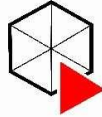




Universidade Federal do Triângulo Mineiro



*PPGMQ - MG*

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

EDSON MARCELINO ALVES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE  
PEROVSKITA DE CsPbI<sub>3</sub> EM MATRIZ VÍTREA DOPADOS  
COM Ho<sup>3+</sup>

Dissertação de Mestrado

UBERABA

2023

EDSON MARCELINO ALVES

Síntese e caracterização de nanocristais de perovskita de  
CsPbI<sub>3</sub> em matriz vítrea dopados com Ho<sup>3+</sup>

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva – Orientador  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM

---

Prof. Dr. Hanna Degani Mikhail  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM

---

Prof. Dr. Brunno Borges Canelhas  
Instituto Federal do Triângulo Mineiro - IFTM

UBERABA  
2023

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do  
Triângulo Mineiro**

A478s Alves, Edson Marcelino  
Síntese e caracterização de nanocristais de perovskita de CsPbI<sub>3</sub>  
em matriz vítrea dopados com Ho<sup>3+</sup> / Edson Marcelino Alves. -- 2023.  
54 f. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas  
Gerais) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG,  
2023

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas. 3. Hólmio. I. Silva, Ricardo  
Souza da. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 620.3



**ATA DE DEFESA DE MESTRADO**

|                                |   |            |       |             |       |
|--------------------------------|---|------------|-------|-------------|-------|
| Programa de Pós-Graduação:     | Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais  |            |       |             |       |
| Evento:                        | EXAME DE DEFESA DE MESTRADO   |            |       |             |       |
| Data:                          | 03/08/2023  | Início em: | 14h00 | Término em: | 16h00 |
| Número de matrícula aluno:     | 2021.1173.4   |            |       |             |       |
| Nome do aluno:                 | Edson Marcelino Alves   |            |       |             |       |
| Título do trabalho:            | "Síntese e caracterização de nanocristais de perovskita de CsPbI <sub>3</sub> em matriz vítrea dopados com Ho <sup>3+</sup> " |            |       |             |       |
| Área de concentração:          | Química   |            |       |             |       |
| Linha de Pesquisa:             | Química do Estado Sólido  |            |       |             |       |
| Projeto de pesquisa vinculado: | Demanda Universal FAPEMIG - APQ-00211-17  |            |       |             |       |

Reuniu-se de forma remota, utilizando-se a plataforma Googlemeet (<https://drive.google.com/file/d/1Oam5sclp6uowDoUchGHaM6a816NGinV1/view?usp=sharing>) em conformidade com as recomendações do Ofício Circular n.º 03F/2020/PROPPG/UFTM, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, assim composta dos Professores Doutores: **Brunno Borges Canelhas (Instituto Federal do Triângulo Mineiro)**, **Hanna Degani Mikhail (Universidade Federal do Triângulo Mineiro)** e **Ricardo Souza da Silva orientador(a)** do(a) candidato(a). Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr. **Ricardo Souza da Silva** apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa. A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Concluída a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca se reuniu e atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

**APROVADO(A)**

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFTM

Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada, dela sendo lavrada a presente ata, que foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **RICARDO SOUZA DA SILVA, Professor do Magistério Superior**, em 10/08/2023, às 19:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **Brunno Borges Canelhas, Usuário Externo**, em 11/08/2023, às 09:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **HANNA DEGANI MIKHAIL, Professor do Magistério Superior**, em 21/08/2023, às 23:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1044035** e o código CRC **382F1FF5**.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva, pela oportunidade em desenvolver este trabalho, por sua sabedoria sem nunca deixar de lado os valores de humildade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais pelo apoio financeiro (APQ-00211-17 e APQ-00656-22) e a Rede Mineira de Química (RQ-MG).

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás pela utilização das instalações para as medições TEM e ao Laboratório de Materiais Magnéticos e Supercondutores do ICENE – UFTM pela utilização das instalações para as medições de Difração de Raios-X.

Aos meus queridos familiares e amigos pelo amor, suporte, paciência e compreensão.

Aos meus colegas de Pós-Graduação Davi Ladislau Ferreira e Taner Maia pela parceria na superação dos desafios que encontramos ao longo do mestrado.

E a todos que, de alguma forma, colaboraram para o desenvolvimento e sucesso deste trabalho.

## RESUMO

Nanocristais (NCs) de perovskitas desempenham um importante papel na ciência dos materiais devido às suas extraordinárias propriedades optoeletrônicas. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar NCs de perovskita CsPbI<sub>3</sub> em matriz vítrea dopada com íons Hólmio (Ho<sup>3+</sup>). Após a síntese por fusão, as amostras obtidas foram submetidas a um tratamento térmico adequado de forma a promover o crescimento dos NCs. Posteriormente, a microestrutura do material sintetizado foi avaliada por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) e Difração de Raios-X. As propriedades ópticas foram analisadas por meio de Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR (AO) e Fotoluminescência (PL). Como principais resultados, imagens TEM revelaram a formação de NCs de CsPbI<sub>3</sub> com tamanho médio de 7 nm em amostras tratadas termicamente a 500 °C por 72 h. Dados da difração de raios-X e padrões SAED indicaram a formação da estrutura cristalina do tipo ortorrômbica para CsPbI<sub>3</sub>, bem como fortes evidências de que o hólmio, como elemento dopante, permaneceu disperso na matriz vítrea. A análise e sobreposição dos espectros de AO e PL apresentaram indícios de transferência de energia dos NCs de CsPbI<sub>3</sub> para íons Ho<sup>3+</sup>, fenômeno conhecido como efeito antena. A partir deste estudo, conclui-se que as propriedades ópticas das amostras são modificadas tanto por tratamento térmico quanto por dopagem com o lantanídeo. Síntese e investigação de novos materiais como o proposto neste trabalho permitem explorar fenômenos únicos que surgem na escala nanométrica, o que oferece oportunidades para o desenvolvimento de materiais com propriedades personalizáveis e ajustáveis.

**Palavras-chave:** Nanotecnologia. Nanocristais. Perovskita. Matriz Vítrea. Hólmio.

## ABSTRACT

Perovskite nanocrystals (NCs) play an important role in materials science due to their extraordinary optoelectronic properties. In this context, the present work aimed to synthesize and characterize CsPbI<sub>3</sub> perovskite NCs in glass matrix doped with Holmium ions (Ho<sup>3+</sup>). After fusion synthesis, the obtained samples were submitted to an adequate thermal treatment in order to promote the growth of NCs. Subsequently, the microstructure of the synthesized material was evaluated by Transmission Electron Microscopy (TEM), Selected Area Electron Diffraction (SAED) and X-Ray Diffraction. Optical properties were analyzed by UV-Vis-NIR Optical Absorption Spectroscopy (OA) and Photoluminescence (PL). As main results, TEM images revealed the formation of CsPbI<sub>3</sub> NCs with an average size of 7 nm in samples heat treated at 500 °C for 72 h. X-ray diffraction data and SAED patterns indicated the formation of an orthorhombic crystalline structure for CsPbI<sub>3</sub>, as well as strong evidence that holmium, as a doping element, remained dispersed in the glass matrix. The analysis and overlapping of the AO and PL spectra showed evidence of energy transfer from the NCs of CsPbI<sub>3</sub> to Ho<sup>3+</sup> ions, a phenomenon known as the antenna effect. From this study, it is concluded that the optical properties of the samples are modified both by heat treatment and by doping with lanthanide. Synthesis and investigation of new materials such as the one proposed in this work allow exploring unique phenomena that arise at the nanometric scale, which offers opportunities for the development of materials with customizable and adjustable properties.

**Keywords:** Nanotechnology. Nanocrystals. Perovskite. Glass Matrix. Holmium.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> - Contraste entre um arranjo bidimensional de um sistema cristalino e um sistema amorfo.....  | 15 |
| <b>Figura 2</b> – (a) Rede espacial de sólido cristalino ideal, (b) célula unitária e seus respectivos parâmetros de rede.....  | 17 |
| <b>Figura 3</b> - Representação das Redes de Bravais Ortorrômbica e Cúbica.....   | 18 |
| <b>Figura 4</b> - Bandas de energia dos materiais condutores, semicondutores e isolantes. BC = Banda de Condução, BV = Banda de Valência.....   | 21 |
| <b>Figura 5</b> - Representação dos tipos de densidade de estados dos portadores.....   | 24 |
| <b>Figura 6</b> - Efeitos da variação do raio do nanocristal: (a) esquema representativo dos diagramas de níveis de energia de semicondutores nanocristalinos em função do tamanho de partícula; (b) espectros de fluorescência em função do tamanho dos pontos quânticos.....                    | 25 |
| <b>Figura 7</b> - Efeito antena na luminescência de íons terras raras.....  | 27 |
| <b>Figura 8</b> – Resumo da metodologia utilizada no trabalho.....  | 31 |
| <b>Figura 9</b> – Matriz vítrea contendo nanocristais de Perovskitas $CsPbI_3-xHo^{3+}$ (sem tratamento térmico).....   | 34 |
| <b>Figura 10</b> - Difratoograma dos nanocristais de Perovskita com 0%, 1% e 2% de Hólmio, crescidos em matriz vítrea.....  | 36 |
| <b>Figura 11</b> - Micrografia dos nanocristais de Perovskita $CsPbI_3-0\%Ho$ crescidos em matriz vítrea após tratamento térmico a 500°C por 72h:.....  | 37 |
| <b>Figura 12</b> - Análise da difração de elétrons de área selecionada pelo software CrysTBox.....  | 38 |
| <b>Figura 13</b> – Espectros de absorção óptica UV–Vis e fotoluminescência, sob excitação de 355 nm, de nanocristais $CsPbI_3:xHo$ sintetizados em matriz de vidro borossilicato para uma concentração $xHo$ de (a) 0%, (b) 1% e (c) 2%, evidenciando o processo de transferência de energia..... | 39 |
| <b>Figura 14</b> - Diagrama proposto para a transição de energias radiativas e não radiativas entre os nanocristais de $CsPbI_3$ e os íons de Hólmio.....   | 41 |
| <b>Figura 15</b> - Espectros de AO e PL ( $\lambda_{excitação} = 355\text{ nm}$ ) para amostras de nanocristais de Perovskita crescidos em matriz vítrea com 0% de Hólmio em diferentes tempos de tratamento térmico.....   | 42 |
| <b>Figura 16</b> - Espectros de AO e PL ( $\lambda_{excitação} = 355\text{ nm}$ ) para os nanocristais de Perovskitas dopadas com 1% de Hólmio crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.....   | 43 |
| <b>Figura 17</b> - Espectros de AO e PL ( $\lambda_{excitação} = 355\text{ nm}$ ) para os nanocristais de Perovskitas dopadas com 2% de Hólmio crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.....   | 44 |



## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1</b> – Composição dos vidros para incorporação e crescimento de nanocristais de CsPbI <sub>3</sub> . ..... | 30 |
|---|----|

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>  | <b>9</b>  |
| 1.1      | PEROVSKITA   | 10        |
| 1.2      | PEROVSKITAS INORGÂNICAS DE CsPbX <sub>3</sub> (X= CL, BR, OU I)  | 11        |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO DA LITERATURA</b>                                     | <b>15</b> |
| 2.1      | SÓLIDOS CRISTALINOS E AMORFOS                                    | 15        |
| 2.1.1    | <i>Redes de Bravais</i>  | 17        |
| 2.2      | NANOCRISTAIS   | 18        |
| 2.3      | MATERIAIS SEMICONDUTORES   | 20        |
| 2.4      | PONTOS QUÂNTICOS   | 22        |
| 2.4.1    | <i>Confinamento Quântico</i>                                     | 23        |
| 2.5      | TERRAS RARAS   | 25        |
| <b>3</b> | <b>JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS</b>                                 | <b>27</b> |
| 3.1      | OBJETIVOS  | 28        |
| <b>4</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS</b>  | <b>29</b> |
| 4.1      | PREPARAÇÃO DE VIDROS CONTENDO NANOCRISTAIS DE CsPbI <sub>3</sub> | 29        |
| 4.2      | TRATAMENTO TÉRMICO   | 30        |
| 4.3      | CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA                                 | 31        |
| 4.3.1    | <i>Difração de Raios-X</i>                                       | 31        |
| 4.3.2    | <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>                     | 33        |
| 4.4      | CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS                          | 33        |
| 4.4.1    | <i>Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR</i>              | 33        |
| 4.4.2    | <i>Fotoluminescência</i>   | 34        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                    | <b>34</b> |
| 5.1      | SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL                         | 34        |
| 5.2      | CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL                                   | 35        |
| 5.2.1    | <i>Difração de Raios-X</i>                                       | 35        |
| 5.2.2    | <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>                     | 36        |
| 5.2.3    | <i>Difração de Elétrons de Área Seleccionada</i>                 | 38        |
| 5.3      | CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA  | 38        |
| 5.3.1    | <i>Matriz vítrea sem tratamento térmico</i>                      | 38        |
| 5.3.2    | <i>Matriz vítrea submetida ao tratamento térmico</i>             | 41        |
| 5.4      | POTENCIAIS APLICAÇÕES  | 44        |
| 5.4.1    | <i>Vidros Low-E</i>  | 44        |
| 5.4.2    | <i>Vidros com função de potencialização de placas solares</i>    | 45        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÃO</b>   | <b>46</b> |
|          | REFERÊNCIAS  | 47        |

## 1 INTRODUÇÃO

A inovação no campo dos nanomateriais tem sido uma área de destaque e crescente interesse no cenário científico e tecnológico. Esses materiais possuem propriedades e características únicas devido às suas diminutas dimensões, que geralmente variam de 1 a 100 nanômetros (RAI e FULEKAR, 2020). Essa área de pesquisa tem explorado a capacidade de controlar e manipular a matéria em escala nanométrica, permitindo a criação de materiais com propriedades físicas e químicas distintas daquelas encontradas em materiais de escala macroscópica (RAI e FULEKAR, 2020).

Os nanomateriais têm demonstrado um amplo potencial de aplicação em diversas áreas, incluindo eletrônica, medicina, energia, meio ambiente, materiais de construção, entre outras (WU et al., 2020). Por exemplo, na eletrônica, os nanomateriais têm sido utilizados para o desenvolvimento de componentes menores e mais eficientes, como transistores de tamanho reduzido (KHANMAMADOVA 2023). Na medicina, possibilitam a entrega direcionada de medicamentos, diagnósticos mais precisos e terapias personalizadas (KONG et al., 2023). No setor energético, os nanomateriais estão sendo explorados para o desenvolvimento de baterias de maior capacidade (ZHAO et al., 2023), catalisadores mais eficazes para a produção de energia limpa (ZHANG et al., 2023) e células solares mais eficientes (ISIKGOR et al., 2023).

Nesse cenário, os nanocristais de perovskita emergem como protagonistas devido à sua diversidade de configurações e métodos de síntese, além de apresentarem uma eficiência de conversão energética superior quando comparados às células solares convencionais compostas unicamente por silício. Por exemplo, enquanto as células solares convencionais atingem uma eficiência próxima de 27% em condições de laboratório (RAPHAEL et al., 2018), o recorde de eficiência certificada de conversão de energia em células solares perovskita já chega a 32,5%, alcançado por pesquisadores da Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) em 2021 (JÄGER; ALBRECHT, 2021). É notável o significativo avanço na eficiência de conversão energética de materiais utilizando perovskita ao longo da última década, pois o primeiro relato, em 2009, registrou uma eficiência de apenas 3,8% (KOJIMA et al., 2009). Esse salto representa um marco importante no desenvolvimento desses nanomateriais, demonstrando o potencial e a rápida evolução das perovskitas como

alternativas promissoras para aplicações em energia solar e outros dispositivos optoeletrônicos.

## 1.1 PEROVSKITA

Perovskita é o nome de uma estrutura cristalina descoberta pelo mineralogista alemão Gustav Rose em 1839 a partir do mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), nos Montes Urais – Rússia, e batizada em homenagem ao mineralogista russo Lev Alekseyevich von Perovski (SIDHARTH et al., 2021). A partir de então, o termo perovskita tem sido utilizado para nomear uma classe de materiais de estrutura cristalina semelhante à do  $\text{CaTiO}_3$ .

De forma geral, as perovskitas de haleto metálico (PHMs) apresentam fórmula química do tipo  $\text{ABX}_3$ , na qual A é um cátion monovalente orgânico (ex.  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ) ou inorgânico (ex. Rb, Cs), B é um íon metálico divalente (ex. Sn, Pb, Bi) e X é um halogênio (ex. Cl, Br, I) (JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019).

A estrutura tridimensional e algumas das propriedades desses compostos foram relatadas pela primeira vez por Weber et al. (1978). No final da década de 1990 e início dos anos 2000, as pesquisas com perovskitas avançaram a partir do estudo de suas propriedades ópticas, o que abriu aplicações desses materiais no campo de diodos emissores de luz (MITZI et al., 1995; MITZI 2000). Até 2005, não se fazia ideia de as perovskitas poderiam ser utilizadas em células fotovoltaicas. A necessidade de células solares de terceira geração, mais eficientes e acessíveis, foi o que motivou os estudos com perovskitas nessa área devido as suas propriedades semicondutoras (JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019). Assim, a partir de 2009, as perovskitas atraíram grande atenção após a publicação dos trabalhos de Kojima et al. (2009) e Kim et al. (2012), os quais pela primeira vez utilizaram nanocristais de perovskita de  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  como sensibilizadores de células solares para conversão de luz visível em células fotoeletroquímicas.

Desde então, as PHMs vêm sendo intensamente estudadas devido as suas propriedades promissoras como o elevado coeficiente de absorção na região visível do espectro solar (TAN et al., 2017); o *bandgap* direto e tunelável, com a alteração dos cátions e ânions (NOH et al., 2013); transporte ambipolar de cargas (GIORGI et al., 2013); alta mobilidade de elétrons e buracos comparados com semicondutores

orgânicos (PONSECA et al., 2014); e comprimento de difusão que excede micrômetros em monocristais (JIANG et al., 2015).

Em semicondutores de *gap* direto, o ponto de energia mínima da banda de condução e o ponto de energia máxima da banda de valência ocorrem no mesmo *momentum* na estrutura da banda eletrônica. Isso significa que um elétron pode fazer a transição da banda de valência para a banda de condução emitindo ou absorvendo um fóton com energia correspondente ao *bandgap* (região de estados de energia "proibidos", que separam o estado fundamental dos elétrons de um estado excitado, de maior energia) sem uma mudança no *momentum* (VARGAS et al., 2017). Por esse motivo, as perovskitas são eficientes na absorção e emissão de luz, tornando-as adequadas para aplicações optoeletrônicas, como diodos emissores de luz (LEDs) e lasers. Além disso, é possível ajustar a energia do *bandgap* alterando a composição da perovskita. Ao modificar a energia do *bandgap*, as características de absorção ou emissão do material podem ser ajustadas para diferentes comprimentos de onda de luz. Essa propriedade é particularmente valiosa em dispositivos optoeletrônicos, pois permite flexibilidade na correspondência dos níveis de energia do material com aplicações específicas ou na otimização de seu desempenho em diferentes condições operacionais (WANG et al., 2016).

Apesar das propriedades e da aplicação propícia em células solares e outros dispositivos, perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas (ex.  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbCl}_3$ ) sofrem das desvantagens de baixa estabilidade quando expostas à umidade, oxigênio e calor (EGGER et al., 2016; Li et al., 2017c). Em comparação com as perovskitas híbridas, os nanocristais de perovskita totalmente inorgânicas (ex.  $\text{CsPbCl}_3$ ) mostram uma estabilidade melhorada em relação ao aquecimento devido a sua temperatura intrinsecamente alta de decomposição térmica (DIVITINI et al., 2016; SUN e YIN, 2017), embora ainda sejam muito sensíveis à água, ao oxigênio e a solventes polares (ZHANG; YIN, 2018; YANG et al., 2019).

## 1.2 PEROVSKITAS INORGÂNICAS DE $\text{CsPbX}_3$ (X= Cl, Br, ou I)

Em comparação com as perovskitas híbridas orgânico-inorgânicas, as perovskitas totalmente inorgânicas, especialmente as contendo cério e chumbo ( $\text{CsPbX}_3$ ), apresentam termoestabilidade melhorada devido à alta temperatura de

decomposição térmica dos cátions inorgânicos (DIVITINI et al., 2016; SUN e YIN, 2017).

A existência de compostos cristalinos com essa composição  $\text{CsPbX}_3$ , bem como  $\text{CsPb}_2\text{X}_5$  e  $\text{CsPb}_4\text{X}_6$ , foi relatada pela primeira vez em 1893 (WELLS, 1893). Entretanto, o primeiro caso de síntese coloidal de PHM totalmente inorgânica é atribuído a Kovalenko e colaboradores em 2015, os quais produziram nanocristais coloidais de composição variada de  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{e I}$ ) (PROTESESCU et al., 2015). Na descrição desse método, o precursor  $\text{PbX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{e I}$ ) foi dissolvido em uma solução mista de octadeceno ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ ), ácido oleico ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ) e oleilamina ( $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$ ), seguido pela injeção de oleato de cério ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CsO}$ ) na faixa de temperatura de 140-200 °C. Em seguida, o sistema da reação foi rapidamente resfriado em banho de gelo para a obtenção de nanocubos uniformes e monodispersos de  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{e I}$ ) com comprimentos de arestas de 4-15 nm (PROTESESCU et al., 2015).

Graças a esse trabalho pioneiro, percebeu-se que o ácido oleico e a oleilamina podem ser usados como estabilizadores para a formação dos nanocristais de  $\text{CsPbX}_3$ . A partir de então, várias estratégias foram propostas para sintetizar nanocristais  $\text{CsPbX}_3$  com diferentes composições, morfologias e tamanhos (NEDELUCU et al., 2015; LIAO et al., 2019; ZHANG et al., 2019). Filmes finos de perovskita policristalina, por exemplo, são o formato dominante para aplicações fotovoltaicas (ZHANG et al., 2016). Pontos quânticos de perovskita coloidal inorgânica possuem aplicações na área de fotocatalise para redução de  $\text{CO}_2$  e em aplicações de fotossíntese artificial (HOU et al., 2017; ZHANG et al., 2021). Outras formas de síntese, como nanocristais estabilizados em vidros, também foram estudadas para explorar suas propriedades ópticas (YE et al., 2019).

Apesar de poderem ser facilmente sintetizados e dispersos em vários solventes apolares, os nanocristais de  $\text{CsPbX}_3$  possuem baixa estabilidade, o que inibe as aplicações de longo prazo (ZHOU et al., 2016). Também são fáceis de serem oxidados ou inativados na presença de oxigênio, humidade ou irradiação de luz, o que torna difícil a aplicação na forma coloidal ou de filmes finos em escala comercial.

Nesse sentido, diversos métodos foram desenvolvidos para tentar estabilizar os nanocristais de  $\text{CsPbX}_3$ . Modificação de superfície por ligações amino (LI et al.,

2017b), capeamento zwitteriônico (KRIEG et al., 2018) e complexo de prata (LI et al., 2018), incorporação de nanocristais em polímeros (ZHANG et al., 2018) e utilização de camadas interfaciais como de óxido de alumínio amorfo (AlOx) (LOIUDICE et al., 2017) e óxido de magnésio e zinco (ZnMgO) (WU et al., 2017) têm se mostrado eficazes para melhorar a resistência e estabilidade em relação à água. No entanto, essas estruturas não densas não são suficientes para proteger os nanocristais do ambiente externo.

Frente a esse desafio, uma das soluções encontradas para aumentar a estabilidade desse material é a realização do crescimento dos nanocristais de CsPbX<sub>3</sub> em matrizes vítreas de óxido inerte, por exemplo, vidros a base de silicato e de fosfato (SUN et al., 2016). Tais materiais compósitos não apenas previnem a agregação de pontos quânticos, mas também melhoram significativamente sua estabilidade ou até permitem novas aplicações fotônicas (HUANG et al., 2020).

A síntese bem sucedida de pontos quânticos de CsPbBr<sub>3</sub> em vidros de fosfato foi realizada pela primeira vez por Al et al. (2016) e a partir desse trabalho, diferentes composições de nanocristais de CsPbBr<sub>3</sub> foram precipitados com sucesso em matriz vítrea por meio de tratamento térmico (LI et al., 2017a; LIU et al., 2018). Em comparação com os métodos de síntese por meio de rotas químicas úmidas, nanocristais de CsPbX<sub>3</sub> em vidros apresentam melhores resistência à irradiação de luz ultravioleta, umidade e temperatura (YUAN et al., 2018b), demonstrando potenciais aplicações em dispositivos emissores de luz.

Não obstante essas boas características, os vidros contendo nanocristais de CsPbX<sub>3</sub> ainda apresentam várias limitações. Em primeiro lugar, o rendimento quântico de fotoluminescência dos atuais nanocristais de CsPbX<sub>3</sub> incorporadas em vidros ainda é baixo em comparação com as soluções coloidais (YE et al., 2019). Além disso, as faixas de fotoluminescência ajustáveis são estreitas nesse tipo de material (YUAN et al., 2018a) e insuficientes para cobrir uma ampla gama de cores. Alguns avanços nessas limitações foram demonstrado por Ye et al. (2019), os quais precipitaram nanocristais de CsPbX<sub>3</sub> em vidros de boro-germanato, obtendo melhoria no rendimento quântico de fotoluminescência e faixa de sintonia espectral mais ampla cobrindo toda a faixa visível.

Em segundo lugar, o impacto das nanopartículas na saúde humana e no meio ambiente é um aspecto importante quando se trata de materiais contendo  $\text{CsPbX}_3$ . Embora o chumbo desempenhe um papel fundamental no controle das propriedades optoeletrônicas das perovskitas de  $\text{CsPbX}_3$ , é importante ressaltar que a presença desse metal pode representar riscos à saúde pública devido a sua natureza potencialmente tóxica. Para resolver tal inconveniência, grandes esforços vêm sendo feitos para substituir o  $\text{Pb}^{2+}$  por outros cátions de metais como  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , os quais apresentaram resultados e propriedades promissoras (CAO et al., 2021).

Outro tipo de sistema importante trata-se da síntese de perovskitas dopadas com íons terras raras, as quais atualmente atraem um interesse considerável em vista das propriedades ópticas únicas que surgem de transições f-f intra-atômicas, cuja emissão de longa duração e banda estreita podem encontrar aplicações em células solares e LEDs (SILVA et al., 2023). A interação entre materiais como perovskitas e íons terras raras  $3^+$  os tornam fortes candidatos para o desenvolvimento de materiais usados para aplicações tecnológicas (ZHANG et al., 2021). Neste caso, novas propriedades ópticas são adquiridas devido às interações entre a banda de valência dos materiais semicondutores e os elétrons  $4f^n$  dos íons terras raras  $3^+$ . Por exemplo, os íons terras raras têm uma alta eficiência quântica e os espectros de emissão e absorção dos nanocristais de perovskitas podem ser deslocados, alterando seu tamanho. Assim, a mistura desses compostos pode gerar um grande número de estudos sobre o processo radiativo devido à interação entre os íons de metais terras raras e os nanocristais de perovskitas.

Como observado, estudos sobre perovskitas representam um campo da ciência ainda a ser explorado. Embora tenham sido feitos avanços significativos nas últimas décadas, há ainda muito a descobrir e compreender sobre esses materiais. De modo a aprofundar a compreensão sobre a estrutura perovskita, suas propriedades e suas potenciais aplicações no campo da ciência dos materiais, é apresentado a seguir uma breve revisão da literatura sobre os sólidos cristalinos e amorfos, nanocristais, materiais semicondutores, pontos quânticos e algumas propriedades dos metais terras raras.

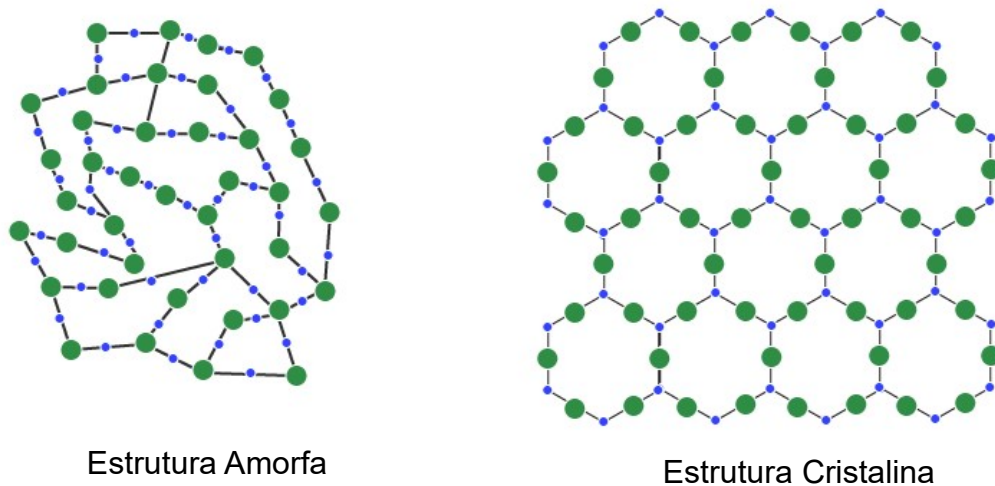


## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 SÓLIDOS CRISTALINOS E AMORFOS

Um determinado material no estado sólido pode ser classificado quanto a sua estrutura cristalina levando em consideração a regularidade do arranjo dos átomos e íons. Quando o arranjo possui uma periodicidade de repetição a longas distâncias atômicas, ou seja, sua estrutura apresenta forma bem definida, o material é denominado como um sólido cristalino (CALLISTER; RETHWISCH, 2020). Já os materiais que não apresentam esse padrão de repetição a longas distâncias atômicas e não são capazes de se solidificar com a mesma simetria de um sólido cristalino são denominados de sólidos amorfos (SMITH; HASHEMI, 2012). A Figura 1 representa o contraste entre um arranjo bidimensional de um sistema cristalino e um sistema amorfo.

**Figura 1** - Contraste entre um arranjo bidimensional de um sistema cristalino e um sistema amorfo.



Fonte: [www.examplesof.net](http://www.examplesof.net) (2023).

Um exemplo de material amorfo é o vidro, que mantém a estrutura aleatória do líquido o qual foi obtido por meio do resfriamento (ZARZYCKI, 1991). Via de regra quando a viscosidade do sistema ultrapassa  $10^{13}$  poise (unidade de medida de viscosidade no CGS) o material deixa de ser líquido e passa a ser um vidro. A temperatura do sistema em que essa viscosidade é atingida é chamada de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), do inglês - *glass transition* (KITTEL, 2004). Essa temperatura é definida como sendo a menor temperatura em que se observa

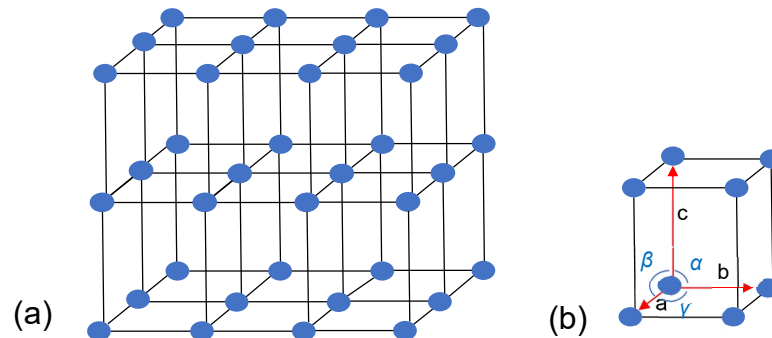
movimento molecular (GONÇALVES, 2017). Em temperaturas superiores a  $T_g$  tem-se um líquido viscoso e em temperaturas inferiores tem como resultado o vidro.

O vidro é um material que possui uma versatilidade significativa. Devido a essa característica, pode ser utilizado em diversas áreas tecnológicas como por exemplo as fibras ópticas de Sílica. Essas fibras possuem um núcleo construído por um vidro de elevado índice de refração o qual é revestido por um vidro de menor índice. Nesse “vazio” formado pelos dois vidros distintos é que os dados e informações são transportados por meio de pulsos de luz na faixa do infravermelho (KITTEL, 2004).

Em relação à síntese de perovskitas em matriz vítrea, o resfriamento rápido do sistema desempenha um papel fundamental não apenas na formação do vidro, mas também no controle dos precursores responsáveis pela nucleação e crescimento dos nanocristais. Além disso, é importante destacar que durante o resfriamento esses precursores possuem mobilidade até que a  $T_g$  seja alcançada (GONÇALVES, 2017).

Por outro lado, nos sólidos cristalinos, os arranjos estabelecidos entre os átomos podem ser descritos fazendo-se referência aos átomos dos pontos de interseção de uma rede tridimensional de linhas retas. Esta rede designa-se por rede espacial (Figura 2a) e pode ser descrita como um arranjo infinito tridimensional de pontos. Cada ponto (ou nó) da rede espacial tem vizinhanças idênticas. Em um cristal ideal, o agrupamento de nós da rede em torno de um dado nó é idêntico ao agrupamento em torno de qualquer outro nó da rede cristalina (SMITH; HASHEMI, 2012). Cada rede espacial pode, por conseguinte, ser descrita especificando as posições atômicas em uma célula unitária que se repete, tal como a representada com um ponto cheio, na Figura 2a.

**Figura 2** – (a) Rede espacial de sólido cristalino ideal, (b) célula unitária e seus respectivos parâmetros de rede.



Fonte: Adaptado de [Smith e Hashemi \(2012\)](#).

A célula unitária pode ser considerada como a menor subdivisão da rede que mantém as características gerais do cristal. Um grupo de átomos, organizado num determinado arranjo relativo entre si, e associado aos pontos da rede, constitui o padrão ou base. A estrutura cristalina pode, então, ser definida como a coleção de rede e base. É importante notar que os átomos não necessariamente coincidem com os pontos da rede. O tamanho e a forma da célula unitária podem ser descritos pelos três vetores de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , com origem num dos vértices da célula unitária (Figura 2b). Os comprimentos das arestas  $a$ ,  $b$  e  $c$  e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  entre os eixos são os parâmetros de rede da célula unitária ([SMITH; HASHEMI, 2012](#)).

### 2.1.1 Redes de Bravais

Atribuindo valores específicos aos comprimentos segundo os eixos e os ângulos existentes entre eles, diferentes tipos de células unitárias podem ser construídas. Os cristalógrafos mostraram que, para criar todos os tipos de redes de pontos, são necessários apenas sete tipos distintos de células unitárias ([SMITH; HASHEMI, 2012](#)).

Muitos dos sete sistemas cristalográficos apresentam variações da célula unitária básica. August Bravais (1811-1863), um cristalógrafo francês, mostrou que 14 células unitárias padrão podem descrever todas as possíveis redes. Assim, as redes de Bravais podem ser definidas como sendo um arranjo infinito de pontos que seguem uma determinada orientação independente do ângulo de visão em que ele é

observado (KITTEL, 2004). Existem quatro tipos básicos de células unitárias: (1) simples, (2) de corpo centrado, (3) de faces centradas e (4) de bases centradas.

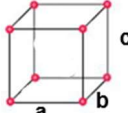
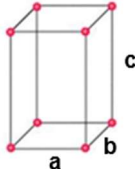
As redes de Bravais consistem em um conjunto de pontos com vetores de posição  $R^{\vec{}}$  que podem ser descritas pela **Equação 1**:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (1)$$

Onde  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são quaisquer vetores em planos distintos, e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros. O conjunto dos vetores  $\vec{a}_i$  da rede são chamados de vetores primitivos, sendo eles os responsáveis por preencher todo o espaço. Neste trabalho em questão trataremos das estruturas do tipo Ortorrômica e Cúbica. A rede ortorrômica pode ser descrita por uma célula tridimensional onde todos os vetores ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ ) possuem um valor distinto, enquanto os ângulos interaxiais são todos retos (Figura 3). Essa rede pode ser subdividida em 4 tipos, ortorrômica simples, com bases centradas, corpo centrado e faces centradas (SMITH; HASHEMI, 2012).

Já a rede cúbica pode ser descrita como por uma célula tridimensional onde todos os vetores ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ ) possuem o mesmo valor e os ângulos interaxiais são todos retos. Essa rede pode ser subdividida em 3 tipos, cúbica de corpo simples, corpo centrado e faces centradas (SMITH; HASHEMI, 2012).

**Figura 3** - Representação das Redes de Bravais Ortorrômica e Cúbica.

| Sistema Cristalino | Relações Axiais   | Ângulos entre os eixos               | Geometria da Célula Unitária  |
|--------------------|-------------------|--------------------------------------|---|
| Cúbico             | $a = b = c$       | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  |
| Ortorrômico        | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  |

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2020).

## 2.2 NANOCRISTAIS

A nanotecnologia e os nanomateriais estão cada vez mais presentes na sociedade moderna. Estudos apontam que os nanocristais representam um papel fundamental na próxima geração tecnológica de dispositivos, tais como telas de cristal

líquido, LEDs, lasers e concentradores solares luminescentes ([MONTANARELLA; KOVALENKO, 2022](#)).

Os chamados nanocristais (NCs) - nanopartículas cristalinas, destacam-se como uma importante classe de materiais, com potencial para aplicações que vão desde a medicina até dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Atualmente esse tema tem sido o foco das principais pesquisas devido ao enorme progresso em sua síntese. Precisão no tamanho e controle de partículas, manipulação da composição, dopagem eletrônica e químicas de superfície são tecnologias inovadoras e disponíveis para serem utilizadas em inúmeros compostos inorgânicos. A performance dos dispositivos fotovoltaicos e emissores de luz compostos por nanocristais inorgânicos, se mostraram competitivos quando comparados a outros materiais de última geração. Dessa maneira há uma grande expectativa quanto aos NCs semicondutores utilizados em tecnologias ([KOVALENKO et al., 2015](#)).

As propriedades dos nanocristais semicondutores dependem do tamanho do cristal, as quais apresentam aplicação em diversas tecnologias, como na conversão de energia solar, na iluminação, em materiais biológicos fluorescentes além aplicação em sensores químicos e bioquímicos ([YANG et al., 2006](#)). Contudo, um desafio para avançar nas aplicações é que muitos dos materiais nanocristalinos estudados contêm metais potencialmente tóxicos em sua estrutura ([KOLNY-OLESIK; WELLER, 2013](#)). Diante disso, novos trabalhos vêm buscando alternativas para substituir componentes nocivos.

A ideia de utilizar uma matriz vítrea para o crescimento dos nanocristais é bem vista, uma vez que é uma técnica fácil de ser escalonada e que apresenta um bom custo benefício quando comparada a outros métodos. A síntese dos nanocristais pelo método de fusão é relativamente simples e envolve aquecer os precursores até seu ponto de fusão e, em seguida, resfriar rapidamente o fundido resultante de modo a não permitir a cristalização da matriz, obtendo-se ao final o material de perovskita em matriz vítrea. Essa simplicidade, torna o método acessível e fácil de executar, principalmente para síntese em escala laboratorial além de não necessitar de equipamentos sofisticados ou reação complexas ([PAVANI et al., 2016](#)).

Para promover o crescimento dos NCs é necessário realizar tratamentos térmicos após a obtenção da matriz. Esse procedimento tem o objetivo de fornecer energia para permitir a difusão dos íons e iniciar a nucleação e crescimento dos NCs,

sendo essencial o controle preciso da temperatura e tempo de tratamento térmico (GONÇALVES, 2017).

Rocksby na década de 30 deu o primeiro passo no estudo dos nanocristais em vidros submetidos ao tratamento térmico (WOGGON, 1997). Os vidros dopados com pontos quânticos foram desenvolvidos em escala industrial a partir da segunda metade do século XX, sendo utilizados em filtros ópticos. Já em 1982, esse tema começou a ser estudado por Efros, tendo como resultado a publicação de um artigo abordando conceitos sobre o confinamento quântico e sua relação com alteração de coloração devido a variações dos tamanhos dos NCs para compostos binários e a variação estequiométrica das ligas ternárias (EFROS; EFROS, 1982).

Esse estudo gerou uma dúvida que serviu de base para trabalhos futuros: o deslocamento da banda para o vermelho foi causado pela diminuição do confinamento quântico - devido ao crescimento dos NCs de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  - ou a inserção do Se na estequiometria da liga ternária contribuiu para a diminuição do *gap*? Essa pergunta só foi respondida por Borelli et al. em 1987, que em seu estudo utilizou da ferramenta de difração de raios-X para comprovar que a variação da banda para o vermelho foi devido ao crescimento dos nanocristais (BORRELLI et al., 1987).

### 2.3 MATERIAIS SEMICONDUTORES

Um determinado material pode ser classificado conforme a sua capacidade de transmitir corrente elétrica, sendo isolante, semicondutor ou condutor. De maneira simplória o semicondutor pode ser definido como um material com condutividade elétrica moderada que, ao contrário dos condutores metálicos, aumenta com a temperatura, uma vez que em 0 K sua condutividade é nula. É importante ter o conhecimento das características físicas e dos princípios da teoria do orbital molecular para um melhor entendimento a respeito dos seus mecanismos de condução (STREETMAN e BANERJEE, 2015).

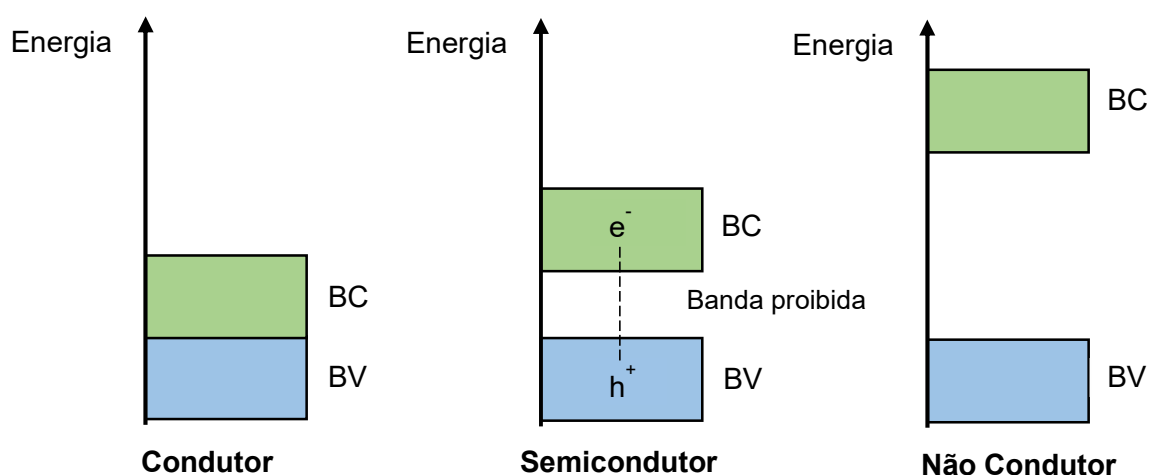
Por meio da combinação linear de dois orbitais atômicos tem-se um orbital molecular ligante e um orbital molecular antiligante. Quanto mais átomos são adicionados ao sistema, mais orbitais moleculares são formados pela interferência das funções de onda de seus orbitais atômicos, gerando assim um conjunto de orbitais não-degenerados com reduzida diferença de energia dos níveis consecutivos. Desse modo, ocorre a formação de um contínuo de níveis de energia entre o orbital ligante

de menor energia e o orbital antiligante de maior energia, resultando na formação da banda de energia. A largura da banda pode ser dimensionada relacionando a interação entre os átomos do sistema, de modo que quanto maior interação, maior é a diferença de energia entre esses níveis e, portanto, mais larga é a banda (BACARO; GUTZ, 2018).

Essas bandas são afastadas por regiões proibidas de energias denominadas *gap*, sendo esse definido como a energia necessária para remover um elétron da camada de valência para a camada de condução. Essa energia também pode ser interpretada como a diferença entre os estados de maior energia ocupados e os estados de menor energia da banda vazia. A unidade de medida para essa energia é em elétron-volt (eV). O *gap* é considerado um parâmetro fundamental já que este determina a energia de absorção ou emissão do sistema (GONÇALVES, 2017). Para o material ser considerado um semicondutor ele precisa de ter o *gap* máximo de 3,0 eV. Acima desse valor o material é do tipo isolante (MARQUES et al., 1997).

Os materiais semicondutores podem ser aplicados em diversas áreas da tecnologia, como em fotocatálise, células de energia fotovoltaicas, *displays* fotoeletrocromicos e LEDs (JANG et al., 2023). A Figura 4 demonstra as bandas de energia e os *gaps* para os materiais condutores, semicondutores e isolantes.

**Figura 4** - Bandas de energia dos materiais condutores, semicondutores e isolantes. BC = Banda de Condução, BV = Banda de Valência.



Fonte: Adaptado de Marques et al. (1997).

## 2.4 PONTOS QUÂNTICOS

Os pontos quânticos (PQs) – do inglês *Quantum Dots* (QD), podem ser definidos como materiais semicondutores nanocristalinos, com diâmetro de 1 a 10 nm (VITORETI et al., 2017), que manifestam um confinamento quântico de seus portadores de carga – elétrons e buracos, nas três dimensões espaciais. Tal característica permite que os portadores de carga possuam um comportamento semelhante a um átomo, com energia quantizada em valores discretos (SILVA et al., 2015).

Os pontos quânticos semicondutores apresentam na sua estrutura química uma banda de valência, de menor energia, equivalente ao conjunto dos orbitais ligantes moleculares, e uma banda de condução, de energia superior, correspondente ao conjunto dos orbitais antiligantes (TRICHÊS, 2009). Diante disso, ao se incidir no sistema fótons de energia superior ao do *gap*, será gerado uma interação entre o fóton e um elétron da camada de valência, tendo como resultado a mudança do elétron para a camada de condução, enquanto que na camada de valência é criado um buraco com carga positiva. Desse modo é possível o surgimento do éxciton, devido a interação de natureza eletrostática entre o elétron, na banda de condução e o buraco na banda de valência. O éxciton criado apresenta um curto tempo de vida, devido à perda não radiativa da energia absorvida, causada pela ocorrência de choques ou geração de vibrações. Outra maneira do éxciton perder energia ocorre pela emissão de fótons com energia inferior ao fóton incidente e, portanto, a um comprimento de onda maior que o do fóton absorvido (GONÇALVES, 2017).

Os PQs de nanocristais podem ter seu tamanho e morfologia modificados, de modo a ser possível ter um controle de seus estados de energia, permitindo assim que eles emitam ou absorvam luz por todo o espectro eletromagnético visível (BUHRO; COLVIN, 2003; QU et al., 2003). Além disso, têm sido amplamente estudados devido à sua capacidade de sintonização espectral, fotoestabilidade, fotoluminescência dependente do tamanho, ampla absorção de luz, boa estabilidade química. Pesquisas nessa área contribuem para o progresso do entendimento das propriedades ópticas e eletrônicas desses materiais (HUANG et al., 2007).



### 2.4.1 Confinamento Quântico

O confinamento quântico refere-se ao fenômeno que ocorre quando o movimento de portadores de carga, como elétrons ou buracos, é restrito em uma região confinada espacialmente, normalmente em nanoescala. Esse confinamento leva a níveis de energia discretos e efeitos quânticos, distintos dos níveis de energia contínuos observados em materiais com propriedades “*bulk*” (KUMAR; KUMAR; MAHESH 2018).

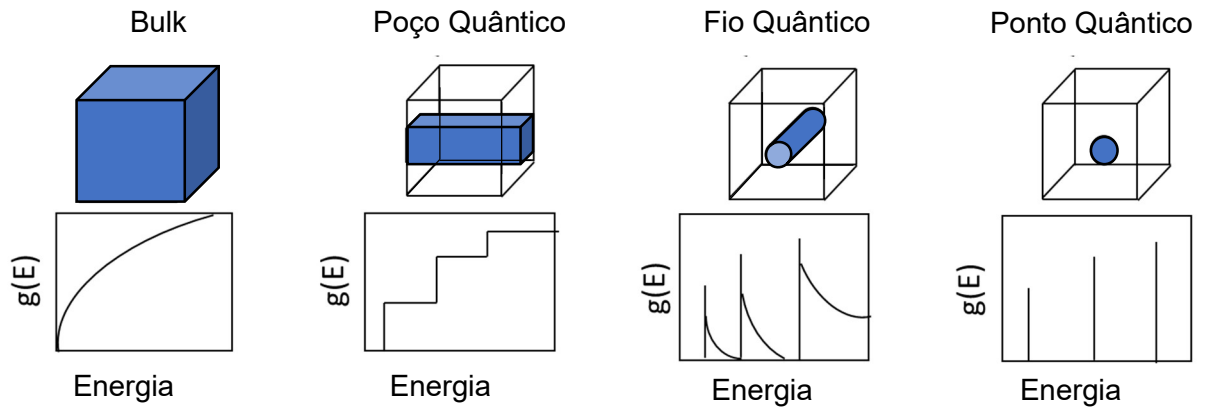
O efeito de confinamento quântico é observado quando o tamanho da partícula é muito pequeno ao ponto de ser comparável ao comprimento de onda do elétron. Comparando as dimensões de um sistema ao comprimento de onda de De Broglie ( $\lambda_B$ ) o movimento de portadores torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas de elétrons e buracos no sistema (SILVA, 2008).

As estruturas quânticas são classificadas principalmente de acordo com o número de graus de liberdade no *momentum* da partícula, ou o número de dimensões reduzidas que possuem, ou mais precisamente, o número de graus de liberdade experimentados por elétrons e buracos no interior do material (KUMAR; KUMAR; MAHESH 2018). Assim, as nanoestruturas quânticas podem ser divididas nas seguintes classes:

- *Bulk*: um material com propriedades *bulk* não apresenta confinamento quântico de seus portadores de carga (elétron e buraco) em nenhuma das três dimensões espaciais. A densidade de estados de portadores varia de modo contínuo.
- Poços Quânticos (*Quantum Wells*): apresentam confinamento quântico em apenas uma das dimensões espaciais, comportando-se como um sistema bidimensional.
- Fios Quânticos (*Quantum Wires*): apresentam confinamento quântico em duas das dimensões espaciais, comportando-se como um sistema unidimensional.
- Pontos Quânticos (*Quantum Dots*): apresentam confinamento quântico em todas as dimensões espaciais, comportando-se como um sistema zero dimensional.

A Figura 5 demonstra o efeito da discretização conforme o tipo de confinamento aplicado ao sistema.

**Figura 5** - Representação dos tipos de densidade de estados dos portadores.



Fonte: Pavani et al. (2016).

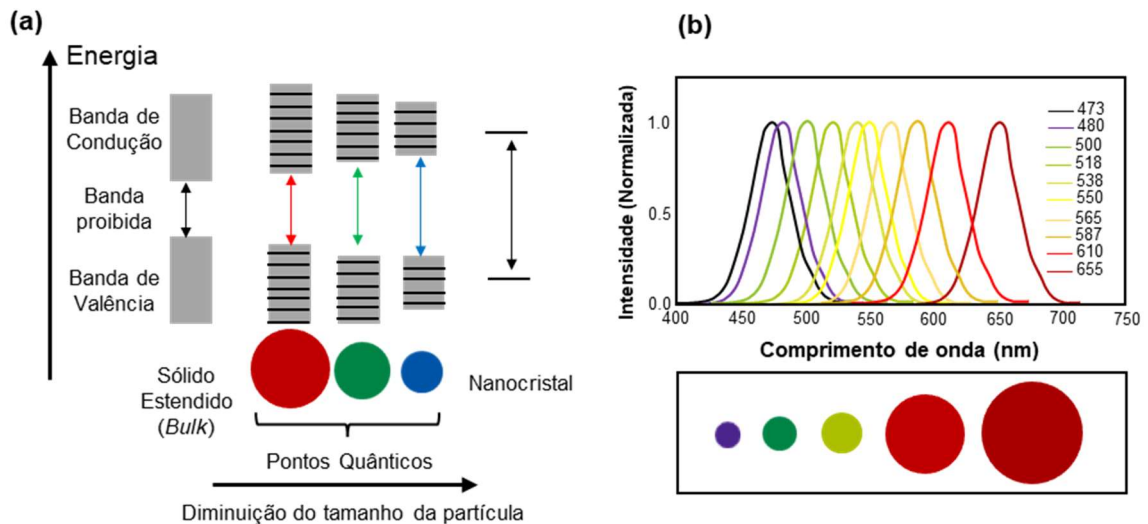
Em 1982, Efros e Efros publicaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional. Nesse trabalho foi assumido um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas ( $e$ ,  $b$ , respectivamente, para elétrons e buracos) além de uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio  $R$ , a qual foi utilizado a aproximação de função envelope. Este modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr do éxciton (par elétron-buraco) do material semiconductor *bulk* com o raio do ponto quântico (EFROS e EFROS 1982).

- 1) Confinamento fraco: esse estado é atingido quando o raio do ponto quântico é maior que o raio de Bohr dos portadores.
- 2) Confinamento intermediário: esse estado é atingido quando o raio do ponto quântico é maior que o raio de Bohr do elétron, mas é menor que o raio do buraco.
- 3) Confinamento forte: esse estado é atingido quando o raio do ponto quântico é menor que o raio dos portadores.

Basicamente o confinamento quântico dos portadores no interior de uma região implica em um aumento da própria energia cinética, resultando assim que os estados permitidos de energia sejam deslocados entre si, tendo como resultado o deslocamento do *gap* de absorção para maiores energias (PRIERO, 1998). Portanto quanto maior o confinamento quântico, mais reduzido o material, maior o afastamento dos níveis de energia e maior a energia do *gap*. Portanto há um raio médio onde o NC

começa a apresentar propriedades de *bulk*, logo a partir desse raio não há mais efeito do confinamento quântico. A Figura 6 demonstra esse comportamento de acordo com a variação da energia do éxciton em relação a variação do tamanho do NC.

**Figura 6** - Efeitos da variação do raio do nanocristal: (a) esquema representativo dos diagramas de níveis de energia de semicondutores nanocristalinos em função do tamanho de partícula; (b) espectros de fluorescência em função do tamanho dos pontos quânticos.



Fonte: Adaptado de MAYRINCK et al. (2020).

O efeito de confinamento quântico promove um aumento da energia da banda proibida de modo proporcional a  $1/r^2$  dando origem a níveis discretos de energia nas bandas de valência e de condução (RIBAS et al., 2011).

## 2.5 TERRAS RARAS

Os metais terras raras são um conjunto de 17 elementos químicos metálicos, constituído pela família dos Lantanídeos, somado ao Escândio e Ítrio. Geralmente estão disponíveis na natureza ligados a minérios de difícil extração. Possuem propriedades ímpares, como magnetismo intenso e absorção e emissão de luz. Devido a isso, os terras raras podem ser usadas numa infinidade de aplicações tecnológicas, como lâmpadas de LED, lasers, superímãs presentes nos discos rígidos de computadores, motores de carros elétricos, e na separação de componentes do petróleo. O Brasil está entre os maiores países com reserva desses minerais, entretanto não faz uso da exploração devido ao custo da tecnologia de extração e separação. Portanto há necessidade de importar esses elementos para usar como

matéria-prima nas indústrias, principalmente da China, maior produtor do mundo (ROCIO et al., 2012).

As características químicas e físicas entre os lantanídeos são muito similares devido às suas características de configuração eletrônica. Todos os átomos neutros compartilham a configuração eletrônica  $6s^2$  e a ocupação variável do nível 4f visto que é energeticamente mais favorável. No entanto, para íons trivalentes, esse efeito não ocorre e um aumento regular na configuração é observado  $4f^n$  ( $n = 1 - 14$ ). Em geral, pode-se descrever a configuração eletrônica dos terras raras como sendo:  $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$  e assim, nota-se que os orbitais 4f estão blindados do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d e 6s (MARTINS; ISOLANI, 2005).

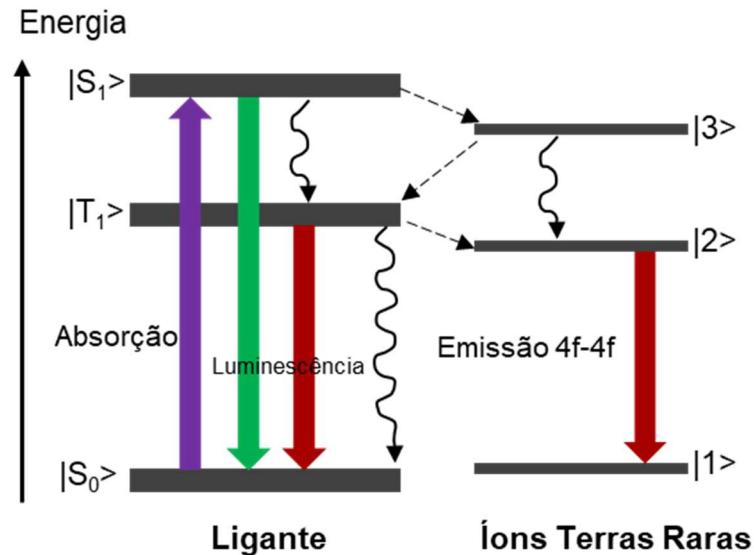
Os íons lantanídeos trivalentes são classificados como paramagnéticos (possuem elétrons desemparelhados, podendo ser alinhados com o efeito de um campo eletromagnético, dando origem assim a um ímã) excetuando os íons  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  e  $Lu^{3+}$ , que são diamagnéticos - quando colocados sobre efeito de um campo eletromagnético, há a formação de um campo magnético no sentido contrário do campo original, não sendo atraídos por ímãs. De forma geral os compostos com esses íons trivalentes possuem luminescência oriunda das transições f-f. Como os elétrons 4f são internos, só existem efeitos muito fracos do campo dos ligantes. Diante disso as propriedades eletrônicas não sofrem uma influência significativa do ambiente químico, e as transições ópticas são geralmente muito finas. As transições eletrônicas f-f, seguindo a regra de Laporte, são geralmente proibidas, resultando em transições ópticas caracterizadas por tempos de vida longos, da ordem de microssegundos a milissegundos (MARTINS; ISOLANI, 2005).

As transições ópticas do tipo 4f-5d também podem ocorrer, e tem como resultado o aparecimento de bandas muito mais intensas que as transições do tipo f-f, porém as bandas costumam ser muito largas. São exemplos desse tipo de transição, as luminescências do  $Eu^{2+}$  ( $4f^7$ ) e  $Ce^{3+}$  ( $4f^1$ ) (MARTINS; ISOLANI, 2005).

O mecanismo por excitação direta do íon lantanídeo promove uma luminescência ineficaz, visto que esses íons não possuem absorvidades molares elevadas. Diante disso, são utilizados ligantes capazes de absorver luz e transferir a energia para o íon lantanídeo, o qual emitirá sua luminescência. Como resultado, ocorre a transferência intramolecular de energia do ligante para o íon metálico central, um fenômeno conhecido como "efeito antena", ilustrado na Figura 7. Assim, pode-se

afirmar que a eficácia da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante que está coordenado ao íon lantanídeo. (MARTINS; ISOLANI, 2005).

**Figura 7** - Efeito antena na luminescência de íons terras raras.



Fonte: Adaptado de: [ROCIO et al. \(2012\)](#).

### 3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Nanocristais de perovskitas tem sido sintetizados utilizando vários métodos. [Zeng et al. \(2020b\)](#) apresentaram estratégias de síntese de PHMs dopadas com metais terras raras de modo a melhorar a qualidade do material e suas propriedades fotoelétricas. Todavia, grande parte dos trabalhos abordam a síntese desses materiais por processos principalmente baseados em solução, como o método solvotérmico, método de cristalização por difusão anti-solvente, síntese coloidal e método de injeção a quente, ([CAO et al., 2021](#)). Assim, a síntese, caracterização e aplicação de PHMs em matrizes vítreas ainda é um campo a ser explorado e que pode trazer importantes contribuições e progressos em nanotecnologia.

Frente ao exposto e aos desafios anteriormente elencados, o presente trabalho surge como uma tentativa de resposta à pergunta: é possível realizar a síntese de nanocristais de perovskita de  $\text{CsPbI}_3$  dopados com  $\text{Ho}^{3+}$  em matriz vítrea com propriedades fotoluminescentes promissoras?

A escolha do iodo como haleto se deve ao fato dele possuir maior raio atômico quando comparado por exemplo ao Cl e ao Br. De forma geral, a energia do *bandgap* diminui à medida que o número atômico do haleto aumenta, o que resulta em um deslocamento da faixa de emissão e fotoluminescência para comprimentos de onda mais longos. Assim, a escolha do iodo permite estudar e explorar as propriedades do material na região visível, próximo ao vermelho, do espectro eletromagnético.

Em comparação com outros dopantes, os íons lantanídeos  $3^+$  geralmente exibem bandas de emissões que cobrem desde a faixa do ultravioleta ao infravermelho próximo (ZENG et al., 2020a). Nesse sentido, escolheu-se os íons  $\text{Ho}^{3+}$  por serem candidatos adequados para a obtenção de emissões próximas a região do vermelho 650 nm, devido às transições eletrônicas características desse elemento, de  $^5\text{F}_8$  para  $^5\text{I}_8$  (NIE et al., 2022).

O interesse em desenvolver novos compostos com emissão e absorção nessa região se justifica pelo fato da energia mais baixa em comparação com outras regiões do espectro visível. O desenvolvimento de compostos que emitem e absorvem eficientemente a luz nessa região pode ser vantajoso para aplicações de conversão de energia, como LEDs emissores de vermelho e dispositivos sensíveis ao vermelho. Esses compostos podem permitir uma utilização mais eficaz da energia luminosa disponível e contribuir para uma melhor eficiência energética.

Por fim, acredita-se que a estratégia de síntese em matriz vítrea adotada nesta pesquisa pode proteger os nanocristais do ataque químico em ambiente hostil (oxigênio e umidade), garantindo a estabilidade a longo prazo. Como ainda não há na literatura, até o presente momento, relatos de síntese de  $\text{CsPbI}_3$  dopadas com  $\text{Ho}^{3+}$  em matriz vítrea, o presente trabalho busca explorar esse campo da ciência visando aplicações fotônicas.

### 3.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar nanocristais de perovskita de haleto metálico  $\text{CsPbI}_3$  em matriz vítrea dopadas com Hólmio e avaliar a transferência de energia entre os íons  $\text{Ho}^{3+}$  e os nanocristais de perovskita.

Os objetivos específicos dessa pesquisa são:

- a) Sintetizar nanocristais de  $\text{CsPbI}_3$  dopados com  $\text{Ho}^{3+}$  em vidros pelo processo de fusão.

- b) Submeter o material produzido a tratamentos térmicos apropriados, de modo a favorecer o crescimento dos nanocristais de perovskita.
- c) Realizar a **caracterização da microestrutura** dos nanocristais por meio das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios-X e Difração de Elétrons.
- d) Realizar **caracterização das propriedades ópticas** dos nanocristais por meio das análises de Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR e Fotoluminescência.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 PREPARAÇÃO DE VIDROS CONTENDO NANOCRISTAIS DE CsPbI<sub>3</sub>

Vidros contendo nanocristais de CsPbI<sub>3</sub> foram sintetizados no Laboratório de Física da Matéria Condensada da UFTM (ICENE, Campus Univerdecidade, Uberaba-MG) de acordo com a composição química apresentada na Tabela 1, seguindo a metodologia descrita por [Silva et al. \(2023\)](#).

A composição da matriz vítrea, conforme proposta por [Silva et al. \(2023\)](#), resulta da combinação dos óxidos formadores da rede - dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - com o óxido intermediário da rede – óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – além dos reagentes precursores para a formação dos NCs de CsPbI<sub>3</sub> – óxido de cério (Cs<sub>2</sub>O), iodeto de chumbo (II) (PbI<sub>2</sub>) e iodeto de sódio (NaI). O SiO<sub>2</sub> é opticamente transparente e aumenta a estabilidade térmica, o B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduz o ponto de fusão e aumenta a homogeneização do sistema vítreo reduzindo defeitos e bolhas, já o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é adicionado para aumentar a resistência química, reduzir a densidade do grupo hidroxila (OH)<sup>-</sup> e melhorar as propriedades mecânicas.

Para a composição da perovskita, optou-se pelos cátions Cs<sup>1+</sup> e Pb<sup>2+</sup> por conferirem aos nanocristais melhor termoestabilidade ([DIVITINI et al., 2016](#); [SUN e YIN, 2017](#)). A dopagem com Ho<sup>3+</sup> foi realizada nas concentrações de 1 e 2% (m/m) em relação a massa total da matriz vítrea. Valores acima de 2% não foram considerados na avaliação, uma vez que estudos prévios conduzidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Física da Matéria Condensada da UFTM indicaram que concentrações superiores a esse limite comprometem a estrutura e a resistência à umidade da matriz vítrea (dados não publicados).

**Tabela 1** – Composição dos vidros para incorporação e crescimento de nanocristais de CsPbI<sub>3</sub>.

| Composição (%)                         | SiO <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | PbI <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NaI  | Ho <sup>3+</sup> (m/m de toda a matriz) |
|--|------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------|--------------------------------|------|---|
| CsPbI <sub>3</sub>                     | 40,0             | 39,0                          | 5,0                             | 5,0              | 1,0                            | 10,0 | 0,0                                     |
| CsPbI <sub>3</sub> -1%Ho <sup>3+</sup> | 39,6             | 38,6                          | 5,0                             | 5,0              | 1,0                            | 9,9  | 1,0                                     |
| CsPbI <sub>3</sub> -2%Ho <sup>3+</sup> | 39,2             | 38,2                          | 4,9                             | 4,9              | 1,0                            | 9,8  | 2,0                                     |

Fonte: Autoria própria

Os reagentes, com pureza > 98%, foram pesados em balança analítica (Shimadzu AUX 220, Japão) e em seguida misturados e homogeneizados em um béquer limpo e seco. O material foi transferido para um cadinho de alumina para realização do processo de fusão a uma temperatura de 1200 °C por 10 min em um forno mufla (Jung, modelo LF00613, Brasil). Em seguida, o *melt* foi vertido sobre uma placa molde de aço inox à temperatura ambiente e prensado com outra placa de aço inox, também à temperatura ambiente, para obtenção de amostras de vidro com espessura em torno de 2 mm. Desta forma, o *melt* solidifica-se, tornando-se um vidro. O esfriamento rápido (*quenching*) foi feito para se evitar a cristalização do material, uma vez que o esfriamento lento favorece a rápida nucleação dos cristais e torna impossível o controle do crescimento dos nanocristais.

Posteriormente, as amostras foram aquecidas a 350 °C por 3 h em forno mufla (Jung, modelo LF00613, Brasil) para liberar o estresse térmico. Os vidros assim obtidos, com dimensões aproximadas de 1cm×1cm×1mm, foram identificados e separados em grupos: uma parte das amostras permaneceu sem tratamento térmico (grupo controle) enquanto outra parte das amostras foi submetida a um tratamento térmico para crescimento dos nanocristais de perovskitas (grupo tratamento térmico).

#### 4.2 TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras obtidas foram submetidas a tratamento térmico de acordo com a metodologia proposta por [Silva et al. \(2021\)](#) para o crescimento dos nanocristais decorrente das diferentes composições de vidros. Durante essa etapa foi avaliado o efeito da temperatura e do tempo de tratamento térmico, pois ambos influenciam no tamanho e na dispersão dos nanocristais na matriz vítrea.

O tratamento foi realizado no mesmo forno utilizado para síntese da matriz a uma temperatura constante de 500 °C por períodos de 1, 2, 3, 24 e 72h seguidas de um rápido resfriamento até a temperatura ambiente.

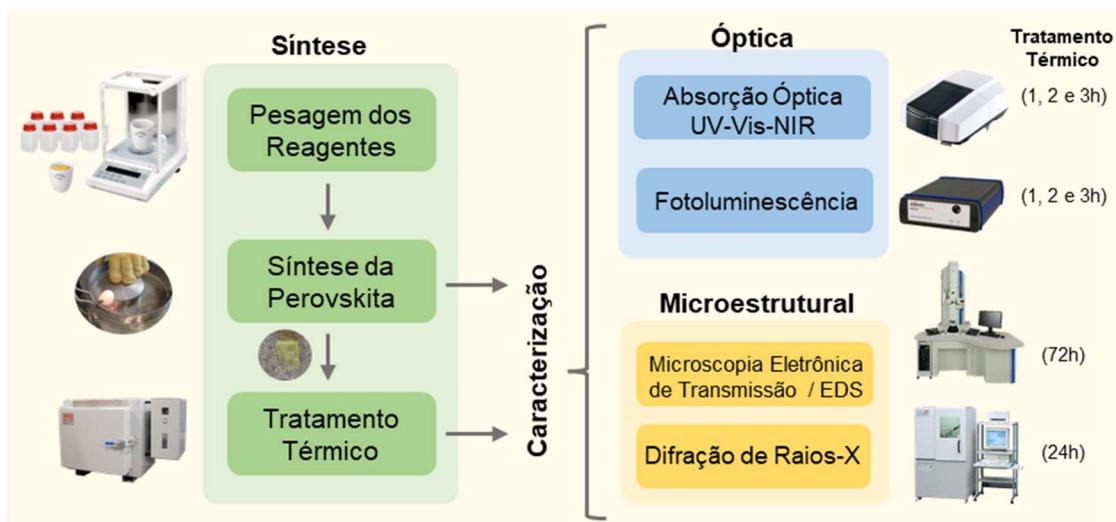


O estudo com os tempos de 1, 2 e 3h foi realizado para fornecer resultados sobre as alterações das propriedades ópticas (absorção e emissão) que ocorrem durante as primeiras horas do crescimento dos nanocristais. Assim foi possível acompanhar a influência do tempo de crescimento sobre essas propriedades.

Por outro lado, os estudos com os tempos de 24h e 72h foram realizados de modo fornecer amostras vítreas contendo nanocristais de perovskitas com dimensões maiores. O maior tempo de tratamento térmico permite o crescimento dos nanocristais, o que acaba por melhorar a definição das imagens obtidas por micrografia e melhorar a caracterização da microestrutura por meio de difratogramas.

Dessa forma, as amostras tratadas por períodos de 1, 2 e 3h foram submetidas à caracterização por Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR e análise de Fotoluminescência no Laboratório de Física da Matéria Condensada da UFTM (ICENE, Campus Univerdecidade, Uberaba). Já as amostras submetidas aos tratamentos de 24 e 72h seguiram para a caracterização da estrutura cristalina por Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios-X e Difração de Elétrons (Figura 8).

**Figura 8** – Resumo da metodologia utilizada no trabalho.



Fonte: Próprio autor (2023).

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA

### 4.3.1 Difração de Raios-X

As propriedades cristalográficas dos nanocristais incorporados nos vidros foram mensuradas pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). Para isso, as

amostras tratadas termicamente por 72h foram previamente pulverizadas com o auxílio de um almofariz e de um pistilo de porcelana. Posteriormente, a análise foi realizada em um difratômetro XRD-6100 da fabricante Shimadzu, empregando a radiação monocromática Cu-K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), com passo angular de  $0.02^\circ$  na faixa de  $10^\circ$  a  $40^\circ$  e taxa de varredura de  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ , disponível no Laboratório de Materiais Magnéticos e Supercondutores da UFTM (Silva et al, 2021). A identificação das fases cristalinas presente nos difratogramas foi realizada com auxílio das tabelas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (Silva et al, 2021).

A difração é um fenômeno que acontece quando as ondas passam através de um orifício ou contornam um objeto, da qual a dimensão possui a mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Os feixes difratados são formados no momento em que as reflexões procedentes dos planos paralelos dos átomos geram uma interferência construtiva (KITTEL, 2006). Os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar  $d$ . A diferença de caminho entre os feixes incidente e difratado é  $2d\text{sen}\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação, resultante de planos sucessivos, realiza-se quando a diferença desse caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda ( $\lambda$ ), podendo ser relatada conforme Equação 2 como:

$$2d_{hkl} \text{sen } \theta = n\lambda \quad (2)$$

A Equação 2 representa a lei de Bragg, onde,  $hkl$ , são os índices de Miller da orientação de um plano cristalino (KITTEL, 2006). A lei de Bragg é, portanto, o resultado direto da periodicidade da rede cristalina.

A técnica de difração de raios-X é amplamente recomendada para a identificação das fases cristalinas presentes em materiais vítreos. Essa abordagem é possível devido ao fato de que a maioria dos sólidos cristalinos possui átomos dispostos em planos distintos e espaçados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Assim, ao incidir um feixe de raios-X em um cristal ocorre um espalhamento dos fótons de raios-X, dando origem ao fenômeno da difração. As vantagens da técnica de DRX para a caracterização das fases inclui a simplicidade e a confiabilidade dos resultados adquiridos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e até mesmo uma análise quantitativa destas fases (SILVA, R., 2008).

### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para obtenção das imagens dos nanocristais crescidos na matriz vítrea foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo Jeol JEM-2100 operando a 200 kV e equipado com analisador espectroscópico de raios-X por energia dispersiva Thermo Scientific, em parceria com o Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Para essa análise, as amostras tratadas termicamente por 72h horas foram previamente pulverizadas com o auxílio de um almofariz e de um pistilo de porcelana e preparadas em placas finas com espessura inferior a 60 nm. Em seguida as amostras foram submetidas a análise utilizando um feixe de íons focado de acordo com o descrito por [Silva et al. \(2021\)](#).

Em regra, a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) consiste de um feixe de elétrons que atravessa uma amostra, passando por diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Esta técnica permite adquirir imagens com resolução muito superior às obtidas com microscópios ópticos comuns, em virtude da utilização de elétrons para a formação das imagens ([WILLIAMS; CARTER, 2009](#)). Tal característica permite examinar os mínimos detalhes da amostra como, por exemplo o tamanho e a morfologia. Por conseguinte, dependendo da resolução do equipamento, pode-se obter até mesmo a distância  $d$  entre os planos cristalográficos dos nanocristais.

Além da microscopia eletrônica, também foi realizada a análise de Difração de Elétrons de Área Seleccionada (do inglês *selected area electron diffraction* SAED) no mesmo equipamento. Essa é uma técnica de caracterização da estrutura cristalina e da composição do material, que pode ser realizada no microscópio eletrônico de transmissão. Ao acelerar um elétron contra um material a ser estudado, é possível ser notado um padrão de interferência resultante. Esse fato pode ser explicado pelo comportamento de dualidade onda-partícula. A estrutura cristalina do material se comportará como uma rede de difração, tendo como resultado o espalhamento dos elétrons ([WILLIAMS; CARTER, 2009](#)).

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS

### 4.4.1 Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR:

Os Espectros de Absorção Óptica (AO) na faixa UV-VIS-NIR dos vidros preparados contendo nanocristais de perovskitas CsPbI<sub>3</sub>– Ho<sup>3+</sup> foram registrados em

um Espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca Shimadzu, modelo UV-3600, operando entre 190-3300 nm (6,53 a 0,38 eV) seguindo a metodologia descrita por [Silva et al. \(2021\)](#).

#### 4.4.2 Fotoluminescência

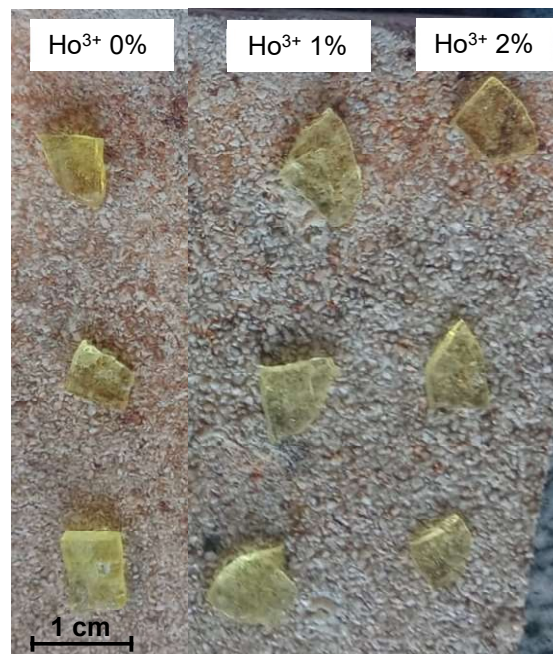
Os espectros de fotoluminescência das amostras foram registrados utilizando um Espectrômetro Multicanal (Avantes, Avs-Rackmount-USB2) com comprimento de onda variando de 188 a 986 nm de acordo com o descrito por [Silva et al. \(2021\)](#).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

De modo a melhorar a estabilidade dos nanocristais de Perovskitas, isolando-os da umidade e do ambiente externo, estes foram sintetizados em matriz vítrea conforme apresentado na imagem da Figura 9.

**Figura 9** – Matriz vítrea contendo nanocristais de Perovskitas  $\text{CsPbI}_3\text{-xHo}^{3+}$  (sem tratamento térmico).



Fonte: Próprio autor (2023).

A composição da matriz vítrea é um fator importante a ser pensando durante o processo de síntese, pois cada componente da matriz possui funções e características próprias. É de fundamental importância que a matriz sintetizada seja transparente, seca e sem presença de bolhas. A relação estequiométrica dos componentes foi

tomada com base na literatura disponível (SILVA et al., 2023). O  $\text{SiO}_2$  assim como o  $\text{B}_2\text{O}_3$  apresentam como principal função formar a estrutura amorfa do vidro, reduzir o coeficiente de expansão, aumentar a temperatura de trabalho, e diminuir a temperatura de fusão. Por outro lado, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atua como formador ou modificador do vidro e também tem a função de reduzir a higroscopicidade (absorção de água) do sistema. Já os demais componentes têm como função fornecer os elementos químicos para a formação dos nanocristais de Perovskita (SILVA et al., 2023).

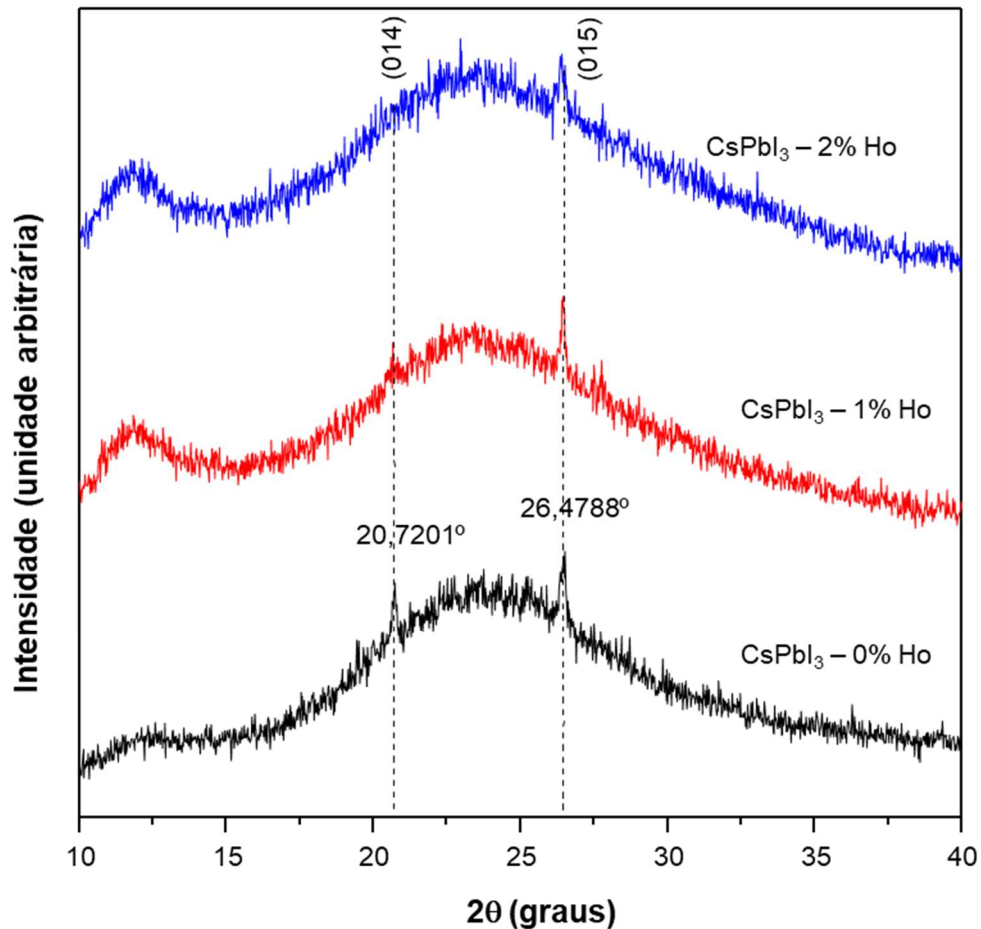
Em um trabalho similar, Long et al. (2020) confinaram nanocristais de perovskita  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  em uma matriz vítrea de calcogeneto transparente por nanocristalização *in situ*. Nesse estudo, a composição da matriz vítrea ( $67\text{GeS}_2 \cdot 13\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{CsBr} \cdot 10\text{HgBr}_2$ ) foi otimizada para permitir uma nanocristalização controlada e assim ser possível estudar a evolução microestrutural e o comportamento da cristalização. A matriz vítrea de calcogeneto sintetizada pela equipe apresentou como vantagens uma boa solubilidade dos metais e halogenetos além de excelente reprodutibilidade.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 5.2.1 Difração de Raios-X

Os dados obtidos pelo ensaio de DRX foram tratados a fim de remover os ruídos muito intensos e plotados em um difratograma de intensidade versus ângulo de difração, utilizando o software Origin. A análise dos dados foi executada utilizando o programa X'Pert HighScore Plus acoplado ao banco de dados Card PDF-2 – ICDD. É importante ressaltar que no geral, os picos referentes aos nanocristais crescidos em matriz vítrea são menos perceptíveis, devido à presença da fase amorfa relacionada ao vidro. Ao analisar a Figura 10, podem ser notados 2 picos localizados em  $2\theta$  próximos a  $21^\circ$  e  $27^\circ$ . Segundo a literatura é possível associar o primeiro pico ao plano cristalino referente ao índice de Miller (014) - com distância interplanar de 0,326 nm, correspondente à estrutura ortorrômbica (JCPDS No. 74-1970) (ZHAO et al., 2017).

**Figura 10** - Difratograma dos nanocristais de Perovskita com 0%, 1% e 2% de Hólmio, crescidos em matriz vítrea.



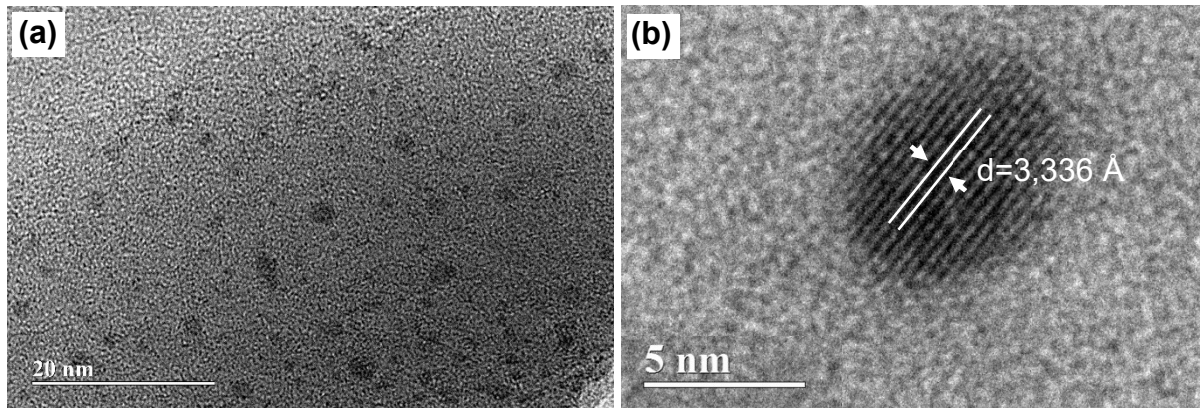
Já o segundo pico pode ser associado ao plano cristalino referente ao índice de Miller (015) - com distância interplanar de 0,285 nm, correspondente a estrutura ortorrômbica (JCPDS No. 74-1970) (SUN et al., 2018). Nota-se ainda que os picos da Perovskita com 0% de Hólmio não sofreram variações significativas quando comparado com a Perovskita com 1% e 2% do dopante. Caso o Hólmio estivesse ligado aos cristais de CsPbI<sub>3</sub>, provavelmente os picos sofreriam um deslocamento. A partir dessas evidências, verifica-se que há uma maior possibilidade de que o Hólmio esteja localizado externamente ao cristal de CsPbI<sub>3</sub>, provavelmente como um íon (LIU et al., 2019).

### 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens obtidas a partir da Microscopia Eletrônica de Transmissão foram analisadas utilizando o software Image J. Através deste programa, foi realizada a medição do tamanho dos cristais observados, assim como a determinação da

distância interplanar dos mesmos. Pode-se perceber na Figura 11 que os nanocristais de Perovskitas possuem uma morfologia regular que sugere uma estrutura cristalina do tipo Ortorrômbica (Figura 11-b), além de estarem distribuídos uniformemente pela matriz (SILVA et al., 2023).

**Figura 11** - Micrografia dos nanocristais de Perovskita CsPbI<sub>3</sub>-0%Ho crescidos em matriz vítrea após tratamento térmico a 500°C por 72h:



Utilizando o software ImageJ, mediu-se o tamanho dos nanocristais presentes nas micrografias (foram traçadas 10 linhas em diferentes orientações e no final foi calculada a média dos valores), obtendo um diâmetro médio aproximado de 7 nm. Com base na literatura tem-se que o raio de Bohr calculado para os nanocristais de CsPbI<sub>3</sub> são de aproximadamente 12 nm (PROTESESCU et al., 2015; CHEN, 2019).

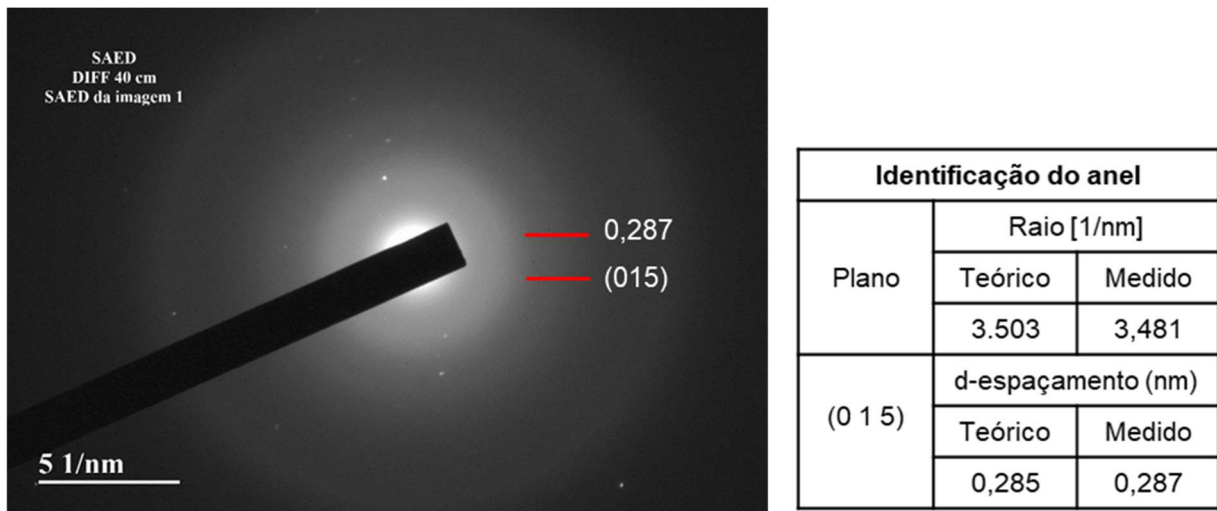
Ao comparar o diâmetro de Bohr com o tamanho dos nanocristais crescidos na matriz vítrea é possível perceber que NCs de CsPbI<sub>3</sub> obtidos são bem menores, situação que indica um regime de forte confinamento quântico - ( $R \ll a_b$ ). Dessa maneira é provável que ocorra a quantização de elétrons e buracos presentes no sistema (GONÇALVES, 2017).

Por fim foi medido a distância interplanar presente nos nanocristais. Para isso foi traçada uma reta que formava um ângulo reto com 10 planos. A média das distâncias foi calculada obtendo-se um valor aproximado de 0,336 nm, sendo esses valores coerente com os resultados discutidos na análise do DRX, onde a estrutura cristalina foi associada a uma estrutura ortorrômbica com índices de Miller (014) e (015) – com distância interplanar segundo a literatura de 0,326 nm e 0,285 nm respectivamente – JCPDS No. 74-1970.

### 5.2.3 Difração de Elétrons de Área Seleccionada

Para analisar os dados obtidos na técnica de SAED foi utilizado o software CrystTBox – Crystallographic Toolbox, disponibilizado pelo Instituto de Física da Academia de Ciências da República Tcheca (FZÚ). Ao utilizar a ferramenta foi obtido um resultado de distância interplanar de 0,287 nm, sendo um resultado semelhante aos obtidos pelas técnicas de DRX e MET. Além disso foi possível obter como retorno um plano cristalino com índice de Miller como 015, convergindo com os resultados propostos anteriormente, conforme descrito na Figura 12.

**Figura 12** - Análise da difração de elétrons de área seleccionada pelo software CrystTBox.



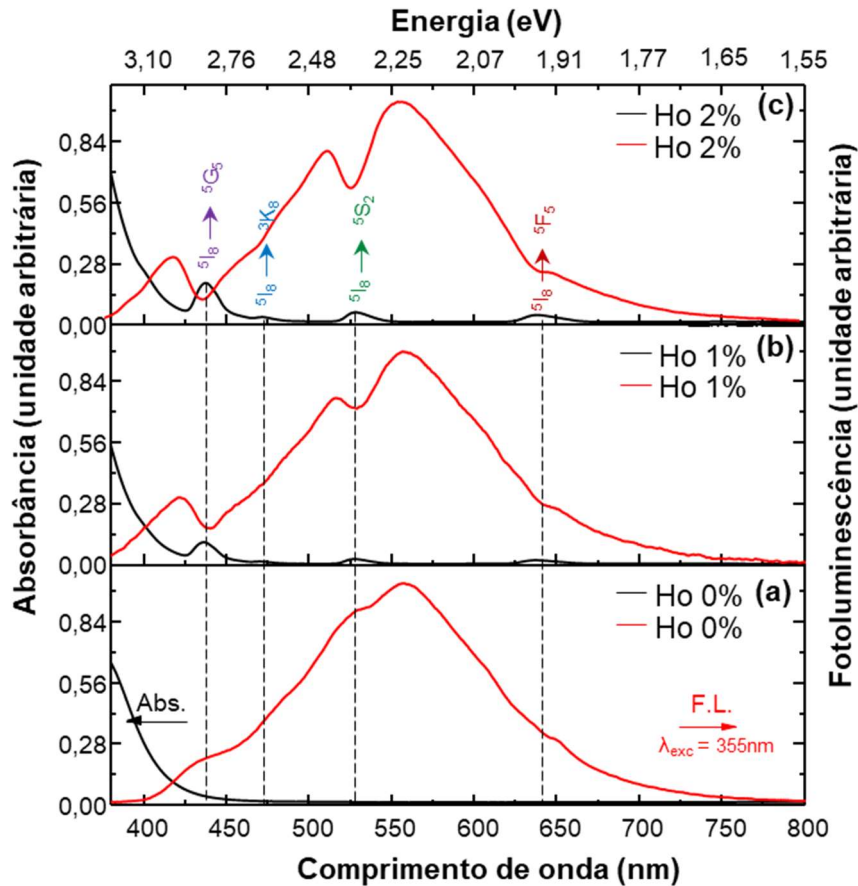
## 5.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

### 5.3.1 Matriz vítrea sem tratamento térmico

De modo a esclarecer as propriedades ópticas do material sintetizado, são apresentadas na Figura 13 os espectros de AO e PL referentes as amostras de Perovskita com 0%, 1% e 2% de dopagem de Hólmio. Para as medições de PL, as amostras foram excitadas com luz com comprimento de onda de 355 nm.



**Figura 13** – Espectros de absorção óptica UV–Vis e fotoluminescência, sob excitação de 355 nm, de nanocristais CsPbI<sub>3</sub>:xHo sintetizados em matriz de vidro borossilicato para uma concentração xHo de (a) 0%, (b) 1% e (c) 2%, evidenciando o processo de transferência de energia.



Fonte: Próprio autor (2023).

Usualmente, os espectros de absorção óptica de uma determinada amostra são conseguidos através da absorção da radiação eletromagnética numa frequência característica, a partir de espectrômetros apropriados para cada região espectral de interesse (MEULEBROECK et al., 2012). No espectro de AO pode-se ter a absorbância em função do comprimento de onda ou em função da energia dos fótons incidentes. A energia está relacionada com o comprimento de onda pela Equação 3:

$$E(eV) = \frac{h * c}{\lambda} = \frac{1239,8}{\lambda(nm)} \quad (3)$$

De forma geral, com a utilização da técnica de espectroscopia UV-VIS-NIR é possível acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas, verificando a evolução das bandas de absorção em relação a sua posição, forma e

largura. A energia e a intensidade das transições fornecem informações sobre a estrutura eletrônica e o ambiente químico.

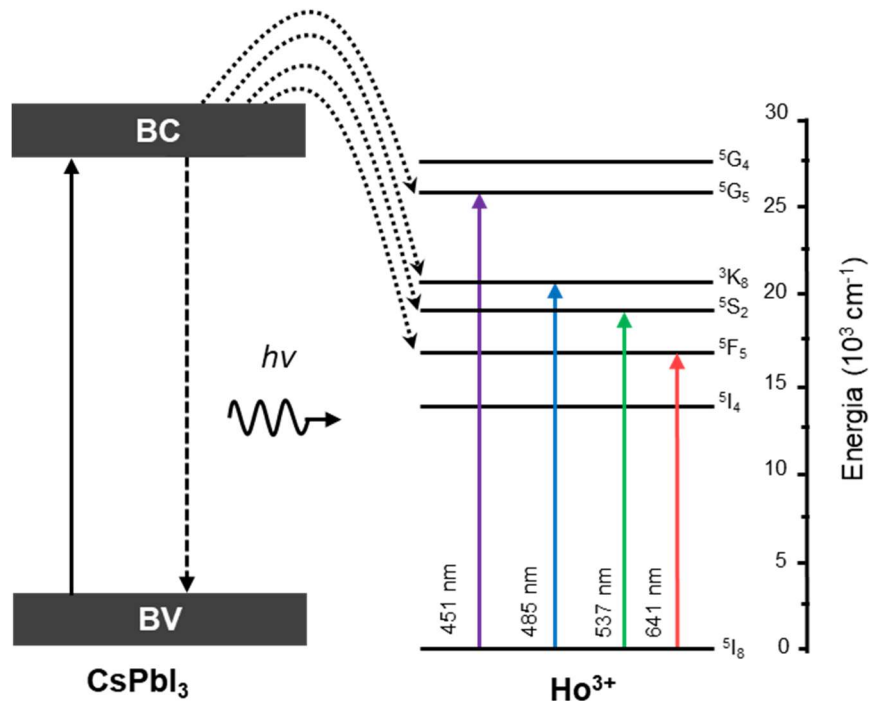
Assim, é possível perceber que a amostra vítrea contendo nanocristais de CsPbI<sub>3</sub> sem adição de Hólmio possui um pico de absorção fora do espectro visível e um pico de emissão dentro do espectro visível, comportamento já descrito na literatura (GUVENC et al., 2019). Porém com a adição do elemento dopante nota-se o aparecimento de picos de absorção na região visível - próximo aos comprimentos de onda de 450 nm (2,75 eV), 486 nm (2,56 eV), 537 nm (2,31 eV) e 641 nm (1,93 eV). Com base na literatura, esses picos de transição energética são característicos do Hólmio (MARK; WORKMAN, 2019).

Diante disso pode-se afirmar que a incorporação do Hólmio ao sistema é responsável pela geração das transições energéticas radiativas e não radiativas com os cristais de CsPbI<sub>3</sub>. Essa transferência de energia pode ser explicada por meio da relaxação cruzada, mais conhecida como efeito antena, processo de conversão de luz no qual ocorre a seguinte sequência absorção, transferência (dos nanocristais para os íons na matriz) de energia intramolecular e emissão, envolvendo o componente de absorção (ligante) e emissor (íon lantanídeo).

A Figura 13 evidencia esse processo de transferência de energia dos NCs CsPbI<sub>3</sub> para os íons Ho<sup>3+</sup>, pois em comparação com os espectros da amostra não dopada (Figura 13a), é observada a formação de vales no espectro de emissão das amostras de CsPbI<sub>3</sub>:1%Ho (Figura 13b) e CsPbI<sub>3</sub>:2%Ho (Figura 13c) centrados exatamente nas posições das transições eletrônicas dos íons Ho<sup>3+</sup> em  $^5I_8 \rightarrow ^5G_5$ ;  $^5I_8 \rightarrow ^3K_8$ ;  $^5I_8 \rightarrow ^5S_2$  e  $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ . Os íons Ho<sup>3+</sup> estão, muito provavelmente, dispersos na matriz vítrea hospedeira próximo aos NCs, o que reforça os mecanismos do processo de transferência de energia.

A Figura 14 demonstra um possível diagrama que representa os níveis energéticos e as respectivas transições do sistema crescido na matriz vítrea. Em síntese, os nanocristais de perovskita absorvem energia e emitem para os íons de Hólmio. Esses vão absorver a excitação provocada pelos cristais e vão emitir energia em diferentes comprimentos de onda.

**Figura 14** - Diagrama proposto para a transição de energias radiativas e não radiativas entre os nanocristais de CsPbI<sub>3</sub> e os íons de Hólmio.



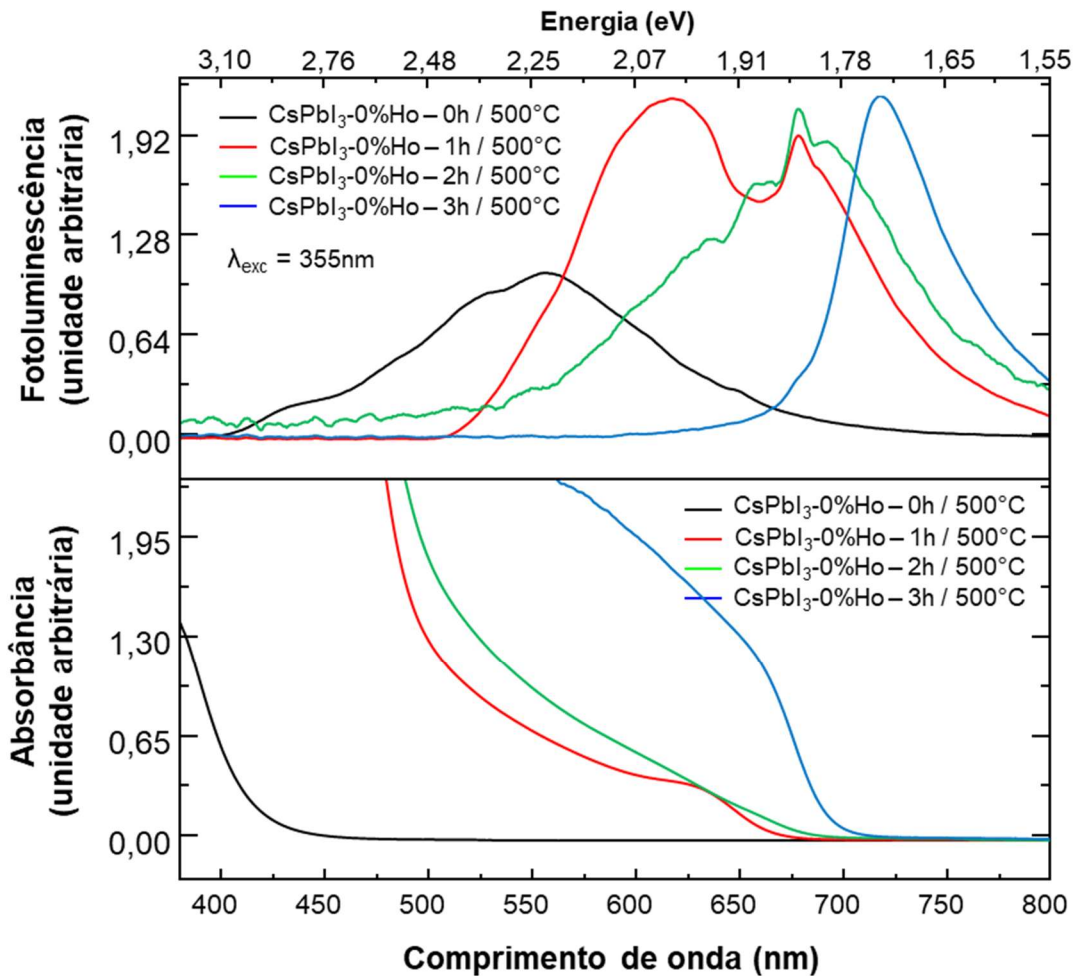
Fonte: Próprio autor (2023).

### 5.3.2 Matriz vítrea submetida ao tratamento térmico

A análise dos espectros de AO e PL permite descrever o mecanismo de crescimento dos pontos quânticos na matriz vítrea. Alterações no formato da banda de absorção e o deslocamento dos picos para regiões de menores energias, podem indicar uma redução do confinamento quântico. Dessa maneira, espera-se que diante do tratamento térmico os cristais de Perovskita aumentem de tamanho, e o fenômeno descrito anteriormente possa ser demonstrado (DA SILVA, 2008).

Na Figura 15 são apresentados os espectros de AO e PL referentes as amostras de CsPbI<sub>3</sub> com 0% de dopagem de Hólmio. Ao analisar as bandas de absorção e emissão em diferentes tempos de tratamento térmico pode-se perceber que há um deslocamento das mesmas para regiões de menor energia (saindo de 550 nm de PL para um valor próximo a 700 nm). Esse comportamento pode ser atribuído à diminuição do confinamento quântico no sistema, como relatado anteriormente na literatura. Um estudo conduzido por Kolobkova, Kuznetsova e Nikonorov (2021) demonstrou um deslocamento da banda de emissão dos cristais de CsPbI<sub>3</sub> de 580 nm (2,13 eV) para aproximadamente 700 nm (1,77 eV) após o tratamento térmico da matriz vítrea.

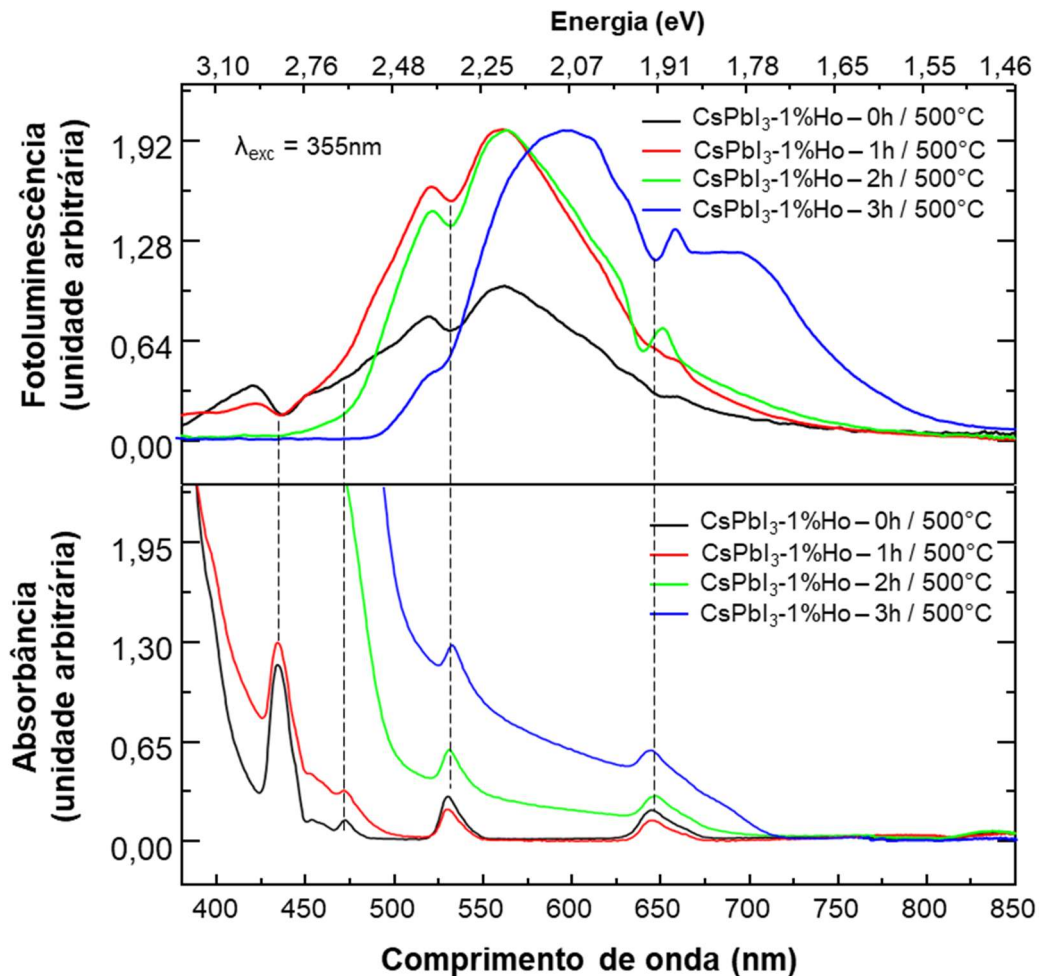
**Figura 15** - Espectros de AO e PL ( $\lambda_{excitação} = 355\text{ nm}$ ) para amostras de nanocristais de Perovskita crescidos em matriz vítrea com 0% de Hólmio em diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor (2023).

Já na Figura 16 é apresentado o espectro de AO e PL referente à matriz com cristais de CsPbI<sub>3</sub> dopados com 1% de Hólmio submetidos ao tratamento térmico por 1, 2 e 3h. Conforme observado anteriormente, a medida em que os nanocristais crescem devido ao tempo de tratamento térmico, ocorre um deslocamento das bandas de AO em direção a comprimentos de onda de menor energia tendo em vista a redução do confinamento quântico. Porém, analisando a região dos picos característicos do Hólmio, não são percebidas alterações significativas de deslocamento. Tal resultado se caracteriza como mais um indício da não incorporação do Hólmio junto aos cristais de CsPbI<sub>3</sub>, de maneira que os íons Ho<sup>3+</sup> ficam dispersos na matriz vítrea. Caso os íons Ho<sup>3+</sup> estivessem incorporados ao cristal, esses picos possivelmente sofreriam influência do crescimento do nanocristal bem como da redução do confinamento quântico.

**Figura 16** - Espectros de AO e PL ( $\lambda_{\text{excitação}} = 355 \text{ nm}$ ) para os nanocristais de Perovskitas dopadas com 1% de Hólmio crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.



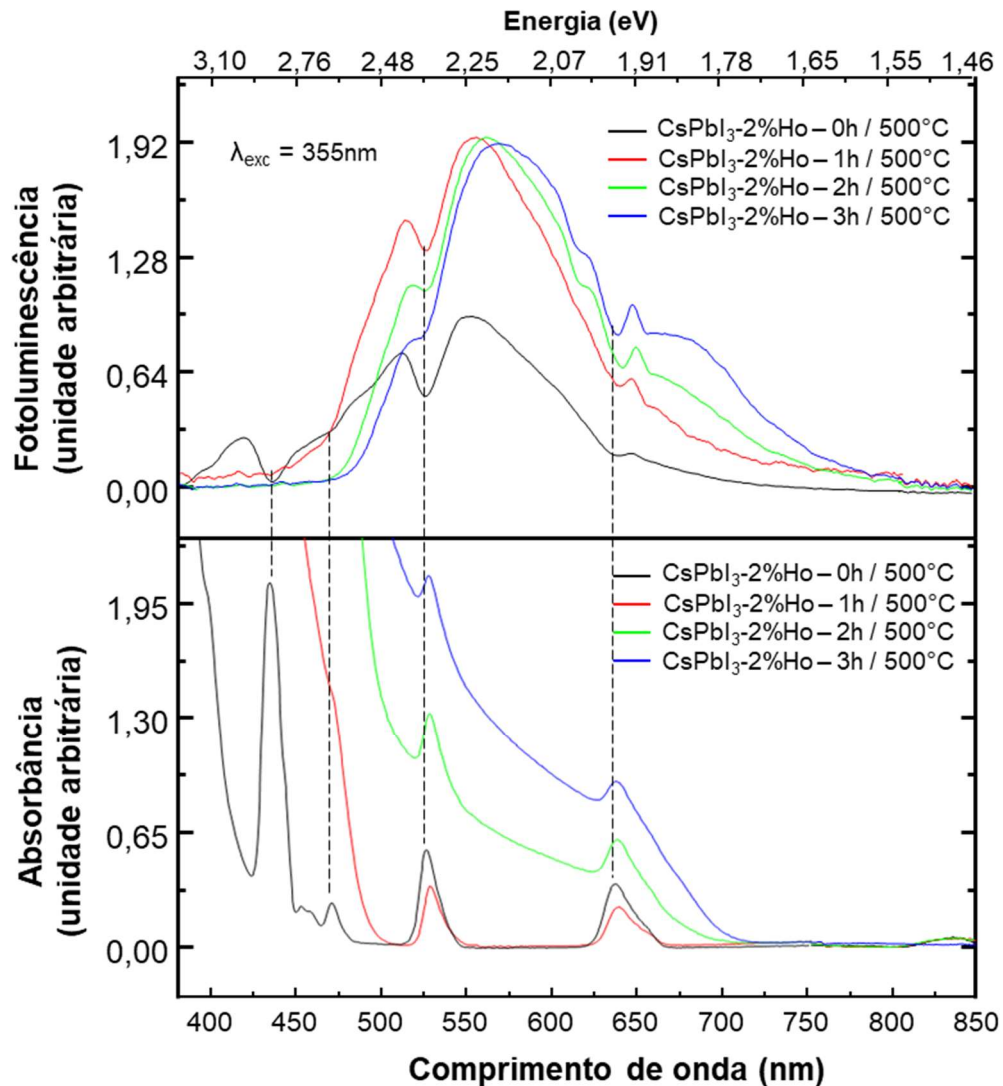
Fonte: Próprio autor (2023).

Além disso, ao analisar os espectros de AO e PL da amostra contendo 1% de Hólmio (Figura 16) é possível perceber que os pontos de transição energética encontrados não sofrem influência significativa do tempo de tratamento térmico, possivelmente devido ao fato explicado anteriormente. Porém é possível perceber uma leve alteração no formato das bandas de PL, deslocando-se para regiões de menor energia. Segundo a literatura é possível qualificar a cinética do crescimento de NCs crescidos em matriz vítrea por meio do comportamento das bandas de PL, avaliando o deslocamento, o formato e a largura da banda, em função do tratamento térmico (SERQUEIRA et al., 2010).

Ao analisar a Figura 17 percebe-se um comportamento das bandas de AO e PL da Perovskita dopada com 2% de Hólmio semelhante ao sistema dopado com 1%.

Diante disso é possível afirmar que a variação da concentração de 1% para 2% de Hólmio não alterou significativamente o mecanismo de transição energética obtido.

**Figura 17** - Espectros de AO e PL ( $\lambda_{excitação} = 355\text{ nm}$ ) para os nanocristais de Perovskitas dopadas com 2% de Hólmio crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor (2023).

## 5.4 POTENCIAIS APLICAÇÕES

### 5.4.1 Vidros Low-E

Os vidros de baixa emissividade, também conhecidos como vidros Low-E foram desenvolvidos de forma a minimizar a quantidade de luz infravermelha e ultravioleta que passa pelo vidro. Inicialmente foram planejados para utilização em países de clima frio, pois têm a capacidade de impedir a transferência de calor, mantendo o interior da residência aquecido, o que resulta em uma melhoria na eficiência

energética do envidraçamento (JELLE; KALNÆS; GAO, 2015). Materiais com baixa emissividade têm uma menor capacidade de emitir calor, o que permite que eles mantenham sua temperatura alta ou baixa por um período de tempo mais prolongado. Esses materiais também geram menos desconforto térmico por radiação em sua proximidade (DIAS, 2022).

A tecnologia envolvida na produção dos vidros Low-E conta com uma fina camada de óxido metálico aplicada em uma das faces do vidro, que tem a função de filtrar os raios solares, aumentando o controle da transferência de temperatura entre os ambientes, sem afetar a transmissão da luz (EL MOUEDDEN et al., 2012). O processo de revestimento do vidro é feito pela técnica PVD (Physical Vapor Deposition) na qual o óxido metálico é convertido em sua fase de vapor seguido de deposição por plasma altamente ionizado numa câmara de vácuo. Apesar das vantagens, a técnica torna o processo de produção mais oneroso (EL MOUEDDEN et al., 2012).

Frente a isso o material desenvolvido nesse trabalho pode ser um candidato para ser utilizado na fabricação de vidros Low-E. Como observado na seção da caracterização óptica, a matriz vítrea contendo nanocristais de perovskita  $\text{CsPbI}_3$ , apresenta propriedades que a tornam capaz de absorver radiação UV e converter essa energia em radiação emitida na região visível do espectro eletromagnético. Essa propriedade permite que o material atue como um filtro, bloqueando a passagem dos raios UV. Com base nessas características, ele se revela um candidato para o desenvolvimento de novos vidros de baixa emissividade, principalmente para aplicações em locais com maior incidência de radiação UV. A partir desse material, por exemplo, poderia ser desenvolvido um vidro Low-E para utilização em para-brisas de veículos, protegendo o painel e os bancos contra desbotamento e outros danos causados pela exposição solar excessiva.

#### **5.4.2 Vidros com função de potencialização de placas solares**

Uma outra aplicação possível para o material estudado seria a de utilizá-lo como um filtro concentrador de energia em painéis solares, transformando luz ultravioleta em radiação visível. Isso seria bastante útil uma vez que a grande maioria dos painéis solares é constituída por materiais que convertem principalmente a luz visível em energia elétrica. Eles são projetados dessa forma porque a luz visível compõe a maior parte da luz que atinge a Terra (RANABHAT et al., 2016). Embora os

fótons da luz ultravioleta possuem uma quantidade considerável de energia, eles não são tão eficientes quanto o desejado, pois tendem a aquecer os painéis, resultando em uma diminuição da eficiência dos mesmos. Dessa forma, é possível considerar a utilização de vidros contendo perovskitas com propriedades semelhantes às encontradas nesse estudo, aplicados sobre painéis solares, como uma estratégia para aprimorar sua eficiência, especialmente em dias nublados. As nuvens podem bloquear uma parte significativa da radiação solar visível, mas não são tão eficientes em bloquear os raios UV (SECKMEYER; ERB; ALBOLD, 1996). Portanto, a presença desses vidros poderia converter a radiação UV incidente em luz visível diretamente sobre o painel solar, contribuindo assim para um aumento da geração de energia mesmo em condições atmosféricas menos favoráveis.

## 6 CONCLUSÃO

Nanocristais de  $\text{CsPbI}_3$  dopados com  $\text{Ho}^{3+}$  foram sintetizados com sucesso em matriz vítrea de boro silicato pelo processo de fusão. O material produzido foi submetido a tratamentos térmicos apropriados o que promoveu o crescimento dos nanocristais de perovskita com conseqüente observação de redução do efeito de confinamento quântico. A microestrutura dos nanocristais foi caracterizada por meio das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios-X e Difração de Elétrons enquanto as propriedades ópticas foram caracterizadas por meio das análises de Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR e Fotoluminescência.

Imagens da MET revelaram que os nanocristais de  $\text{CsPbI}_3$  apresentaram um tamanho médio de 7 nm, em amostras tratadas termicamente a 500 °C por 72 h. Dados da difração de raios-X e os padrões SAED indicaram a formação da estrutura cristalina ortorrômbica de nanocristais de  $\text{CsPbI}_3$  bem como apresentaram fortes evidências de que o Hólmio, como elemento dopante, permaneceu disperso na matriz vítrea, externamente ao nanocristal de  $\text{CsPbI}_3$ , provavelmente como um íon.

A partir desse estudo, conclui-se que as propriedades ópticas dos nanocristais de  $\text{CsPbI}_3$  podem ser modificadas pelo tratamento térmico bem como pela dopagem com o lantanídeo. Ao se analisar a sobreposição dos espectros de absorção óptica e fotoluminescência das amostras foi possível observar evidências do efeito antena, um processo de transferência de energia dos nanocristais de  $\text{CsPbI}_3$  para os íons  $\text{Ho}^{3+}$ . Por fim, a pesquisa em novos materiais como perovskitas em matriz vítrea dopadas com lantanídeos permite explorar fenômenos únicos que emergem na escala



nanométrica, oferecendo oportunidades para o desenvolvimento de materiais com propriedades personalizadas e ajustáveis.

## REFERÊNCIAS

ABDEL-AAL, Seham K. et al. Synthesis, Characterization, and Optical Properties of New Organic–Inorganic Hybrid Perovskites  $[(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_3]\text{CuCl}_4$  and  $[(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_4]\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ . **physica status solidi (a)**, p. 2100036, 2021.

AI, Bing et al. Precipitation and optical properties of  $\text{CsPbBr}_3$  quantum dots in phosphate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 9, p. 2875-2877, 2016.

BORRELLI, Nicholas F. et al. Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass. **Journal of Applied Physics**, v. 61, n. 12, p. 5399-5409, 1987.

BUHRO, William E.; COLVIN, Vicki L. Shape matters. **Nature materials**, v. 2, n. 3, p. 138-139, 2003.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 10. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2020.

CAO, Fengren; LI, Liang. Progress of Lead-Free Halide Perovskites: From Material Synthesis to Photodetector Application. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 11, p. 2008275, 2021.

CHEN, Shining. Optical properties of  $\text{CsPbCl}_3$  nanocrystals in phosphate glass. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 21, p. 19536-19540, 2019.

DA SILVA, Andreza Germana. **Propriedades ópticas e elétricas de pontos quânticos semicondutores de InAs**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

DIAS, Núlia Carinele. Eficiência energética em edifícios com fachadas de vidro: uma revisão de literatura. Trabalho Final de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Ouro Preto. 2022.

DIVITINI, Giorgio et al. In situ observation of heat-induced degradation of perovskite solar cells. **Nature Energy**, v. 1, n. 2, p. 1-6, 2016

EFROS, Alexander L.; EFROS, Al L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. **Sov. Phys. Semicond**, v. 16, n. 7, p. 772-775, 1982.

EGGER, David A.; RAPPE, Andrew M.; KRONIK, Leor. Hybrid organic–inorganic perovskites on the move. **Accounts of chemical research**, v. 49, n. 3, p. 573-581, 2016.

EL MOUEDDEN, Yamna et al. Thin film coatings for solar and thermal radiation control prepared by physical vapour deposition. In: **High Capacity Optical Networks and Emerging/Enabling Technologies**. IEEE, 2012. p. 083-086.

GIORGI, Giacomo et al. Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: a density functional analysis. **The journal of physical chemistry letters**, v. 4, n. 24, p. 4213-4216, 2013.

GONÇALVES, Elis Regina et al. Crescimento e caracterização de nanocristais de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dopados com cromo em matrizes vítreas. Uberaba: Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 16 fev. 2017.

GUVENC, C. Meric et al. Gd<sup>3+</sup>-doped  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> nanocrystals with better phase stability and optical properties. **The journal of physical chemistry C**, v. 123, n. 40, p. 24865-24872, 2019.

HOU, Jungang et al. Inorganic colloidal perovskite quantum dots for robust solar CO<sub>2</sub> reduction. **Chemistry—A European Journal**, v. 23, n. 40, p. 9481-9485, 2017.

HUANG, Hao et al. Bias-induced photoluminescence quenching of single colloidal quantum dots embedded in organic semiconductors. **Nano Letters**, v. 7, n. 12, p. 3781-3786, 2007.

HUANG, Xiongjian et al. Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium. **Nature Photonics**, v. 14, n. 2, p. 82-88, 2020.

ISIKGOR, Furkan H. et al. Molecular engineering of contact interfaces for high-performance perovskite solar cells. **Nature Reviews Materials**, v. 8, n. 2, p. 89-108, 2023.

JÄGER, Klaus; ALBRECHT, Steve. Perovskite-Based Tandem Solar Cells. **Hybrid Perovskite Solar Cells: Characteristics and Operation**, p. 463-508, 2021.

JANG, Hyejeong et al. Polarized emission from unidirectionally oriented semiconductor nanorods in light-emitting devices. **Applied Surface Science**, v. 614, p. 156160, 2023.

JELLE, Bjørn Petter; KALNÆS, Simen Edsjø; GAO, Tao. Low-emissivity materials for building applications: A state-of-the-art review and future research perspectives. **Energy and Buildings**, v. 96, p. 329-356, 2015.

JENA, Ajay Kumar; KULKARNI, Ashish; MIYASAKA, Tsutomu. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects. **Chemical reviews**, v. 119, n. 5, p. 3036-3103, 2019.

JIANG, Minlin et al. Enhancing the performance of planar organo-lead halide perovskite solar cells by using a mixed halide source. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 3, p. 963-967, 2015.

KHANMAMADOVA, Elmira. Modern Nano-Transistors. Collection of scientific papers «ΛΟΓΟΣ», n. May 26, 2023; Boston, USA, p. 163-165, 2023.

KIM, Hui-Seon et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. **Scientific reports**, v. 2, n. 1, p. 1-7, 2012.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**: 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KITTEL, Charles. **Elementary statistical physics**. Courier Corporation, 2004.

KOJIMA, Akihiro et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6050-6051, 2009.

KOLNY-OLESIK, Joanna; WELLER, Horst. Synthesis and application of colloidal CuInS<sub>2</sub> semiconductor nanocrystals. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 23, p. 12221-12237, 2013.

KOLOBKOVA, E. V.; KUZNETSOVA, M. S.; NIKONOROV, N. V. Perovskite CsPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) nanocrystals in fluorophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 563, p. 120811, 2021.

KONG, Xiangyi et al. Nanoparticle drug delivery systems and their applications as targeted therapies for triple negative breast cancer. **Progress in Materials Science**, p. 101070, 2023.

KOVALENKO, Maksym V. et al. Prospects of nanoscience with nanocrystals. **ACS nano**, v. 9, n. 2, p. 1012-1057, 2015.

KRIEG, Franziska et al. Colloidal CsPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) nanocrystals 2.0: Zwitterionic capping ligands for improved durability and stability. **ACS energy letters**, v. 3, n. 3, p. 641-646, 2018.

KUMAR, D. Sumanth; KUMAR, B. Jai; MAHESH, H. M. Quantum nanostructures (QDs): an overview. **Synthesis of inorganic nanomaterials**, p. 59-88, 2018.

LI, Hongbo et al. Enhancing luminescence and photostability of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals via surface passivation with silver complex. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 24, p. 12994-13000, 2018.

LI, Pengzhi et al. Novel synthesis and optical characterization of CsPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> quantum dots in borosilicate glasses. **Materials Letters**, v. 209, p. 483-485, 2017a.

LI, Wei et al. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. **Nature Reviews Materials**, v. 2, n. 3, p. 1-18, 2017b.

LI, Xiaoming et al. Amino-mediated anchoring Perovskite quantum dots for stable and low-threshold random lasing. **Advanced Materials**, v. 29, n. 36, p. 1701185, 2017c.

LIAO, Jin-Feng et al. A facile method to fabricate high-quality perovskite nanocrystals based on single crystal powder. **Nano Research**, v. 12, n. 10, p. 2640-2645, 2019.

LIU, Jianming et al. Sm<sup>3+</sup>-doped CsPbBr<sub>3</sub> NCs glass: a luminescent material for potential use in lighting engineering. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 22688-22693, 2019.

LIU, Sijin et al. Precipitation and tunable emission of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X= Br, I) QDs in borosilicate glass. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 4496-4499, 2018.

LOIUDICE, Anna et al. CsPbBr<sub>3</sub> QD/AlO<sub>x</sub> inorganic nanocomposites with exceptional stability in water, light, and heat. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 36, p. 10696-10701, 2017.

LONG, Nengbing et al. Nanocrystallization of lead-free Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> perovskites in chalcogenide glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 11, p. 6106-6111, 2020.

MARK, Howard; WORKMAN JR, Jerome. Using Reference Materials, Part I: Standards for Aligning the X-Axis. **Spectroscopy**, v. 34, n. 2, p. 36-52-36-52, 2019.

MARQUES, Ângelo Eduardo Battistini et al. **Dispositivos Semicondutores Diodos e transistores**. Saraiva Educação SA, 1997.

MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.

MAYRINCK, Caroline de; FONSECA, André Felipe Vale da; SCHIAVON, Marco Antônio. NANOCRISTAIS DE PEROVSKITAS COLOIDAIIS: HISTÓRICO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES. **Química Nova**, v. 43, p. 1264-1276, 2020.

MEULEBROECK, Wendy et al. The potential of UV-VIS-NIR absorption spectroscopy in glass studies. In: **Integrated Approaches to the Study of Historical Glass**. SPIE, 2012. p. 63-73.

MITZI, D. B. et al. Conducting layered organic-inorganic halides containing <110> - oriented perovskite sheets. **Science**, v. 267, n. 5203, p. 1473-1476, 1995.

MITZI, David B. Organic- inorganic perovskites containing trivalent metal halide layers: the templating influence of the organic cation layer. **Inorganic chemistry**, v. 39, n. 26, p. 6107-6113, 2000.

MONTANARELLA, Federico; KOVALENKO, Maksym V. Three millennia of nanocrystals. **ACS nano**, v. 16, n. 4, p. 5085-5102, 2022.

NEDELICU, Georgian et al. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X= Cl, Br, I). **Nano letters**, v. 15, n. 8, p. 5635-5640, 2015.

NIE, Jingheng et al. Efficient multicolor and white photoluminescence in erbium-and holmium-incorporated Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub>: Sb<sup>3+</sup> double perovskites. **Chemistry of Materials**, v. 34, n. 14, p. 6288-6295, 2022.

NOH, Jun Hong et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. **Nano letters**, v. 13, n. 4, p. 1764-1769, 2013.

PAVANI, Renato et al. Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e Bi<sub>2-x</sub>MnxTe<sub>3</sub> em matrizes vítreas. 2016.

PONSECA JR, Carlito S. et al. Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 14, p. 5189-5192, 2014.

PRIERO, Ricardo Enrique Marotti. **Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe**. 1998. Tese de Doutorado. Universidade de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. Campinas.

PROTESESCU, Loredana et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. **Nano letters**, v. 15, n. 6, p. 3692-3696, 2015.

QU, Fanyao et al. The effects of external magnetic field on the surface charge distribution of spherical nanoparticles. **Microelectronics journal**, v. 34, n. 5-8, p. 471-473, 2003.

RAI, Ashita; FULEKAR, M. H. Nanomaterials Development and Their Environmental Applications. In: **Bioremediation Technology**. CRC Press, 2020. p. 293-310.

RANABHAT, Kiran et al. An introduction to solar cell technology. **Journal of Applied Engineering Science**, v. 14, n. 4, p. 481-491, 2016.

RAPHAEL, Ellen et al. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. **Química Nova**, v. 41, p. 61-74, 2018.

RIBAS, Morgana A. et al. Patterning nanoroads and quantum dots on fluorinated graphene. **nano Research**, v. 4, p. 143-152, 2011.

ROCIO, Marco Aurélio Ramalho et al. Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, n. 35, mar. 2012, p. 369-420, 2012.

SECKMEYER, G.; ERB, R.; ALBOLD, A. Transmittance of a cloud is wavelength-dependent in the UV-range. **Geophysical Research Letters**, v. 23, n. 20, p. 2753-2755, 1996.

SERQUEIRA, E. O., 2010, **Estudo de Parâmetros Espectroscópicos de Íons de Nd<sup>3+</sup> no Sistema Vítreo SNAB (SiO<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

**Nanoestruturado com Nanocristais de CdS**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil.

SIDHARTH, P.; PRATEEK, M.; PREDEEP, P. When Perovskites Memorize. In: **Mathematics Applied to Engineering in Action**. Apple Academic Press, 2021. p. 193-211.

SILVA, R. S. et al. Investigation of structural and optical properties of  $Pb_{1-x}Co_xS$  nanocrystals embedded in chalcogenide glass. **Materials Chemistry and Physics**, p. 124766, 2021.

SILVA, R. S. et al. Synthesis and optical properties of  $CsPbI_3$  perovskite nanocrystals in borosilicate glass doped with  $Nd^{3+}$  ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 606, p. 122188, 2023.

SILVA, R. S., 2008. **Síntese e Estudo das Propriedades Ópticas e Magnéticas de Pontos Quânticos de  $Pb_{1-x}Mn_xS$  Crescidos em Matrizes Vítreas**, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brasil.

SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. Amgh Editora, 2013.

STREETMAN, Ben; BANERJEE, Sanjay. **Solid state electronic devices**. Pearson Higher Ed, 2015.

SUN, Chun et al. Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots. **Advanced Materials**, v. 28, n. 45, p. 10088-10094, 2016.

SUN, Jian-Kun et al. Polar solvent induced lattice distortion of cubic  $CsPbI_3$  nanocubes and hierarchical self-assembly into orthorhombic single-crystalline nanowires. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 37, p. 11705-11715, 2018.

SUN, Qingde; YIN, Wan-Jian. Thermodynamic stability trend of cubic perovskites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 42, p. 14905-14908, 2017.

TAN, Hairen et al. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation. **Science**, v. 355, n. 6326, p. 722-726, 2017.

TRICHÊS D. M. **Caracterização de Ligas Binárias Nanoestruturadas dos Sistemas ZnSb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb Produzidas por Síntese Mecânica**, Tese de Doutorado, UFSC (2009).

VARGAS, Brenda et al. A direct bandgap copper-antimony halide perovskite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 27, p. 9116-9119, 2017.

VITORETI, Ana Beatriz Ferreira et al. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Química Nova**, v. 40, p. 436-446, 2017.

WANG, L. et al. Tunable bandgap in hybrid perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{3-y}\text{X}_y)$  single crystals and photodetector applications. **AIP Advances**, v. 6, n. 4, 2016.

WEBER, Dieter.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , ein Pb (II)-system mit kubischer perowskitstruktur/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , a Pb (II)-system with cubic perovskite structure. **Zeitschrift für Naturforschung B**, v. 33, n. 12, p. 1443-1445, 1978.

WELLS, Horace Lemuel. Über die cäsium-und kalium-bleihalogenide. **Zeitschrift für anorganische Chemie**, v. 3, n. 1, p. 195-210, 1893.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**: 2 ed. New York: Springer, 2009.

WOGGON, Ulrike. **Optical properties of semiconductor quantum dots**. Berlin: Springer, 1997.

WU, Hua et al. Enhanced stability and performance in Perovskite nanocrystal light-emitting devices using a  $\text{ZnMgO}$  interfacial layer. **Advanced Optical Materials**, v. 5, n. 20, p. 1700377, 2017.

WU, Qiong et al. Mechanical properties of nanomaterials: A review. **Nanotechnology Reviews**, v. 9, n. 1, p. 259-273, 2020.

YANG, Di et al. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, surface engineering and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 4, p. 757-789, 2019.

YANG, Jian et al. Rational synthesis, self-assembly, and optical properties of  $\text{PbS-Au}$  heterogeneous nanostructures via preferential deposition. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 36, p. 11921-11926, 2006.

YE, Ying et al. Highly luminescent cesium lead halide perovskite nanocrystals stabilized in glasses for light-emitting applications. **Advanced Optical Materials**, v. 7, n. 9, p. 1801663, 2019.

YUAN, Rongrong et al.  $\text{CsPbBr}_3$ :  $x \text{Eu}^{3+}$  perovskite QD borosilicate glass: a new member of the luminescent material family. **Chemical communications**, v. 54, n. 27, p. 3395-3398, 2018a.

YUAN, Shuo et al. In situ crystallization synthesis of  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite quantum dot-embedded glasses with improved stability for solid-state lighting and random upconverted lasing. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 22, p. 18918-18926, 2018b.

ZARZYCKI, Jerzy. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge university press, 1991.

ZENG, Min et al. Boosting the Er<sup>3+</sup> 1.5 μm luminescence in CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals for photonic devices operating at telecommunication wavelengths. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 5, p. 4699-4707, 2020a.

ZENG, Zhichao et al. Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 4, p. 1109-1143, 2020b.

ZHANG, Hongxin et al. A mini-review on recent progress of new sensitizers for luminescence of lanthanide doped nanomaterials. **Nano Research**, v. 13, p. 1795-1809, 2020.

ZHANG, Jibin et al. Growth mechanism of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals by a co-precipitation method in a CSTR system. **Nano Research**, v. 12, n. 1, p. 121–127, 2019.

ZHANG, Min et al. Stable CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots with high fluorescence quantum yields. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 12, p. 9496-9500, 2018.

ZHANG, Qiao; YIN, Yadong. All-inorganic metal halide perovskite nanocrystals: opportunities and challenges. **ACS central science**, v. 4, n. 6, p. 668-679, 2018.

ZHANG, Wei; EPERON, Giles E.; SNAITH, Henry J. Metal halide perovskites for energy applications. **Nature Energy**, v. 1, n. 6, p. 1-8, 2016.

ZHANG, Xiaofeng et al. Synthesis of nano-tube CoNi/N–C complex and its catalytic properties for highly efficient oxygen reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2023.

ZHANG, Zhijie et al. Artificial Photosynthesis over Metal Halide Perovskites: Achievements, Challenges, and Prospects. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, p. 5864-5870, 2021.

ZHAO, Decheng et al. Fe<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> nanoparticles on rGO as anode material for high-rate and durable lithium and sodium ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 451, p. 138882, 2023.

ZHAO, Junqian et al. Low temperature synthesis of CsPbI<sub>3</sub> sub-micrometer wires with tailored emission band for flexible X-ray phosphors applications. **Journal of Luminescence**, v. 188, p. 454-459, 2017.

ZHOU, Jiangcong et al. Inorganic halide perovskite quantum dot modified YAG-based white LEDs with superior performance. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 32, p. 7601-7606, 2016.