



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

ISAAC TAUMATURGO PINTO

ESPALHAMENTO RAMAN E FOTOLUMINESCÊNCIA A BAIXAS TEMPERATURAS
DA PEROVSKITA $CsPbBr_3$

FORTALEZA

2025

ISAAC TAUMATURGO PINTO

ESPALHAMENTO RAMAN E FOTOLUMINESCÊNCIA A BAIXAS TEMPERATURAS DA
PEROVSKITA $CsPbBr_3$

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

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

FORTALEZA

2025

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

P728e Pinto, Isaac Taumaturgo.
 Espalhamento Raman e fotoluminescência: as baixas temperaturas da Perovskita CsPbBr₃ / Isaac
 Taumaturgo Pinto. – 2025.
 50 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, 1, Fortaleza, 2025.
Orientação: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.

1. Perovskitas de Halceto. 2. Espectroscopia Raman. 3. Fotoluminescência. I. Título.

CDD

ISAAC TAUMATURGO PINTO

ESPALHAMENTO RAMAN E FOTOLUMINESCÊNCIA A BAIXAS TEMPERATURAS DA
PEROVSKITA $CsPbBr_3$

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

Aprovada em: 28 de janeiro de 2025

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Bruno de Araujo Souza
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Manoel Carvalho Castro Júnior
Instituto Federal do Maranhão (IFMA)

À minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela benção de ter pessoas maravilhosas ao meu redor.

À minha mãe por ter sido minha maior motivadora.

Aos meus tios, avós, irmãos, primos e toda minha família por acreditarem em mim e nos meus sonhos.

Ao meu avô, José Pinto, ao meu primo Régis e ao Prof. Assis Brito que não tiveram a oportunidade de compartilhar esse momento comigo, mas sei que estão muito felizes com essa vitória.

Aos meus professores do Ensino Fundamental e Médio, por não deixarem morrer a minha vontade de ser cientista. Me lembrei de vocês em todos os momentos da minha graduação, e trago comigo um pouco de cada um na minha formação.

Aos meus colegas do OPEM - Cássio, Juan, Raul, Renata e outros - pela paciência e por me ajudarem no decorrer do meu mestrado.

Aos colegas da turma de mestrado, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

A Cássio, Luiza Mariano e Raul por me ajudar nas apresentações e nas formatações de texto.

Às inúmeras pessoas - técnicos, pesquisadores, alunos - que conheci na Escola Ricardo Rodrigues de Luz Sincronon, por aumentarem meus horizontes e mudarem minha visão sobre ciência.

Ao Prof. Carlos William por todo suporte e ajuda que ele me ofereceu, desde antes de ser meu orientador até hoje.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido durante o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

As perovskitas de haleto representam uma classe de materiais semicondutores caracterizados por uma estrutura cristalina semelhante à da perovskita, na qual íons metálicos estão coordenados a íons de haleto. Esses materiais têm atraído significativa atenção devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas excepcionais tais como alta absorção de luz, alta mobilidade de portadores de carga e outras propriedades, tornando-os promissores para aplicações relacionadas à energia, como células solares, LEDs e fotodetectores. Entre eles, o CsPbBr_3 se destaca pelo seu potencial em dispositivos optoeletrônicos. Neste trabalho, cristais de CsPbBr_3 foram sintetizados em laboratório pela dissolução de CsBr e PbBr_2 em ácido bromídrico, com a qualidade estrutural confirmada por difração de raios X. Análises de espectroscopia Raman e fotoluminescência (PL) foram realizadas para investigar suas propriedades vibracionais e eletrônicas. Os espectros Raman revelaram modos vibracionais consistentes com a literatura existente. Não foram observadas transições de fase dentro da faixa de temperatura medida. As medições de PL em temperatura ambiente exibiram duas bandas de emissão atribuídas a defeitos estruturais e éxcitons livres, que são éxcitons que possuem liberdade para se mover pelo cristal sem ser presos a impurezas ou defeitos estruturais. Ao resfriar a 93 K, uma banda adicional surgiu, correspondente a éxcitons ligados, que são vinculados a impurezas ou defeitos na estrutura cristalina. Esses resultados fornecem percepções valiosas sobre o comportamento estrutural e óptico do CsPbBr_3 , avançando seu potencial de aplicação em optoeletrônica.

Palavras-chave: Perovskitas de Haleto; Espectroscopia Raman; Fotoluminescência.

ABSTRACT

Halide perovskites represent a class of semiconductor materials characterized by a perovskite-like crystal structure, in which metal ions are coordinated to halide ions. These materials have attracted significant attention due to their exceptional electronic and optical properties, such as high light absorption, high charge carrier mobility, and other properties, making them promising for energy-related applications, including solar cells, LEDs, and photodetectors. Among them, CsPbBr₃ stands out for its potential in optoelectronic devices. In this work, CsPbBr₃ crystals were synthesized in the laboratory by dissolving CsBr and PbBr in hydrobromic acid, with structural quality confirmed by X-ray diffraction. Raman spectroscopy and photoluminescence (PL) analyses were performed to investigate their vibrational and electronic properties. Raman spectra revealed vibrational modes consistent with existing literature. No phase transitions were observed within the measured temperature range. Room-temperature PL measurements exhibited two emission bands attributed to structural defects and free excitons, which are excitons that can move freely through the crystal without being trapped by impurities or structural defects. Upon cooling to 93 K, an additional band emerged, corresponding to bound excitons, which are linked to impurities or defects in the crystal structure. These results provide valuable insights into the structural and optical behavior of CsPbBr₃, further advancing its application potential in optoelectronics.

Keywords: Halide Perovskites; Raman Spectroscopy; Photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação padrão do aristótipo da perovskita cúbica.	11
Figura 2 – Quantidade de artigos publicados de 1970 a 2017 em cinco campos de pesquisa relacionados às perovskitas.	12
Figura 3 – Estrutura cristalina da perovskita cúbica CsPbX_3	16
Figura 4 – Espectros de fotoluminescência (PL) dos filmes de compostos CsPbX_3	17
Figura 5 – Visualização das fases estruturais e modos de fônons de CsPbBr_3	18
Figura 6 – Comparação entre Espalhamento de Stokes, Anti-Stokes e Comprimento de Onda de Rayleigh.	21
Figura 7 – Três diferentes formas de espalhamento Raman.	22
Figura 8 – Diagrama esquemático demonstrando a Fotoluminescência.	25
Figura 9 – Diagramas de energia e o processo de fotoluminescência.	27
Figura 10 – Representação simplificada do Diagrama de Jablonski para espectros de fluorescência.	28
Figura 11 – Diagrama de Jablonski mostrando os Mecanismos de Fluorescência vs. Fosforescência.	29
Figura 12 – Estrutura cristalina do CsPbBr_3	31
Figura 13 – Espectros Raman a temperatura ambiente do CsPbBr_3	32
Figura 14 – Espectros Raman medidos em função da temperatura do CsPbBr_3	33
Figura 15 – Comportamento dos Modos Raman-ativos em diferentes temperaturas do CsPbBr_3	33
Figura 16 – Comparação dos espectros Raman experimentais e teóricos de CsPbBr_3 a 100 K.	34
Figura 17 – Visualização dos modos normais ativos de Raman.	35
Figura 18 – Visualização do modo ativo Raman C.	35
Figura 19 – Visualização do modo ativo Raman E.	36
Figura 20 – Visualização do modo ativo Raman F.	36
Figura 21 – Visualização do modo ativo Raman I.	37
Figura 22 – Medida de fotoluminescência do CsPbBr_3 a temperatura ambiente.	38
Figura 23 – Medida de fotoluminescência do CsPbBr_3 a diversas temperaturas.	38
Figura 24 – Medida de fotoluminescência do CsPbBr_3 a 93K.	39
Figura 25 – Centros dos picos de fotoluminescência do CsPbBr_3 a diversas temperaturas.	40

Figura 26 – Medidas de fotoluminescência do CsPbBr ₃ integradas.	41
Figura 27 – FWHM vs temperatura do excíton livre do CsPbBr ₃	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Intervalo de valores do Fator de Tolerância de Goldschmidt.	13
Tabela 2 – Ocupação dos sítios da amostra de CsPbBr ₃ a temperatura ambiente.	31
Tabela 3 – Teoria de grupos para a CsPbBr ₃ a temperatura ambiente.	32
Tabela 4 – Comparação do CsPbBr ₃ com os valores obtidos por Wright para outras perovskitas.	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	Espectroscopia Raman	19
2.2	Espectroscopia de fotoluminescência	24
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	30
3.1	Descrição e síntese da amostra	30
3.2	Espectroscopia Raman e Fotoluminescência	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Espectroscopia de fotoluminescência	37
5	CONCLUSÕES INICIAIS E PESPECTIVAS	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

As perovskitas são materiais cristalinos com a fórmula ABX_3 , onde A e B são cátions, e X é um ânion, conforme Figura 1. O nome deriva do primeiro material a ser chamado de perovskita, com a fórmula $CaTiO_3$, descoberto em 1839 nas Montanhas Urais por Gustav Rose e nomeado em homenagem ao mineralogista russo Lev Perovski (KATZ, 2020). Embora inicialmente o termo perovskita se referisse apenas ao $CaTiO_3$, hoje o termo é amplamente utilizado para se referir a materiais com a estrutura ABX_3 . Ao longo das últimas décadas, as perovskitas inorgânicas, como os óxidos (por exemplo, $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $LaMnO_3$, etc.) e os haleto ($CsSnI_3$, $CsPbI_3$, etc.), têm sido amplamente estudadas devido às suas aplicações versáteis em óptica, magnetismo, eletrônica e supercondutores. Com apenas 100 artigos relacionados nos primeiros 90 anos após a descoberta das perovskitas, agora temos um crescente número de artigos sobre esses materiais (3500 artigos somente em 2013, de acordo com o SciFinder), como mostrado na Figura 2 (WATTHAGE *et al.*, 2018).

Diante do crescente interesse da comunidade acadêmica e das potenciais aplicações comerciais, novos estudos sobre perovskitas se tornam mais que necessários. Antes de redirecionarmos nosso foco para as perovskitas de haleto, é necessário considerar a estrutura cristalina e o Fator de Goldschmidt (AKKERMAN; MANNA, 2020).

A estrutura cristalina ABX_3 das perovskitas é um dos principais pontos de estudo da sua composição material, caracterizada por uma rede tridimensional de octaedros BX_6 que compartilham vértices, formando um esqueleto que encapsula os cátions do sítio A. A flexibilidade na escolha de diferentes elementos para as posições A, B e X contribui para a vasta variedade de materiais com estruturas de perovskita com propriedades diversas. A

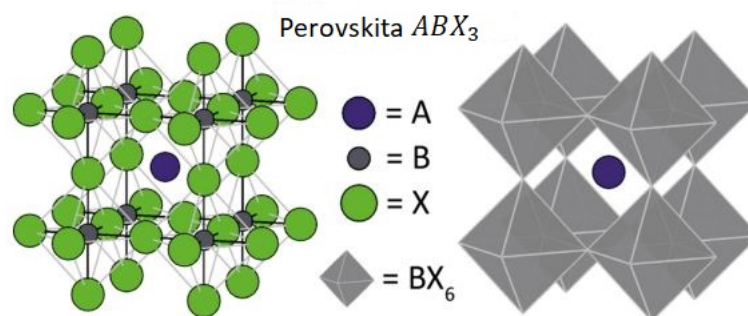


Figura 1 – Representação padrão do aristótipo (a estrutura de simetria mais alta de um grupo de estruturas cristalinas) da perovskita cúbica. Mostrado em estilos de exibição evidenciando todos os átomos (à esquerda) ou apenas a rede octaédrica BX_6 e os átomos A (à direita). Imagem retirada de (AKKERMAN; MANNA, 2020).

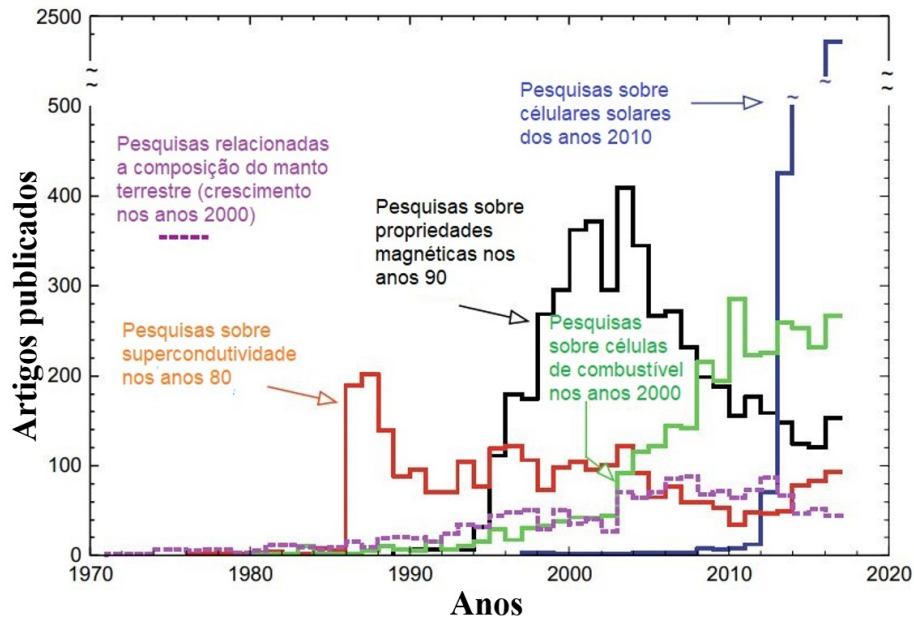


Figura 2 – Quantidade de artigos publicados de 1970 a 2017 em cinco campos de pesquisa relacionados às perovskitas que ainda estão ativos. Os dados foram obtidos da base de dados da SCOPUS. Gráfico retirado de (REVOLUTION..., 2020).

estrutura "ideal" de uma perovskita pertence ao grupo espacial cúbico $Pm3m$ (ALEKSANDROV; BEZNOSIKOV, 1999), mas existem muitas estruturas ligeiramente distorcidas devido aos deslocamentos polares de B (quando O íon metálico central pode sair do centro geométrico do octaedro formado pelos íons X, criando um momento dipolar), distorções de Jahn-Teller e inclinação dos poliedros BX_6 (ALEKSANDROV; BEZNOSIKOV, 1997; MITCHELL *et al.*, 2017).

Um parâmetro essencial para compreender as estruturas das perovskitas é o fator de tolerância de Goldschmidt (ALEKSANDROV; BARTOLOMÉ, 2001; GOLDSCHMIDT, 1926), que é uma quantidade adimensional que fornece uma percepção sobre a estabilidade e distorção da estrutura perovskita. Ele é calculado usando os raios iônicos dos íons A, B e X, cuja fórmula para o fator de tolerância é dada por:

$$\tau = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

onde r_A , r_B e r_X representam os raios iônicos de A, B e X, respectivamente. O fator de tolerância é crucial para prever se uma estrutura perovskita é estável, distorcida ou possivelmente adotando uma estrutura cristalina diferente. Um fator de tolerância próximo a 1 sugere uma estrutura perovskita estável, enquanto valores que se afastam significativamente de 1 indicam

distorções estruturais ou a possibilidade de uma transição de fase para outra estrutura cristalina (GOLDSCHMIDT, 1926; MOUTA *et al.*, 2013) conforme mostra a Tabela 1. Pesquisadores frequentemente utilizam o fator de tolerância de Goldschmidt como um guia no projeto e síntese de materiais perovskitas com propriedades específicas para diversas aplicações, como em células solares, catalisadores e dispositivos eletrônicos (R.LEVY, 2005; FILIP; GIUSTINO, 2018; ALLAN *et al.*, 1991; BARTEL *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2015).

Tabela 1 – Intervalo de valores do Fator de Tolerância de Goldschmidt. Dados retirados de (TRAVIS *et al.*, 2016).

Parâmetro τ	Prováveis distorções	Estruturas relacionadas
$\tau > 1$	Alto valor de r_A	Hexagonal
$0.9 < \tau < 1$	Condições ideais	Cúbica
$0.7 < \tau < 0.9$	Baixo valor de r_A	Ortorrômbica, Romboédrica, Tetragonal, Monoclínica
$\tau < 0.7$	$r_A \approx r_B$	Estruturas tipo coríndon, ilmenita e KNO_3

Nas perovskitas de haleto (HP), o ânion X pertence à família dos halogênios ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Ao longo das últimas três décadas, as perovskitas de haleto foram identificadas como um dos materiais mais promissores em dispositivos fotovoltaicos e emissores de luz (ZHANG *et al.*, 2023), pois possuem várias propriedades interessantes, como comportamento de aceitador de elétrons, um amplo domínio de transmissão óptica (capacidade do material de permitir a passagem de luz em uma ampla faixa de comprimentos de onda, sem atenuação significativa), alta resistividade, antiferromagnetismo, propriedades piezoelétricas, fotoluminescentes e condutividade aniônica em uma ampla faixa de temperatura (LI *et al.*, 2008). Desde que as perovskita de haleto metálicas foram relatadas pela primeira vez como sensibilizadores de luz visível em células fotovoltaicas com uma eficiência de conversão de energia (PCE) de 3,9% (KOJIMA *et al.*, 2009), o interesse por compostos desse tipo cresceu, e testemunhamos um aumento significativo no número de publicações.

Relativo às propriedades fotovoltaicas, é válido tecer uma comparação com as perovskitas de óxidos; Perovskitas de óxido são utilizadas em diversas aplicações ferroelétricas, piezoelétricas, dielétricas, piroelétricas, etc. No entanto, com exceção de algumas composições limitadas como LiNbO_3 , PbTiO_3 e BiFeO_3 , que apresentam algum efeito fotovoltaico devido à polarização ferroelétrica (conhecido como ferroeletricidade fotovoltaica), essas perovskitas de óxidos metálicos não apresentam boas propriedades semicondutoras que as tornariam adequadas para aplicações fotovoltaicas (YUAN *et al.*, 2014), as perovskitas de haleto por outro lado chamam atenção, pois possuem as propriedades semicondutoras desejadas para aplicações

fotovoltaicas (JENA *et al.*, 2019).

O comprimento de onda de absorção óptica das perovskitas de haleto mostra uma ampla variação com o tipo e a proporção molar dos haleto (I, Br, Cl) presentes na estrutura, conforme exemplo da Figura 4. De fato, a natureza simultaneamente iônica e semicondutora das perovskitas permite ajustar facilmente a lacuna de banda e a absorção óptica variando os íons haleto (I, Br, Cl). O comprimento de onda da borda de absorção (lacuna de banda) pode ser livremente ajustado misturando I e Br ou Cl e Br, formando soluções sólidas de haleto mistos (KULKARNI *et al.*, 2014).

Refletindo a forte absorção na borda do comprimento de onda e a absorção plana e ampla nos comprimentos de onda mais curtos, as perovskitas de haleto possuem excelente propriedade de absorção óptica, útil para optoeletrônicos de luz visível (BONATTO *et al.*, 2021). O $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, abreviado como MAPbI_3 , que é uma perovskita padrão em células fotovoltaicas, pode ser caracterizado como um semicondutor intrínseco raro, exibindo excelente mobilidade tanto para elétrons quanto para lacunas fotogerados. A teoria do funcional da densidade (DFT) e cálculos baseados em teoria de primeiros princípios foram aplicados por muitos pesquisadores para corroborar as propriedades fotofísicas superiores de perovskitas de haleto de metais orgânicos, que foram reveladas por medições optoeletrônicas (MIYANO *et al.*, 2016).

O tamanho e a geometria do cátion A afetam o comprimento da ligação e o ângulo entre o cátion B e o ânion X, influenciando a simetria cristalina e a fase da perovskita. Os orbitais moleculares do cátion A constituem estados de energia profundos dentro das bandas de condução e valência e, portanto, não afetam diretamente as propriedades dos portadores nas bordas da banda (LEE *et al.*, 2022; TAO *et al.*, 2019). Consequentemente, a engenharia do cátion A tem sido considerada uma abordagem útil para ajustar finamente a estrutura cristalina sem alterar substancialmente suas propriedades optoeletrônicas (LEE *et al.*, 2022). A estrutura eletrônica das perovskitas de haleto é principalmente determinada pelo cátion B e pelo ânion X (MATHEU *et al.*, 2022). A escolha criteriosa dos cátions A e B e do ânion X pode gerar mudanças significativas na estabilidade estrutural do material, algo que pode ser vantajoso principalmente ao estudar propriedades fotovoltaicas.

Recentemente, perovskitas de haleto a base de chumbo têm sido tópicos de pesquisas em células fotovoltaicas devido às suas excelentes propriedades optoeletrônicas (ZHU *et al.*, 2019; DENG *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2023). Entre elas, células solares baseadas em perovskitas orgânica-inorgânicas híbridas têm feito progresso rápido com eficiência de conversão de até

23,7% (ZHANG *et al.*, 2019). No entanto, a natureza intrinsecamente instável desses materiais (particularmente à umidade e ao calor) pode ser um problema para sua comercialização.

Trocando o grupo orgânico A na fórmula $APbX_3$ pelo cátion Cs^+ forma a perovskita de cério-chumbo $CsPbX_3$ como uma perovskita totalmente inorgânica, que é muito mais estável termicamente (PAN *et al.*, 2022). Desde o primeiro artigo em 2015 até hoje, a eficiência de conversão energética saltou de 2,9% a 17,1% com estabilidade aprimorada, tendo como causas a otimização da composição química, passivação de defeitos, uso de camadas de transporte de carga melhoradas e outros (GREEN *et al.*, 2014). Outras aplicações para perovskitas $CsPbX_3$ são na construção de LEDs e fotodetectores. (LI *et al.*, 2021) reporta a preparação de β - $CsPbI_3$ estáveis para aplicações em LEDs emissores de luz vermelha através da incorporação de poli(maleimida-alt-1-octadeceno) (PMA) na síntese dos nanocristais, (MIAO *et al.*, 2021) cita a preparação de cristalitos cúbicos de γ - $CsPbI_3$ para LEDs de perovskita de luz vermelha profunda com base em um método de uma etapa.

A maior parte da pesquisa atual sobre LEDs emissores de luz azul de perovskita tem sido realizada ajustando a largura de banda de uma mistura de halogênios Br e I (ZHANG *et al.*, 2019). No entanto, a morfologia do filme da perovskita de haleto misto não foi bem melhorada. Reporta preparação de nanocristais de perovskita emissores de luz azul (470 nm) misturando nanocristais de $CsPbBr_3$ e $CsPbI_3$ em uma proporção em peso de 2:1 (YAO *et al.*, 2017). Ao controlar o tamanho dos grãos do filme fino, foram obtidos LEDs de perovskita emissores de luz azul de alta qualidade, também reportando a criação de uma perovskita LED branca misturando um polímero de luz laranja com perovskitas azuis como camadas ativas (YAO *et al.*, 2017). As perovskitas $CsPbX_3$ são usadas em fotodetectores devido à sua alta absorção de luz e longa distância de difusão de portadores (LI *et al.*, 2023). (SONG *et al.*, 2016) preparou nanofolhas de $CsPbBr_3$ melhorando o método de injeção a quente e as aplicaram em fotodetectores. (RAMASAMY *et al.*, 2016) preparou nanocristais (NCs) de $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) usando reações de troca de íons haleto em temperatura ambiente, e a fotoluminescência pôde ser ajustada em toda a região visível (425-655 nm).

As perovskitas de haleto de chumbo e cério totalmente inorgânicas ($CsPbX_3$) possuem a mesma fórmula química genérica ABX_3 . O cério (Cs) ocupa os sítios A, o chumbo (Pb) ocupa os sítios B e X representa o haleto. A Figura 3 mostra a estrutura cristalina da $CsPbX_3$ é cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (# 221). Como exibido na Figura 3, os cátions de Cs estão localizados entre os octaedros PbX_6 conectados pelo vértice (STOUMPOS *et al.*, 2013b).

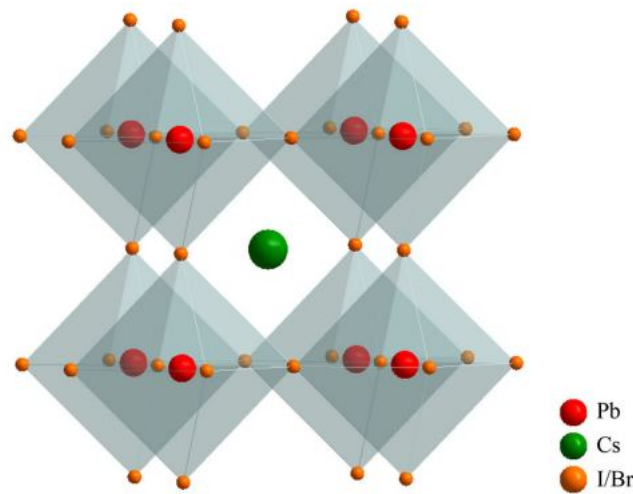


Figura 3 – Estrutura cristalina da perovskita cúbica CsPbX_3 . Imagem retirada de (MA *et al.*, 2020).

Os espectros de absorção e fotoluminescência (PL) do filme de perovskita CsPbX_3 podem nos ajudar a determinar as propriedades ópticas do filme. A banda de energia óptica do filme pode ser obtida a partir dos espectros de absorção e dos gráficos de Tauc (ECHEVERRÍA-ARRONDO *et al.*, 2023). O pico de luminescência do filme pode ser obtido a partir dos espectros de fotoluminescência (PL). Na Figura 4, observamos o espectro de fotoluminescência para diferentes misturas de iodo/bromo na composição, de CsPbBr_3 a CsPbI_3 . Nós observamos um deslocamento do pico de fotoluminescência para maiores comprimentos de onda com o crescimento da concentração de iodo. Tentativas de calcular o band gap óptico do CsPbBr_3 , CsPbIBr_2 , CsPbI_2Br e CsPbI_3 pelos gráficos de Tauc nos deram valores de 2,36 eV, 2,05 eV, 1,92 eV e 1,73 eV, respectivamente (MA *et al.*, 2019). Assim, ajustando a razão de iodo/bromo na mistura, o band gap do filme pode ser continuamente controlado, o que é favorável para a subsequente preparação da célula fotovoltaica. Reporta que a banda de energia óptica do haleto misto $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ mostra uma relação linear com o conteúdo de Br nas perovskitas de haleto misto, o que corresponde à lei de Vegard (SUTTON *et al.*, 2016).

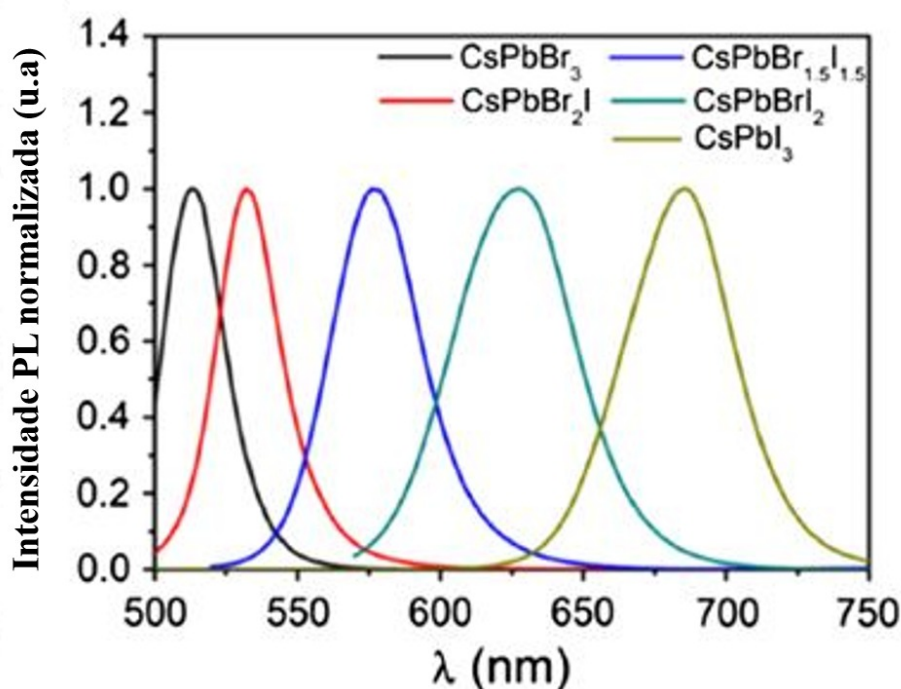


Figura 4 – Espectros de fotoluminescência (PL) dos filmes de CsPbI_3 , CsPbI_2Br , $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$, CsPbIBr_2 e CsPbBr_3 . Retirado de (GHOSH *et al.*, 2018).

Nosso estudo terá como foco a perovskita CsPbBr_3 . Ela foi sintetizada pela primeira vez por Wells em 1892 (WELLS, 1893), e somente em 1958 Møller descobriu que esse material possui estrutura de perovskita (MØLLER, 1958), sugerindo também algumas propriedades elétricas e espectroscópicas. Desde 2015, com as publicações de Jeon *et al.*, Yang *et al.*, o CsPbBr_3 tem sido alvo de estudos para fabricação de células fotovoltaicas (JEON *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2015). Após vários anos de desenvolvimento, as células solares de perovskita CsPbBr_3 totalmente inorgânicas alcançaram a eficiência mais alta de 10,91%, aproximando-se de cerca de 70% dos limites de eficiência de Shockley–Queisser (SQ). Ao contrário de outras perovskitas de haletos, o CsPbBr_3 não sofre com problemas de estabilidade e possui maior resistência a umidade e a problemas térmicos. No entanto, há bastante espaço para desenvolvimentos adicionais visando alcançar uma eficiência de conversão energética ainda mais elevada.

O CsPbBr_3 possui um fator de tolerância de Goldschmidt de 0,92 (ULLAH *et al.*, 2021). O valor favorável do fator de tolerância do CsPbBr_3 facilita a estabilização da fase estrutural em uma faixa de temperatura mais ampla e melhora a estabilidade térmica (ULLAH *et al.*, 2021). Um filme puro de CsPbBr_3 exibe uma cor amarelada (HUANG *et al.*, 2017). Os espectros de absorção UV-Vis do CsPbBr_3 revelam um pico de absorção induzido por excitons

situado em 520 nm e uma borda de absorção inferior a 540 nm (LIANG *et al.*, 2017). O CsPbBr_3 é mais termicamente estável do que perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas, graças à temperatura de início de decomposição do CsPbBr_3 , que é cerca de 853 K, mais alta do que o MAPbBr_3 e o FAPbBr_3 (temperatura de início de decomposição em 423-523 K) (KULBAK *et al.*, 2015). Em relação às transições de fase, o CsPbBr_3 normalmente inclui três fases estruturais diferentes: cúbica (Pm-3m , No. 221), tetragonal (P4/mbm , No. 127) e ortorrômbica (Pbnm , No. 62); ver Figura 5. A estrutura cristalina do CsPbBr_3 é ortorrômbica à temperatura ambiente, e sua simetria é transformada para uma tetragonal e uma cúbica a aproximadamente 361 K e 403 K, respectivamente, com o aumento da temperatura (STOUMPOS *et al.*, 2013a). O CsPbBr_3 possui bandgap de 2.3 eV (LIU *et al.*, 2019; ULLAH *et al.*, 2021).

No Capítulo 2 dessa dissertação faremos uma breve fundamentação teórica, no Capítulo 3 descreveremos o método de síntese e a instrumentação utilizada nas medidas, no Capítulo 4 exporemos os resultados e no Capítulo 6 as conclusões.

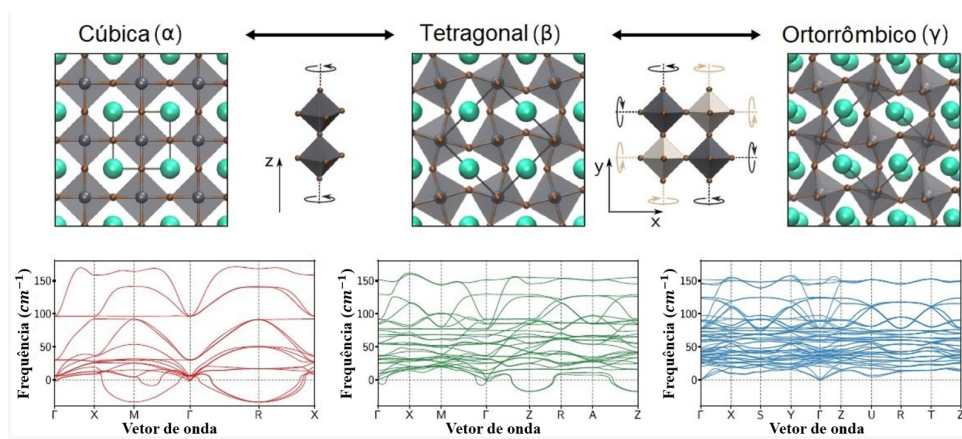


Figura 5 – Visualização das fases cúbica, tetragonal e ortorrômbica de CsPbBr_3 . A inclinação em fase ao longo do eixo z transforma a fase cúbica em fase tetragonal. A inclinação fora de fase ao longo dos eixos x e y transforma a fase tetragonal em fase ortorrômbica. As estruturas de bandas de fônons das diferentes estruturas são mostradas na parte inferior. A fase cúbica possui modos de fônons imaginários em torno dos pontos M e R na borda de sua primeira zona de Brillouin. A fase tetragonal possui modos de fônons imaginários em torno do ponto Z de sua primeira zona de Brillouin. Imagem retirada de (HOFFMAN *et al.*, 2023).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo discutiremos a fundamentação teórica das duas principais técnicas aplicadas nesta dissertação: a espectroscopia Raman e a Espectroscopia de fotoluminescência.

2.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se destaca como uma poderosa técnica analítica, oferecendo percepções do mundo molecular ao capturar as vibrações únicas de compostos químicos. Nomeado após C.V. Raman, que descobriu o fenômeno em 1928, esse método espectroscópico evoluiu para ser fundamental na química analítica moderna. Em sua essência, a espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico de luz monocromática. Quando uma amostra é irradiada com luz, uma pequena fração de fótons sofre uma mudança de energia devido às vibrações moleculares. A luz espalhada revela informações sobre os modos vibracionais dentro da amostra, proporcionando um espectro Raman distinto. A intensidade do espalhamento Raman (I_{Raman}) é dada pela seção transversal de espalhamento Raman (σ_{Raman}) e pelo número de moléculas espalhadoras (N):

$$I_{\text{Raman}} \propto \sigma_{\text{Raman}} \cdot N \quad (2.1)$$

As moléculas vibram em resposta à luz incidente, e esses modos vibracionais são únicos para cada composto. A espectroscopia Raman captura essas vibrações, possibilitando a identificação de ligações químicas, estruturas cristalinas e conformações moleculares. É particularmente sensível a vibrações de baixa frequência, tornando-se uma ferramenta valiosa para a análise de materiais orgânicos e inorgânicos complexos. Os níveis de energia vibracional (E_{vib}) são quantizados, e a mudança na energia vibracional está relacionada à frequência da luz incidente (ν_{incident}) por:

$$\Delta E_{\text{vib}} = h \cdot \nu_{\text{incident}} \quad (2.2)$$

onde h é a constante de Planck.

As moléculas possuem vários modos vibracionais, incluindo vibrações de estiramento, flexão e torção. As regras de seleção que regem os modos Raman ativos envolvem

mudanças na polarizabilidade molecular. Modos que induzem uma mudança na polarizabilidade são Raman-ativos. O número de onda vibracional ($\tilde{\nu}$) está relacionado à frequência vibracional (ν) pela velocidade da luz (c):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.3)$$

No âmbito da espectroscopia Raman, o termo Deslocamento Raman é um conceito crucial que desempenha um papel fundamental na análise das vibrações moleculares. Esse fenômeno é fundamental para entender a interação entre a luz incidente e os modos vibracionais das moléculas, oferecendo percepções valiosas sobre a composição e estrutura de diversos materiais. O Deslocamento Raman é a diferença de frequência entre a luz incidente e a luz espalhada em um espectro Raman. É representado por $\Delta\nu$ e é medido em números de onda (cm^{-1}) ou unidades de frequência (cm^{-1}). Matematicamente, o Deslocamento Raman é expresso como:

$$\Delta\nu = \nu_{\text{espalhada}} - \nu_{\text{incidente}} \quad (2.4)$$

onde $\nu_{\text{espalhada}}$ é a frequência da luz espalhada, e $\nu_{\text{incidente}}$ é a frequência da luz incidente.

O Deslocamento Raman fornece informações sobre as mudanças de energia associadas às vibrações moleculares. Valores positivos de Deslocamento Raman correspondem às linhas de Stokes, onde as moléculas absorvem energia e passam por uma transição vibracional de menor energia. Por outro lado, valores negativos de Deslocamento Raman estão associados às linhas Anti-Stokes, indicando transições de maior energia onde as moléculas perdem energia durante o processo vibracional. Compreender o Deslocamento Raman é essencial para interpretar os espectros Raman. Cada pico no espectro corresponde a um modo vibracional específico das moléculas na amostra. O Deslocamento Raman, sendo diretamente proporcional à energia desses modos vibracionais, permite que os cientistas identifiquem e analisem estruturas moleculares, fornecendo informações valiosas sobre ligações químicas, estruturas cristalinas e conformações moleculares. Vários fatores podem influenciar o Deslocamento Raman, incluindo a massa dos átomos envolvidos no movimento vibracional, a força das ligações químicas e a orientação da molécula. Esses fatores contribuem para o espectro único de cada substância em um espectro Raman, permitindo uma identificação precisa.

Linhas de Stokes em um espectro Raman são caracterizadas por um Deslocamento Raman positivo ($\Delta\nu$). Essas linhas representam transições onde as moléculas absorvem energia da luz incidente e passam por uma transição vibracional de menor energia. Matematicamente, o Deslocamento Raman para linhas de Stokes é dado por:

$$\Delta\nu_{\text{Stokes}} = \nu_{\text{espalhada}} - \nu_{\text{incidente}} \quad (2.5)$$

Linhas de Stokes são mais intensas do que as linhas Anti-Stokes e são comumente escolhidas para serem observadas em espectros Raman. Por outro lado, linhas Anti-Stokes exibem um Deslocamento Raman negativo. Essas linhas correspondem a transições onde as moléculas perdem energia durante o processo vibracional. O Deslocamento Raman para linhas Anti-Stokes é dado por:

$$\Delta\nu_{\text{Anti-Stokes}} = \nu_{\text{espalhada}} - \nu_{\text{incidente}} \quad (2.6)$$

Linhas Anti-Stokes são menos intensas do que as linhas de Stokes e estão associadas a transições de maior energia. As Figuras 6 e 7 indicam esses processos.

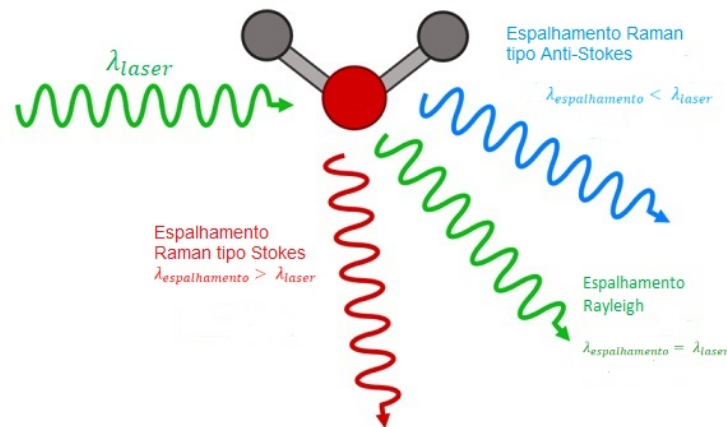


Figura 6 – Comparação entre Espalhamento de Stokes, Anti-Stokes e Comprimento de Onda de Rayleigh. Retirada de (INSTRUMENTS, 2021).

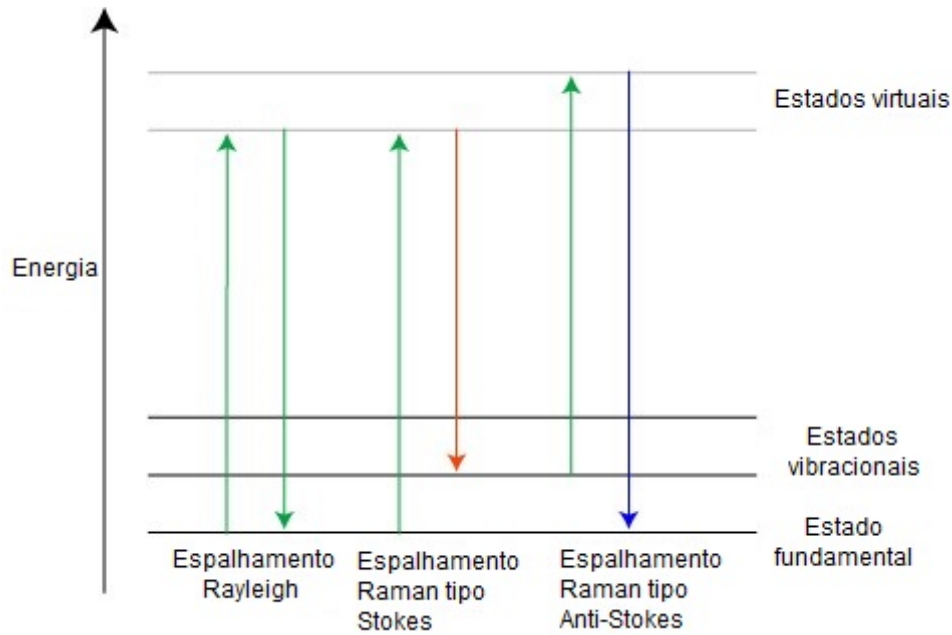


Figura 7 – Três diferentes formas de espalhamento Raman. Retirada de (CAMBRIDGE, 2021).

Quando uma molécula é posicionada em um campo elétrico E , um momento de dipolo elétrico \mathbf{p} é induzido. O momento de dipolo induzido pode, portanto, ser considerado diretamente proporcional ao campo elétrico:

$$p = \alpha E \quad (2.7)$$

onde α é a polarizabilidade da molécula, uma medida de quanto o momento de dipolo é induzido pela aplicação do campo elétrico. Quando se estuda o efeito Raman, o campo elétrico é causado pela radiação eletromagnética. De fato, a luz pode ser considerada como um campo elétrico oscilante. O vetor do campo elétrico E no momento t é descrito como:

$$E = E_0 \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_0 \cdot t) \quad (2.8)$$

onde ν_0 é a frequência vibracional da radiação eletromagnética. Na Equação acima, a polarizabilidade α é um tensor, que depende da forma e das dimensões da ligação química. Como as ligações químicas mudam durante as vibrações, a polarizabilidade depende das vibrações da molécula. Pode-se dizer que o tensor de polarizabilidade α depende da coordenada normal Q da molécula. Essa relação pode ser expressa como uma série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (2.9)$$

onde Q_k e Q_l são as coordenadas normais que correspondem à k -ésima e l -ésima vibração normal, correspondendo às frequências vibracionais ν_k e ν_l . Em uma primeira aproximação, apenas os dois primeiros termos nesta equação são mantidos. Isso significa que as diferentes vibrações (normais) são consideradas como totalmente independentes e nenhum termo cruzado é incluído na equação. Considerando a ν -ésima vibração normal:

$$(\alpha)_\nu = (\alpha)_0 + (\alpha)'_\nu Q_\nu \quad (2.10)$$

onde $(\alpha)_\nu$ sendo a derivada do tensor polarizabilidade em relação a coordenada normal Q_ν sob condições de equilíbrio. Na primeira aproximação, a coordenada normal se comporta como um oscilador harmônico:

$$Q_\nu = Q_{\nu_0} \cdot \cos(2\pi\nu_\nu)t + \phi_0 \quad (2.11)$$

Unindo as duas últimas equações:

$$(\alpha)_\nu = (\alpha)_0 + (\alpha)'_\nu (Q_{\nu_0} \cdot \cos(2\pi\nu_\nu)t + \phi_0) \quad (2.12)$$

Temos que:

$$\begin{aligned} p &= \alpha E \\ &= (\alpha_0 + (\alpha)'_\nu Q_\nu) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= (\alpha)_0 E_0 \cos(2\pi(\nu)_0 t) + (\alpha)'_\nu Q_{\nu_0} E_0 \cos(2\pi(\nu)_0 t) \cos(2\pi(\nu)_\nu t + \phi) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Usando a identidade trigonométrica:

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)] \quad (2.14)$$

temos que

$$\begin{aligned} p &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} (\alpha)'_\nu Q_{\nu_0} E_0 (\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_\nu)t + \phi) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_\nu)t - \phi)) \\ &= p(\nu_0) + p(\nu_0 + \nu_\nu) + p(\nu_0 - \nu_\nu) \end{aligned} \quad (2.15)$$

O momento de dipolo induzido pode ser dividido em três componentes, cada um com dependência diferente quanto a frequência. O primeiro termo do lado direito corresponde ao espalhamento elástico da radiação eletromagnética: o momento de dipolo induzido tem a mesma frequência (e energia) da radiação incidente, sendo chamado de Espalhamento Rayleigh. O segundo e o terceiro termo da equação correspondem ao espalhamento inelástico da

luz: Espalhamento Raman. O segundo termo corresponde a uma maior energia de radiação espalhada comparada ao feixe incidente (Espalhamento Anti-Stokes), enquanto que o último termo representa uma queda de energia (Espalhamento Stokes).

2.2 Espectroscopia de fotoluminescência

A luminescência é uma emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente excitada (ou de uma espécie vibracionalmente excitada) que não está em equilíbrio térmico com seu ambiente. A Figura 8 contém diagrama esquemático demonstrando a fotoluminescência. Os vários tipos de luminescência são classificados de acordo com o modo de excitação. Em particular, a fotoluminescência é a emissão de luz que surge da fotoexcitação direta das espécies emissoras. É prática comum subdividir ainda mais a fotoluminescência em fluorescência e fosforescência. Existem várias definições de fluorescência e fosforescência, sendo a mais simples que a fluorescência é uma fotoluminescência imediata que ocorre logo após a fotoexcitação de uma substância, enquanto a fosforescência é uma fotoluminescência de longa duração que continua muito tempo após a fotoexcitação ter cessado. Embora essa seja uma definição simples, ela não explica por que ocorre tal diferença nas escalas de tempo da fotoluminescência, e alguns materiais podem se enquadrar em uma área cinzenta entre as escalas de tempo clássicas da fluorescência e fosforescência. De uma forma geral, na fluorescência a emissão é basicamente imediata e, portanto, geralmente só é visível se a fonte de luz estiver continuamente ligada (como luzes UV); enquanto o material fosforescente pode armazenar a energia da luz absorvida por algum tempo e liberar luz mais tarde, resultando em um brilho residual que persiste após a luz ser apagada. Dependendo do material, esse brilho residual pode durar de alguns segundos a horas. Uma definição mais completa deve ser baseada na mecânica quântica dos estados excitados e fundamentais envolvidos no processo de emissão.

Todos os sólidos, incluindo os semicondutores, possuem os chamados "gaps de energia" para os elétrons. Para entender o conceito de um gap de energia, considere primeiro que alguns dos elétrons em um sólido não estão firmemente ligados aos átomos, como estão nos átomos isolados, mas podem pular de um átomo para outro. Esses elétrons fracamente ligados são mantidos no sólido por diferentes quantidades de energia e, portanto, possuem energias muito diferentes. Elétrons com energias acima de um certo valor são chamados de elétrons de condução, enquanto elétrons com energias abaixo de um certo valor são chamados de elétrons de valência. Isso é mostrado no diagrama onde estão rotulados como bandas de condução e

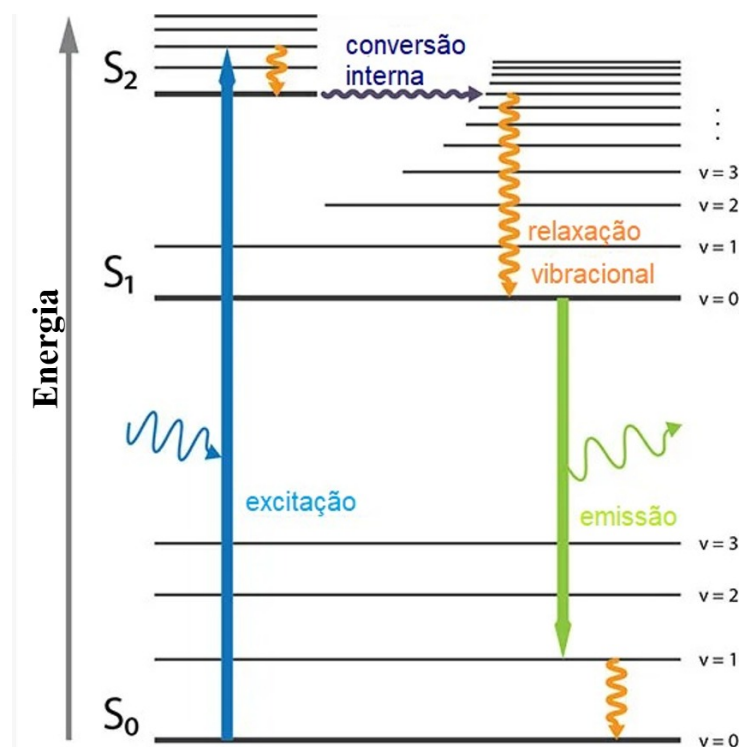


Figura 8 – Diagrama esquemático demonstrando a Fotoluminescência. Retirada de (ENZO, 2023).

de valência da Figura 9. A palavra "banda" é usada porque os elétrons têm uma multiplicidade de energias em qualquer uma das bandas. Além disso, há um gap de energia entre os estados dos elétrons de condução e de valência. Em condições normais, os elétrons são proibidos de ter energias entre as bandas de valência e de condução. Se uma partícula de luz (fóton) tiver energia maior que a energia do gap de banda, então ela pode ser absorvida e, assim, elevar um elétron da banda de valência até a banda de condução através do gap de energia proibida. Nesse processo de fotoexcitação, o elétron geralmente tem energia excedente, que ele perde antes de se estabilizar na menor energia na banda de condução. Nesse ponto, o elétron eventualmente cai de volta para a banda de valência. À medida que cai, a energia que ele perde é convertida de volta em um fóton luminescente que é emitido pelo material. Assim, a energia do fóton emitido é uma medida direta da energia do gap de banda E_g .

Um pré-requisito para a fotoluminescência, independentemente de ser fluorescência ou fosforescência, é a capacidade de uma molécula de absorver radiação luminosa levando à excitação eletrônica. Um elétron ligado a uma molécula absorve um fóton e, portanto, sua energia, tornando-se excitado. Ele passa do estado fundamental (S_0) para um estado excitado (S_n) instantaneamente (10^{-15} segundos). A excitação pode resultar no elétron ocupando uma variedade de diferentes níveis vibracionais ($v=n$) do estado excitado, dependendo do

comprimento de onda exato do fóton absorvido. Os estados eletronicamente excitados resultantes são intrinsecamente instáveis e os elétrons retornarão ao seu estado fundamental por várias combinações de etapas mecânicas, dissipando energia de diferentes maneiras no processo.

A relaxação vibracional é extremamente rápida (10^{-12} a 10^{-10} segundos) e leva à dissipação de energia dentro de um estado excitado através de energia vibracional, que é rapidamente dissipada como calor para moléculas vizinhas. Como a energia não é dissipada pela emissão de luz, a relaxação vibracional é uma transição não radiativa. A Conversão Interna é outra transição não radiativa, que é isoenergética e também rápida (10^{-14} a 10^{-11} segundos). Ela descreve a transição de um estado eletronicamente excitado (S_{n+1}) para um estado vibracional de um estado excitado mais baixo (S_n) do mesmo nível energético. Um elétron pode dissipar completamente a energia inicialmente absorvida através da relaxação vibracional e da conversão interna apenas. Nesse caso, o processo de relaxação será completamente não radiativo e a molécula não fluorecerá nem fosforescerá, e toda a energia absorvida será dissipada através do calor. A probabilidade em que ocorrem eventos radiativos versus relaxação totalmente não radiativa define o rendimento quântico de um material fluorescente. Isto está descrito na Figura 9.

Um mecanismo radiativo pelo qual elétrons excitados podem relaxar é uma transição emissora de luz do estado excitado mais baixo (S_1) para o estado fundamental (S_0) em um processo rápido (10^{-9} a 10^{-6} segundos) chamado fluorescência, com mecanismo ilustrado na Figura 10. A diferença de energia é dissipada emitindo um fóton. Devido ao elétron ter perdido parte da energia de excitação original pela relaxação vibracional, o fóton emitido terá menor energia e, portanto, um comprimento de onda mais longo.

Similar à excitação, a emissão pode geralmente relaxar para uma variedade de níveis vibracionais ($v=n$) do estado fundamental (S_0), resultando em uma largura de banda de comprimentos de onda possíveis do fóton emitido. Os elétrons relaxam de níveis vibracionais mais altos ($v=n$) para o estado sem vibração ($v=0$) por relaxação vibracional não radiativa, se necessário. O comprimento de onda emitido resultante é independente do comprimento de onda de excitação, já que geralmente as moléculas excitadas decaem para o nível vibracional mais baixo do estado excitado mais baixo por processos não radiativos antes que a emissão de fluorescência ocorra. Dependendo da molécula, o decaimento não radiativo pode ser responsável por dissipar uma porção menor ou maior da energia de excitação, resultando em deslocamentos específicos de moléculas entre os comprimentos de onda de excitação e os comprimentos de

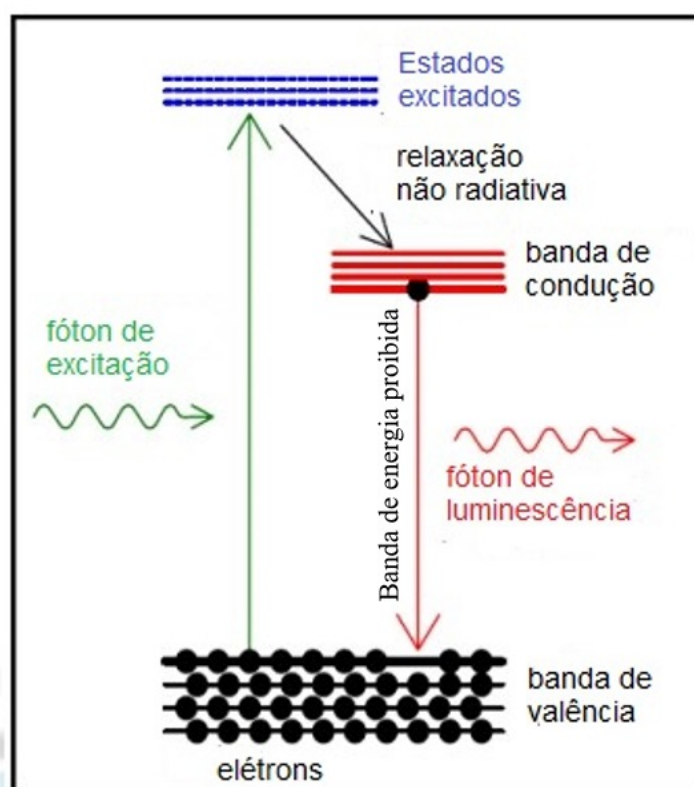


Figura 9 – Diagramas de energia e o processo de fotoluminescência. Um elétron é excitado ao absorver um fóton de um certo comprimento de onda. Ele relaxa para níveis vibracionais sem vibração do estado excitado mais baixo ($S + 1$) por meio de uma série de transições não radiativas (relaxação vibracional e conversão interna). Uma relaxação adicional para o estado fundamental (S_0) por fluorescência resulta na emissão de um fóton de menor energia e comprimento de onda mais longo do que o fóton excitante. Imagem retirada de (VUONG, 2018).

onda sendo emitidos. Esse fenômeno é chamado de deslocamento de Stokes. O comprimento de onda possível de um fóton que pode ser absorvido na excitação, assim como os comprimentos de onda emitidos possíveis - que variam devido ao decaimento fluorescente em diferentes níveis vibracionais - definem juntos os espectros de excitação e emissão de uma molécula. Como frequentemente as mesmas transições eletrônicas estão envolvidas na excitação e emissão de uma molécula fluorescente, os espectros de excitação e emissão muitas vezes se assemelham a reflexos um do outro, o que é referido como a regra da imagem espelhada da fluorescência.

Para entender a diferença entre fluorescência e fosforescência, precisamos fazer um pequeno desvio para o spin do elétron. O spin é uma propriedade fundamental e invariável do elétron e uma forma de momento angular que define o comportamento em um campo eletromagnético. O spin do elétron só pode ter o valor de $\frac{1}{2}$ e a orientação do spin é ou para cima ou para baixo. O spin de um elétron é, portanto, designado como $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, ou alternativamente como \uparrow ou \downarrow . Dois elétrons em um orbital único sempre terão spins antiparalelos no estado

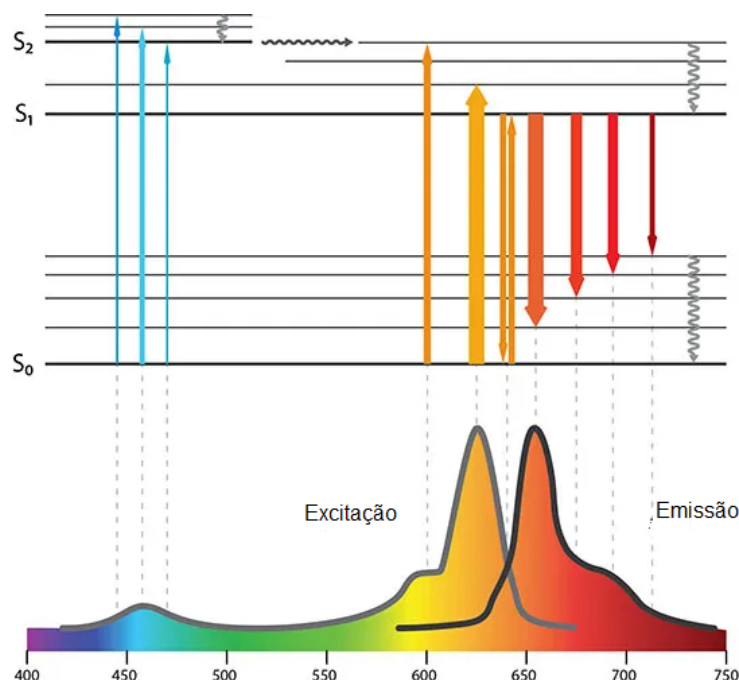


Figura 10 – Representação simplificada do Diagrama de Jablonski para Eventos de Excitação e Emissão que Definem os Espectros de Fluorescência de uma Molécula. Na espectroscopia molecular, um diagrama de Jablonski é um diagrama que ilustra os estados eletrônicos e, frequentemente, os níveis vibracionais de uma molécula, e também as transições entre eles. Os estados são dispostos verticalmente por energia e agrupados horizontalmente por multiplicidade de spin. A probabilidade pela qual os eventos de excitação e emissão ocorrem em diferentes comprimentos de onda (representados pela largura da seta) define os espectros de fluorescência de uma molécula. Retirada de (ENZO, 2023).

fundamental singlete (S_0). Ao promover um elétron para o estado excitado, o elétron mantém sua orientação de spin e um estado excitado singlete (S_1) é formado, onde as duas orientações de spin permanecem emparelhadas como antiparalelas. Todos os eventos de relaxamento na fluorescência são neutros em relação ao spin e a orientação do spin do elétron é mantida o tempo todo.

No entanto, isso é diferente para a fosforescência. O rápido (10^{-11} a 10^{-6} segundos) cruzamento intersistema do estado excitado singlete (S_1) para um estado excitado triplet (T_1) energeticamente favorável leva à inversão do spin do elétron. Estados excitados triplet são caracterizados pelo spin paralelo de ambos os elétrons e são metaestáveis. A relaxação ocorre via fosforescência, que resulta em outra inversão do spin do elétron e na emissão de um fóton. O retorno ao estado fundamental relaxado singlete (S_0) pode ocorrer após um atraso considerável (10^{-3} a >100 segundos). Além disso, mais energia é dissipada por processos não radiativos durante a relaxação fosforescente do que na fluorescência, portanto, a diferença de energia entre o fóton absorvido e o emitido é maior e o deslocamento de comprimento de onda é mais pronunciado. Assim, a fosforescência é caracterizada por um deslocamento de Stokes maior do

que a fluorescência. Uma comparação dos mecanismos de fluorescência e fosforescência pode ser vista na Figura 11.

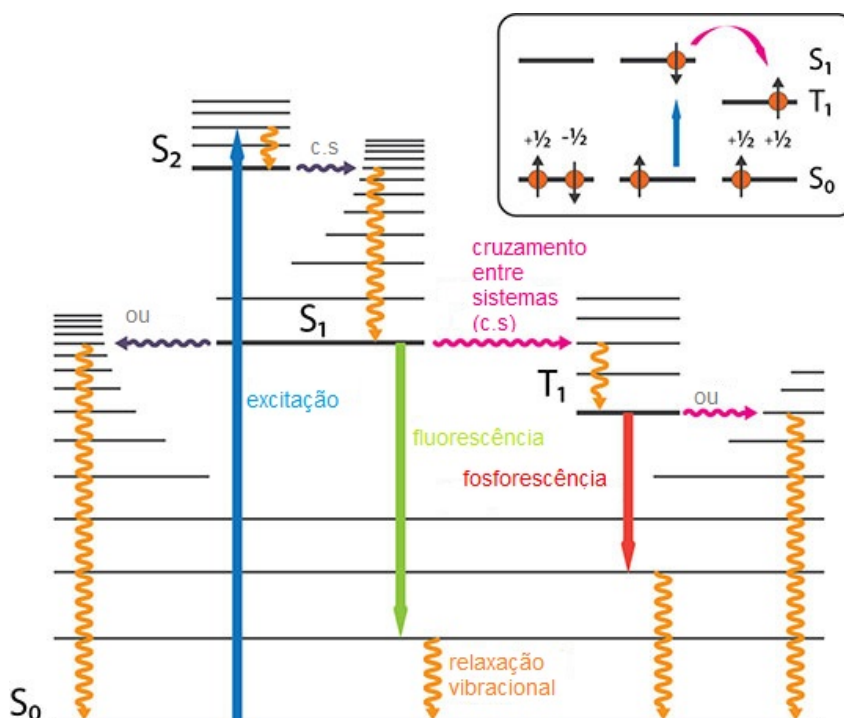


Figura 11 – Diagrama de Jablonski mostrando os Mecanismos de Fluorescência vs. Fosforescência. Durante o cruzamento intersistema para o estado triplet excitado (T_1), o spin do elétron envolvido é invertido. Estados triplet são metaestáveis e a relaxação por fosforescência é retardada. A chance de relaxamento alternativo por eventos não radiativos define o rendimento quântico tanto para fluorescência quanto para fosforescência. Imagem retirada de (ENLITECH, 2021).

Os éxcitons são fundamentais para entender a fotoluminescência porque eles descrevem como os portadores de carga (elétrons e lacunas) interagem em materiais excitados por luz. Excítons são a combinação de um elétron e uma lacuna positiva (um estado de elétron vazio em uma banda de valência), que são livres para se mover através de um cristal não metálico como uma unidade. A aniquilação de um excíton é acompanhada por uma luminescência característica devido à recombinação radiativa do elétron com a lacuna. Há vários tipos de excíton, nos interessando os livres e os ligados. Os excítons livres são livres para se mover pelo cristal sem ser preso a impurezas ou defeitos estruturais, enquanto os excítons ligados se encontram vinculados a impurezas ou defeitos na estrutura cristalina do material.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Descrição e síntese da amostra

Cristais de CsPbBr_3 foram sintetizados pelo método da evaporação lenta, pela diluição de CsBr e PbBr_2 em ácido bromídrico na relação 1:1. A solução foi agitada por 1 hora a uma temperatura de 70°C , e logo em seguida foi resfriada naturalmente. Ao atingir a temperatura ambiente, a solução foi selada em um béquer com um filme de papel adesivo com pequenos furos e deixada sem perturbações por vários dias. Os cristais foram então retirados da solução e secos usando papel filtro.

À temperatura ambiente, as estruturas cristalinas foram confirmadas por difração de raios-X usando um difratômetro de raios-X Bruker D8 Venture equipado com um detector Photon II Kappa e utilizando radiação $\text{MoK}\alpha$ ($0,71073 \text{ \AA}$).

3.2 Espectroscopia Raman e Fotoluminescência

Os espectros Raman das amostras foram obtidos usando um espectrômetro Horiba-Jobin Yvon T64000 equipado com um microscópio Olympus e um CCD resfriado a LN_2 para detectar a luz dispersa. Os espectros foram excitados com um laser de íons de argônio/críptonio em $\lambda = 568 \text{ nm}$. As fendas do espectrômetro foram ajustadas para obter uma resolução espectral melhor do que 2 cm^{-1} . Para obter o espectro dependente da temperatura da amostra, o controlador de temperatura manteve a amostra em vácuo dentro de um criostato com ciclo fechado de hélio. O controle de temperatura foi realizado usando um controlador Lakeshore 330 com uma precisão de aproximadamente $0,1 \text{ K}$. Os espectros Raman foram deconvoluídos na soma de funções Voigt usando o programa Fityk.

Já para as medidas de fotoluminescência, usamos todo o aparato das medidas em Raman com exceção do laser, que foi substituído por uma lâmpada de 458 nm , com espectros deconvoluídos em funções gaussianas pelo Fityk (WOJDYR, 2010).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O experimento de difração realizado em monocristal a temperatura ambiente confirmou a estrutura cristalina e composição química do CsPbBr_3 . O composto possui sistema ortorrômbico com parâmetros de rede $a = 8,19154 \text{ \AA}$, $b = 8,24459 \text{ \AA}$, $c = 11,73993 \text{ \AA}$, $V = 792,866575 \text{ \AA}^3$, $Z=4$ e grupo espacial Pbnm N° 62. A estrutura cristalina é mostrada na Figura 12.

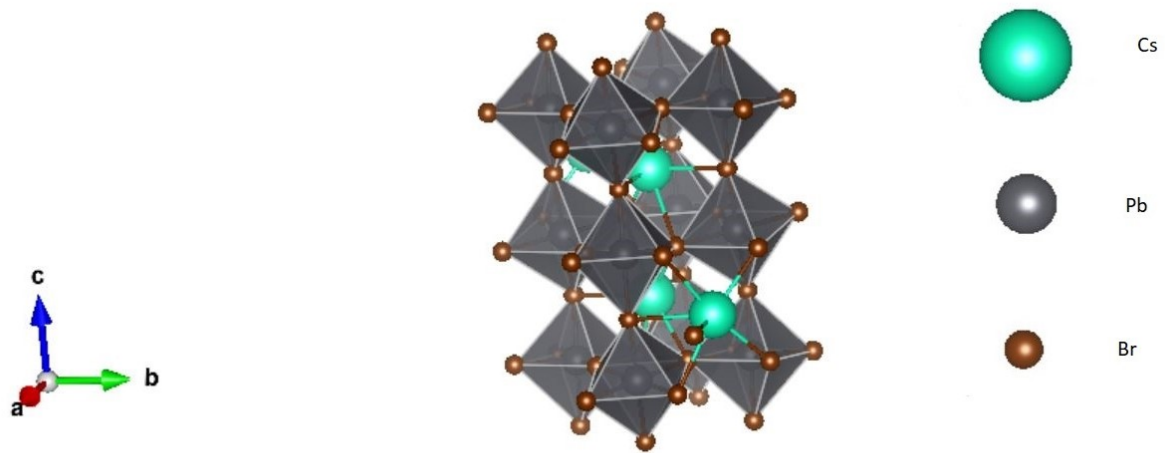


Figura 12 – Estrutura cristalina do CsPbBr_3 . Imagem elaborada pelo autor.

De acordo com as ocupações nos sítios da estrutura cristalina do CsPbBr_3 , dada na Tabela 2, a distribuição dos modos vibracionais do CsPbBr_3 em termos das representações irreduzíveis do grupo fator mmm é como mostrado na Tabela 3.

Tabela 2 – Ocupação dos sítios da amostra de CsPbBr_3 a temperatura ambiente. Elaborada pelo autor.

Átomos	Notação de Wyckoff	Simetria de Sítio
Cs_{01}	$4c$.m.
Pb_{01}	$4b$	-1
Br_{01}	$4c$.m.
Br_{02}	$8d$	1

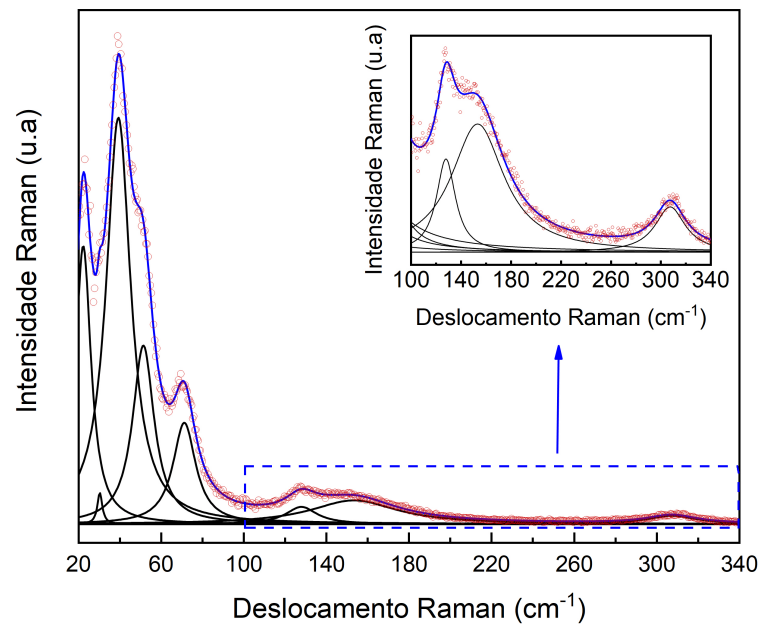
Assim, são previstos 36 modos ativos para o espalhamento Raman distribuídos da forma: $\Gamma_{\text{Raman}} = 9A_g \oplus 9B_{1g} \oplus 9B_{2g} \oplus 9B_{3g}$.

A Figura 13 mostra o espectro Raman obtido para a amostra de CsPbBr_3 a temperatura ambiente. São observados 8 modos ativos no Raman. Este comportamento dos espectros Raman condiz com a literatura (HOFFMAN *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2019), acerca do com-

Tabela 3 – Teoria de grupos para a CsPbBr_3 a temperatura ambiente. Elaborada pelo autor.

Natureza dos modos	Representação Irredutível
Γ_{Mec}	$9A_g \oplus 12A_u \oplus 9B_{1g} \oplus 12B_{1u} \oplus 9B_{2g} \oplus 12B_{2u} \oplus 9B_{3g} \oplus 12B_{3u}$
Γ_{Acoustic}	$B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$
Γ_{IR}	$11B_{1u} \oplus 11B_{2u} \oplus 11B_{3u}$
Γ_{Raman}	$9A_g \oplus 9B_{1g} \oplus 9B_{2g} \oplus 9B_{3g}$

posto. Na região de 310 cm^{-1} notamos uma pico Raman de segunda ordem bem fraco, também já relatado na literatura (WANG *et al.*, 2019)

Figura 13 – Espectros Raman a temperatura ambiente do CsPbBr_3 . Imagem elaborada pelo autor.

A Figura 14 mostra a dependência com a temperatura do espectro Raman da amostra de CsPbBr_3 , desde 13 K até a temperatura ambiente. Como esperado, a medida que a temperatura aumentou, houve um alargamento das bandas Raman, ao passo que sofrem uma diminuição nas suas frequências. O alargamento das bandas é devido à efeitos anarmônicos (COHEN *et al.*, 2022), enquanto a diminuição nas frequências podem também estar relacionadas à dilatação da rede assistida pela temperatura, observada de maneira semelhante a outras perovskitas (HOFFMAN *et al.*, 2023).

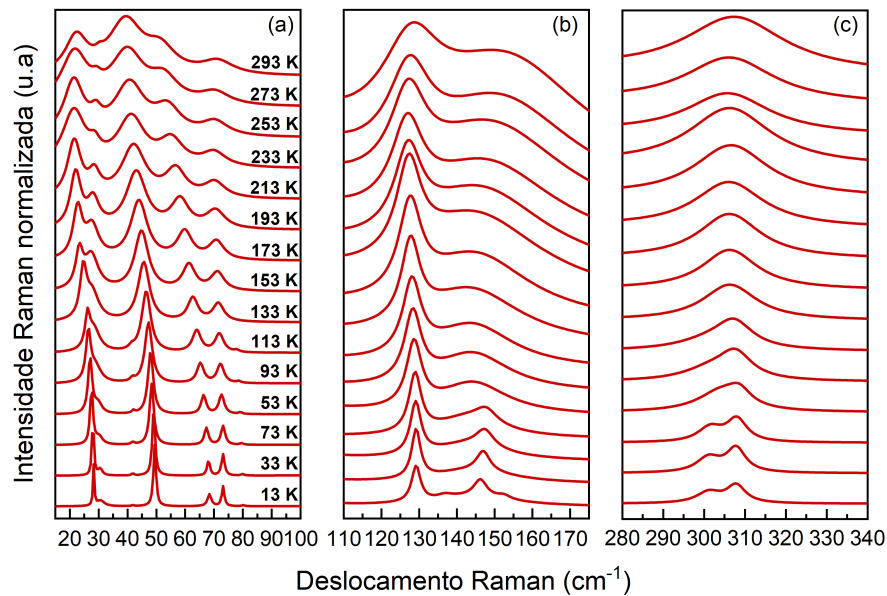


Figura 14 – Espectros Raman medidos em função da temperatura do CsPbBr_3 . Imagem elaborada pelo autor.

A Figura 15 mostra a evolução da posição dos modos Raman com a temperatura. Como podemos ver das Figuras a e b, a baixíssimas temperaturas, os modos ficam melhor definidos e são observados 12 modos ativos no Raman. Também, é possível perceber que não há indícios de transições estruturais no CsPbBr_3 neste intervalo de temperatura investigado.

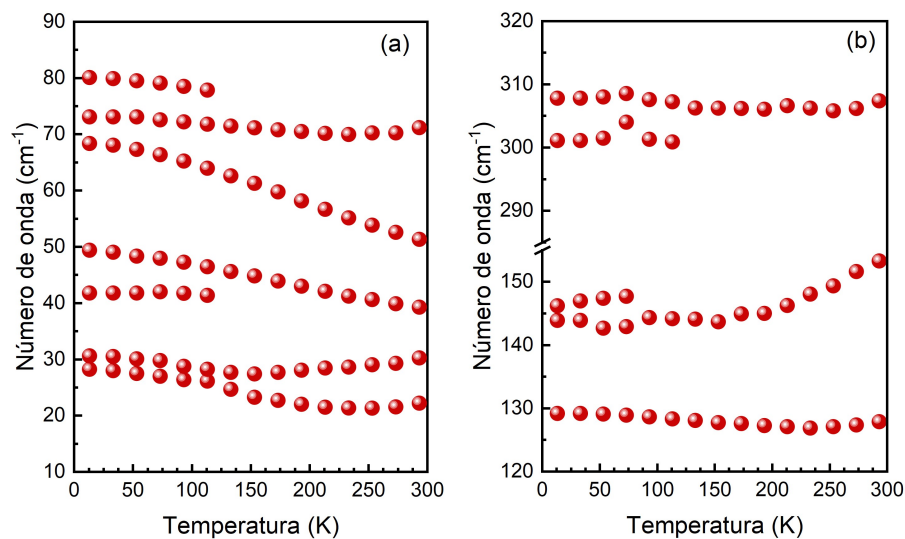


Figura 15 – Comportamento dos Modos Raman-ativos em diferentes temperaturas do CsPbBr_3 . Imagem elaborada pelo autor.

Para explicar a origem das vibrações ativas de Raman, (HOFFMAN *et al.*, 2023)

identificaram os modos e sua dependência de temperatura foi caracterizada por meio de simulações AIMD (Ab Initio Molecular Dynamics ou Dinâmica Molecular *ab initio*). Quatro regiões de modos normais ativos de Raman podem ser reconhecidas, como mostrado na Figura 16.

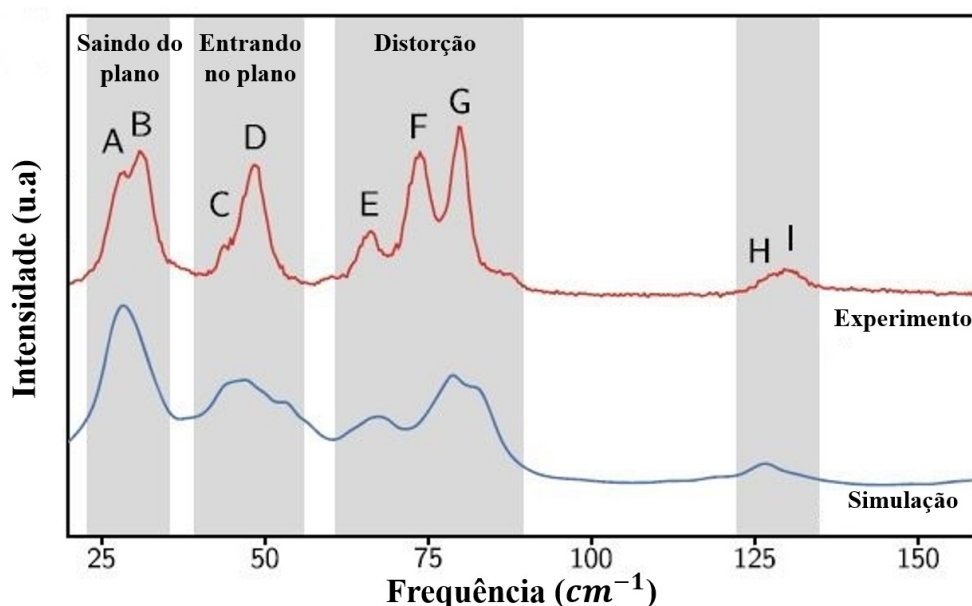


Figura 16 – Comparação dos espectros Raman experimentais e teóricos de CsPbBr₃ a 100 K. Os picos Raman mais intensos estão destacados. As siglas oop e ip significam *out-of-plane* e *in-plane*, ou seja, fora do plano e dentro do plano. Imagem retirada de (HOFFMAN *et al.*, 2023).

A primeira região, de frequência mais baixa, é caracterizada por modos normais que levam a inclinação fora do plano dos octaedros (modos A e B). A segunda região de frequência contém modos normais que tem a indução de uma inclinação no plano dos octaedros, possivelmente combinada com ligeiras distorções dos mesmos. O terceiro conjunto de modos normais é descrito por distorções dos octaedros nas quais os átomos vizinhos de Br se movem em direção um ao outro. Finalmente, os modos de frequência mais alta induzem distorções dos octaedros através do movimento de átomos de Br opostos em direção um ao outro. Não foi detectada transição de fase na amostra no intervalo de temperatura medido. As vibrações são mostradas nas Figuras 17, 18, 19, 20 e 21.

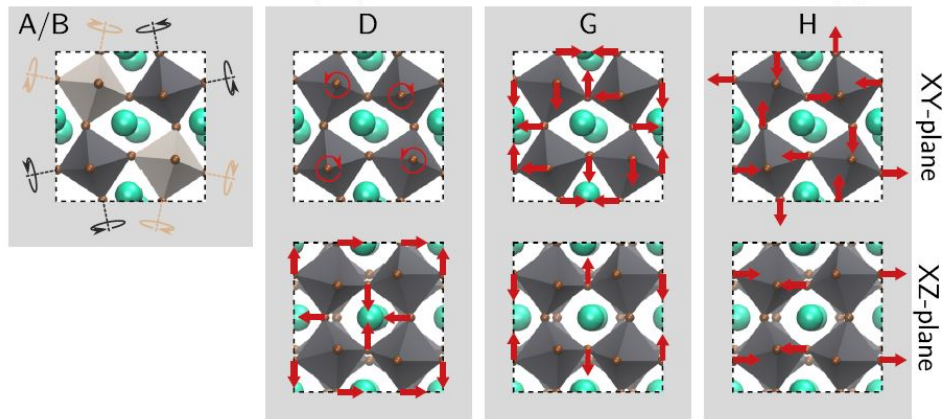


Figura 17 – Visualização dos modos normais ativos de Raman: (A/B) inclinação fora de fase (oop) dos octaedros, (D) inclinação em fase (ip) combinada com distorção dos octaedros, (G) distorção dos octaedros através do movimento de átomos de Br vizinhos em direção um ao outro, e (H) distorção dos octaedros através do movimento de átomos de Br opostos em direção um ao outro. Imagem retirada de (HOFFMAN *et al.*, 2023).

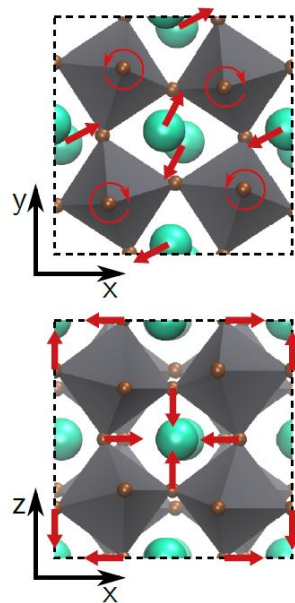


Figura 18 – Visualização do modo ativo Raman C. Ele induz uma inclinação em fase combinada com a distorção dos octaedros. Imagem retirada de (HOFFMAN *et al.*, 2023).

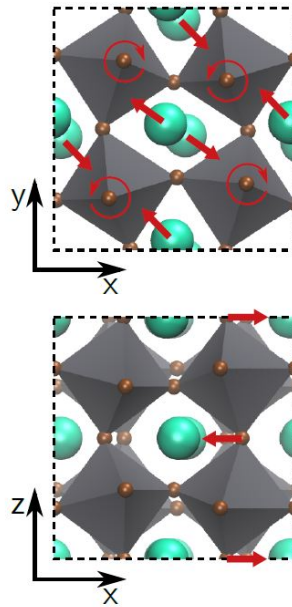


Figura 19 – Visualização do modo ativo Raman E. Ele induz uma inclinação em fase combinada com a distorção dos octaedros. Imagem retirada de (HOFFMAN *et al.*, 2023).

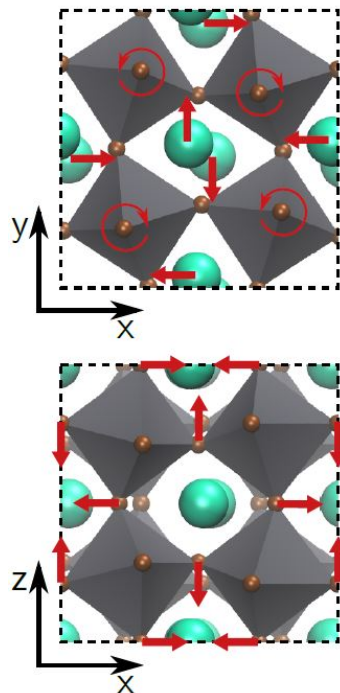


Figura 20 – Visualização do modo ativo Raman F. Ele induz uma inclinação em fase combinada com a distorção dos octaedros através do movimento dos átomos de Br vizinhos em direção uns aos outros. Imagem retirada de (HOFFMAN *et al.*, 2023).

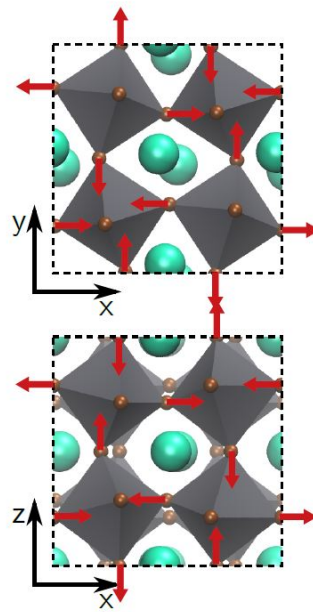


Figura 21 – Visualização do modo ativo Raman I. Ele induz uma distorção dos octaedros através do movimento de átomos opostos de Br em direção uns aos outros. Imagem retirada de (HOFFMAN *et al.*, 2023).

4.1 Espectroscopia de fotoluminescência

O espectro de fotoluminescência do CsPbBr_3 a temperatura ambiente é mostrado na Figura 22, enquanto a dependência com a temperatura do espectro de fotoluminescência é mostrada na Figura 23. Tais espectros estão de acordo com o observado na literatura (LI *et al.*, 2018; SEBASTIAN *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2017; BOZIKI *et al.*, 2021; IARU *et al.*, 2017).

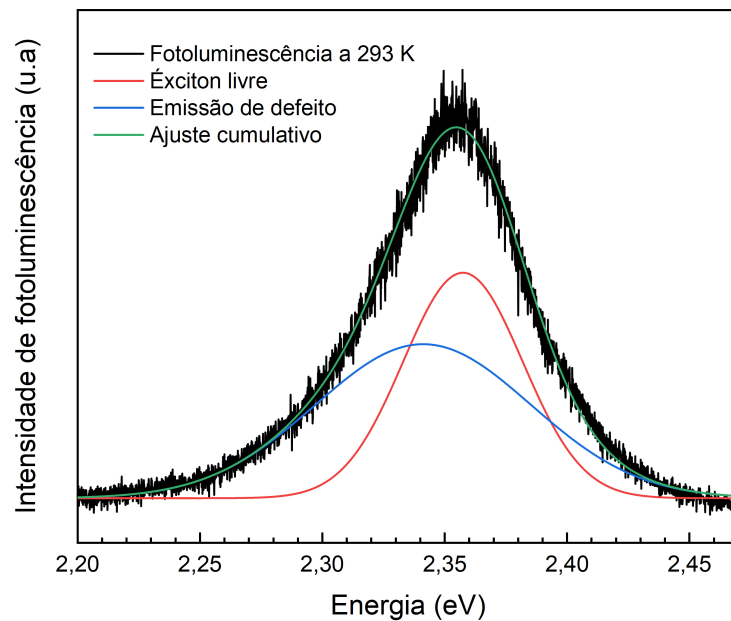


Figura 22 – Medida de fotoluminescência do CsPbBr_3 a temperatura ambiente. Imagem elaborada pelo autor.

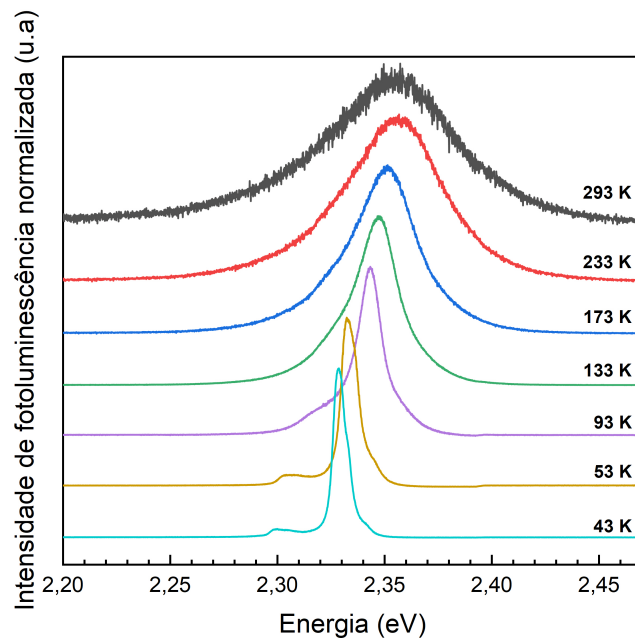


Figura 23 – Medida de fotoluminescência do CsPbBr_3 a diversas temperaturas. Imagem elaborada pelo autor.

Assim como nas Refs. (IARU *et al.*, 2017; PETERS *et al.*, 2021), identificamos três picos a baixas temperaturas (menores que 100K). Em 93K apareceu uma banda de luminescência

devido a éxcitons ligados, que se encontram vinculados a impurezas ou defeitos estruturais, como mostrado em detalhes na Figura 24. Essa banda aparece devido à diminuição da energia térmica. Em temperaturas mais altas, os éxcitons ligados em materiais podem adquirir energia térmica suficiente para escapar de seus estados localizados. Esse processo ocorre devido à ativação térmica, que fornece energia aos éxcitons para superar as barreiras potenciais onde estão confinados. Uma vez livres desses centros de localização, esses éxcitons contribuem para o que é conhecido como emissão de éxcitons livres, que se torna mais evidente com o aumento da temperatura (MYKHAYLYK *et al.*, 2020). Sendo assim, a primeira banda de luminescência ocorre devido a defeitos estruturais da amostra, a segunda banda ocorre devido a éxcitons livres e a terceira banda ocorre devido a éxcitons aprisionados (PETERS *et al.*, 2021).

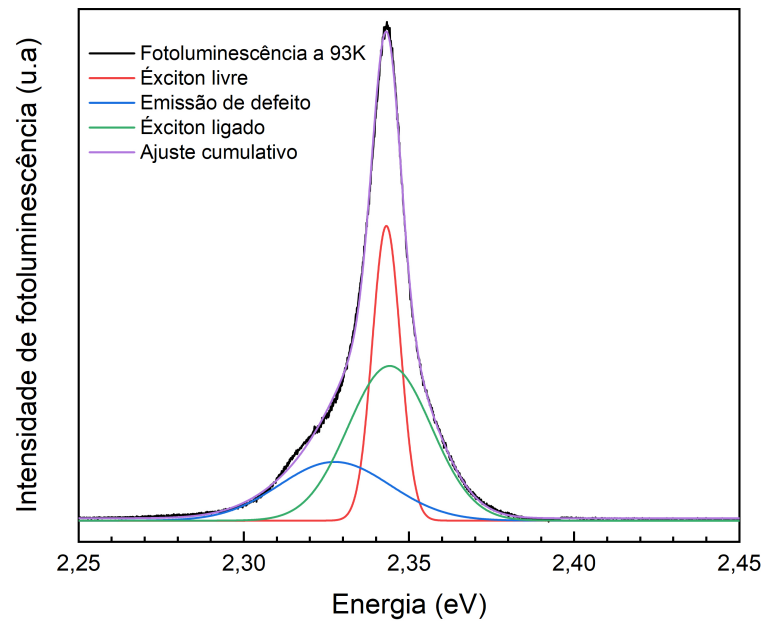


Figura 24 – Medida de fotoluminescência do CsPbBr₃ a 93K, onde aparece a banda de luminescência devido a éxcitons aprisionados. Imagem elaborada pelo autor.

O comportamento das posições dos picos com a temperatura são mostrados na Figura 25, assim como o gráfico de Intensidade de Fotoluminescência (Figura 26) integrada, que conta com todas as contribuições de fotoluminescência, baseados na equação de Arrhenius:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E_B/k_B T}} \quad (4.1)$$

onde I_0 e A são constantes e E_B é a energia de ligação, e E_B é maior que a energia térmica a temperatura ambiente.

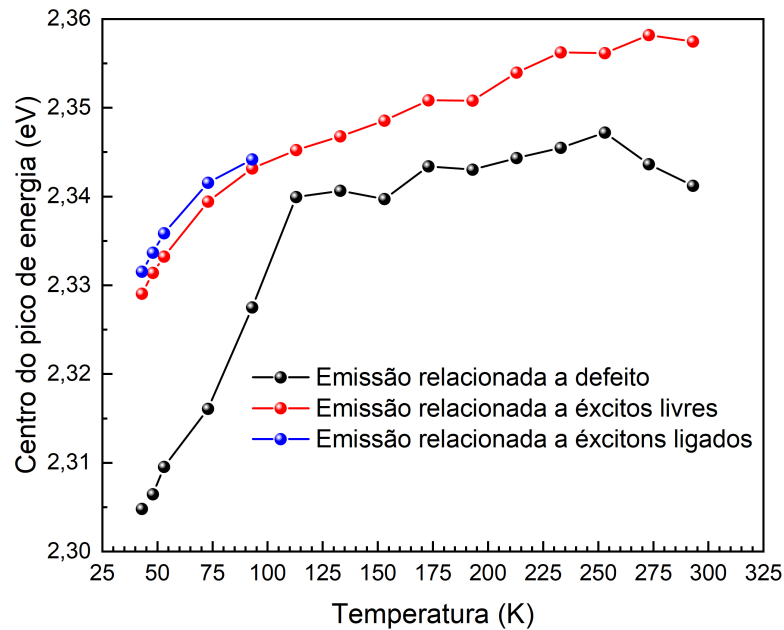


Figura 25 – Centros dos picos de fotoluminescência do CsPbBr₃ a diversas temperaturas. Imagem elaborada pelo autor.

Quanto ao espectro fotoluminescente assimétrico a baixas temperaturas (BOZIKI *et al.*, 2021), a origem desse fenômeno reside em um momento de dipolo local devido à localização preferencial de Cs⁺ em uma das duas posições fora do centro no espaço vazio entre os octaedros de PbBr₆ circundantes. Com o aumento da temperatura, os íons Cs⁺ ocupam gradualmente posições cada vez mais próximas ao centro das cavidades. A perda gradual de ordenação na posição dos íons Cs⁺ com o aumento da temperatura é a força motriz para a formação de arranjos semelhantes ao tetragonal dentro da rede ortorrômbica. Divide a emissão do CsPbBr₃ em dois grupos: Linha de Wannier em 533 nm a 6 K e uma emissão de banda aprisionada em $\lambda > 535\text{nm}$ (NITSCH *et al.*, 1996).

Com o intuito de estudar as interações elétron-fonon, também foi plotado um gráfico da FWHM versus temperatura para o excíton livre na Figura 27. A análise do alargamento da emissão dependente da temperatura há muito tempo tem sido usada para avaliar os mecanismos de acoplamento elétron-fonon em uma ampla gama de semicondutores inorgânicos (RUDIN *et al.*, 1990). Nós aplicamos esses métodos aqui à perovskitas híbridas de haleto de chumbo, primeiramente extraindo a largura total a meia altura (FWHM) dos espectros de fotoluminescência. Para a maioria dos semicondutores inorgânicos, diferentes mecanismos de espalhamento entre portadores de carga e fônons ou impurezas estão associados a diferentes dependências funcionais

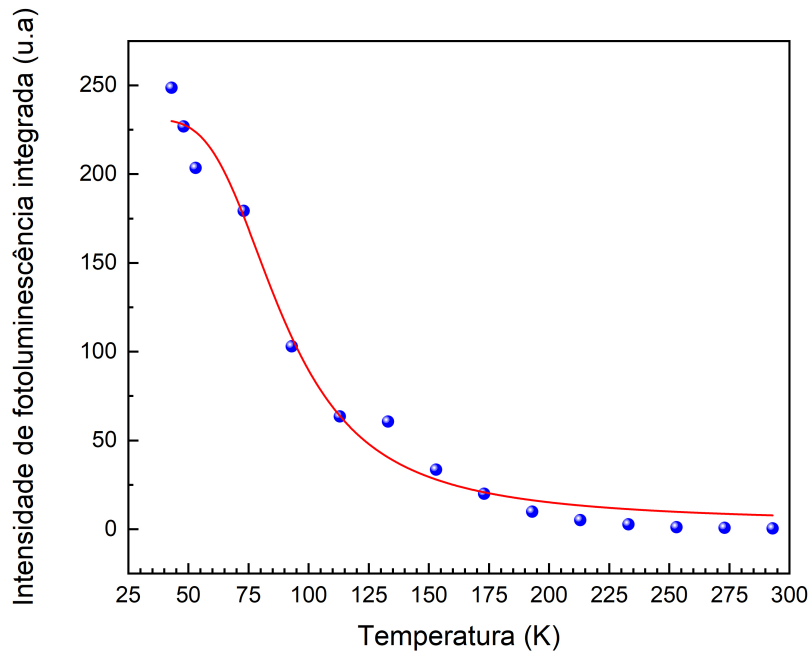


Figura 26 – Medidas de fotoluminescência do CsPbBr₃ integradas. Imagem elaborada pelo autor.

da largura de linha de PL, $\Gamma(T)$, em relação à temperatura, que pode ser expressa como a soma de várias contribuições (LEE *et al.*, 1986; RUDIN *et al.*, 1990):

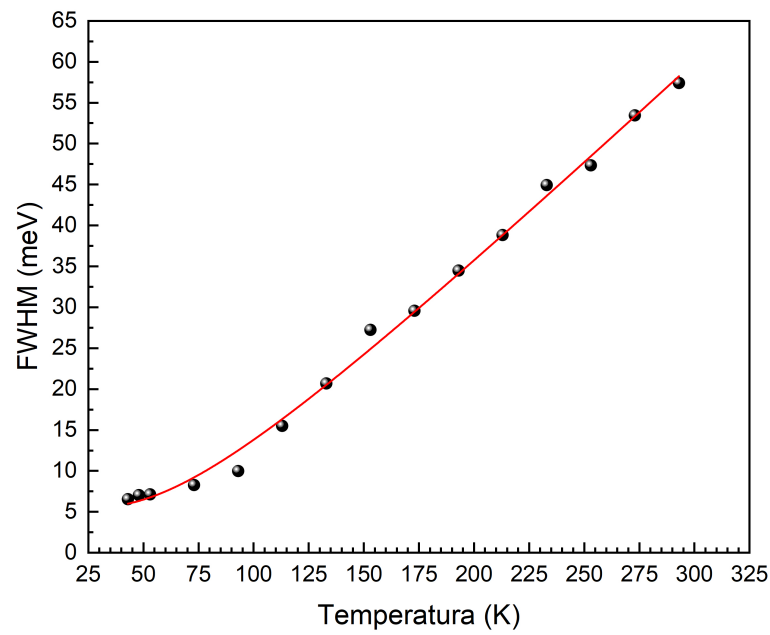


Figura 27 – FWHM vs temperatura do excíton livre do CsPbBr₃. Imagem elaborada pelo autor.

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{ac} + \Gamma_{LO} + \Gamma_{imp} = \Gamma_0 + \gamma_{ac}T + \gamma_{LO}N_{LO}(T) + \gamma_{imp}e^{-E_b/k_B T} \quad (4.2)$$

Sendo que

$$N_{LO}(T) = \frac{1}{e^{E_{LO}/k_B T} - 1} \quad (4.3)$$

onde E_{LO} é a energia representativa da frequência para o ramo de fônons LO com fraca dispersão. Γ_0 é um termo de alargamento independente da temperatura, que surge do espalhamento devido à desordem e imperfeições. Γ_{ac} e Γ_{LO} são termos de alargamento homogêneo, que resultam do espalhamento por fônons acústicos e longitudinais ópticos, com forças de acoplamento γ_{ac} e γ_{LO} , respectivamente. O termo final, γ_{imp} , fenomenologicamente leva em conta o espalhamento por impurezas ionizadas com uma energia de ligação média E_b . (WRIGHT *et al.*, 2016) argumenta que o espalhamento por impurezas ionizadas não desempenha um papel significativo nesse caso e que a contribuição de fônons acústicos é negligenciável, ou seja, $\Gamma_{imp} \approx 0$ e $\Gamma_{ac} \approx 0$. Ao fazermos os ajustes no software, encontramos valores para Γ_0 e γ_{LO} e comparamos com os valores obtidos por (WRIGHT *et al.*, 2016) para FAPbI₃, FAPbBr₃, MAPbI₃ e MAPbBr₃ na Tabela 4.

Tabela 4 – Comparação do CsPbBr₃ com os valores obtidos por (WRIGHT *et al.*, 2016) para FAPbI₃, FAPbBr₃, MAPbI₃ e MAPbBr₃.

Amostra	Γ_0/meV	γ_{LO}/meV
<i>CsPbBr</i> ₃	5.4 ± 0.9	49.1 ± 9.0
<i>FAPbI</i> ₃	19 ± 1	40 ± 5
<i>FAPbBr</i> ₃	20 ± 1	61 ± 7
<i>MAPbI</i> ₃	26 ± 2	40 ± 2
<i>MAPbBr</i> ₃	32 ± 2	58 ± 2

5 CONCLUSÕES INICIAIS E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos neste trabalho contribuíram para a compreensão das propriedades estruturais, vibracionais e ópticas do composto CsPbBr_3 . A confirmação da estrutura cristalina ortorrômbica à temperatura ambiente, obtida por difração de raios-X, reforça a estabilidade do composto nessa fase em condições normais. Adicionalmente, a ausência de transições de fase no intervalo de temperatura estudado indica uma estabilidade estrutural, um aspecto desejável para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

A espectroscopia Raman revelou a presença de modos vibracionais consistentes com a literatura, sendo identificados 8 modos Raman ativos a temperatura ambiente. A partir de 20 K, observou-se o alargamento das bandas, atribuído a efeitos anarmônicos, e a diminuição de suas frequências, possivelmente causada pela dilatação térmica da rede cristalina. A análise detalhada permitiu associar os modos Raman ativos a vibrações específicas dos octaedros PbBr_6 , fornecendo percepções sobre a dinâmica estrutural do material.

Os experimentos de fotoluminescência demonstraram emissões ópticas atribuídas a dois mecanismos distintos em temperatura ambiente: defeitos estruturais e excítons livres. Ao reduzir a temperatura para 93 K, uma nova banda de emissão foi identificada, associada à presença de excítons ligados, evidenciando a sensibilidade do material a condições térmicas e suas consequências nas propriedades eletrônicas.

Esses achados não apenas corroboram estudos anteriores, mas também fornecem novas perspectivas sobre o comportamento vibracional e óptico do CsPbBr_3 , particularmente em relação às condições extremas de temperatura. A ausência de transições estruturais, combinada com as emissões ópticas observadas, reforça o potencial desse material para aplicações em dispositivos como LEDs e células solares, onde estabilidade térmica e propriedades ópticas ajustáveis são cruciais.

Perspectivas futuras incluem a exploração de condições mais extremas de temperatura e pressão para avaliar a presença de transições estruturais fora do intervalo analisado, bem como o estudo da interação do CsPbBr_3 com outros materiais para o desenvolvimento de dispositivos híbridos de maior eficiência. Além disso, uma análise teórica mais profunda poderia auxiliar na identificação precisa dos modos vibracionais observados e na compreensão dos mecanismos eletrônicos envolvidos nas emissões ópticas.

REFERÊNCIAS

- AKKERMAN, Q. A.; MANNA, L. What defines a halide perovskite? **ACS Energy Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 5, n. 2, p. 604–610, jan. 2020. ISSN 2380-8195. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00039>.
- ALEKSANDROV, K. S.; BARTOLOMÉ, J. Structural distortions in families of perovskite-like crystals. **Phase Transitions**, Informa UK Limited, v. 74, n. 3, p. 255–335, out. 2001. ISSN 1029-0338. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/01411590108228754>.
- ALEKSANDROV, K. S.; BEZNOSIKOV, B. V. Architecture and properties of perovskite-like crystals. **Ferroelectrics**, Informa UK Limited, v. 226, n. 1, p. 1–9, abr. 1999. ISSN 1563-5112. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/00150199908230285>.
- ALEKSANDROV, K. S.; BEZNOSIKOV, V. V. Hierarchies of perovskite-like crystals (review). **Physics of the Solid State**, Pleiades Publishing Ltd, v. 39, n. 5, p. 695–715, maio 1997. ISSN 1090-6460. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1134/1.1130120>.
- ALLAN, N. L.; DAYER, M. J.; KULP, D. T.; MACKRODT, W. C. Atomistic lattice simulations of the ternary fluorides amf₃ (a = li, na, k, rb, cs; m = mg, ca, sr, ba). **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 1, n. 6, p. 1035, 1991. ISSN 1364-5501. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/jm9910101035>.
- BARTEL, C. J.; SUTTON, C.; GOLDSMITH, B. R.; OUYANG, R.; MUSGRAVE, C. B.; GHIRINGHELLI, L. M.; SCHEFFLER, M. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. **Science Advances**, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 5, n. 2, fev. 2019. ISSN 2375-2548. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.aav0693>.
- BONATTO, A. E. T.; SELLI, G. I.; MARTIN, P. T.; BONATTO, F. T. Perovskite nanomaterials: Properties and applications. In: _____. **Environmental Applications of Nanomaterials**. Springer International Publishing, 2021. p. 255–267. ISBN 9783030868222. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-86822-2_14.
- BOZIKI, A.; DAR, M. I.; JACOPIN, G.; GRÄTZEL, M.; ROTH LISBERGER, U. Molecular origin of the asymmetric photoluminescence spectra of cspbbr₃ at low temperature. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 12, n. 10, p. 2699–2704, mar. 2021. ISSN 1948-7185. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c00263>.
- CAMBRIDGE, U. of. **Raman scattering**. 2021. Acessado em: 24 ago. 2024. Disponível em: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/raman_scattering.php.
- COHEN, A.; BRENNER, T. M.; KLARBRING, J.; SHARMA, R.; FABINI, D. H.; KOROBKO, R.; NAYAK, P. K.; HELLMAN, O.; YAFFE, O. Diverging expressions of anharmonicity in halide perovskites. **Advanced Materials**, Wiley, v. 34, n. 14, fev. 2022. ISSN 1521-4095. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.202107932>.
- DENG, J.; LI, J.; YANG, Z.; WANG, M. All-inorganic lead halide perovskites: a promising choice for photovoltaics and detectors. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 40, p. 12415–12440, 2019. ISSN 2050-7534. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C9TC04164H>.

ECHEVERRÍA-ARRONDO, C.; ALVAREZ, A. O.; MASI, S.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; PORTA, F. A. L. Electronic, structural, optical, and electrical properties of cspbx3 powders (x = cl, br, and i) prepared using a surfactant-free hydrothermal approach. **Nanomanufacturing**, MDPI AG, v. 3, n. 2, p. 217–227, maio 2023. ISSN 2673-687X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/nanomanufacturing3020013>.

ENLITECH. **Quantum Efficiency | Definition, Equations, Applications, Computations**. 2021. Acessado em: 24 ago. 2024. Disponível em: <https://enlitechnology.com/blog/quantum-efficiency-01/>.

ENZO. **What is the difference between fluorescence, phosphorescence and luminescence?** 2023. Acessado em: 24 ago. 2024. Disponível em: <https://www.enzo.com/note/what-is-the-difference-between-fluorescence-phosphorescence-and-luminescence/>.

FILIP, M. R.; GIUSTINO, F. The geometric blueprint of perovskites. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 115, n. 21, p. 5397–5402, maio 2018. ISSN 1091-6490. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1719179115>.

GHOSH, D.; ALI, M. Y.; CHAUDHARY, D. K.; BHATTACHARYYA, S. Dependence of halide composition on the stability of highly efficient all-inorganic cesium lead halide perovskite quantum dot solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier BV, v. 185, p. 28–35, out. 2018. ISSN 0927-0248. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.002>.

GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie. **Die Naturwissenschaften**, Springer Science and Business Media LLC, v. 14, n. 21, p. 477–485, maio 1926. ISSN 1432-1904. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01507527>.

GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. **Nature Photonics**, Springer Science and Business Media LLC, v. 8, n. 7, p. 506–514, jun. 2014. ISSN 1749-4893. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>.

HOFFMAN, A. E. J.; SAHA, R. A.; BORGMANS, S.; PUECH, P.; BRAECKEVELT, T.; ROEFFAERS, M. B. J.; STEELE, J. A.; HOFKENS, J.; SPEYBROECK, V. V. Understanding the phase transition mechanism in the lead halide perovskite cspbbr3 via theoretical and experimental giwaxs and raman spectroscopy. **APL Materials**, AIP Publishing, v. 11, n. 4, abr. 2023. ISSN 2166-532X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0144344>.

HUANG, S.; LI, Z.; WANG, B.; ZHU, N.; ZHANG, C.; KONG, L.; ZHANG, Q.; SHAN, A.; LI, L. Morphology evolution and degradation of cspbbr3 nanocrystals under blue light-emitting diode illumination. **ACS Applied Materials & Interfaces**, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 8, p. 7249–7258, fev. 2017. ISSN 1944-8252. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b14423>.

IARU, C. M.; GEUCHIES, J. J.; KOENRAAD, P. M.; VANMAEKELBERGH, D.; SILOV, A. Y. Strong carrier–phonon coupling in lead halide perovskite nanocrystals. **ACS Nano**, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 11, p. 11024–11030, out. 2017. ISSN 1936-086X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.7b05033>.

INSTRUMENTS, E. **What is Raman Spectroscopy?** 2021. Acessado em: 24 ago. 2024. Disponível em: <https://www.edinst.com/resource/what-is-raman-spectroscopy/>.

JENA, A. K.; KULKARNI, A.; MIYASAKA, T. Halide perovskite photovoltaics: Background, status, and future prospects. **Chemical Reviews**, American Chemical Society (ACS), v. 119, n. 5, p. 3036–3103, mar. 2019. ISSN 1520-6890. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>.

JEON, N. J.; NOH, J. H.; YANG, W. S.; KIM, Y. C.; RYU, S.; SEO, J.; SEOK, S. I. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. **Nature**, Springer Science and Business Media LLC, v. 517, n. 7535, p. 476–480, jan. 2015. ISSN 1476-4687. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nature14133>.

KATZ, E. A. Perovskite: Name puzzle and german-russian odyssey of discovery. **Helvetica Chimica Acta**, Wiley, v. 103, n. 6, maio 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**, American Chemical Society (ACS), v. 131, n. 17, p. 6050–6051, abr. 2009. ISSN 1520-5126. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja809598r>.

KULBAK, M.; GUPTA, S.; KEDEM, N.; LEVINE, I.; BENDIKOV, T.; HODES, G.; CAHEN, D. Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 1, p. 167–172, dez. 2015. ISSN 1948-7185. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02597>.

KULKARNI, S. A.; BAIKIE, T.; BOIX, P. P.; YANTARA, N.; MATHEWS, N.; MHAISALKAR, S. Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process. **J. Mater. Chem. A**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 2, n. 24, p. 9221–9225, 2014. ISSN 2050-7496. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA00435C>.

LEE, J.; KOTELES, E. S.; VASSELL, M. O. Luminescence linewidths of excitons in gaas quantum wells below 150 k. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 33, n. 8, p. 5512–5516, abr. 1986. ISSN 0163-1829. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.33.5512>.

LEE, J.-W.; TAN, S.; SEOK, S. I.; YANG, Y.; PARK, N.-G. Rethinking the a cation in halide perovskites. **Science**, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 375, n. 6583, fev. 2022. ISSN 1095-9203. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1126/science.abj1186>.

LI, C.; LU, X.; DING, W.; FENG, L.; GAO, Y.; GUO, Z. Formability of abx₃ (x = f, cl, br, i) halide perovskites. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, International Union of Crystallography (IUCr), v. 64, n. 6, p. 702–707, nov. 2008. ISSN 0108-7681. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1107/s0108768108032734>.

LI, H.; LIN, H.; OUYANG, D.; YAO, C.; LI, C.; SUN, J.; SONG, Y.; WANG, Y.; YAN, Y.; WANG, Y.; DONG, Q.; CHOY, W. C. H. Efficient and stable red perovskite light-emitting diodes with operational stability > 300 h. **Advanced Materials**, Wiley, v. 33, n. 15, mar. 2021. ISSN 1521-4095. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.202008820>.

LI, J.; WANG, L.; YUAN, X.; BO, B.; LI, H.; ZHAO, J.; GAO, X. Ultraviolet light induced degradation of luminescence in cspbbr₃ perovskite nanocrystals. **Materials Research Bulletin**, Elsevier BV, v. 102, p. 86–91, jun. 2018. ISSN 0025-5408. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.021>.

LI, X.; MENG, Y.; LI, W.; ZHANG, J.; DANG, C.; WANG, H.; HUNG, S.-W.; FAN, R.; CHEN, F.-R.; ZHAO, S.; HO, J. C.; LU, Y. Multislip-enabled morphing of all-inorganic perovskites. **Nature Materials**, Springer Science and Business Media LLC, v. 22, n. 10, p. 1175–1181, ago. 2023. ISSN 1476-4660. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41563-023-01631-z>.

LI, Z.; YANG, M.; PARK, J.-S.; WEI, S.-H.; BERRY, J. J.; ZHU, K. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: Formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys. **Chemistry of Materials**, American Chemical Society (ACS), v. 28, n. 1, p. 284–292, dez. 2015. ISSN 1520-5002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107>.

LIANG, J.; WANG, C.; ZHAO, P.; LU, Z.; MA, Y.; XU, Z.; WANG, Y.; ZHU, H.; HU, Y.; ZHU, G.; MA, L.; CHEN, T.; TIE, Z.; LIU, J.; JIN, Z. Solution synthesis and phase control of inorganic perovskites for high-performance optoelectronic devices. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 9, n. 33, p. 11841–11845, 2017. ISSN 2040-3372. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C7NR03530F>.

LIU, J.; ZHU, L.; XIANG, S.; WEI, Y.; XIE, M.; LIU, H.; LI, W.; CHEN, H. Growing high-quality cspbbr3 by using porous cspb2br5 as an intermediate: a promising light absorber in carbon-based perovskite solar cells. **Sustainable Energy & Fuels**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 3, n. 1, p. 184–194, 2019. ISSN 2398-4902. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c8se00442k>.

MA, T.; WANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, K.; YI, L. The development of all-inorganic cspb3 perovskite solar cells. **Journal of Materials Science**, Springer Science and Business Media LLC, v. 55, n. 2, p. 464–479, set. 2019. ISSN 1573-4803. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-019-03974-y>.

MA, T.; WANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, K.; YI, L. The development of all-inorganic cspb3 perovskite solar cells. **Journal of Materials Science**, v. 55, 01 2020.

MATHEU, R.; VIGIL, J. A.; CRACE, E. J.; KARUNADASA, H. I. The halogen chemistry of halide perovskites. **Trends in Chemistry**, Elsevier BV, v. 4, n. 3, p. 206–219, mar. 2022. ISSN 2589-5974. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trechm.2021.12.002>.

MIAO, Y.; LIU, X.; CHEN, Y.; ZHANG, T.; WANG, T.; ZHAO, Y. Deep-red perovskite light-emitting diodes based on one-step-formed γ -cspbi3 cuboid crystallites. **Advanced Materials**, Wiley, v. 33, n. 51, out. 2021. ISSN 1521-4095. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.202105699>.

MITCHELL, R. H.; WELCH, M. D.; CHAKHMOURADIAN, A. R. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. **Mineralogical Magazine**, Mineralogical Society, v. 81, n. 3, p. 411–461, jun. 2017. ISSN 1471-8022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1180/minmag.2016.080.156>.

MIYANO, K.; TRIPATHI, N.; YANAGIDA, M.; SHIRAI, Y. Lead halide perovskite photovoltaic as a model p–i–n diode. **Accounts of Chemical Research**, American Chemical Society (ACS), v. 49, n. 2, p. 303–310, jan. 2016. ISSN 1520-4898. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00436>.

MØLLER, C. K. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides. **Nature**, Springer Science and Business Media LLC, v. 182, n. 4647, p. 1436–1436, nov. 1958. ISSN 1476-4687. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/1821436a0>.

MOUTA, R.; SILVA, R. X.; PASCHOAL, C. W. A. Tolerance factor for pyrochlores and related structures. **Acta Crystallographica Section B Structural Science Crystal Engineering and Materials**, International Union of Crystallography (IUCr), v. 69, n. 5, p. 439–445, set. 2013. ISSN 2052-5206. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1107/S2052519213020514>.

MYKHAYLYK, V. B.; KRAUS, H.; KAPUSTIANYK, V.; KIM, H. J.; MERCERE, P.; RUDKO, M.; SILVA, P. D.; ANTONYAK, O.; DENDEBERA, M. Bright and fast scintillations of an inorganic halide perovskite cspbbr3 crystal at cryogenic temperatures. **Scientific Reports**, Springer Science and Business Media LLC, v. 10, n. 1, maio 2020. ISSN 2045-2322. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-65672-z>.

NITSCH, K.; HAMPLOVÁ, V.; NIKL, M.; POLÁK, K.; RODOVÁ, M. Lead bromide and ternary alkali lead bromide single crystals — growth and emission properties. **Chem. Phys. Lett.**, Elsevier BV, v. 258, n. 3-4, p. 518–522, ago. 1996.

PAN, Y.; ZHANG, Y.; KANG, W.; DENG, N.; YAN, Z.; SUN, W.; KANG, X.; NI, J. Progress in the preparation and application of cspb3 perovskites. **Materials Advances**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 3, n. 10, p. 4053–4068, 2022. ISSN 2633-5409. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/d2ma00100d>.

PETERS, J. A.; LIU, Z.; BULGIN, O.; HE, Y.; KLEPOV, V. V.; SIENA, M. C. D.; KANATZIDIS, M. G.; WESSELS, B. W. Excitons in cspbbr3 halide perovskite. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 12, n. 38, p. 9301–9307, set. 2021. ISSN 1948-7185. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c02397>.

RAMASAMY, P.; LIM, D.-H.; KIM, B.; LEE, S.-H.; LEE, M.-S.; LEE, J.-S. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 52, n. 10, p. 2067–2070, 2016. ISSN 1364-548X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CC08643D>.

REVOLUTION of Perovskite: Synthesis, Properties and Applications. Springer Singapore, 2020. ISSN 2524-5392. ISBN 9789811512674. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-981-15-1267-4>.

R.LEVY, M. **Chapter 3 Perovskite Perfect Lattice - Imperial College London**. 2005. Disponível em: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses/levy/Chapter3.pdf>.

RUDIN, S.; REINECKE, T. L.; SEGALL, B. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 42, n. 17, p. 11218–11231, dez. 1990. ISSN 1095-3795. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.42.11218>.

SEBASTIAN, M.; PETERS, J. A.; STOUMPOS, C. C.; IM, J.; KOSTINA, S. S.; LIU, Z.; KANATZIDIS, M. G.; FREEMAN, A. J.; WESSELS, B. W. Excitonic emissions and above-band-gap luminescence in the single-crystal perovskite semiconductors. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 92, n. 23, dez. 2015. ISSN 1550-235X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.92.235210>.

SONG, J.; XU, L.; LI, J.; XUE, J.; DONG, Y.; LI, X.; ZENG, H. Monolayer and few-layer all-inorganic perovskites as a new family of two-dimensional semiconductors for printable optoelectronic devices. **Advanced Materials**, Wiley, v. 28, n. 24, p. 4861–4869, abr. 2016. ISSN 1521-4095. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201600225>.

- STOUMPOS, C. C.; MALLIAKAS, C. D.; KANATZIDIS, M. G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. **Inorganic Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 52, n. 15, p. 9019–9038, jul. 2013. ISSN 1520-510X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ic401215x>.
- STOUMPOS, C. C.; MALLIAKAS, C. D.; PETERS, J. A.; LIU, Z.; SEBASTIAN, M.; IM, J.; CHASAPIS, T. C.; WIBOWO, A. C.; CHUNG, D. Y.; FREEMAN, A. J.; WESSELS, B. W.; KANATZIDIS, M. G. Crystal growth of the perovskite semiconductor cspbbr₃: A new material for high-energy radiation detection. **Crystal Growth & Design**, American Chemical Society (ACS), v. 13, n. 7, p. 2722–2727, jun. 2013. ISSN 1528-7505. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/cg400645t>.
- SUTTON, R. J.; EPERON, G. E.; MIRANDA, L.; PARROTT, E. S.; KAMINO, B. A.; PATEL, J. B.; HÖRANTNER, M. T.; JOHNSTON, M. B.; HAGHIGHIRAD, A. A.; MOORE, D. T.; SNAITH, H. J. Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells. **Advanced Energy Materials**, Wiley, v. 6, n. 8, fev. 2016. ISSN 1614-6840. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201502458>.
- TAO, S.; SCHMIDT, I.; BROCKS, G.; JIANG, J.; TRANCA, I.; MEERHOLZ, K.; OLTHOF, S. Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites. **Nature Communications**, Springer Science and Business Media LLC, v. 10, n. 1, jun. 2019. ISSN 2041-1723. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-10468-7>.
- TRAVIS, W.; GLOVER, E. N. K.; BRONSTEIN, H.; SCANLON, D. O.; PALGRAVE, R. G. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. **Chemical Science**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 7, p. 4548–4556, 2016. ISSN 2041-6539. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5SC04845A>.
- ULLAH, S.; WANG, J.; YANG, P.; LIU, L.; YANG, S.-E.; XIA, T.; GUO, H.; CHEN, Y. All-inorganic cspbbr₃ perovskite: a promising choice for photovoltaics. **Materials Advances**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 2, n. 2, p. 646–683, 2021. ISSN 2633-5409. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/d0ma00866d>.
- VUONG, P. **Optical spectroscopy of boron nitride heterostructures**. Tese (Doutorado), 10 2018.
- WANG, C.; WANG, Y.; SU, X.; HADJIEV, V. G.; DAI, S.; QIN, Z.; BENAVIDES, H. A. C.; NI, Y.; LI, Q.; JIAN, J.; ALAM, M. K.; WANG, H.; HERNANDEZ, F. C. R.; YAO, Y.; CHEN, S.; YU, Q.; FENG, G.; WANG, Z.; BAO, J. Extrinsic green photoluminescence from the edges of 2d cesium lead halides. **Advanced Materials**, Wiley, v. 31, n. 33, jun. 2019. ISSN 1521-4095. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201902492>.
- WATTHAGE, S. C.; SONG, Z.; PHILLIPS, A. B.; HEBEN, M. J. Evolution of perovskite solar cells. In: _____. **Perovskite Photovoltaics**. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 43–88.
- WELLS, H. L. Über die cäsium- und kalium-bleihalogenide. **Zeitschrift für anorganische Chemie**, Wiley, v. 3, n. 1, p. 195–210, jan. 1893. ISSN 0863-1778. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.18930030124>.
- WOJDYR, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, International Union of Crystallography (IUCr), v. 43, n. 5, p. 1126–1128, set. 2010. ISSN 0021-8898. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889810030499>.

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**, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 1, maio 2016. ISSN 2041-1723. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms11755>.

YANG, W. S.; NOH, J. H.; JEON, N. J.; KIM, Y. C.; RYU, S.; SEO, J.; SEOK, S. I. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. **Science**, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 348, n. 6240, p. 1234–1237, jun. 2015. ISSN 1095-9203. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1126/science.aaa9272>.

YAO, E.; YANG, Z.; MENG, L.; SUN, P.; DONG, S.; YANG, Y.; YANG, Y. High-brightness blue and white leds based on inorganic perovskite nanocrystals and their composites. **Advanced Materials**, Wiley, v. 29, n. 23, abr. 2017. ISSN 1521-4095. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201606859>.

YUAN, Y.; XIAO, Z.; YANG, B.; HUANG, J. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. **J. Mater. Chem. A**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 2, n. 17, p. 6027–6041, 2014. ISSN 2050-7496. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA14188H>.

ZHANG, H.; LIU, X.; DONG, J.; YU, H.; ZHOU, C.; ZHANG, B.; XU, Y.; JIE, W. Centimeter-sized inorganic lead halide perovskite CsPbBr_3 crystals grown by an improved solution method. **Crystal Growth & Design**, American Chemical Society (ACS), v. 17, n. 12, p. 6426–6431, out. 2017. ISSN 1528-7505. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01086>.

ZHANG, J.; HODES, G.; JIN, Z.; LIU, S. F. All-inorganic CsPbX_3 perovskite solar cells: Progress and prospects. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley, v. 58, n. 44, p. 15596–15618, ago. 2019. ISSN 1521-3773. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201901081>.

ZHANG, L.; MEI, L.; WANG, K.; LV, Y.; ZHANG, S.; LIAN, Y.; LIU, X.; MA, Z.; XIAO, G.; LIU, Q.; ZHAI, S.; ZHANG, S.; LIU, G.; YUAN, L.; GUO, B.; CHEN, Z.; WEI, K.; LIU, A.; YUE, S.; NIU, G.; PAN, X.; SUN, J.; HUA, Y.; WU, W.-Q.; DI, D.; ZHAO, B.; TIAN, J.; WANG, Z.; YANG, Y.; CHU, L.; YUAN, M.; ZENG, H.; YIP, H.-L.; YAN, K.; XU, W.; ZHU, L.; ZHANG, W.; XING, G.; GAO, F.; DING, L. Advances in the application of perovskite materials. **Nano-Micro Letters**, Springer Science and Business Media LLC, v. 15, n. 1, jul. 2023. ISSN 2150-5551. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s40820-023-01140-3>.

ZHU, X.; LIN, Y.; MARTIN, J. S.; SUN, Y.; ZHU, D.; YAN, Y. Lead halide perovskites for photocatalytic organic synthesis. **Nature Communications**, Springer Science and Business Media LLC, v. 10, n. 1, jun. 2019. ISSN 2041-1723. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-10634-x>.