volume do potencial de deformação
Φ_{PE}	Potencial piezoelétrico
q	Carga elétrica
ϵ_s	Constante dielétrica estática
U_s	Energia potencial estática
U_∞	Energia potencial eletrônica
ϵ_∞	Constante dielétrica de alta frequência
U_i	Energia potencial iônica
α	Constante de acoplamento da interação Frölich
E_{LO}	Energia dos fônons ópticos longitudinais

Δd	Parâmetro de distorção quadrática média
σ^2	Variância do ângulo de ligação
E_g	<i>Bandgap</i> eletrônico
E_{ex}	Energia de <i>bandgap</i> excitônico
E_b	Energia de ligação do éxciton
τ_{av}	Tempo de vida médio
χ^2	Qui-quadrado
α_v	Largura a meia altura da função Voigt
α_G	Largura a meia altura da gaussiana
α_L	Largura a meia altura da lorentziana
$\Gamma(T)$	Largura a meia altura dependente da temperatura
Γ_0	Contribuição inomogênea independente da temperatura para a largura a meia altura
Γ_{LO}	Contribuição dos fônons ópticos longitudinais para a largura a meia altura
ϵ_w	Constante dielétrica da camada inorgânica
ϵ_b	Constante dielétrica da camada orgânica
μ	Mobilidade de portadores de carga
n_s	Constante de espalhamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Perovskitas	18
2.1.1	<i>Perovskitas de haleto 2D</i>	18
2.2	Espectroscopia Raman	20
2.2.1	<i>Descrição</i>	20
2.2.2	<i>Abordagem clássica</i>	21
2.3	Espectroscopia de reflectância difusa	24
2.4	Espectroscopia de fotoluminescência	25
2.4.1	<i>Centros localizados</i>	27
2.4.2	<i>Centros não localizados</i>	28
2.4.3	<i>Fotoluminescência resolvida no tempo</i>	29
2.5	Acoplamento elétron-fônon	30
2.5.1	<i>Potencial de deformação</i>	30
2.5.2	<i>Mecanismo piezoelétrico</i>	31
2.5.3	<i>Mecanismo Frölich</i>	31
2.5.4	<i>Influência nos espectros de fotoluminescência</i>	33
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	34
3.1	Procedimentos de Síntese	34
3.1.1	<i>Cristais de (BA)₂PbI₄</i>	34
3.1.2	<i>Cristais de (HA)₂PbI₄</i>	34
3.1.3	<i>Cristais de (PEA)₂PbI₄</i>	34
3.2	Confirmação das estruturas cristalinas	35
3.3	Medidas de espectroscopia Raman	35
3.4	Medidas de reflectância difusa	35
3.5	Medidas de fotoluminescência	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Resultados do DRX	37
4.2	Resultados do Raman em temperatura ambiente	38
4.3	Propriedades ópticas	41

5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

A sociedade passou por um acelerado avanço tecnológico nas últimas décadas, nas quais novos dispositivos optoeletrônicos como células solares, diodos emissores de luz (LEDs), fotodetectores e lasers, entre outros, surgiram. Conseqüentemente, a demanda por matéria prima para produzi-los e melhorar a sua eficiência aumentou, principalmente de materiais semicondutores. O silício, por exemplo, que é um dos semicondutores utilizados atualmente em células solares, demanda um alto custo de produção, pois deve ser fundido a altas temperaturas para gerar o silício metálico de altíssima pureza (Jena *et al.*, 2019).

Nesse contexto, as perovskitas de haleto (HPs) surgiram como uma alternativa de materiais de fácil produção e ganharam destaque devido às suas notáveis propriedades optoeletrônicas, incluindo altos coeficientes de absorção, bandgaps ajustáveis e longos comprimentos de difusão de portadores de carga (Dong *et al.*, 2023). As HPs possuem uma estrutura cristalina flexível, que podem ser modificadas para serem usadas em diferentes necessidades optoeletrônicas (He e Liu, 2023), sendo estudadas para aplicações em lasers (Lei *et al.*, 2021), LEDs (Liu *et al.*, 2021), transistores (Liu *et al.*, 2023), fotodetectores (Zhang e Ma, 2025) e células solares (Zhang *et al.*, 2025). Desde o primeiro trabalho publicado por Kojima *et al.* (2009), onde o *power efficiency conversion* (PCE) obtido foi 3,8 %, diversos estudos foram realizados visando melhorar a eficiência e estabilidade de células solares à base de HPs, com recentes avanços obtendo PCEs que ultrapassam 27 % (Green *et al.*, 2025).

As perovskitas de haleto bidimensionais (2D) são estruturas em camadas que surgiram ao se adicionar moléculas orgânicas em perovskitas de haleto padrão. Essa subclasse possui maior estabilidade e estão em debate para aplicações em dispositivos, sendo frequentemente aplicada a fotodetectores ou utilizados em heterojunção com outros materiais em busca de estabilidade sem perda de eficiência. Entretanto, as propriedades desses materiais são afetadas devido aos cátions orgânicos, que podem causar efeitos nem sempre favoráveis, como alta energia de ligação dos éxcitons.

Um dos principais fatores que afetam as propriedades optoeletrônicas desse tipo de material é o acoplamento elétron-fônon (EPC), que consiste na interação entre elétrons em estados excitados e vibrações da rede cristalina (fônons). O EPC desempenha um papel crucial na determinação da mobilidade dos portadores e na recombinação radiativa assistida por fônon (Nandi *et al.*, 2024), que são fatores que influenciam diretamente na eficiência dos dispositivos citados anteriormente. Portanto, estabelecer como os portadores de carga interagem com os

fônons nesses materiais é essencial para o desenvolvimento desses dispositivos.

Neste trabalho, explora-se a influência do ajuste molecular de cátions espaçadores orgânicos nas propriedades optoeletrônicas do cristal R_2PbI_4 , onde R é o butilamônio (BA), hexilamônio (HA) ou feniletilamônio (PEA). Os orgânicos BA e HA são cadeias alquílicas lineares de diferentes comprimentos ligados ao grupo funcional $-NH_3^+$. Por outro lado, a PEA consiste em um anel benzênico ligado a $C_2H_4NH_3^+$. Esses três espaçadores foram amplamente empregados em perovskitas 2D Ruddlesden-Popper (RP) em estudos recentes e possuem características interessantes que podem ter seus efeitos comparados no cristal em estudo, como o fato de possuírem diferentes comprimentos e estrutura molecular distinta, com a PEA possuindo um anel benzênico.

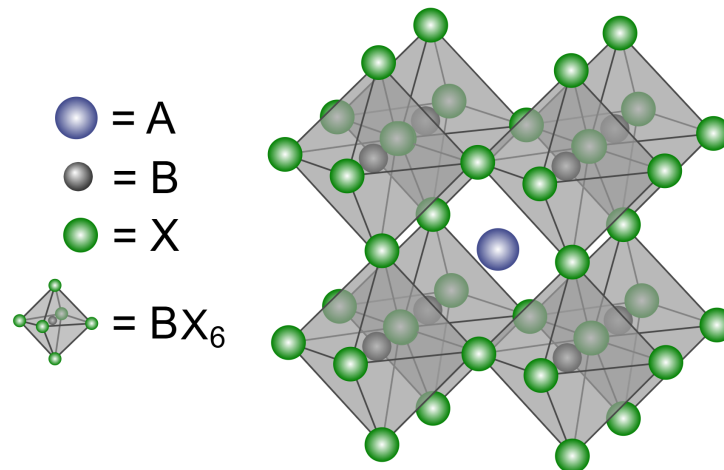
Os quatro capítulos seguintes do trabalho estão organizados de modo a apresentar uma base teórica, métodos e resultados. A Fundamentação Teórica expõe um resumo sobre perovskitas e a abordagem teórica das técnicas utilizadas, assim como outros conceitos pertinentes. Em seguida, os Métodos Experimentais contém a descrição dos procedimentos de síntese dos materiais, da confirmação das estruturas cristalinas e detalhes sobre o processo de realização das medidas e do tratamento dos dados. No capítulo seguinte, discute-se os resultados obtidos. O texto é então finalizado com a Conclusão, que sintetiza os resultados obtidos e possíveis perspectivas futuras.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Perovskitas

Uma estrutura cristalina de perovskita consiste em uma rede de octaedros BX_6 que compartilham vértices e cristalizam-se com a fórmula geral ABX_3 , onde A é um cátion monovalente, B um cátion divalente e X é um ânion, conforme ilustrado na Figura 1. O termo "perovskita" foi utilizado pela primeira vez por Gustav Rose em 1839 para se referir ao titanato de cálcio $CaTiO_3$, nome dado em homenagem ao mineralogista russo Lev Alekseyevich von Perovski (Akkerman e Manna, 2020), e desde então foi frequentemente utilizado para estruturas similares.

Figura 1 – Representação de uma perovskita padrão ABX_3



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando o ânion X é um íon de haleto, as estruturas se enquadram no subgrupo chamado de perovskitas de haleto (HPs). Podem ser totalmente inorgânicas ou híbridas orgânico-inorgânicas, no caso em que o sítio A é ocupado por um cátion orgânico (Akkerman e Manna, 2020). Dessa forma, as perovskitas possuem uma variabilidade estrutural diversa, oferecendo oportunidades para ajustar e modelar suas propriedades físicas por meio de fáceis modificações químicas (Li *et al.*, 2017).

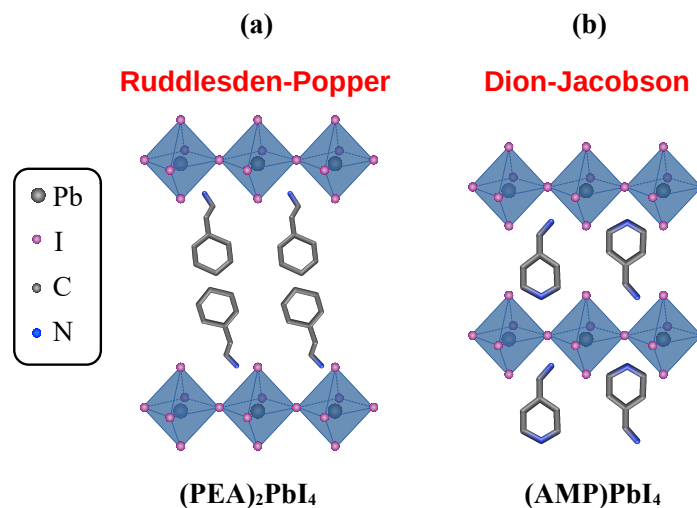
2.1.1 Perovskitas de haleto 2D

As perovskitas de haleto 2D consistem em camadas de octaedros inorgânicos com compartilhamento de vértice alternadas com cátions orgânicos acima e abaixo. Elas têm chamado

atenção em relação às perovskitas padrão tridimensionais (3D) por possuírem maior estabilidade, principalmente, devido à natureza hidrofóbica dos espaçadores orgânicos, que melhoram a resistência à umidade (Zhou *et al.*, 2024).

Essas estruturas geralmente são classificadas em duas fases: Ruddlesden-Popper (RP) e Dion-Jacobson (DJ), com fórmulas gerais $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ e $RA_{n-1}B_nX_{3n+1}$, respectivamente. O n é a quantidade de camadas de octaedros e o ligante R é comumente chamado de espaçador nesse tipo de material (Gao *et al.*, 2024). Assim, a principal diferença entre as perovskitas RP e DJ é que as DJ possuem somente uma camada de espaçador entre os octaedros e, conseqüentemente, os mesmos devem ser monovalente na fase RP e divalente na fase DJ para manter a neutralidade de cargas (Hoye *et al.*, 2022). A Figura 2 exibe um exemplo das duas fases.

Figura 2 – Perovskita de haleto 2D (a) Ruddlesden-Popper e (b) Dion-Jacobson



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando $n = 1$ na fase RP, sua fórmula se torna R_2BX_4 , na qual se enquadram os cristais estudados no presente trabalho, com B sendo o chumbo Pb e X o iodo I. Esse tipo de estequiometria é chamada por alguns autores, como Hoye *et al.* (2022), de perovskitas de haleto 2D puras. Por outro lado, em casos com valores maiores de n são chamadas de perovskitas quasi-2D. O ajuste no n de 1 para ∞ altera a dimensionalidade da perovskita de 2D para 3D (Hoye *et al.*, 2022). Porém, essas classificações continuam em debate e "são, até certo ponto, questão de opinião" (Akkerman e Manna, 2020).

Por possuir uma estrutura em camadas alternadas, esses materiais dão origem a efeitos de confinamento, com o cátion orgânico atuando como uma barreira dielétrica entre as

camadas inorgânicas que fazem o papel de poços, confinando os portadores de carga em uma região bidimensional (Mauck e Tisdale, 2019). Atualmente, esses materiais são amplamente estudados por favorecerem recombinações radiativas eficientes para aplicações em LEDs (Yuan *et al.*, 2016) e podem também ser incorporados em outros materiais para aplicações em dispositivos como fotodetectores (Xi *et al.*, 2025).

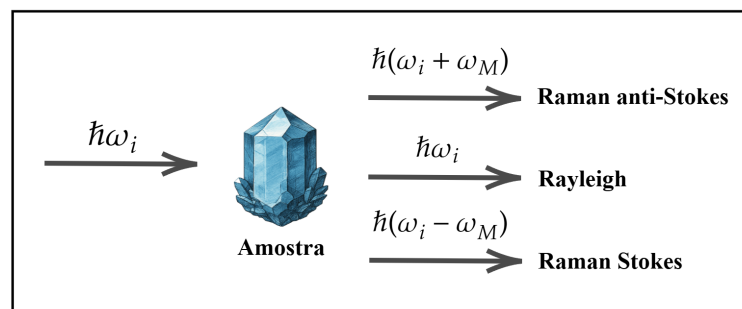
2.2 Espectroscopia Raman

2.2.1 Descrição

Quando um feixe de luz monocromático incide sobre um material, os fótons interagem com suas moléculas e são espalhados em várias direções. Se ocorre o espalhamento inelástico da luz, o mesmo é chamado de espalhamento Raman, em homenagem a C. V. Raman, o qual detectou esse efeito experimentalmente em 1928 e devido a isso recebeu o Prêmio Nobel em 1930 (Kuzmany, 2009). Este fenômeno é uma poderosa ferramenta na análise de vibrações moleculares.

Se n fótons incidem no cristal, cada um com energia $\hbar\omega_i$, a maior parte deles é espalhada elasticamente, fenômeno esse denominado de espalhamento Rayleigh. No espalhamento Raman, por outro lado, considerando que a molécula do material possui energia inicial E_i , após a interação e a excitação de um modo vibracional da molécula para um estado E_f , o fóton é espalhado com energia $\hbar\omega_s$, diferente da incidente (Long, 2002). Quando essa energia é menor que a do fóton incidente, o espalhamento é chamado de Stokes. Caso contrário, sendo maior que a energia da radiação incidente, tem-se o espalhamento anti-Stokes. O esquema dos três casos é mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes

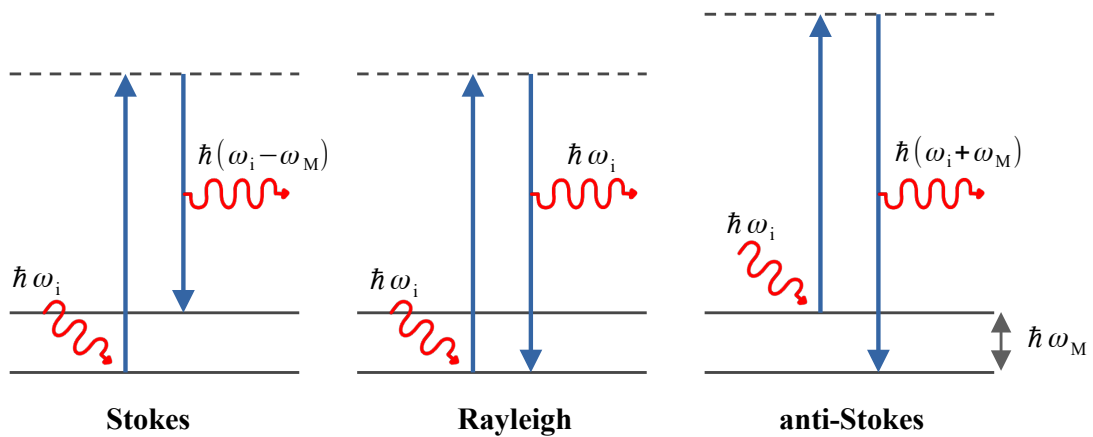


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 3, ω_M corresponde ao módulo da frequência de transição entre os níveis

E_i e E_f . Vale lembrar que durante o processo de interação não há absorção real, pois o fóton incidente não possui energia igual à energia de transição da molécula (Long, 2002). Assim, no espalhamento Stokes a molécula passa do estado fundamental para um estado virtual após interagir com o fóton e depois decai para um estado vibracional excitado (Sala, 2008). Por outro lado, no espalhamento anti-Stokes, a molécula se encontra inicialmente em um estado excitado. Após a interação, a molécula passa para o estado virtual e depois decai para o estado fundamental. Segue na Figura 4 o balanço energético para os três processos. A linha tracejada representa o estado virtual, o qual não precisa ser um estado estacionário da molécula.

Figura 4 – Níveis de energia nos espalhamentos Stokes, Rayleigh e anti-Stokes



Fonte: Elaborado pelo autor.

A diferença entre as frequências dos fótons incidente ω_i e espalhado ω_s é chamada de *Raman Shift*, correspondendo à frequência do fônon (Peter e Cardona, 2010). Os espectros Raman são gráficos da intensidade da radiação espalhada *versus* o *Raman Shift*. Dessa forma, além das vibrações moleculares, os modos vibracionais dos fônons podem ser observados no caso de sólidos. A Figura 5 exibe um exemplo de espectro, com o *Raman Shift* expresso em número de onda $\Delta\tilde{\nu}$ relativo pela expressão:

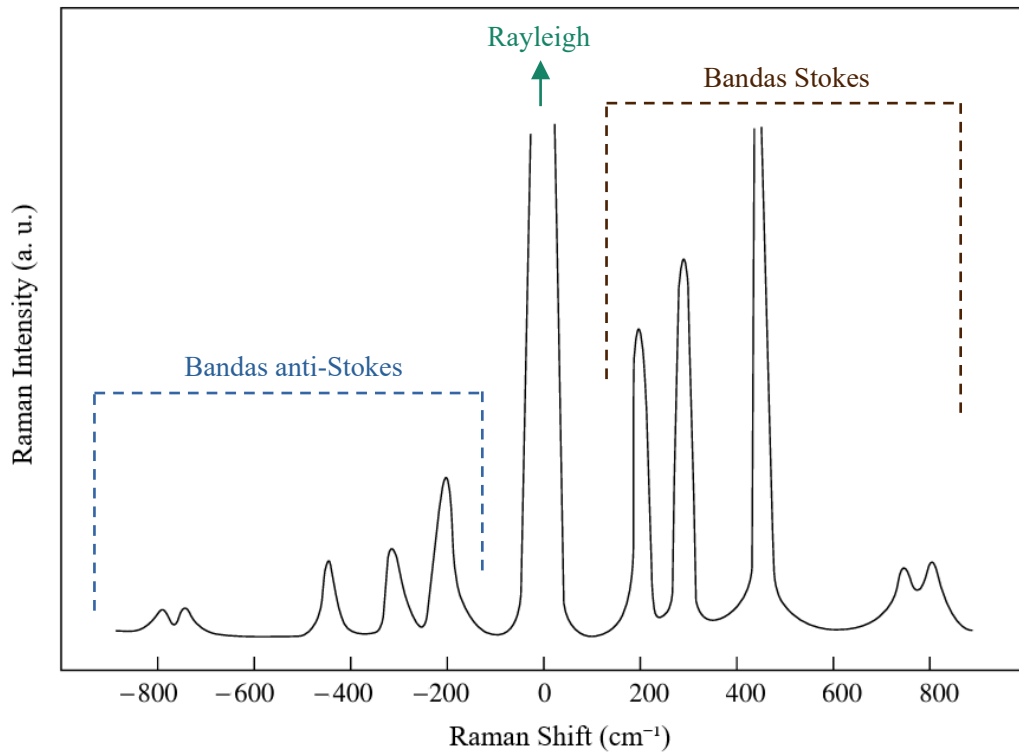
$$\Delta\tilde{\nu}(cm^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_{ex}} - \frac{1}{\lambda_{scatt}} \right) \times 10^7, \quad (2.1)$$

onde λ_{ex} e λ_{scatt} são os comprimentos de onda de excitação e espalhado, respectivamente, expressos em nm.

2.2.2 Abordagem clássica

Considera-se uma onda eletromagnética plana incidindo sobre o material, o que distorce sua distribuição de cargas, induzindo a criação de um dipolo elétrico. O momento de

Figura 5 – Exemplo de espectro contendo as bandas anti-Stokes, Rayleigh e Stokes



Fonte: Adaptado de Long (2002).

dipolo induzido \mathbf{p} é proporcional ao campo elétrico \mathbf{E} aplicado

$$\mathbf{p} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}, \quad (2.2)$$

onde $\boldsymbol{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade, que é função das frequências vibracionais moleculares.

Seja uma molécula fixa envolvida no ato de espalhamento, mas apenas seus núcleos vibram em torno de suas posições de equilíbrio. A variação da polarizabilidade com essas vibrações pode ser escrita expandindo as componentes de $\boldsymbol{\alpha}$ em termos das coordenadas normais de vibração Q :

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (2.3)$$

com $(\alpha_{\rho\sigma})_0$ sendo o valor de $\alpha_{\rho\sigma}$ na configuração de equilíbrio. Assim como, as derivadas também estão sendo calculadas na configuração de equilíbrio, indicado pelo subscrito 0.

Para modos vibracionais com amplitudes muito pequenas, o termo linear é o principal responsável pela variação da polarizabilidade. Assim, pode-se negligenciar os termos de ordem superior, adotando a chamada aproximação harmônica elétrica, na qual a polarizabilidade é proporcional à primeira potência de Q_k . A equação (2.3) pode então ser reescrita como

$$(\alpha_{\rho\sigma})_k = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + (\alpha'_{\rho\sigma})_k Q_k, \quad (2.4)$$

com

$$(\alpha'_{\rho\sigma})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0, \quad (2.5)$$

que são as componentes do tensor de polarizabilidade derivado α'_k , onde $\rho, \sigma = 1, 2, 3$ e k varia sobre as $3N - 3$ coordenadas normais de vibração, sendo N o número de átomos na célula unitária do cristal. Assim, segue que:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k. \quad (2.6)$$

Assumindo harmonicidade mecânica, ou seja, considerando que a força restauradora é proporcional à primeira potência do deslocamento Q_k (LONG, 2002), pode-se escrever a dependência do tempo de Q_k como

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k), \quad (2.7)$$

onde Q_{k0} é a amplitude da coordenada normal, representando assim o máximo deslocamento em relação à posição de equilíbrio, e δ_k é um fator de fase.

Unindo as equações (2.7) e (2.6), obtém-se:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k), \quad (2.8)$$

e considerando o campo elétrico como uma onda plana:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t). \quad (2.9)$$

Substituindo as expressões (2.8) e (2.9) na equação (2.2):

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \left[\alpha_0 + \alpha'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \right] \cdot [\mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t)] \\ &= \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t) + \alpha'_k \mathbf{E}_0 Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \cos(\omega_1 t) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Utilizando a identidade trigonométrica $\cos a \cos b = [\cos(a + b) + \cos(a - b)]/2$ no segundo termo da equação (2.10):

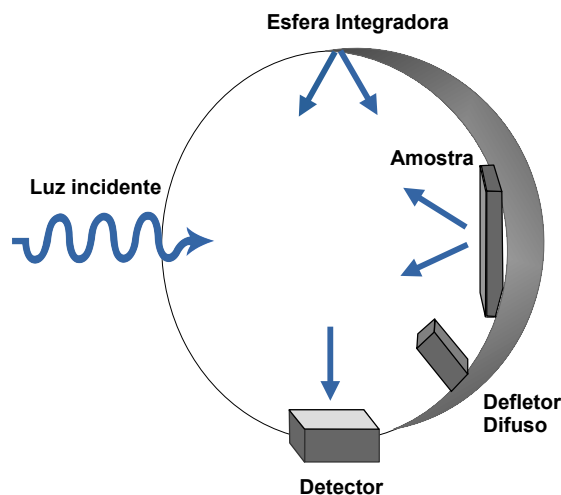
$$\mathbf{p} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_1 t) + \frac{1}{2} \alpha'_k \mathbf{E}_0 Q_{k0} \cos((\omega_1 + \omega_k)t + \delta_k) + \frac{1}{2} \alpha'_k \mathbf{E}_0 Q_{k0} \cos((\omega_1 - \omega_k)t - \delta_k) \quad (2.11)$$

Portanto, a polarizabilidade varia com três termos, sendo o primeiro referente ao espalhamento Rayleigh, o segundo e o terceiro estão relacionados ao Raman anti-Stokes e Stokes, respectivamente. Além disso, os cossenos presentes na equação (2.11) definem as frequências dos dipolos induzidos.

2.3 Espectroscopia de reflectância difusa

A Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) no Ultravioleta (UV) e no Visível (Vis) fornece um espectro que mostra o quanto um dado material reflete a luz nesses comprimentos de onda. Nessa técnica, a luz que incide na amostra em pó é refletida em várias direções, sendo posteriormente focalizada no detector por meio de uma esfera integradora, conforme ilustrado na Figura 6. Inicialmente, mede-se a reflectância de um padrão, um material que reflete aproximadamente 100% dos comprimentos de onda incidentes. Logo após, mede-se o "dark", sem amostra, que fornecerá a reflectância mínima. Uma baseline com limites de máximo e mínimo é então construída, sendo utilizada como referência para medir a reflectância da amostra.

Figura 6 – Esquema de uma esfera integradora utilizada em um espectrômetro de UV-Vis



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de reflectância obtido pode ser convertido em um espectro de absorção por meio da função Kubelka-Munk (Kubelka e Munk, 1931), que é dada matematicamente por

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (2.12)$$

onde K e S são os coeficientes de absorção e espalhamento, respectivamente. Por sua vez, $R_{\infty} = R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}$ é a reflectância relativa entre a amostra e o padrão.

O bandgap experimental de semicondutores, que é o caso das perovskitas, pode ser obtido a partir de espectros de absorção por meio do Tauc Plot (Tauc *et al.*, 1966). Essa é uma abordagem amplamente utilizada para esse quesito, que se baseia no pressuposto de que o

coeficiente de absorção α dependente da energia pode ser expresso por

$$(\alpha h\nu)^\gamma = B(h\nu - E_g) \quad (2.13)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia de *bandgap* e B uma constante. O expoente γ depende do tipo de gap, sendo $\gamma = 2$ para gap direto e $\gamma = 1/2$ para o caso indireto. O lado esquerdo da equação é então plotado no eixo y versus a energia do fóton incidente no eixo x . Quando $h\nu \rightarrow E_g$ na equação (2.13), o lado esquerdo tende a zero. Dessa forma, o valor do *bandgap* é obtido a partir de um ajuste linear da curva obtida, correspondendo ao valor no qual a reta cruza o eixo x .

2.4 Espectroscopia de fotoluminescência

A fotoluminescência (PL) é o processo de emissão de luz por um material sob excitação óptica. É uma radiação fora do equilíbrio, pois é um excesso além do fundo de radiação térmica (Vij, 1998), ou seja, ela não surge simplesmente devido à temperatura do corpo emissor, mas sim como resultado de processos intermediários que envolvem absorção e emissão de energia. Divide-se em dois tipos: fluorescência e fosforescência, que diferem nos tempos de emissão de luz pelo material, sendo mais longos para a fosforescência, da ordem de microssegundos a segundos, enquanto o tempo de emissão de processos de fluorescência costumam ser da ordem de nanossegundos.

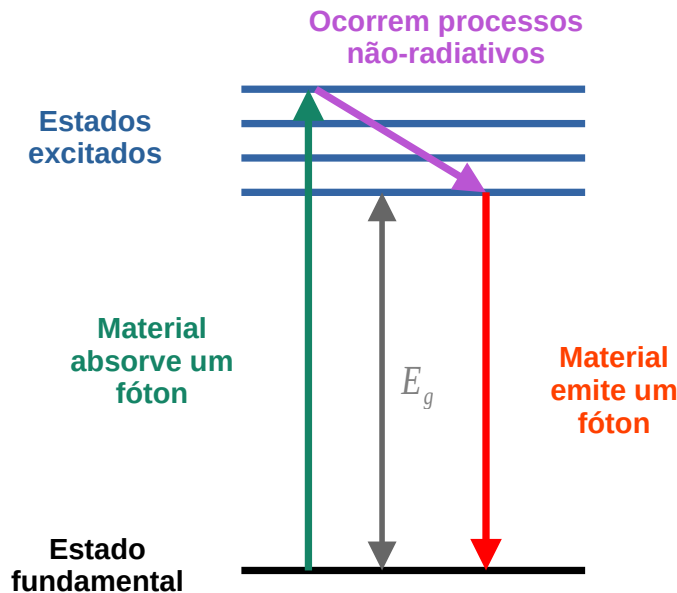
Essa espectroscopia é um ferramenta eficiente para a análise de propriedades optoeletrônicas de semicondutores, pois permite entender os mecanismos de recombinação dos portadores de carga que, por sua vez, estão diretamente ligados à eficiência e desempenho de dispositivos optoeletrônicos. O tempo de decaimento é um dos fatores que diferencia a fotoluminescência de outros fenômenos como o Rayleigh e Raman, nos quais a interação fóton-matéria é muito rápida (Pelant e Valenta, 2012). Em contraste, a luminescência ocorre em um tempo relativamente longo devido aos processos intermediários entre a absorção e a emissão da luz (Vij, 1998).

Existem dois tipos básicos de luminescência em sólidos. A intrínseca (própria), que ocorre quando um material puro e livre de defeitos emite luz devido à sua própria estrutura eletrônica, e a extrínseca (imprópria), que tem origem em defeitos ou impurezas (dopagens, quando adicionadas de forma intencional) presentes no material (Pelant e Valenta, 2012). Além disso, um átomo, íon ou molécula ativa por luminescência é frequentemente chamado de centro

de luminescência.

No processo geral, um laser com energia maior que o bandgap do material é utilizado como fonte de excitação. Assim, fótons são absorvidos e elétrons do estado fundamental saltam para estados excitados. Os elétrons podem retornar ao estado de equilíbrio por um processo que inclui dois tipos de transição: emitindo luz (transição radiativa) ou não (transição não-radiativa). No segundo caso, a energia absorvida pode ser transmitida à rede cristalina em forma de calor ou gerar um defeito na rede (Pelant e Valenta, 2012). A Figura 7 ilustra o processo descrito, com a ressalva de que este esquema não se trata de um balanço energético.

Figura 7 – Representação esquemática do processo de fotoluminescência



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os processos radiativos e não-radiativos são independentes e competem entre si. Assim, a probabilidade total de uma transição para o estado fundamental é dada por

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (2.14)$$

onde τ_r e τ_{nr} são os tempos de recombinação (tempos de vida) radiativo e não-radiativo, respectivamente.

Outra quantidade importante é a eficiência quântica de luminescência, que é a razão entre o número de fótons de luminescência emitidos e o número de fótons de excitação absorvidos

(Vij, 1998). Pode ser expressa por

$$\eta \approx \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{nr}} \leq 1, \quad (2.15)$$

ou seja, a razão entre a taxa de recombinação radiativa e a taxa total de recombinação. Como esperado, seu valor se aproxima do máximo quando $(1/\tau_{nr}) \rightarrow 0$, pois os processos não-radiativos dissipam a energia que seria convertida em luz ou corrente elétrica, conseqüentemente, a taxa com que esses processos ocorrem tender a zero deve de fato maximizar a eficiência. Entretanto, isso não ocorre na maioria dos materiais. Assim, considera-se um material como fortemente luminescente com η a partir da ordem de 0,1 (Pelant e Valenta, 2012).

Além disso, é importante frisar que a Equação (2.15) é uma simplificação, pois de modo geral a equação possui um termo adicional subtraído no denominador que diz respeito à probabilidade de ocorrer uma excitação não-radiativa (Vij, 1998). Assim, o elétron excitado desse modo faria parte da recombinação e, logo, causaria influência no cálculo da eficiência. Esse termo é dado por $(1/\tau_{nr}) \exp(-h\nu/k_B T)$, onde ν é a frequência da radiação de excitação e T a temperatura (Vij, 1998). Como $h\nu \gg k_B T$ em temperatura ambiente, considerando ν no visível, então esse termo pode ser ignorado e resulta a Equação (2.15).

2.4.1 Centros localizados

São centros nos quais a emissão está associada a estados eletrônicos localizados em sítios específicos do material, tais como dopagens, defeitos ou moléculas orgânicas. Esses centros podem ser classificados por dois tipos de transição: permitida e proibida, em relação às transições de dipolo elétrico. As transições permitidas podem ocorrer entre níveis de diferentes paridades com mudança no número quântico azimutal dada por $\Delta l = \pm 1$. Porém, após adicionado impurezas, o campo elétrico do cristal é perturbado, o que altera o caráter proibido das transições dipolares, de modo que elas passam a ser permitidas em algum grau (Vij, 1998).

Seja um centro de luminescência localizado em um cristal. Se G representa o número de fótons absorvidos por unidade de volume por unidade de tempo e $f(t)$ é a concentração de centros excitados, o processo de luminescência pode ser descrito por

$$\frac{df}{dt} = G - \frac{f}{\tau}, \quad (2.16)$$

que representa a variação da população de estados excitados com o tempo. A quantidade G é chamada de termo de geração, pois adiciona centros excitados, e f/τ é a taxa de recombinação.

O decaimento, ou melhor, a dissipação por meio de processos radiativos e não-radiativos da energia absorvida, se iniciará após o fim da excitação $G = 0$, momento esse considerado como o início do processo ($t = 0$), assim:

$$\frac{df}{dt} = -\frac{f}{\tau}, \quad (2.17)$$

cuja solução fornece

$$f(t) = f(0)e^{-t/\tau}, \quad (2.18)$$

ou seja, a população de estados excitados por unidade de volume decai exponencialmente com o tempo.

A intensidade de luminescência $i(t)$, que representa o número de fótons emitidos por unidade de volume por unidade de tempo, é dada por

$$i(t) = \frac{f(t)}{\tau} = \frac{f(0)}{\tau}e^{-t/\tau}. \quad (2.19)$$

Sendo a intensidade inicial dada por $i(0) = f(0)/\tau$, resulta:

$$i(t) = i(0)e^{-t/\tau}, \quad (2.20)$$

que, como esperado, mostra que a intensidade também decai exponencialmente com o tempo.

Além do modelo básico aqui abordado, existem outros para centros localizados de luminescência, tais como o modelo de configuração de coordenada, pares doador-aceitador e éxcitons auto-aprisionados (STE).

2.4.2 Centros não localizados

Nestes centros a emissão não está restrita a sítios específicos, podendo ocorrer em uma região ampla ou em todo o material. Além disso, os estados eletrônicos envolvidos na transição geralmente estão associados às bandas de energia do material. Exemplos de casos típicos são a transição de elétrons da banda de condução para lacunas da banda de valência (*band-to-band*) e a recombinação de éxcitons livres (FE).

Quando um semicondutor absorve um fóton com energia acima do bandgap, um elétron é excitado e sai da banda de valência, ocasionando a formação de um buraco, que é tratado como um portador de carga positiva. Sejam os elétrons indicados por n_e e os buracos por p , que estão nas bandas de condução e valência, respectivamente. Se não houver um átomo

de impureza ou defeito próximo a eles, os portadores se difundirão ao longo das bordas das respectivas bandas e, eventualmente, os elétrons se recombinarão com os buracos mais próximos (Pelant e Valenta, 2012). O processo é descrito por

$$\frac{dn_e}{dt} = G - \beta n_e p, \quad (2.21)$$

onde β é chamado de coeficiente de recombinação, sendo a taxa de recombinação proporcional a $n_e p$, pois, nesse caso, a recombinação requer um elétron livre e um buraco livre. Isso pode ser entendido da seguinte forma: quanto maior a concentração de elétrons e buracos, mais rápido os pares se formam e se recombinam.

Por outro lado, elétrons e buracos podem formar pares ligados por interação coulombiana, que são chamados de éxcitons. Dependendo das condições e estrutura cristalina, eles podem se mover livremente, caracterizando o modelo de éxcitons-livres (FE). A recombinação acontece liberando um fóton de energia um pouco menor que o *bandgap*, pois parte da energia absorvida é utilizada para formar a ligação.

2.4.3 Fotoluminescência resolvida no tempo

Informações importantes sobre a natureza de estados excitados podem ser obtidas a partir do tempo de vida, tais como a eficiência e a contribuição de cada processo. Como visto na equação (2.14), o tempo de vida a ser obtido por meio da fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL) é determinado pelas taxas de processos radiativos e não-radiativos.

Em um experimento no caso de um centro de luminescência localizado, por exemplo, mede-se a taxa de mudança da população no estado excitado. Inicialmente, aplica-se um curto pulso de excitação em $t = 0$, que cria uma população $N(0)$ no estado excitado. Posteriormente, a intensidade da emissão do estado excitado é medida em função do tempo. Como, nesse caso, a intensidade de luminescência é proporcional a $N(t)$, ela decresce exponencialmente com o tempo, conforme a equação (2.20).

No caso da existência de dois centros localizados, o decaimento é descrito pela soma de duas exponenciais, contendo assim um tempo de vida para cada centro. Porém, deve-se ter cuidado ao realizar um ajuste considerando mais de duas exponenciais, pois apesar ser possível obter um bom resultado do ponto de vista matemático, "do ponto de vista da física, tal resultado em si mal pode ser considerado como evidência da presença de três ou mais centros de luminescência" (Pelant e Valenta, 2012).

Alguns outros casos, como a emissão de éxcitons livres, apesar de possuírem uma descrição cinética do processo de fotoluminescência diferente do caso de um centro localizado, apresentam um bom resultado ao terem os decaimentos ajustados com exponenciais. Assim, na prática o ajuste é feito com exponenciais, considerando uma exponencial para cada centro de luminescência.

A resposta de luminescência no tempo $R(t)$ é dada por uma convolução da resposta real $i(t)$ com o perfil temporal do pulso de excitação $L(t)$ medido no mesmo sistema de detecção (Pelant e Valenta, 2012), o que pode ser descrito pela seguinte integral:

$$R(t) = \int_0^t L(t-t')i(t')dt' \quad (2.22)$$

Quando a largura do pulso $L(t)$ é muito menor que o tempo de decaimento, pode-se aproximar $L(t-t')$ para uma delta de Dirac $\delta(t-t')$. Nesse caso, a resposta de luminescência medida é $R(t) = i(t)$, que fornece a curva de decaimento real. Porém, nos casos em que a duração do pulso de excitação é comparável ao tempo de decaimento, a curva real deve ser obtida por deconvolução utilizando a equação (2.22).

2.5 Acoplamento elétron-fônon

O acoplamento elétron-fônon pode ser mediado por vários mecanismos de interação, a depender da estrutura e propriedades eletrônicas do material. Em semicondutores, como é o caso das perovskitas de haleto 2D RP, os principais mecanismos presentes são o potencial de deformação, o piezoelétrico e o Frölich, que serão brevemente descritos a seguir.

2.5.1 Potencial de deformação

Esse modelo de interação considera que as deformações da rede, que são causadas por fônons acústicos, modificam os níveis de energia dos elétrons. É aplicável em semicondutores não polares, metais simples e materiais com estrutura cúbica, podendo coexistir com outros mecanismos em alguns casos.

Os fônons acústicos longitudinais (LA) são vibrações da rede nas quais os átomos se deslocam paralelamente à direção de propagação da onda, o que induz regiões de compressão e expansão periódicas que alteram as distâncias interatômicas, causando assim uma mudança relativa no volume da célula unitária da amostra $\delta V/V$. Essa mudança relativa altera o potencial

periódico sentido pelos portadores e resulta em uma modificação no extremo da banda de energia δE_{km} , dada em aproximação de primeira ordem por

$$\delta E_{km} = a(\mathbf{k}, m) \frac{\delta V}{V}, \quad (2.23)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda, m indica a banda de energia e $a(\mathbf{k}, m)$ é o volume do potencial de deformação, que tem unidade de energia e é mensurado em eV.

2.5.2 Mecanismo piezoelétrico

Nesse mecanismo, um campo elétrico gerado por efeito piezoelétrico atua sobre os portadores de carga, alterando suas energias. Essa interação ocorre somente em materiais cujos grupos pontuais não possuem centro de inversão (Pelant e Valenta, 2012).

O efeito piezoelétrico é a propriedade de alguns cristais com baixa simetria de rede gerarem uma diferença de potencial elétrico quando submetidos a uma deformação mecânica. Dessa forma, esse efeito surge devido à distorção da rede cristalina sob tensão mecânica, que altera a distribuição de cargas positivas e negativas no material, induzindo uma separação de cargas entre superfícies opostas, criando assim um campo elétrico entre elas. O potencial piezoelétrico Φ_{PE} então atua sobre um portador de carga q , alterando sua energia pela quantidade $q\Phi_{PE}$. A interação ocorre portanto por meio de uma força coulombiana e é mais forte para fônons LA de longo comprimento de onda.

2.5.3 Mecanismo Frölich

Esse mecanismo descreve a interação entre elétrons ou buracos e fônons ópticos longitudinais (LO) em materiais polares. Dessa forma, só ocorre em cristais iônicos e em semicondutores com uma grande contribuição iônica para a energia de rede (Pelant e Valenta, 2012), sendo geralmente aplicável em perovskitas 2D devido à sua natureza polar.

Em um material polar, os fônons LO consistem em oscilações coletivas em direção oposta de íons de cargas opostas, o que induz na rede cristalina um campo elétrico oscilante na direção do vetor de onda \mathbf{k} . Esse campo interage com os portadores via força coulombiana, o que caracteriza esse mecanismo.

Uma carga elétrica em uma rede iônica polariza sua vizinhança, gerando um campo de *screening* estático (baixa frequência). Essa polarização envolve duas componentes: iônica

e eletrônica, sendo a primeira delas referente ao deslocamento dos íons de suas posições de equilíbrio e a segunda diz respeito ao deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos. Ambas as componentes estão associadas a uma constante dielétrica estática ϵ_s , que quantifica a redistribuição dos elétrons e íons para blindar o campo resultante. A energia potencial a uma distância r de uma carga pontual é então

$$U_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \frac{e^2}{r}, \quad (2.24)$$

onde e é a carga elementar e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. A energia potencial associada apenas à blindagem do campo elétrico pela componente eletrônica é dada por

$$U_\infty = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty} \frac{e^2}{r}, \quad (2.25)$$

com ϵ_∞ sendo uma constante dielétrica de alta frequência, que diz respeito apenas aos elétrons constituintes da rede. A razão disso é que os elétrons tem massa muito pequena e respondem quase instantaneamente a campos de alta frequência. Por outro lado, os íons são mais massivos e sua movimentação é mais lenta, assim, não conseguem se deslocar antes que o campo inverta sua direção. Dessa forma, as contribuições dos cátions e ânions estão inclusos somente na constante de baixa frequência ϵ_s e a energia potencial U_i associada à polarização iônica em si é fornecida pela diferença entre as duas energias definidas anteriormente:

$$U_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right). \quad (2.26)$$

A força da interação entre os fônons LO e os elétrons ou buracos é dada pela constante de acoplamento α , que é definida por

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \sqrt{\frac{m_p}{2E_{LO}}}, \quad (2.27)$$

onde \hbar a constante reduzida de Planck, m_p a massa efetiva de elétrons ou buracos e E_{LO} é a energia dos fônons LO. Como esperado, quanto maior a diferença ($\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1}$), mais forte é a interação, pois nesse caso a contribuição iônica é dominante. Além disso, na descrição feita anteriormente, uma lacuna ou elétron que se move através de uma rede iônica, polarizando e deformando-a localmente, é geralmente tratado como uma quasi-partícula chamada pólaron

(Pelant e Valenta, 2012). Dessa forma, os portadores se movem como se "puxassem" a rede polarizada ao seu redor, o que reduz sua mobilidade.

2.5.4 *Influência nos espectros de fotoluminescência*

Por meio dos espectros de emissão de fotoluminescência e de absorção é possível obter indícios da existência do acoplamento elétron-fônon. No espectro de PL, além do pico principal de emissão, surgem picos adicionais em energias menores (deslocados para o vermelho). Esses picos secundários são chamados de progressões vibracionais e indicam que a transição eletrônica está acoplada a modos vibracionais da rede. A separação energética entre o pico principal e as progressões corresponde à energia dos fônons envolvidos.

Uma das quantidades que podem ser utilizadas para inferir a existência do acoplamento é o deslocamento de Stokes, que é a diferença de energia entre o pico de absorção e o pico de emissão no espectro de PL. Essa diferença é devida a processos não-radiativos que ocorrem antes da emissão. Um grande deslocamento de Stokes pode sugerir um forte acoplamento elétron-fônon, pois o elétron excitado pode interagir e trocar energia com a rede antes da recombinação radiativa. Assim, quando o elétron retorna ao estado fundamental, o fóton emitido possui energia menor que a do fóton absorvido, causando assim um deslocamento entre os espectros de emissão e absorção.

Além disso, a largura à meia altura (do inglês, FWHM) pode ser influenciada pelo acoplamento elétron-fônon (Wright *et al.*, 2016). Em materiais com forte acoplamento elétron-fônon, as curvas de emissão tendem a ser mais largas em temperatura ambiente devido à existência de uma maior população de fônons. Em baixas temperaturas, a largura pode diminuir com a população de fônons reduzida. Um dos principais modelos que descrevem a variação do FWHM com a temperatura foi desenvolvido por Rudin *et al.* (1990), no qual o FWHM é representado como a soma de diferentes contribuições:

$$\text{FWHM}(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{ac}T + \frac{\Gamma_{LO}}{e^{E_{LO}/k_B T} - 1} + \Gamma_{imp}e^{-E_{imp}/k_B T}, \quad (2.28)$$

onde o primeiro termo é devido ao alargamento inhomogêneo relacionado à desordem da rede. O segundo termo é a contribuição do alargamento homogêneo devido à interação com fônons acústicos longitudinais por meio do potencial de deformação. No terceiro termo, Γ_{LO} é o alargamento homogêneo que representa a contribuição dos fônons LO via interação Frölich. Por fim, o último termo é a contribuição inhomogênea relacionada ao espalhamento por impurezas.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Procedimentos de Síntese

Todas as sínteses foram realizadas utilizando o método da evaporação lenta, no qual todos os reagentes, em quantidades seguindo a estequiometria adequada para a formação dos cristais, são misturados sob agitação a temperaturas controladas para que ocorra o aumento da solubilidade do solvente e a dissolução dos reagentes. Os materiais utilizados foram uma balança de precisão para medir as quantidades de cada reagente sólido, béqueres para armazenar os reagentes e posteriormente misturá-los, pipetas graduadas para coletar as quantidades corretas dos reagentes líquidos e um agitador magnético para fazer a dissolução. A manipulação dos reagentes foi feita dentro de uma capela de exaustão.

3.1.1 Cristais de $(BA)_2PbI_4$

Inicialmente, 0,5 mmol de PbO foram dissolvidos em 5 mL de ácido iodídrico (estabilizado) sob agitação rigorosa a 100 °C por 15 minutos. Em seguida, 1 mmol de n-butilamina foi adicionado gota a gota na solução por 10 minutos. A agitação foi interrompida e a solução foi lentamente resfriada até a temperatura ambiente para induzir a precipitação de microcristais laranja-claros.

3.1.2 Cristais de $(HA)_2PbI_4$

A princípio, foram dissolvidos 0,38 mmol de PbO em 5 mL de ácido iodídrico (estabilizado) sob agitação rigorosa a 100 °C por 15 minutos. Em seguida, 0,76 mmol de hexilamina foi adicionado gota a gota na solução e um precipitado laranja-claro foi formado. A agitação foi interrompida e a solução foi lentamente resfriada até a temperatura ambiente.

3.1.3 Cristais de $(PEA)_2PbI_4$

Foram dissolvidos 0,1 mmol de PbO e 0,2 mmol de iodeto de feniletilamônio (PEAI) em 7 mL de ácido iodídrico (estabilizado) sob agitação rigorosa a 200 °C por 20 minutos. Em seguida, a agitação foi interrompida e a solução foi lentamente resfriada até a temperatura ambiente para induzir a precipitação de microcristais laranja-claros.

Por fim, todas as amostras foram removidas das soluções e limpas várias vezes com

éter etílico para garantir a remoção completa da solução.

3.2 Confirmação das estruturas cristalinas

As estruturas cristalinas foram confirmadas em temperatura ambiente por Difração de Raios-X (DRX) em monocristal por meio de um difratômetro Bruker D8 Venture equipado com um detector Photon II Kappa, utilizando radiação MoK_α (0,71073 Å).

3.3 Medidas de espectroscopia Raman

Os espectros Raman à temperatura ambiente foram registrados na faixa de 50-3800 cm^{-1} com um laser HeNe de 633 nm como fonte de excitação para o cristal $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$, com tempo de exposição de 20 s e 10 acumulações usando um espectrômetro LabRAM HR (Horiba). Para os cristais $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ e $(\text{HA})_2\text{PbI}_4$, foi utilizado um laser de diodo de 785 nm como fonte de excitação, abrangendo a faixa de 50-1800 cm^{-1} , com tempo de exposição de 120 s e 5 acumulações.

3.4 Medidas de reflectância difusa

Os espectros de reflectância à temperatura ambiente das amostras em pó foram obtidos por Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) com um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 equipado com uma esfera integradora ISR-2600 Plus, cobrindo a faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. Os dados de reflectância foram convertidos em espectros de absorção por meio da função Kubelka-Munk (Makuła *et al.*, 2018).

3.5 Medidas de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência e tempo de vida à temperatura ambiente foram obtidos por meio de um sistema de contagem de fótons únicos correlacionados no tempo (TCSPC) DeltaFlex™ (Horiba) montado em formato L, equipado com um módulo de atraso coaxial em nanossegundos CND-20, uma unidade de fonte de alimentação DPS-1, uma plataforma de contagem de fótons FiPho com um detector PPD-900 (*Picossecond Photon Detection Module*), uma fonte de pulso controlável DeltaDiode-C1 e utilizando um laser DeltaDiode-L 405 nm como fonte de excitação. A função de resposta do instrumento (IRF) foi medida no comprimento de

onda da fonte de excitação. O espectro de emissão de PL foi medido na faixa de comprimento de onda de 420 a 780 nm. O ajuste do TRPL foi realizado utilizando o software EzTime™ da Horiba para a banda larga da $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ e o software Origin 2018 para os demais decaimentos.

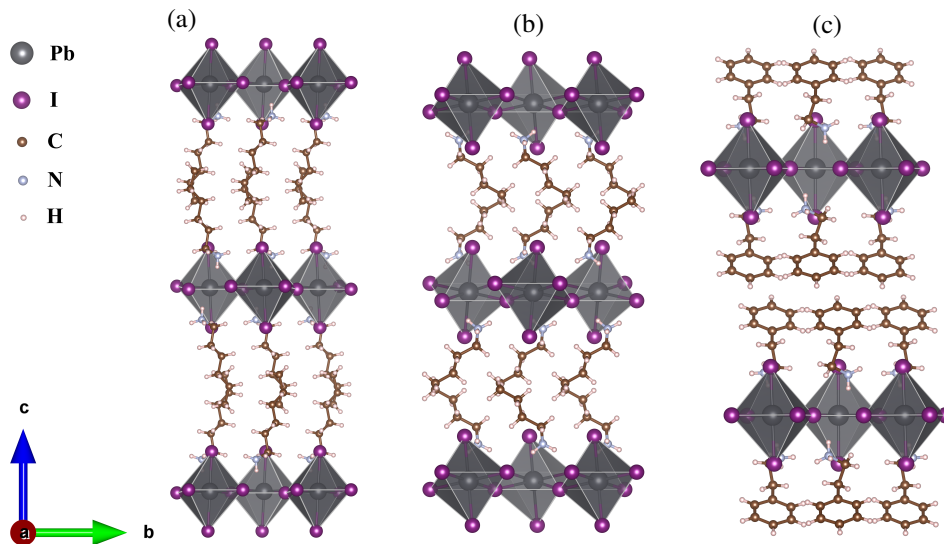
Os espectros de emissão de PL a baixas temperaturas foram obtidos na faixa de 470-900 nm para $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ e 470-700 nm para as amostras com BA e HA, utilizando o espectrômetro T64000 (Horiba), equipado com um microscópio Olympus, uma lente objetiva de 20x, uma CCD resfriada com nitrogênio líquido e um laser de íons argônio de 457 nm como fonte de excitação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados do DRX

As estruturas $(\text{HA})_2\text{PbI}_4$ e $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ foram confirmadas em um sistema ortorrômbico, conforme reportado por Billing e Lemmerer (2007). Por outro lado, $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ cristalizou-se em um sistema triclínico, que também consta na literatura (Zuri *et al.*, 2023). Dessa forma, a troca do espaçador de cadeias alquílicas para outro contendo um anel benzênico resultou em outro sistema cristalino. Segue na Figura 8 a representação das estruturas.

Figura 8 – Estrutura cristalina do (a) $(\text{HA})_2\text{PbI}_4$, (b) $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ e (c) $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$



Fonte: Elaborado pelo autor, utilizando o software VESTA.

Como os portadores de carga são geralmente confinados nas camadas inorgânicas em HPs 2D puras, é útil determinar alguns parâmetros que dizem respeito às distorções dessas camadas. As distorções dos octaedros podem ser mensuradas pelo parâmetro de distorção do comprimento da ligação Pb-I (Lufaso e Woodward, 2004):

$$\Delta d = \sum_{i=1}^6 \frac{(d_i - d)^2}{6d^2}, \quad (4.1)$$

onde d_i são cada distância entre Pb-I e d é a média dessas distâncias. A variância do ângulo de ligação é dada por

$$\sigma^2 = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90)^2, \quad (4.2)$$

com θ_i sendo cada ângulo I-Pb-I.

Han *et al.* (2022) propuseram novos parâmetros que relacionam as distorções da rede de Pb nas camadas inorgânicas com o espectro de PL em HPs 2D, que são definidos por

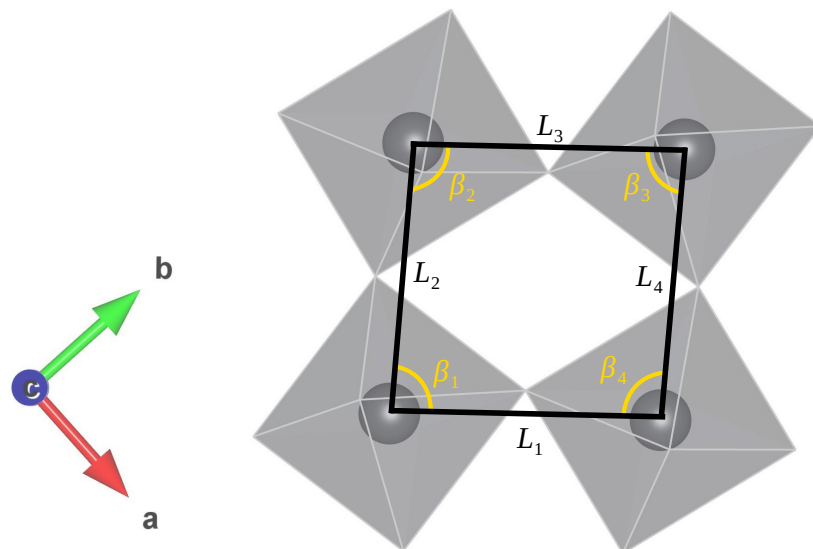
$$L_d = \sum_{i=1}^4 |L_i - L|, \quad (4.3)$$

$$\beta_d = \sum_{i=1}^4 |90 - \beta_i|, \quad (4.4)$$

$$A = \sum \beta_i, \quad (4.5)$$

onde L_i são as distâncias individuais entre os átomos Pb que formam um quadrilátero (no caso das amostras do presente trabalho, no plano ab, conforme Figura 9), L é a média dessas distâncias e β_i é cada ângulo Pb-Pb-Pb.

Figura 9 – Esboço de L_i e β_i em uma camada de chumbos no plano ab



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, L_d e β_d denotam o grau de distorção comprimento/ângulo em relação ao quadrado, ou seja, a distorção dos octaedros no plano. Por outro lado, A reflete o deslocamento vertical, de modo que, se $A \neq 360^\circ$, os íons Pb não estão no mesmo plano. Os resultados obtidos para os parâmetros descritos anteriormente são exibidos na Tabela 1, que estão na faixa de distorções reportadas para materiais similares (Han *et al.*, 2022).

4.2 Resultados do Raman em temperatura ambiente

Os espectros de perovskitas híbridas 2D podem ser analisados em duas regiões. Primeiro, no intervalo $50\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, onde podem ser observados modos relacionados às camadas

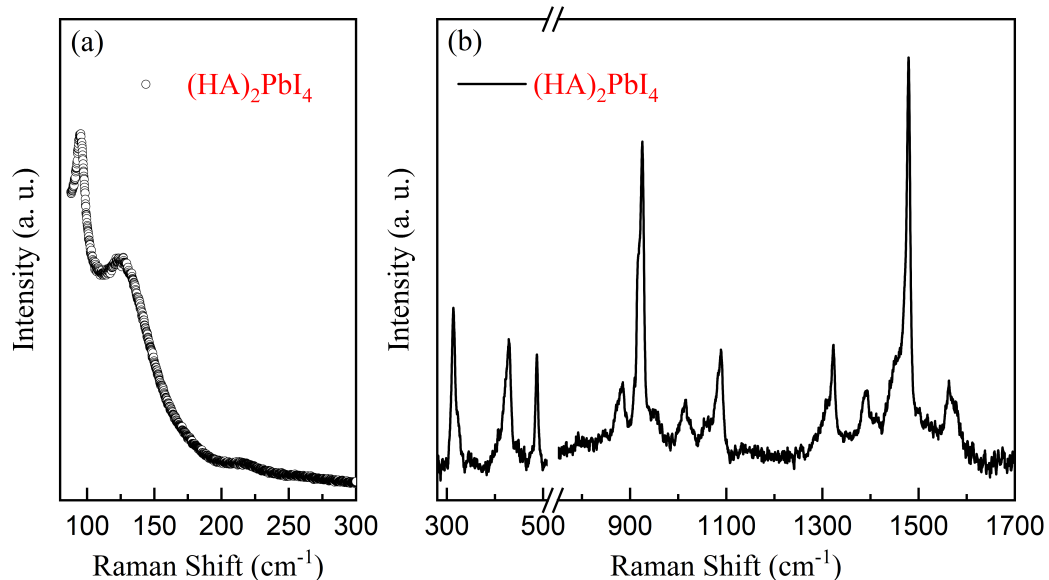
Tabela 1 – Parâmetros relacionados às distorções de octaedros e do plano formado por átomos de Pb

Amostra	$\Delta d (\times 10^{-5})$	$\sigma^2 (^\circ)$	$L_d (\text{Å})$	$\beta_d (^\circ)$	$A (^\circ)$
(BA) ₂ PbI ₄	1.448	6.24	0	0	359.49
(HA) ₂ PbI ₄	5.086	6.67	0	0	360
(PEA) ₂ PbI ₄	2.603	3.51	0	0	360.00

Fonte: Elaborado pelo autor.

inorgânicas e modos de rede, e outra região além de 200 cm^{-1} , que contém os modos vibracionais relacionados aos orgânicos espaçadores (Zhang *et al.*, 2019). No presente trabalho, foram medidos modos em três regiões. A primeira vai até 300 cm^{-1} e a segunda está compreendida no intervalo de 300 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} . A última região, de 2800 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} , só foi detectada para a (PEA)₂PbI₄. Essas três regiões são denominados aqui de baixo, médio e alto número de onda, respectivamente. Optou-se pela separação das duas primeiras regiões em 300 cm^{-1} por facilitar a visualização, pois os modos existentes no intervalo $200\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ são muito mais intensos que os demais existentes na região de médio número de onda. Os espectros Raman para as três amostras são exibidos nas Figuras 10, 11 e 12.

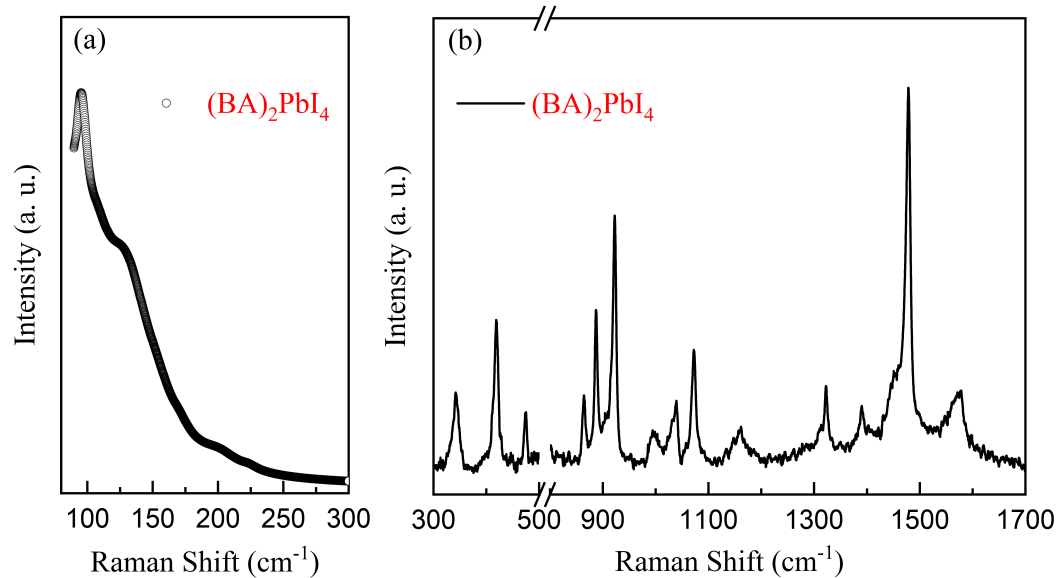
Figura 10 – Espectro Raman de (HA)₂PbI₄ a 300K em (a) baixo e (b) médio número de onda



Fonte: Elaborado pelo autor.

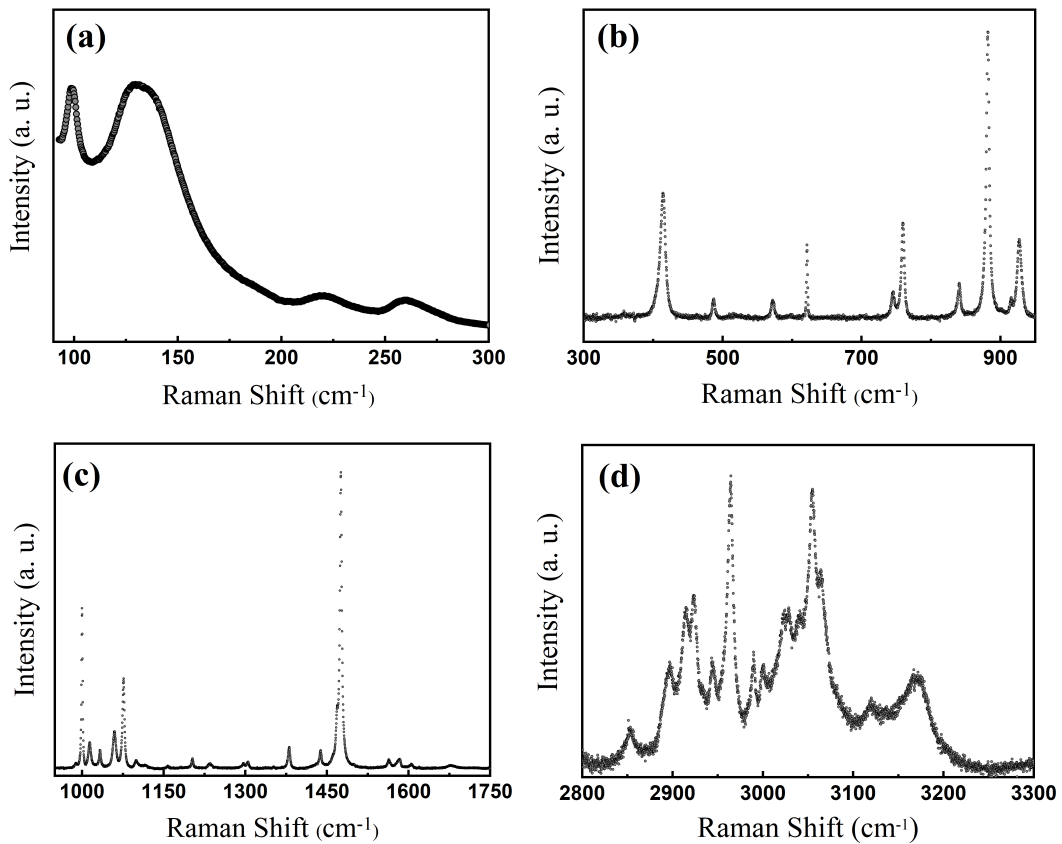
Os espectros obtidos para as amostras (HA)₂PbI₄ e (BA)₂PbI₄ na região de médio número de onda podem ser analisados por intervalos. Na faixa $300\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ para amostra (BA)₂PbI₄, se encontram modos *wagging* CCN e *deformation* C–N (Moral *et al.*, 2020). A região

Figura 11 – Espectro Raman de $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ a 300K em (a) baixo e (b) médio número de onda



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12 – Espectro Raman de $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ a 300 K em (a) baixo, (b, c) médio e (d) alto número de onda



Fonte: Elaborado pelo autor.

de 500-800 cm^{-1} para as duas amostras não apresentou modos, o que é previsto na literatura (Moral *et al.*; Lavan *et al.*, 2020, 2021). Além disso, há dois intervalos de maior intensidade,

que são $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ e $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. O primeiro deles corresponde principalmente à modos de *bending* da cadeia de carbonos da estrutura orgânica e o segundo à modos de *bending* da amônia --NH_3^+ (Lavan *et al.*, 2021). Dessa forma, como esperado, o segundo intervalo mais intenso também está presente no espectro de médio número de onda de $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$, pois seu cátion orgânico também possui a amônia.

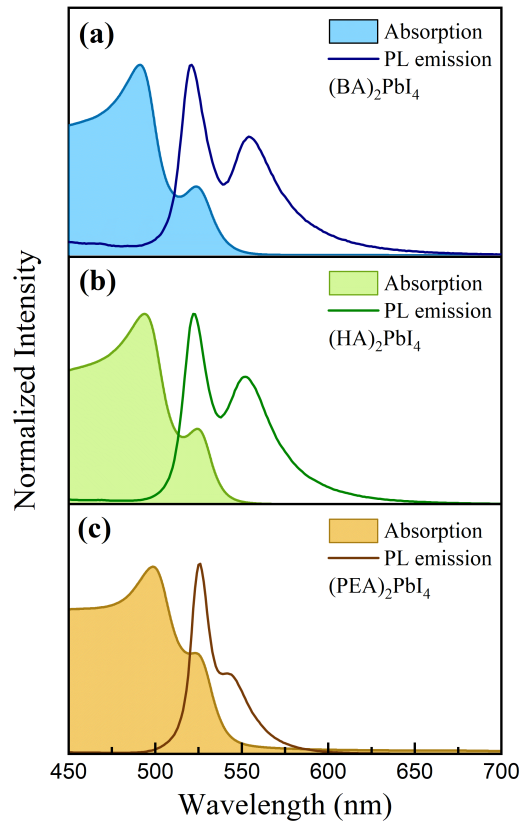
4.3 Propriedades ópticas

Os espectros de absorção e emissão de PL em temperatura ambiente são mostrados na Figura 13. Os espectros de fotoluminescência exibem uma dupla emissão. O pico de mais alta energia está associado à emissão de éxcitons livres e localizado em torno de 520 nm, influenciado pela presença do iodeto na camada inorgânica que faz a emissão ocorrer no verde (Du *et al.*, 2017). Os picos de baixa energia estão localizados em torno de 554 nm, 552 nm e 543 nm para as amostras à base de BA, HA e PEA, respectivamente, com deslocamentos de Stokes de 31 nm, 28 nm e 19 nm. Esses picos seguem em debate na literatura e possíveis interpretações incluem excitações ligadas, reciclagem de fótons ou emissão de estados de superfície versus estados volumosos.

Como consequência do menor deslocamento de Stokes em relação às outras duas amostras para a emissão em 540 nm, a amostra à base de PEA exibe uma menor separação de energia entre seus dois picos de emissão, possuindo assim um espectro em menor range de comprimentos de onda. Esses deslocamentos em relação à absorção são consideráveis e podem estar relacionados com a perda de energia dos elétrons em estados excitados por meio de interação com a rede cristalina, assim retornando ao estado fundamental liberando fótons de energias menores, deslocando o espectro para o vermelho. Moral *et al.* (2020) mediram curvas de TRPL ao longo desse pico para a amostra $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$, que não apresentou mudança na dinâmica de emissão, indicando não ser um processo relacionado a defeitos da rede.

A mudança do cátion orgânico causou diferenças no espectro de emissão de PL em temperatura ambiente, alterando o deslocamento de Stokes para o segundo pico de emissão da amostra com PEA em relação aos outros cristais em estudo. Mudanças mais significativas da cor de emissão de PL nesses materiais pode ser obtida pelo ajuste do haleto (Du *et al.*, 2017). Além disso, essa menor separação entre os picos no caso da amostra com a PEA no sítio A não mostrou correlação com as distorções da rede de Pb nas camadas inorgânicas, podendo de fato indicar influência direta do orgânico no espectro de emissão.

Figura 13 – Absorção e emissão de PL para as três amostras

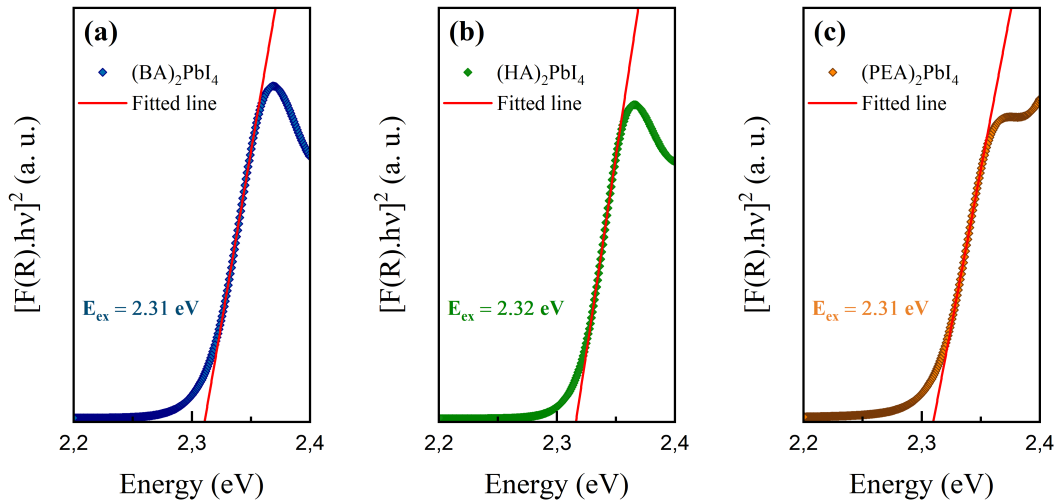


Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras exibem início de absorção em torno de 540 nm. A Figura 14 apresenta os bandgaps diretos obtidos por meio da abordagem Tauc (Makuła *et al.*, 2018), cujos valores são 2,32 eV para a amostra $(\text{HA})_2\text{PbI}_4$ e 2,31 eV para as amostras $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ e $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$. Dessa forma, o cátion orgânico não causa efeito no bandgap do material. Além disso, este resultado está de acordo com a literatura para essas amostras, onde se encontra valores como 2,35 eV para $(\text{HA})_2\text{PbI}_4$ e 2,36 eV para $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ e $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ (Liu *et al.*; Gan *et al.*, 2019, 2017). Esses valores podem variar da ordem de poucos meV a depender da técnica utilizada para realizar a medida e do processo de síntese dos materiais.

O *bandgap* desses materiais decresce com o aumento do número de camadas inorgânicas n (Zhang *et al.*, 2020). Os cátions orgânicos de longos comprimentos confinam os portadores de carga em um intervalo bidimensional (Zhang *et al.*, 2020) dentro das camadas inorgânicas. Quando $n = 1$, menor espessura da camada inorgânica, o confinamento é mais forte, resultando em um *bandgap* maior. Dessa forma, à medida que n aumenta, a energia de confinamento diminui e, conseqüentemente, o *bandgap* decresce, aproximando-se do comportamento de uma perovskita tridimensional (3D).

Figura 14 – Gráficos Tauc de gaps diretos das três amostras com ajuste nos picos referentes ao processo excitônico



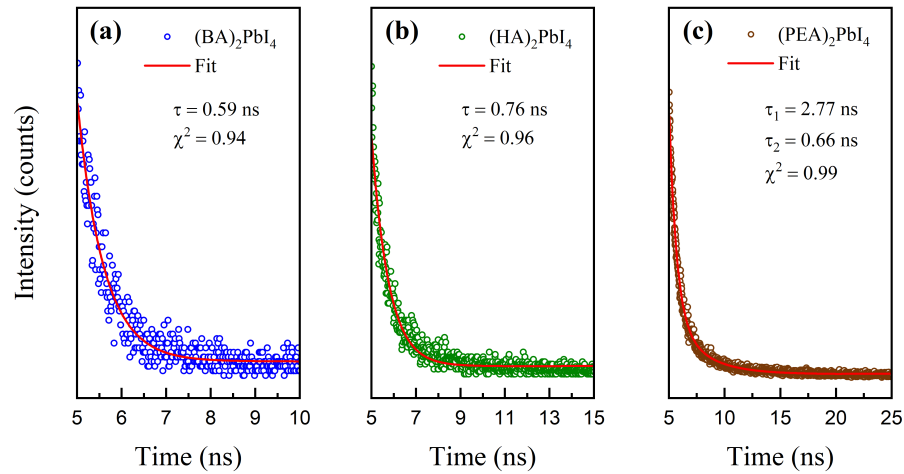
Fonte: Elaborado pelo autor.

A energia de ligação dos éxcitons E_b pode ser estimada pela expressão $E_{ex} = E_g - E_b$, onde E_g é a energia de *bandgap* eletrônico. Porém, o método aqui empregado não nos permite inferir o valor de E_g com precisão devido à existência do pico excitônico no início do espectro de absorção. Os valores de E_b reportados são 193 meV para $(PEA)_2PbI_4$ (Zhao *et al.*, 2018), 361 meV para $(HA)_2PbI_4$ (Tanaka *et al.*, 2005) e 370 meV para $(BA)_2PbI_4$ (Straus e Kagan, 2018).

Os resultados obtidos para os tempos de vida são apresentados nas Figuras 15 e 16. De modo geral, nas duas emissões as amostras à base de cadeias alquílicas HA e BA apresentaram um menor tempo de recombinação em comparação com a amostra à base de PEA. Os tempos de vida obtidos para os picos excitônicos foram $\tau = 0.59 \pm 0.02$ ns, $\tau = 0.76 \pm 0.01$ ns e $\tau_{av} = 1.72 \pm 0.09$ ns para as amostras com BA, HA e PEA, respectivamente. Observa-se então alta recombinação para as amostras com maior energia de ligação do éxciton, como esperado (Zhao *et al.*, 2018). Essa variação do tempo de vida para diferentes cátions orgânicos no sítio A é uma evidência do ajuste de processos não radiativos.

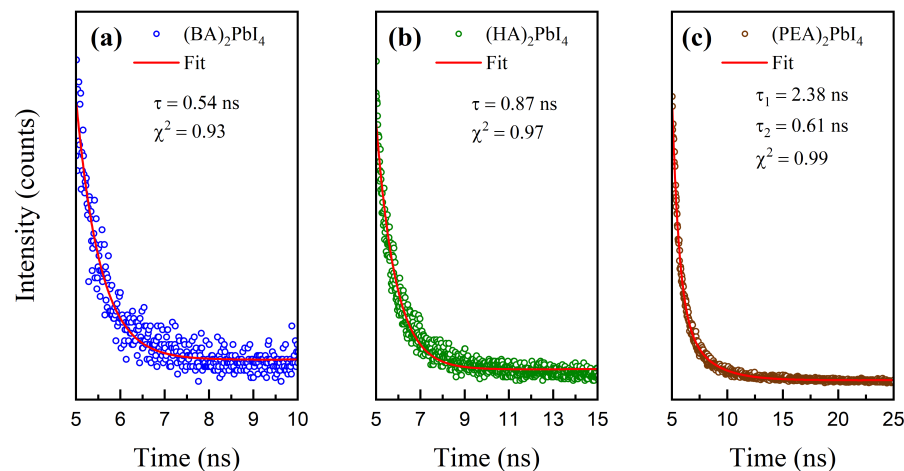
Os espectros de emissão de PL a baixas temperaturas são exibidos na Figura 17, onde são observados *red shifts*, principalmente em temperaturas abaixo de 200K, para as amostras com HA e PEA e um *blue shift* para BA, nesse caso, após sua transição de fase que ocorre em torno de 240K. Além disso, obteve-se um deslocamento de Stokes menor para o segundo pico em temperatura ambiente para as três amostras em comparação às medidas realizadas por TCSPC, plotadas na Figura 13. Esse efeito está relacionado com o ângulo com que a luz incide sobre a amostra em monocristal, com um ângulo de 45° resultando no espectro da Figura 13 e 90° gerando o espectro da Figura 17 (Sheikh *et al.*, 2018). A emissão de éxcitons livres, em 2.4 eV, é

Figura 15 – Decaimentos das emissões de PL dos picos de éxciton livre em torno de 520 nm



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 – Decaimentos das emissões em torno de 550 nm para as amostras com BA e HA e em 540 nm para o cristal com PEA

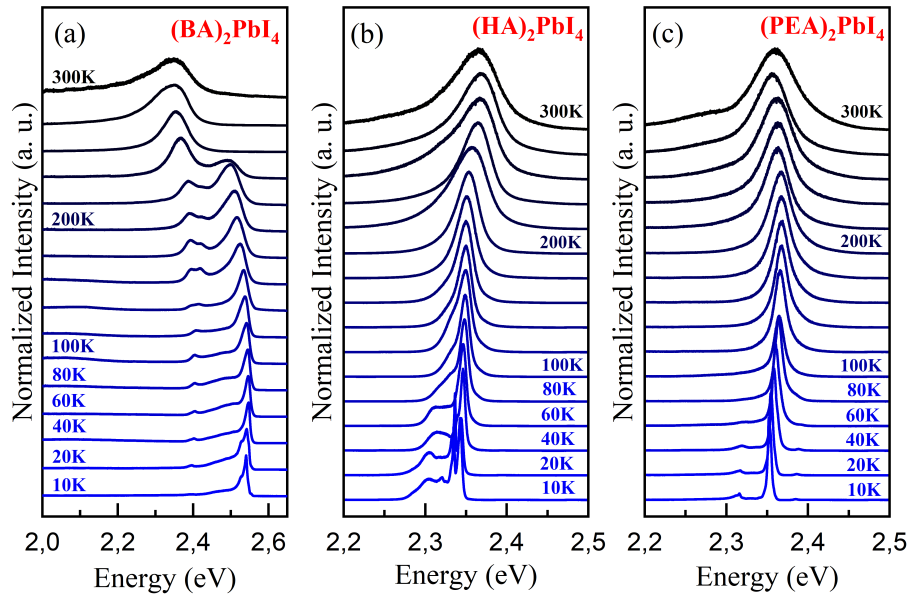


Fonte: Elaborado pelo autor.

intensificada com incidência da luz em 45° , dessa forma, ocorre possivelmente em octaedros da superfície do material. A segunda emissão, intensificada com excitação em 90° , deve estar relacionada com octaedros mais internos do cristal.

O cristal $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ também apresenta uma larga emissão a 300 K no range 1,5 – 2,0 eV, que se intensificou em torno de 100 K, conforme ilustrado na Figura 18 (a), com grande deslocamento de Stokes de 560 meV. Essa emissão também possui um grande tempo de vida $\tau_{av} = 19,2$ ns \pm 3,7 ns, que decresce para energias menores em torno do pico (Figura 18 (c)). Essas são características típicas de éxcitons auto-aprisionados (STE) extrínsecos, que ocorrem devido a potenciais locais criados por impurezas presentes em materiais com acoplamento

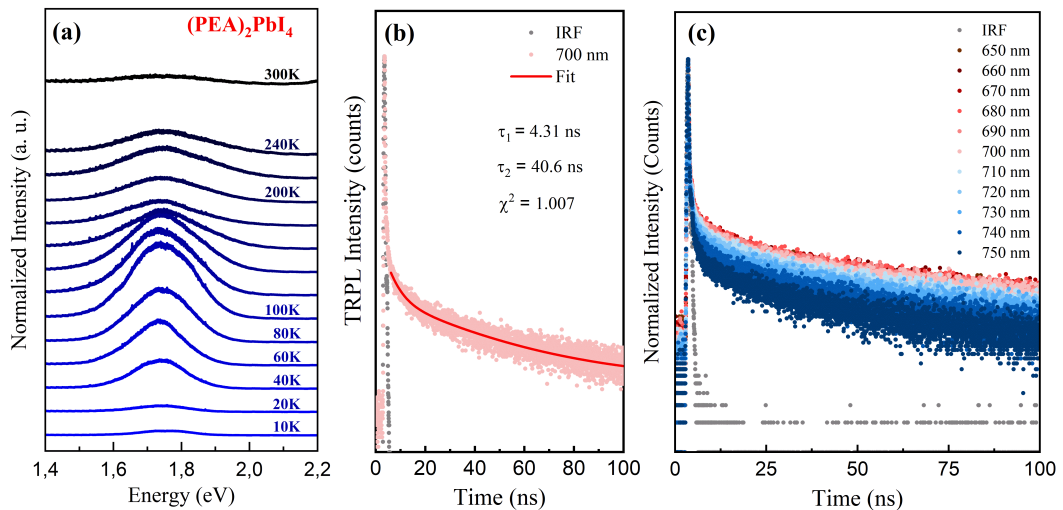
Figura 17 – Espectros de emissão de PL de 300 K a 10 K para as três amostras



Fonte: Elaborado pelo autor.

elétron-fônon fraco (Kahmann *et al.*, 2020).

Figura 18 – (a) Espectro de emissão da banda larga em torno de 1,7 eV e curvas de decaimento (b) no centro e (c) ao longo da banda



Fonte: Elaborado pelo autor.

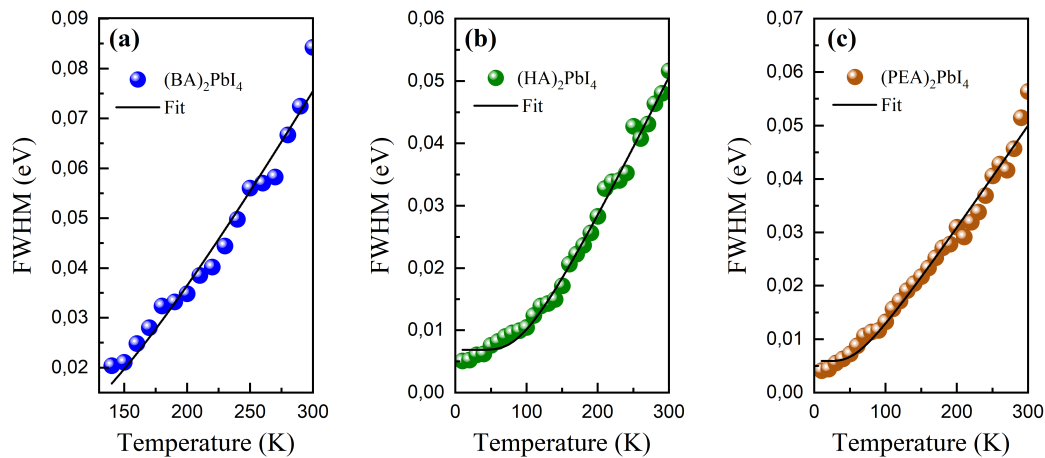
Os ajustes dos espectros de emissão de PL a baixas temperaturas foram realizados com funções Voigts, considerando a abordagem feita por Chen *et al.* (1987) para a deconvolução das contribuições do FWHM de transições excitônicas, onde as contribuições inhomogêneas independentes da temperatura são atribuídas à gaussiana e as contribuições homogêneas, relacionadas a processos intrínsecos do material, assumem a forma de uma lorentziana. O FWHM de uma função Voigt pode ser expresso como uma boa aproximação por $\alpha_v = (\alpha_G^2 + \alpha_L^2)^{1/2}$,

onde α_G e α_L são as contribuições devido às funções gaussiana e lorentziana, respectivamente (Olivero e Longbothum, 1977). No caso em que $\alpha_G \gg \alpha_L$, tem-se $\alpha_v \simeq \alpha_G$. Analogamente, quando $\alpha_L \gg \alpha_G$, implica $\alpha_v \simeq \alpha_L$. No entanto, quando as duas contribuições são relevantes, ambas devem ser consideradas. Para amostras com pequena contribuição inhomogênea, uma aproximação suficiente é determinar a contribuição inhomogênea Γ_0 na mais baixa temperatura e obter a contribuição homogênea a partir do FWHM total da Voigt com $\Gamma_{tot}^2 = \Gamma_0^2 + \Gamma_{hom}^2$ (Gammon *et al.*, 1995). Dessa forma, as larguras obtidas para os picos excitônicos, mostradas na Figura 19, foram ajustados com a equação abaixo:

$$\Gamma(T) = \sqrt{\Gamma_0^2 + \left(\frac{\Gamma_{LO}}{e^{E_{LO}/k_B T} - 1} \right)^2}, \quad (4.6)$$

onde Γ_0 está relacionado à desordem da rede e Γ_{hom} é devido a interação Frölich envolvendo fônons LO de energia E_{LO} , sendo assim proporcional à distribuição de Bose-Einstein para a ocupação de fônons LO.

Figura 19 – FWHM dos picos excitônicos para (a) $(BA)_2PbI_4$, (b) $(HA)_2PbI_4$ e (c) $(PEA)_2PbI_4$ com as curvas do ajuste realizado



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2, onde o parâmetro Γ_{LO} segue a relação $BA > HA > PEA$ para as amostras com cada orgânico¹. O acoplamento elétron-fônon é ligeiramente mais forte para a amostra com BA, sendo mais relevante quanto menor o tempo de vida e maior energia de ligação do éxciton. O valor de E_b depende do confinamento dielétrico nesses materiais, que advém da diferença entre as constantes dielétricas das camadas orgânicas e inorgânicas. Um maior confinamento causa uma redução da blindagem da interação coulombiana

¹ Na Tabela 2, os erros do parâmetro Γ_0 foram desprezados por serem da ordem de 10^{-4} . Além disso, o Γ_0 foi fixado para a amostra com BA. As casas decimais apresentadas estão de acordo com algarismos significativos.

entre elétrons e buracos, levando a uma energia de ligação do éxciton maior (Blancon *et al.*, 2018).

Tabela 2 – Resultados dos ajustes de FWHM para os picos excitônicos

Sample	Γ_0 (meV)	Γ_{LO} (meV)	E_{LO} (meV)
(BA) ₂ PbI ₄	5.0	145.6 ± 25.9	27.8 ± 2.8
(HA) ₂ PbI ₄	6.9	47.0 ± 5.4	17.1 ± 1.4
(PEA) ₂ PbI ₄	6.0	18.9 ± 4.8	8.3 ± 1.7

Fonte: Elaborado pelo autor.

As camadas inorgânicas formadas por octaedros (PbI₆)⁴⁻ possuem constante dielétrica $\epsilon_w = 6.1$ e as barreiras formadas por HA e BA possuem um valor menor $\epsilon_b = 2.1$ (Ishihara *et al.*, 1990). Por outro lado, a PEA possui um valor intermediário $\epsilon_{b_2} = 3.4$ (Sirbu *et al.*, 2021), devido à nuvem π em seus anéis aromáticos, que torna sua estrutura facilmente polarizável. Isso implica em um menor confinamento dielétrico para o cristal (PEA)₂PbI₄ em relação aos cristais com HA e BA.

A relação inversamente proporcional entre o acoplamento elétron-fônon por interação Frölich e o tempo de vida de PL sugere relaxação de portadores em estados excitados via espalhamento por fônons. Analisando as energias dos fônons LO envolvidos no acoplamento apresentados na Tabela 2, nota-se que o material com o menor tempo de vida possui interação com fônons mais energéticos, de 27 meV. Por outro lado, a amostra com maior tempo de vida interage com fônons menos energéticos. Isso pode ser interpretado em termos da energia perdida por emissão de fônons, sendo necessário mais eventos para o caso de fônons menos energéticos do cristal com PEA, enquanto no cristal com BA os portadores perdem uma quantidade maior de energia em cada emissão, levando a uma relaxação não-radiativa mais rápida. O caso do cristal com HA é intermediário. A recombinação não-radiativa em perovskitas híbridas de haleto baseadas em chumbo tem sido associada à emissão de fônons em outros trabalhos (Wright *et al.*, 2016). Além disso, o espalhamento por fônons tem sido estudado em perovskitas quasi-2D, com estudos recentes mostrando que o mesmo é impulsionado com o aumento do número de camadas inorgânicas e, conseqüentemente, com a maior quantidade de portadores disponíveis (Sarkar *et al.*, 2025).

A variação da mobilidade de portadores de carga com a temperatura em estruturas em camadas é dada por (Fivaz e Mooser, 1967)

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-n_s}, \quad (4.7)$$

onde μ_0 é a mobilidade em uma temperatura de referência T_0 e o expoente n_s indica o quanto a mobilidade varia com a temperatura, estando relacionado ao espalhamento por fônons. Para o caso de espalhamento por fônons ópticos longitudinais via interação Frölich, pode ser expresso como:

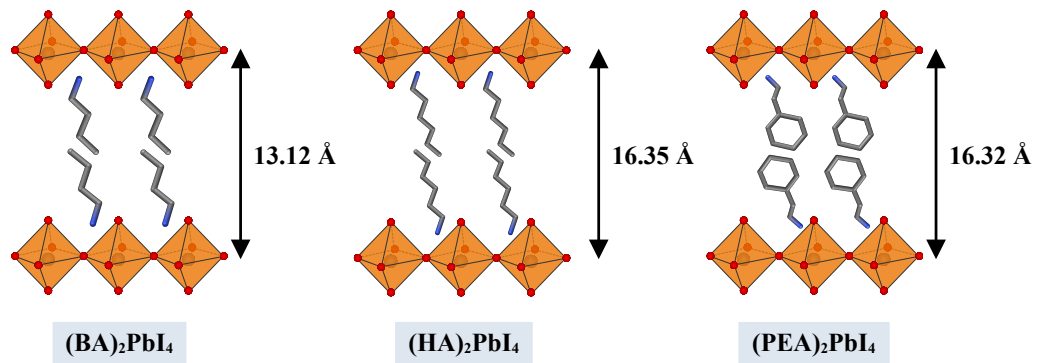
$$n_s \approx \frac{(E_{LO}/k_B T) e^{E_{LO}/k_B T}}{e^{E_{LO}/k_B T} - 1} - 1. \quad (4.8)$$

Em temperatura ambiente (300K), os valores calculados para as três amostras com PEA, HA e BA, tomando a energia dos fônons LO da Tabela 2, são 0.17, 0.37 e 0.63, respectivamente. Dessa forma, o espalhamento é maior quanto menor o tempo de vida. Esse resultado está de acordo com a discussão realizada anteriormente, com um menor confinamento dielétrico suprimindo o espalhamento por fônons via interação Frölich, levando a um maior tempo de vida de PL. Além disso, outros mecanismos de interação podem estar ativos nesses materiais. Guo *et al.* (2016) discutiram o espelhamento devido à interação por potencial de deformação em $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$, associando a supressão da interação Frölich à formação de grandes pólarons.

Outro parâmetro que pode ser analisado em busca de correlação com o EPC é a distância entre as camadas inorgânicas, que varia dependendo do espaçador utilizado. A Figura 20 exibe os valores para as amostras estudadas, obtidos por meio do software VESTA a partir da estrutura cristalina confirmada por DRX. Os cristais com maior espaçamento entre camadas inorgânicas apresentaram menor EPC. Em um estudo realizado por Wang *et al.* (2023) para o outro pico de emissão em torno de 550 nm, obteve-se a mesma relação na comparação entre microplacas de $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ e $(\text{OA})_2\text{PbI}_4$, onde OA é o octilamônio. Comparando apenas os cristais com BA e HA, nota-se a partir dos resultados da Tabela 1 que o maior espaçamento implicou em uma maior distorção dos octaedros, mensurado principalmente pelo parâmetro Δd . Isso sugere que cátions orgânicos de grande comprimento podem causar maiores distorções nos planos de Pb-I, com o EPC sendo reduzido.

Portanto, essas observações demonstram a relação entre o EPC e os efeitos causados pelos cátions orgânicos espaçadores. A constante dielétrica do meio formado pelos orgânicos determina o confinamento, que possivelmente afeta o espalhamento por fônons via interação

Figura 20 – Espaços entre as camadas inorgânicas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Frölich e, conseqüentemente, o tempo de vida de PL. Adicionalmente, a utilização de cadeias alquílicas R de maiores comprimentos no cristal R_2PbI_4 ocasiona maiores distorções nos octaedros, o que também mostrou correlação com o EPC.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, inicialmente foram empregadas as técnicas de espectroscopia Raman, de reflectância difusa e de fotoluminescência para caracterizar as propriedades optoeletrônicas dos materiais estudados. Além disso, medidas de decaimento de PL foram realizadas para estudar a cinética dos processos envolvidos na emissão e sua relação com o acoplamento elétron-fônon, que foi estudado com espectros de emissão de PL a baixas temperaturas.

Os resultados obtidos mostram que o espaçador orgânico possui papel importante nas propriedades optoeletrônicas desses materiais, principalmente do tempo de vida de fotoluminescência e do acoplamento elétron-fônon. Por meio do ajuste do espaçador, foram obtidos diferentes curvas de decaimento de PL, além de alterar a contribuição da interação com fônons LO para o alargamento da curva de emissão, sendo observado maior contribuição para amostras com maior confinamento dielétrico de portadores nas camadas inorgânicas. Além disso, o comprimento das cadeias alquílicas utilizadas mostrou correção com o EPC.

Estes resultados destacam o papel crítico da estrutura do espaçador orgânico no ajuste do EPC, oferecendo um caminho para a personalização de materiais para aplicações optoeletrônicas. Para reduzir o EPC nesses materiais e manter um maior tempo de vida de portadores, o que geralmente é buscado para aplicações em dispositivos, deve-se optar por cátions espaçadores que impliquem em um menor confinamento dielétrico e menor energia de ligação do éxciton.

Como perspectivas futuras, o presente estudo pode ser realizado englobando uma maior quantidade de amostras com espaçadores diferentes, todas sintetizadas pelo mesmo método, assim como tendo suas medidas de PL e ajustes realizadas em mesmo padrão. Por mais que muitos desses materiais já tenham sido reportados, uma análise das amostras sintetizadas com o mesmo método pode levar a uma comparação mais realista dos resultados para estudar a influência do cátion orgânico, pois diferentes métodos de síntese podem levar a distintos graus de pureza, o que afeta algumas propriedades como o tempo de vida de PL, assim como diferentes métodos de ajuste e análise podem causar variações significativas de parâmetros.

REFERÊNCIAS

- AKKERMAN, Q. A.; MANNA, L. What defines a halide perovskite? **ACS Energy Letters**, ACS Publications, v. 5, n. 2, p. 604–610, 2020.
- BILLING, D. G.; LEMMERER, A. Synthesis, characterization and phase transitions in the inorganic–organic layered perovskite-type hybrids [(C_nH_{2n+1}NH₃)₂PbI₄](n = 4, 5 and 6). **Acta Crystallographica Section B**, v. 63, n. 5, p. 735–747, Oct 2007.
- BLANCON, J.-C.; STIER, A. V.; TSAI, H.; NIE, W.; STOUMPOS, C. C.; TRAORE, B.; PEDESSEAU, L.; KEPENEKIAN, M.; KATSUTANI, F.; NOE, G. *et al.* Scaling law for excitons in 2D perovskite quantum wells. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 2254, 2018.
- CHEN, Y.; KOTHIYAL, G. P.; SINGH, J.; BHATTACHARYA, P. K. Absorption and photoluminescence studies of the temperature dependence of exciton life time in lattice-matched and strained quantum well systems. **Superlattices and Microstructures**, Elsevier, v. 3, n. 6, p. 657–664, 1987.
- DONG, H.; RAN, C.; GAO, W.; LI, M.; XIA, Y.; HUANG, W. Metal halide perovskite for next-generation optoelectronics: progresses and prospects. **ELight**, Springer, v. 3, n. 1, p. 3, 2023.
- DU, K.-z.; TU, Q.; ZHANG, X.; HAN, Q.; LIU, J.; ZAUSCHER, S.; MITZI, D. B. Two-dimensional lead (ii) halide-based hybrid perovskites templated by acene alkylamines: crystal structures, optical properties, and piezoelectricity. **Inorganic chemistry**, ACS Publications, v. 56, n. 15, p. 9291–9302, 2017.
- FIVAZ, R.; MOOSER, E. Mobility of charge carriers in semiconducting layer structures. **Physical Review**, APS, v. 163, n. 3, p. 743, 1967.
- GAMMON, D.; RUDIN, S.; REINECKE, T.; KATZER, D.; KYONO, C. Phonon broadening of excitons in GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells. **Physical Review B**, APS, v. 51, n. 23, p. 16785, 1995.
- GAN, X.; WANG, O.; LIU, K.; DU, X.; GUO, L.; LIU, H. 2D homologous organic-inorganic hybrids as light-absorbers for planar and nanorod-based perovskite solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 162, p. 93–102, 2017.
- GAO, X.; WU, Y.; ZHANG, Y.; CHEN, X.; SONG, Z.; ZHANG, T.; FANG, Q.; JI, Q.; JU, M.-G.; WANG, J. How the spacer influences the stability of 2D perovskites? **Small Methods**, Wiley Online Library, p. 2401172, 2024.
- GREEN, M. A.; DUNLOP, E. D.; YOSHITA, M.; KOPIDAKIS, N.; BOTHE, K.; SIEFER, G.; HAO, X.; JIANG, J. Y. Solar cell efficiency tables (version 66). **Progress in Photovoltaics**, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO (United States), v. 33, n. NREL/JA–5900-94273, 2025.
- GUO, Z.; WU, X.; ZHU, T.; ZHU, X.; HUANG, L. Electron–phonon scattering in atomically thin 2D perovskites. **ACS nano**, ACS Publications, v. 10, n. 11, p. 9992–9998, 2016.

- HAN, X.-B.; JING, C.-Q.; ZU, H.-Y.; ZHANG, W. Structural descriptors to correlate pb ion displacement and broadband emission in 2D halide perovskites. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 144, n. 40, p. 18595–18606, 2022.
- HE, C.; LIU, X. The rise of halide perovskite semiconductors. **Light: Science & Applications**, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 1, p. 15, 2023.
- HOYE, R. L.; HIDALGO, J.; JAGT, R. A.; CORREA-BAENA, J.-P.; FIX, T.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L. The role of dimensionality on the optoelectronic properties of oxide and halide perovskites, and their halide derivatives. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 12, n. 4, p. 2100499, 2022.
- ISHIHARA, T.; TAKAHASHI, J.; GOTO, T. Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$. **Physical review B**, APS, v. 42, n. 17, p. 11099, 1990.
- JENA, A. K.; KULKARNI, A.; MIYASAKA, T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 119, n. 5, p. 3036–3103, 2019.
- KAHMANN, S.; TEKELENBURG, E. K.; DUIM, H.; KAMMINGA, M. E.; LOI, M. A. Extrinsic nature of the broad photoluminescence in lead iodide-based ruddlesden–popper perovskites. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 2344, 2020.
- KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the american chemical society**, ACS Publications, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009.
- KUBELKA, P.; MUNK, F. A contribution to the optics of pigments. **Z. Tech. Phys**, v. 12, n. 593, p. 193, 1931.
- KUZMANY, H. **Solid-state spectroscopy: an introduction**. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2009.
- LAVAN, S. N.; SANNI, A. M.; RURY, A. S.; LIU, Z.-F. Characterization of the ammonium bending vibrations in two-dimensional hybrid lead-halide perovskites from raman spectroscopy and first-principles calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 125, n. 1, p. 223–236, 2021.
- LEI, L.; DONG, Q.; GUNDOGDU, K.; SO, F. Metal halide perovskites for laser applications. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 31, n. 16, p. 2010144, 2021.
- LI, W.; WANG, Z.; DESCHLER, F.; GAO, S.; FRIEND, R. H.; CHEETHAM, A. K. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 3, p. 1–18, 2017.
- LIU, A.; ZHU, H.; BAI, S.; REO, Y.; CAIRONI, M.; PETROZZA, A.; DOU, L.; NOH, Y.-Y. High-performance metal halide perovskite transistors. **Nature Electronics**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 8, p. 559–571, 2023.

LIU, G.; QIU, C.; TIAN, B.; PAN, X.; DING, D.; CHEN, Y.; REN, C.; HE, T.; SHI, Y.; SU, C. *et al.* Influence of the organic chain on the optical properties of two-dimensional organic–inorganic hybrid lead iodide perovskites. **ACS Applied Electronic Materials**, ACS Publications, v. 1, n. 11, p. 2253–2259, 2019.

LIU, X.-K.; XU, W.; BAI, S.; JIN, Y.; WANG, J.; FRIEND, R. H.; GAO, F. Metal halide perovskites for light-emitting diodes. **Nature Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 20, n. 1, p. 10–21, 2021.

LONG, D. A. **The Raman Effect**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2002.

LUFASO, M. W.; WOODWARD, P. M. Jahn–teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. **Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 60, n. 1, p. 10–20, 2004.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.

MAUCK, C. M.; TISDALE, W. A. Excitons in 2D organic–inorganic halide perovskites. **Trends in Chemistry**, Elsevier, v. 1, n. 4, p. 380–393, 2019.

MORAL, R. F.; GERMINO, J. C.; BONATO, L. G.; ALMEIDA, D. B.; THEREZIO, E. M.; ATVARIS, T. D.; STRANKS, S. D.; NOME, R. A.; NOGUEIRA, A. F. Influence of the vibrational modes from the organic moieties in 2D lead halides on excitonic recombination and phase transition. **Advanced Optical Materials**, Wiley Online Library, v. 8, n. 24, p. 2001431, 2020.

NANDI, P.; SHIN, S.; PARK, H.; IN, Y.; AMORNKITBAMRUNG, U.; JEONG, H. J.; KWON, S. J.; SHIN, H. Large and small polarons in highly efficient and stable organic-inorganic lead halide perovskite solar cells: A review. **Solar RRL**, Wiley Online Library, v. 8, n. 14, p. 2400364, 2024.

OLIVERO, J. J.; LONGBOTHUM, R. Empirical fits to the voigt line width: A brief review. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, Elsevier, v. 17, n. 2, p. 233–236, 1977.

PELANT, I.; VALENTA, J. **Luminescence spectroscopy of semiconductors**. New York: Oxford University Press, 2012.

PETER, Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties**. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2010.

RUDIN, S.; REINECKE, T.; SEGALL, B. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors. **Physical Review B**, APS, v. 42, n. 17, p. 11218, 1990.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008.

SARKAR, S.; KAMATH, N. S.; GAYEN, K.; PAL, S. K. Exciton–phonon coupling in quasi-two-dimensional ruddlesden–popper perovskites: impact of a mixed-phase structure. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 17, p. 10771–10783, 2025.

SHEIKH, T.; SHINDE, A.; MAHAMUNI, S.; NAG, A. Possible dual bandgap in $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 2D layered perovskite: single-crystal and exfoliated few-layer. **ACS Energy Letters**, ACS Publications, v. 3, n. 12, p. 2940–2946, 2018.

SIRBU, D.; BALOGUN, F. H.; MILOT, R. L.; DOCAMPO, P. Layered perovskites in solar cells: structure, optoelectronic properties, and device design. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 11, n. 24, p. 2003877, 2021.

STRAUS, D. B.; KAGAN, C. R. Electrons, excitons, and phonons in two-dimensional hybrid perovskites: connecting structural, optical, and electronic properties. **The journal of physical chemistry letters**, ACS Publications, v. 9, n. 6, p. 1434–1447, 2018.

TANAKA, K.; TAKAHASHI, T.; KONDO, T.; UMEBAYASHI, T.; ASAI, K.; EMA, K. Image charge effect on two-dimensional excitons in an inorganic-organic quantum-well crystal. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, APS, v. 71, n. 4, p. 045312, 2005.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.

VIJ, D. R. **Luminescence of solids**. New York: Springer Science & Business Media, 1998.

WANG, Y.; HE, C.; TAN, Q.; TANG, Z.; HUANG, L.; LIU, L.; YIN, J.; JIANG, Y.; WANG, X.; PAN, A. Exciton–phonon coupling in two-dimensional layered $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ perovskite microplates. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 9, p. 5893–5899, 2023.

WRIGHT, A. D.; VERDI, C.; MILOT, R. L.; EPERON, G. E.; PÉREZ-OSORIO, M. A.; SNAITH, H. J.; GIUSTINO, F.; JOHNSTON, M. B.; HERZ, L. M. Electron–phonon coupling in hybrid lead halide perovskites. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 11755, 2016.

XI, Y.; LI, G.; JIAO, J.; JI, T.; HAO, Y.; CUI, Y. 2D perovskite/organic heterojunction black-light level photodetector with record-high detectivity. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, p. 2418614, 2025.

YUAN, M.; QUAN, L. N.; COMIN, R.; WALTERS, G.; SABATINI, R.; VOZNY, O.; HOOGLAND, S.; ZHAO, Y.; BEAUREGARD, E. M.; KANJANABOOS, P. *et al.* Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 10, p. 872–877, 2016.

ZHANG, B.; ZENG, Z.; DONG, H.; GAO, W.; RAN, C. Recent advances in tin halide perovskite solar cells: a critical review. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 37, p. 30708–30754, 2025.

ZHANG, F.; LU, H.; TONG, J.; BERRY, J. J.; BEARD, M. C.; ZHU, K. Advances in two-dimensional organic–inorganic hybrid perovskites. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 4, p. 1154–1186, 2020.

ZHANG, J.; MA, C. Recent progress and future opportunities for optical manipulation in halide perovskite photodetectors. **Nanomaterials**, MDPI, v. 15, n. 11, p. 816, 2025.

ZHANG, L.; WU, L.; WANG, K.; ZOU, B. Pressure-induced broadband emission of 2D organic–inorganic hybrid perovskite $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$. **Advanced Science**, Wiley Online Library, v. 6, n. 2, p. 1801628, 2019.

ZHAO, Y.-Q.; MA, Q.-R.; LIU, B.; YU, Z.-L.; YANG, J.; CAI, M.-Q. Layer-dependent transport and optoelectronic property in two-dimensional perovskite: $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 18, p. 8677–8688, 2018.

ZHOU, Q.; LI, W.; XIAO, J.; LI, A.; HAN, X. Low-dimensional metal halide for high performance scintillators. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 34, n. 38, p. 2402902, 2024.

ZURI, S.; SHAPIRO, A.; KRONIK, L.; LIFSHITZ, E. Uncovering multiple intrinsic chiral phases in $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ halide perovskites. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 14, n. 21, p. 4901–4907, 2023.