



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Davi Ladislau Ferreira

**Investigação das propriedades ópticas de nanocristais de Perovskita – CsPbI₃ crescidos
em matriz vítrea, dopados com íons de Neodímio - Nd³⁺**

UBERABA

2023

Davi Ladislau Ferreira

Investigação das propriedades ópticas de nanocristais de Perovskita – CsPbI₃ crescidos em matriz vítrea, dopados com íons de Neodímio - Nd³⁺

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, para a obtenção do Título de Mestre em Ciências e Tecnologia de materiais com ênfase em materiais cerâmicos, sob orientação do Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva.

UBERABA

2023

Davi Ladislau Ferreira

Investigação das propriedades ópticas de nanocristais de Perovskita - CsPbI₃ crescidos em matriz vítrea, dopados com íons de Neodímio - Nd³⁺.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração - Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Uberaba-MG, 04 de agosto de 2023

Banca Examinadora:

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

Professor Dr. José Fernando Condeles
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Professor Dr. João Batista de Oliveira
Instituto Federal do Triângulo Mineiro



Documento assinado eletronicamente por **RICARDO SOUZA DA SILVA, Professor do Magistério Superior**, em 24/08/2023, às 10:26, 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 **JOSE FERNANDO CONDELES, Professor do Magistério Superior**, em 24/08/2023, às 10:40, 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 **João Batista de Oliveira, Usuário Externo**, em 25/09/2023, às 07:34, 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_or_gao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1069274** e o código CRC **6E56BB4E**.

Dedico este trabalho a toda a minha família por todo o apoio emocional durante a execução do projeto.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pelo dom da vida e por permitir que tudo fosse possível de ser construído. Não posso deixar de agradecer também a minha amada e companheira esposa Gabriella, a qual me suportou e auxiliou durante toda a pesquisa. Não menos importante, agradeço ainda aos meus pais Messias e Margarida, aos meus irmãos Lucas, Carolina e Gabriel e aos meus segundos pais Cícero e Lúcia.

Agradeço também a todos os familiares e amigos que contribuíram de alguma maneira para a execução do projeto.

Agradeço ainda ao meu orientador, Professor Dr. Ricardo Souza da Silva, por toda a paciência, empenho e sentido prático com que sempre me orientou neste trabalho, construção dos artigos e apresentações em eventos científicos.

Aos companheiros do laboratório Edson e Taner, e a todos os professores que auxiliaram na execução do projeto. Ao laboratório de Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás e ao laboratório de Materiais Magnéticos e Supercondutores do ICENE – UFTM, pelas parcerias nas realizações dos ensaios de caracterização.

Agradeço ainda a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro ao projeto.

RESUMO

O presente trabalho tem como principal objetivo sintetizar e caracterizar as propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas dos nanocristais de Perovskita - CsPbI₃ crescidos em matriz vítrea, dopados com íons de Nd³⁺. O processo de síntese do material se deu com base na fusão dos reagentes em um forno elétrico, seguido de um resfriamento brusco, de modo a controlar a taxa de nucleação e crescimento dos nanocristais, além de ser o mecanismo formador da fase amorfa da matriz, o vidro. O material foi tratado termicamente em um forno elétrico em diferentes tempos, mantendo constante a temperatura, de modo a verificar a influência do tamanho dos nanocristais em relação ao confinamento quântico do sistema. A análise das propriedades ópticas dos nanocristais foi realizada por Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR, Espectroscopia de Fotoluminescência e Espectroscopia de tempo de vida de Fluorescência em função da temperatura. Já as caracterizações estruturais foram realizadas por Difração de raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Elétrons de Área Seleccionada. Como resultados, evidências experimentais foi observado a presença de transferência de energia a partir de nanocristais de CsPbI₃ para íons de Nd³⁺ embebidos em sistemas vítreos (SBNAPC: SiO₂-B₂O₃-NaI-Al₂O₃-PbI₂-Cs₂CO₃). A transferência de energia radiativa e não radiativa entre os nanocristais de Perovskitas e os níveis dos íons Nd³⁺, puderam ser observados nos espectros de fotoluminescência, sendo que a principal característica presente foi uma absorção na região do ultravioleta e emissão na região do visível. Os resultados obtidos demonstram uma presença de nanocristais com estrutura predominante do tipo ortorrômbica, podendo ser encontrado em algumas regiões estruturas do tipo cúbica. Sendo esses nanocristais com tamanho médio de 7 nm, o que indica a presença de um elevado confinamento quântico do sistema. Acredita-se que estes resultados possam inspirar uma investigação mais aprofundada de sistemas similares para assim permitir alcançar possíveis dispositivos ou aplicações de lasers. Além disso, a estratégia de síntese em matriz vítrea demonstra-se eficaz para a proteção dos nanocristais ao ataque químico em ambiente hostil garantindo estabilidade a longo prazo, quando comparado ao sistema coloidal, uma vez que estes são facilmente oxidados ou inativados na presença de oxigênio, umidade ou irradiação de luz.

Palavras-chave: Nanotecnologia; Nanocristais; Perovskita; Sistemas vítreos; Terra rara.

ABSTRACT

The main objective of this work is to synthesize and characterize the optical, structural and electronic properties of Perovskite - CsPbI₃ nanocrystals grown in a glass matrix, doped with Nd³⁺ ions. The synthesis process of the material was based on the melting of the reagents in an electric oven, followed by a sudden cooling, in order to control the rate of nucleation and growth of the nanocrystals, in addition to being the mechanism that formed the amorphous phase of the matrix, The glass. The material was thermally treated in an electric oven at different times, keeping the temperature constant, in order to verify the influence of the size of the nanocrystals in relation to the quantum confinement of the system. The analysis of the optical properties of the nanocrystals was performed by UV-Vis-NIR Optical Absorption Spectroscopy, Photoluminescence Spectroscopy and Fluorescence lifetime spectroscopy as a function of temperature. Structural characterizations were carried out by X-ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy and Selected Area Electron Diffraction. As a result, experimental evidence showed the presence of energy transfer from CsPbI₃ nanocrystals to Nd³⁺ ions embedded in glassy systems (SBNAPC: SiO₂-B₂O₃-NaI-Al₂O₃-PbI₂-Cs₂CO₃). The transfer of radiative and non-radiative energy between the Perovskite nanocrystals and the levels of Nd³⁺ ions could be observed in the photoluminescence spectra, and the main characteristic present was an absorption in the ultraviolet region and emission in the visible region. The results obtained demonstrate the presence of nanocrystals with a predominant structure of the orthorhombic type, and cubic structures can be found in some regions. Being these nanocrystals with an average size of 7 nm, which indicates the presence of a high quantum confinement of the system. It is believed that these results may inspire further investigation of similar systems in order to reach possible laser devices or applications. In addition, the glass matrix synthesis strategy proves to be effective in protecting nanocrystals from chemical attack in a hostile environment, ensuring long-term stability when compared to the colloidal system, since they are easily oxidized or inactivated in the presence of oxygen, moisture or light irradiation.

Keywords: Nanotechnology; Nanocrystals; Perovskite; Synthesis of nanocrystals in glass matrix; Rare-earth.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Contraste entre um arranjo bidimensional de um sistema cristalino e um sistema amorfo.....	17
Figura 2 - Representação de uma rede cristalina, célula unitária e vetores de parâmetro de rede.....	19
Figura 3 - Representação das Redes de Bravais Ortorrômbica e Cúbica.	20
Figura 4 - Bandas de energia dos materiais isolantes, condutores e semicondutores respectivamente.	23
Figura 5 - Representação dos tipos de densidade de estados dos portadores, quando o confinamento passa do contínuo (bulk) até um ponto quântico.	26
Figura 6 - Efeitos da variação do raio do nanocristal	27
Figura 7 - Efeito antena na luminescência de íons Terras Raras.	29
Figura 8 - Balança analítica Shimadzu AUX 220.....	33
Figura 9 - Componentes da matriz.....	34
Figura 10 - Matriz homogeneizada.....	34
Figura 11 - Matriz separada nos cadinhos.	35
Figura 12 - Forno utilizado para síntese das matrizes.	36
Figura 13 - Bloco de grafite.....	36
Figura 14 – Amostras sintetizadas.	37
Figura 15 - Esquema simplificado de um espectrofotômetro.....	39
Figura 16 - Esquema simplificado experimental de caracterização por fotoluminescência.....	40
Figura 17 - - Esquema da instrumentação do DRX.....	43
Figura 18 – Esquema dos componentes mais importantes de um microscópio eletrônico de transmissão.	46
Figura 19 – Comparação dos padrões de difração de amostras Cristalinas e Amorfas.	47
Figura 20 - Espectro de AO e PL dos cristais de Perovskita crescidos em matriz vítrea com dopagem de 0%, 2% e 5% de Neodímio - sem tratamento térmico.	49
Figura 21 - Diagrama de transição de energia radiativas e não radiativas entre os nanocristais de Perovskita e os íons de Neodímio.....	50
Figura 22 - Espectros de AO e PL para amostras de nanocristais de Perovskita crescidos em matriz vítrea com 0% de Neodímio em diferentes tempos de tratamento térmico.....	51
Figura 23 - Espectros de AO para os nanocristais de Perovskitas dopadas com 2% de Neodímio crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.	53
Figura 24 - Espectros de AO e PL dos nanocristais de Perovskita dopados com 2% de Neodímio crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.	54
Figura 25 - Espectros de AO dos nanocristais de Perovskita dopados com 5% de Neodímio crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.	55
Figura 26 - Espectros de AO e PL dos nanocristais de Perovskita dopados com 5% de Neodímio crescidos em matriz vítrea submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.	56
Figura 27 - Fotoluminescência em função da temperatura dos nanocristais de Perovskitas dopados com 2% de Nd crescidos em matriz vítrea.	58

Figura 28 - Amplitude dos picos nos comprimentos de onda de 688 e 888 nm na amostra dopada com 2% de Nd.....	59
Figura 29 - Espectros de fotoluminescência para a amostra contendo 5% de Nd em função da temperatura.	60
Figura 30 - Amplitude dos picos nos comprimentos de onda de 675 e 888 nm na amostra de 5% de Nd.	61
Figura 31 - Espectros em 300 K mostrando que há um deslocamento na primeira banda do espectro de 18.5 nm.	62
Figura 32 - Transiente do tempo de vida na escala log x log para a amostra de 2% de Nd com filtro FEL550.	63
Figura 33 - Transiente do tempo de vida na escala log x log para a amostra de 2% de Nd com filtro FEL850.	63
Figura 34 - Tempo de vida em função da temperatura para a amostra de 2% de Nd utilizando dois filtros diferentes.	64
Figura 35 - Tempo de vida em função da temperatura para a amostra de 5% de Nd utilizando dois filtros diferentes	65
Figura 36 - Difratoograma dos nanocristais de Perovskita com 0%, 2% e 5% de Neodímio, crescidos em matriz vítrea.	66
Figura 37 - Micrografia dos nanocristais de Perovskita com 0% de Neodímio crescidos em matriz vítrea.	67
Figura 38 - Micrografia dos nanocristais de Perovskita com 5% de Neodímio crescidos em matriz vítrea.	69
Figura 39 - Micrografias dos nanocristais de Perovskita com 0% e 5% de Neodímio, crescidos em matriz vítrea.	70
Figura 40 - Análise da difração de elétrons de área selecionada pelo software CrysTBox.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição da matriz vítrea	33
Tabela 2 - Distribuição da dopagem das matrizes com Neodímio	35
Tabela 3 - Dados para normalização de valores de potência e tempo de integração do espectrômetro.....	57
Tabela 4 - Dados para normalização de valores de potência e tempo de integração do espectrômetro.....	59

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3.	FUNDAMENTAÇÃO.....	17
3.1	SÓLIDOS CRISTALINOS E AMORFOS.....	17
3.1.1	Sólidos não cristalinos.....	17
3.1.2	Sólidos cristalinos.....	18
3.1.2.1	Célula unitária.....	18
3.1.2.2	Redes de Bravais.....	19
3.2	NANOCRISTAIS.....	20
3.3	NANOCRISTAIS CRESCIDOS EM MATRIZ VÍTRICA.....	21
3.4	MATERIAIS SEMICONDUTORES.....	22
3.5	PONTOS QUÂNTICOS.....	24
3.5.1	Confinamento Quântico.....	25
3.6	TERRAS RARAS.....	27
3.7	PEROVSKITAS.....	29
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	32
4.1	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ.....	32
4.2	PESAGEM DOS REAGENTES.....	32
4.3	DOPAGEM DA MATRIZ.....	35
4.4	FUNDIÇÃO DA MATRIZ.....	35
4.5	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA.....	38
4.5.1	Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS NIR (AO).....	38
4.5.2	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	39
4.5.3	Espectroscopia de tempo de vida em função da temperatura.....	40
4.6	TRATAMENTO TÉRMICO.....	41
4.7	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA.....	41
4.7.1	Difração de raios-x (DRX).....	41
4.7.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	44
4.7.3	Difração de Elétrons de Área Seleccionada.....	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48

5.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA E FOTOLUMINESCÊNCIA	48
5.1.1	Matriz vítrea não submetida ao tratamento térmico.....	48
5.1.2	Matriz vítrea submetida ao tratamento térmico	50
5.1.3	Fotoluminescência em função da temperatura.....	56
5.1.3.1	Amostras com 2% de Neodímio	57
5.1.3.2	Amostras com 5% de Neodímio	59
5.2	TEMPO DE VIDA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	62
5.2.1	Amostras com 2% de Neodímio	62
5.2.2	Amostras com 5% de Neodímio	64
5.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	65
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	66
5.5	DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA	70
6	CONCLUSÕES	72
7	POSSÍVEIS APLICAÇÕES.....	73
7.1	VIDROS LOW-EMISSIVITY	73
7.2	VIDROS COM FUNÇÃO DE POTENCIALIZAÇÃO DE PLACAS SOLARES	73
.....		
8	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	73
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1. INTRODUÇÃO

Nanomateriais são estruturas que possuem pelo menos uma dimensão na ordem de 10^{-9} m (PERALTA-VIDEA et al., 2011). Pesquisas recentes têm demonstrado que estes materiais possuem algumas propriedades superiores aos convencionais e, portanto, apresentam uma perspectiva de aplicação mais ampla e significativa para o desenvolvimento da ciência dos materiais (WU et al., 2020). Essas estruturas têm alavancado o campo da pesquisa de grandes áreas do conhecimento, tais como, alimentício, eletrônico, farmacêutico, biotecnológico, cosmético, médico-hospitalar, agrícola e de segurança nacional (PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010)

Devido às recentes pesquisas, algumas propriedades dos nanomateriais vem sendo destacadas, tais como o efeito de superfície e efeito de tunelamento quântico. Essas propriedades capacitam os nanomateriais como superiores e mais tecnológicos quando comparados aos materiais tradicionais. Desse modo, essa classe de material terá uma perspectiva de aplicação mais ampla e significativa para o desenvolvimento e aplicação da ciência dos materiais (WU et al., 2020).

Uma subárea que vem ganhando destaque em pesquisas recentes são os nanomateriais semicondutores, sendo esses responsáveis por desempenhar papéis cada vez mais importantes na sociedade, sendo amplamente utilizados em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, células fotovoltaicas, fotodetectores, bem como em diodos emissores de luz (LEDs) (OBA; KUMAGAI, 2018). Um tipo de material que se encaixa nessa perspectiva é a Perovskita, a qual vem sendo foco de muitas pesquisas na área da fotônica. Esta é um semicondutor cristalino que possui propriedades optoeletrônicas excepcionais, tais como a ferroeletricidade, ferromagnetismo, magnetoeletricidade, luminescência e supercondutividade, além da possibilidade de criar filmes finos com propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas, técnica que não é possível de ser executada com outros semicondutores convencionais. (RAPHAEL et al., 2018).

A Perovskita é uma estrutura cristalina revelada pelo mineralogista alemão Gustav Rose, em 1839. No caso a estrutura descoberta nos Montes Urais na Rússia era a do Titanato de Cálcio - CaTiO_3 . A nomenclatura Perovskita nada mais é que um grande grupo de compostos minerais com estrutura cristalina semelhante à estrutura do mineral Titanato de Cálcio, com uma fórmula geral do tipo ABX_3 , onde A e B são cátions e X é um ânion, podendo ser o íon óxido O^{2-} , ou íons haleto (Cl^- , Br^- , F^-). De forma geral o Chumbo é utilizado como o principal constituinte metálico das estruturas de Perovskitas, devido a esse elemento proporcionar uma

ligação com os haleto, conferindo assim resultados importantes nas pesquisas na área da fotônica.

Um fato relevante das Perovskitas é que esse material é metaestável na presença de umidade, oxigênio e calor (GUVENC et al., 2019). Diante disso a utilização de uma matriz vítrea de óxido inerte, formando uma barreira protetora dos cristais, pode protegê-los do contato com o Oxigênio e umidade (YUAN et al., 2018), promovendo assim uma estabilidade do material.

Além disso, estudos recentes mostram que a dopagem utilizando metais de Terras Raras é uma estratégia muito viável para otimizar as propriedades optoeletrônicas, além de promover estabilidade dos NCs de Perovskita.

Diante disso, o presente trabalho tem como motivação sintetizar e caracterizar uma Perovskita a base de Chumbo, sendo utilizada uma matriz vítrea de borossilicato de Alumina como barreira protetora, a fim de avaliar a transição eletrônica dos nanocristais com os íons do metal de Terra Rara dopante, desenvolvendo assim um estudo que até o presente momento é inédito, auxiliando assim o desenvolvimento tecnológico desses materiais.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar os nanocristais de perovskita CsPbI_3 em matriz vítrea dopada com Neodímio e avaliar a transferência de energia entre os íons Nd^{3+} e os nanocristais de Perovskita.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar nanocristais de CsPbI_3 em vidros pelo processo de fusão;
- b) submeter o material produzido a tratamentos térmicos, de modo a favorecer o crescimento dos nanocristais de Perovskita;
- c) realizar a dopagem do sistema com o Neodímio, nas proporções de 2 e 5%.
- d) realizar **caracterização da microestrutura** dos nanocristais por meio das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios-X e Difração de elétrons de área selecionada;
- e) realizar **caracterização das propriedades ópticas** dos nanocristais por meio das análises de Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR, Espectroscopia de Fotoluminescência e Espectroscopia de tempo de meia vida em função da temperatura;
- f) avaliar os resultados e propor utilizações tecnológicas para o material desenvolvido.

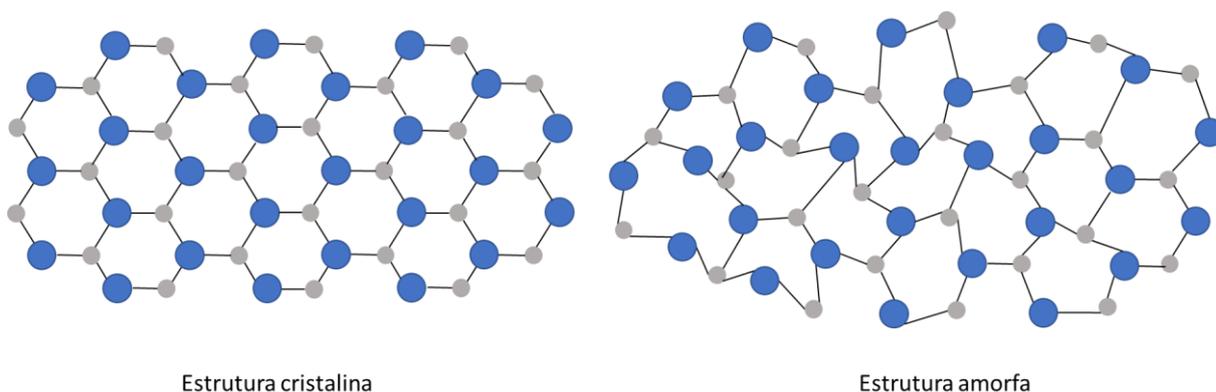
3. FUNDAMENTAÇÃO

3.1 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 JR; 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 F; 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: Próprio autor, 2022.

3.1.1 Sólidos não cristalinos

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. Quando essa viscosidade é atingida a temperatura do sistema é denominada de T_g - Temperatura de transição vítrea (do inglês - *glass transition*) (KITTEL, 2004). Essa temperatura é definida como sendo a menor temperatura em

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

O vidro é um material que possui uma maleabilidade significativa, devido a essa característica, o mesmo pode ser utilizado em diversas áreas tecnológicas, por exemplo as fibras ópticas de Sílica, cujo são responsáveis pelo transporte de sinais que percorrem o fundo dos oceanos. As fibras possuem um núcleo construído por um vidro de elevado índice de refração o qual é revestido por um vidro de menor índice, sendo esses dispostos coaxialmente. Na interface formada pelos dois materiais opticamente densos, pelo fenômeno da reflexão total, ocorre o transporte dos dados, por meio de pulsos de luz na faixa do infravermelho (KITTEL, 2004).

No desenvolvimento de vidros nucleados com nanocristais o resfriamento rápido do sistema além de ser o mecanismo de formação do vidro, favorece ainda um controle dos precursores que atuam na nucleação e crescimento dos nanocristais, sendo que os mesmos possuem mobilidade até o atingimento da T_g (REGINA GONÇALVES, 2017).

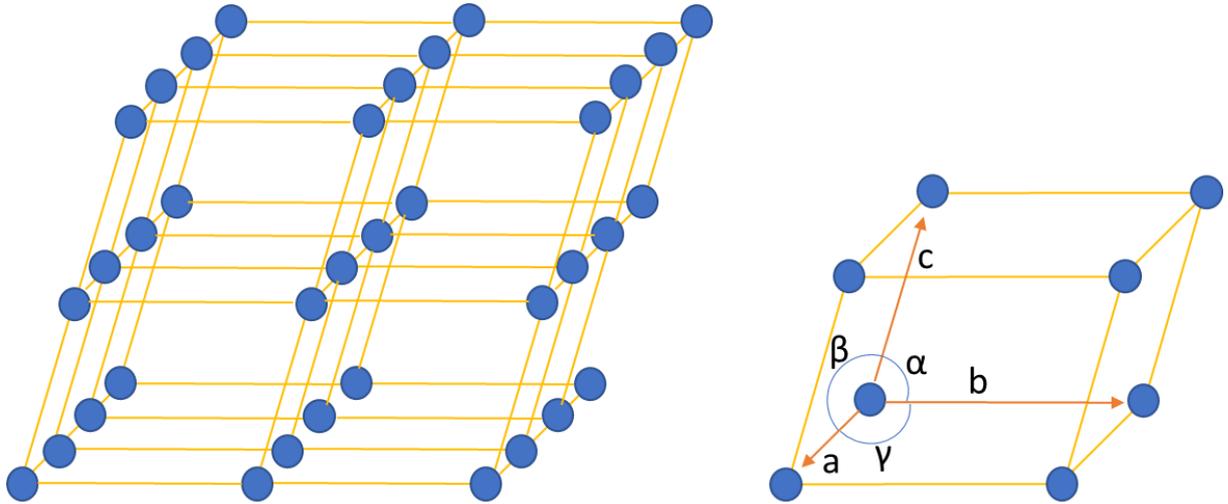
3.1.2 Sólidos cristalinos

Na representação de um material cristalino os átomos são reproduzidos como sendo esferas rígidas e diâmetros bem definidos, denominado de modelo atômico de esfera rígida. Por meio desse modelo podemos representar as chamadas redes cristalinas, que são um conceito de arranjo tridimensional dos átomos. Ao observar a rede cristalina teremos a repetição de um elemento, o qual é denominado célula unitária (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020).

3.1.2.1 Célula unitária

A célula unitária pode ser definida como sendo a menor ramificação da rede cristalina, cujo as propriedades gerais do material vão se manter. Em geral essas células serão compostas por três vetores denominados de parâmetro de rede com origem no vértice da célula unitária. Esses vetores são nomeados de **a**, **b** e **c**. A **Figura 2** representa a rede cristalina, a célula unitária e os vetores de parâmetro de rede (SMITH F; HASHEMI, 2012).

Figura 2 - Representação de uma rede cristalina, célula unitária e vetores de parâmetro de rede.



Fonte: Adaptado de Smith F; Hashemi, (2012).

- a) Representa a rede cristalina;
- b) representa a célula unitária; sendo os vetores a, b e c os chamados parâmetros de rede.

3.1.2.2 Redes de Bravais

Ao variar a dimensão dos parâmetros de rede e o ângulo formado entre os vetores são obtidos 7 sistemas cristalinos distintos para uma célula unitária. Esses sistemas ainda podem sofrer outra alteração quanto ao posicionamento dos átomos no seu interior, chegando ao total de 14 arranjos, ou também conhecido com as Redes de Bravais.

As redes de Bravais tridimensional consiste em um conjunto de pontos com vetores de posição \vec{R} pode ser descrita pela **Equação 1**:

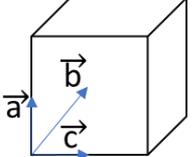
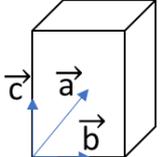
$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1)$$

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 (**a**, **b** e **c**) possuem um valor distinto, enquanto os ângulos interaxiais são todos retos. Essa rede pode ser subdividida em 4 grupos, ortorrômico simples, com bases centradas, corpo centrado e faces centradas.

Já a rede cúbica pode ser descrita como por uma célula tridimensional onde todos os vetores (**a**, **b** e **c**) possuem o mesmo valor e os ângulos interaxiais são todos retos. Essa rede pode ser subdividida em 3 grupos, cúbico de corpo simples, corpo centrado e faces centradas.

Figura 3 - Representação das Redes de Bravais Ortorrômbica e Cúbica.

Sistema Cristalino	Relações Axiais	Ângulos entre os Eixos	Geometria da Célula unitária
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Fonte: Adaptado de Callister Jr; Rethwisch, (2020).

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.

3.2 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, diodos emissores de luz, lasers e concentradores solares luminescentes (MONTANARELLA; KOVALENKO, 2022).

Os chamados nanocristais (NCs) - nanopartículas cristalinas, transfiguraram-se como uma importante classe de materiais, cujo potencial para aplicações que vão desde a medicina até dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, são enormes. Atualmente esse tema tem sido o foco das principais pesquisas devido o enorme progresso em sua síntese. Distribuições de tamanho extremamente controladas, 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 são dependentes do tamanho do cristal, dessa forma podem ser aplicados em diversas tecnologias, como em conversão de energia solar, iluminação, tecnologia de exibição, materiais biológicos fluorescentes além de sensores químicos e bioquímicos (YANG et al., 2006). Mas um limitante no avanço das aplicações é que grande parte dos materiais nanocristalinos estudados apresentam metais pesados potencialmente tóxicos em sua estrutura (KOLNY-OLESIAK; WELLER, 2013). Diante disso, novos trabalhos vêm buscando alternativas para substituir esses componentes tóxicos.

3.3 NANOCRISTAIS CRESCIDOS EM MATRIZ VÍTREA

A ideia de utilizar uma matriz vítrea para o crescimento dos nanocristais é muito bem vista, uma vez que é uma técnica com baixo custo e não necessita de tecnologia avançada para ser executada, quando comparado à síntese coloidal. Basicamente a técnica consiste em pesar os componentes que formarão o sistema e realizar a mistura até atingir um composto homogêneo. Em seguida tem-se o processo de sintetização do composto, o qual é realizado pela fusão dos componentes. Devido ao elevado ponto de fusão de um sistema vítreo, é necessária utilização de um forno elétrico, para que seja atingida as temperaturas ideais. Ao ser atingida a fusão dos componentes, o fluído obtido (*melt*) deve ser resfriado rapidamente, de modo a não permitir a cristalização da matriz, o crescimento desordenado dos NCs e obter um material vítreo dopado com íons. Para isso basta verter o produto da fusão em uma superfície metálica (resfriada ou em temperatura ambiente) (PAVANI, 2016).

Para promover o crescimento dos NCs é necessário realizar tratamentos térmicos após a obtenção da matriz. Esse procedimento tem como objetivo conceder energia para os íons dos materiais semicondutores se difundir e nuclear/crescer os NCs, sendo extremamente necessário o controle da temperatura e tempo de tratamento térmico (REGINA GONÇALVES, 2017).

A dopagem dos vidros utilizando os pontos quânticos semicondutores proporcionam propriedades significativas na tecnologia do estudo das propriedades físicas de estrutura de baixa dimensionalidade e das transições ópticas de elétrons quanticamente confinados (PAVANI, 2016).

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 começaram a serem desenvolvidos em escala industrial a partir da segunda metade do século

XX, sendo utilizados em filtros ópticos. Já em 1982 esse assunto 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 discussão que serviu como base para trabalhos futuros: O deslocamento da banda para o vermelho foi causado pela diminuição 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 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).

A linha de pesquisa sobre nanocristais em sistemas vítreos deu início na Universidade Federal do Triângulo Mineiro em 2010 (PAVANI, 2016). Nesse período já foram realizadas as sínteses de nanocristais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ (SILVA et al., 2013), $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ (LOURENÇO et al., 2015), Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{S}_3$ (SILVA et al., 2014) e nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ (SILVA et al., 2015).

3.4 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 ter um melhor entendimento a respeito dos seus mecanismos de condução. Considerando os materiais sólidos como um aglomerado de átomos virtualmente infinitos, tendo como resultado a superposição dos orbitais adjacentes para a formação de ligações. 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. Dessa maneira, acarreta-se a formação de um contínuo de níveis de energia entre o orbital ligante de menor energia e o orbital antiligante de maior energia, ou seja, a banda de energia. A largura da banda pode ser

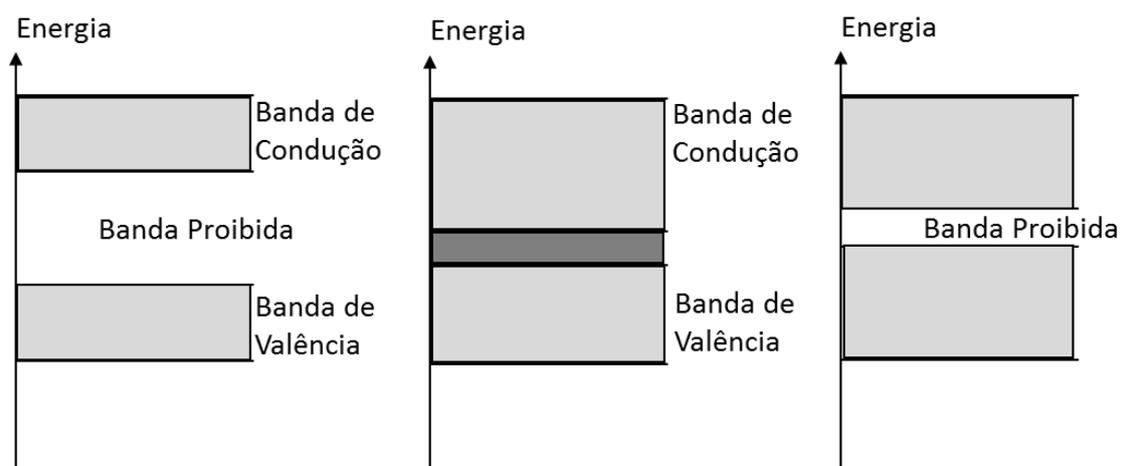
dimensionada relacionando a interação entre os átomos do sistema, de modo que quanto maior interação, maior é a diferença de energia entre esses níveis e, portanto, mais larga é a banda (BACARO; GUTZ, 2018).

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. O *gap* é considerado um parâmetro fundamental já que este determina a energia de absorção ou emissão do sistema (REGINA 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; CRUZ; JÚNIOR, 2018).

Os materiais semicondutores podem ser aplicados em diversas áreas da tecnologia, como em fotocatalise, células de energia fotovoltaicas, *displays* fotoeletrocromicos e dispositivos emissores de luz (RAJESHWAR; DE TACCONI; CHENTHAMARAKSHAN, 2001).

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 isolantes, condutores e semicondutores respectivamente.



Fonte: Adaptado de Marques; Cruz; Júnior, (2018).

3.5 PONTOS QUÂNTICOS

Os pontos quânticos (PQs) – do inglês *Quantum Dots* (QD), podem ser definidos como materiais semicondutores nanocristalinos (diâmetro varia entre 1 e 10 nm) (FERREIRA VITORETI et al., 2017), que manifesta 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, 2015). Os PQs de nanocristais semicondutores tem sido amplamente estudados nos últimos anos, fato esse devido à sua sintonização espectral, fotoestabilidade, fotoluminescência dependente do tamanho, ampla absorção de luz, boa estabilidade química e versatilidade. Essas pesquisas contribuíram para o progresso do entendimento das propriedades ópticas e eletrônicas desses materiais, de modo a serem utilizados em componentes optoeletrônicos, como dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs) e células solares (HUANG et al., 2007).

Os primeiros PQs foram sintetizados por volta de 1980. Nesses estudos foram utilizados materiais metálicos e calcogenetos, como precursores. Os resultados desse projeto não foram satisfatórios, uma vez que não foi capaz de ser produzido uma densidade de NCs adequada, tampouco foi possível ter um controle dos tamanhos dos nanocristais. Já por volta de 1990 pesquisadores tiveram êxito no desenvolvimento de nanocristais coloidais. Os autores elaboraram uma rota em temperaturas da ordem de 300°C e foram utilizados precursores organometálicos com solvente coordenante. Outro resultado importante foram os publicados por Rogach, no qual utilizaram uma rota com baixo custo, boa reprodutibilidade, baixa toxicidade, apesar de ter um rendimento quântico inferior aos estudos anteriores da rota organometálica (FERREIRA VITORETI et al., 2017).

Os NCs 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)(DANTAS et al., 2003).

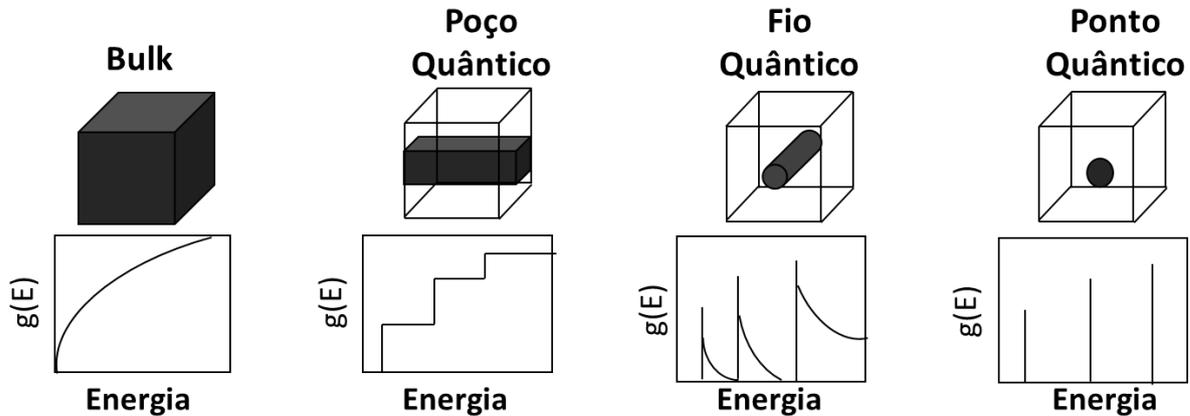
Ao definir o material por um todo como *Bulk*, entende-se que ele terá um conjunto de propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas. Porém os pontos quânticos semicondutores presentes nesse material apresentam menores níveis de energia na banda de valência e níveis de energia mais elevados na banda de condução, correspondente ao conjunto dos orbitais anti-ligantes, quando comparado ao material *Bulk*, resultando assim em uma diminuição do *gap*. 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 (REGINA GONÇALVES, 2017).

3.5.1 Confinamento Quântico

Sabe-se que o movimento de portadores quantizados gera alterações tanto no espectro energético, quanto nas propriedades dinâmicas do par elétron-buraco. Esse efeito é atingido por um sistema quando as dimensões do mesmo podem ser comparadas ao comprimento de onda de de Broglie. A partir dessa informação podemos entender as consequências do confinamento quântico gerado por barreiras de potenciais, podendo ter uma alteração na energia do sistema ao se converter a estrutura cristalina em uma escala nanométrica, em alguma das três dimensões espaciais, gerando assim um material com novas propriedades. Se somente uma das direções é comparável ao efeito de de Broglie, tem-se um comportamento como um sistema bidimensional (poços quânticos). Ao limitar os movimentos de portadores, será gerado a discretização na densidade de estados que definem as energias permitidas. Quando a limitação de movimento de portadores ocorre em duas ou em três dimensões, serão obtidos sistemas unidimensionais (fios quânticos) e zero-dimensionais (pontos quânticos). A **Figura 5**, demonstra o efeito da discretização conforme o tipo de confinamento aplicado ao sistema (CHIQUITO, 2001).

Figura 5 - Representação dos tipos de densidade de estados dos portadores, quando o confinamento passa do contínuo (bulk) até um ponto quântico.



Fonte: Pavani, (2016).

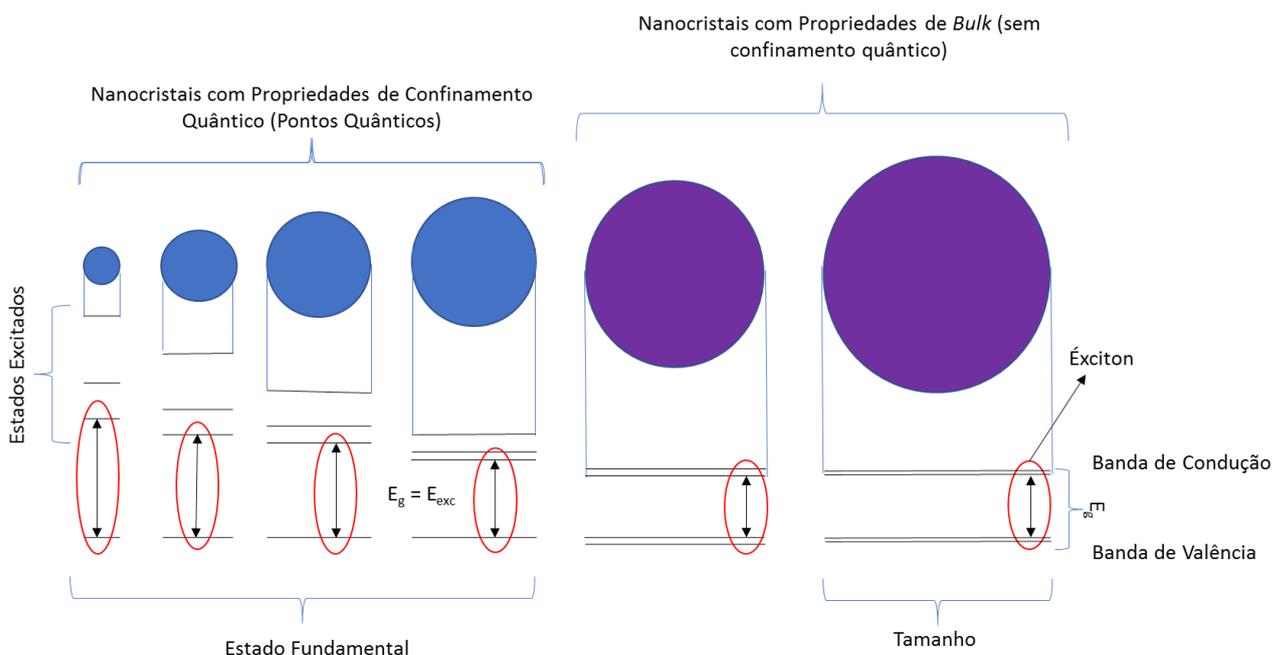
Em 1982, EFROS & EFROS publicaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional. Nesse trabalho foi assumido um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas (e , b , respectivamente, para elétrons e buracos) além de uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio R , a qual foi 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 (PAVANI, 2016).

- 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, ou seja, 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



Fonte: Adaptado de Silva, (2015).

3.6 TERRAS RARAS

As 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, as 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 desse mineral, 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 (AURÉLIO et al., 2012).

As características químicas e físicas dos lantanídeos são muito similares. Este é o efeito da 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,

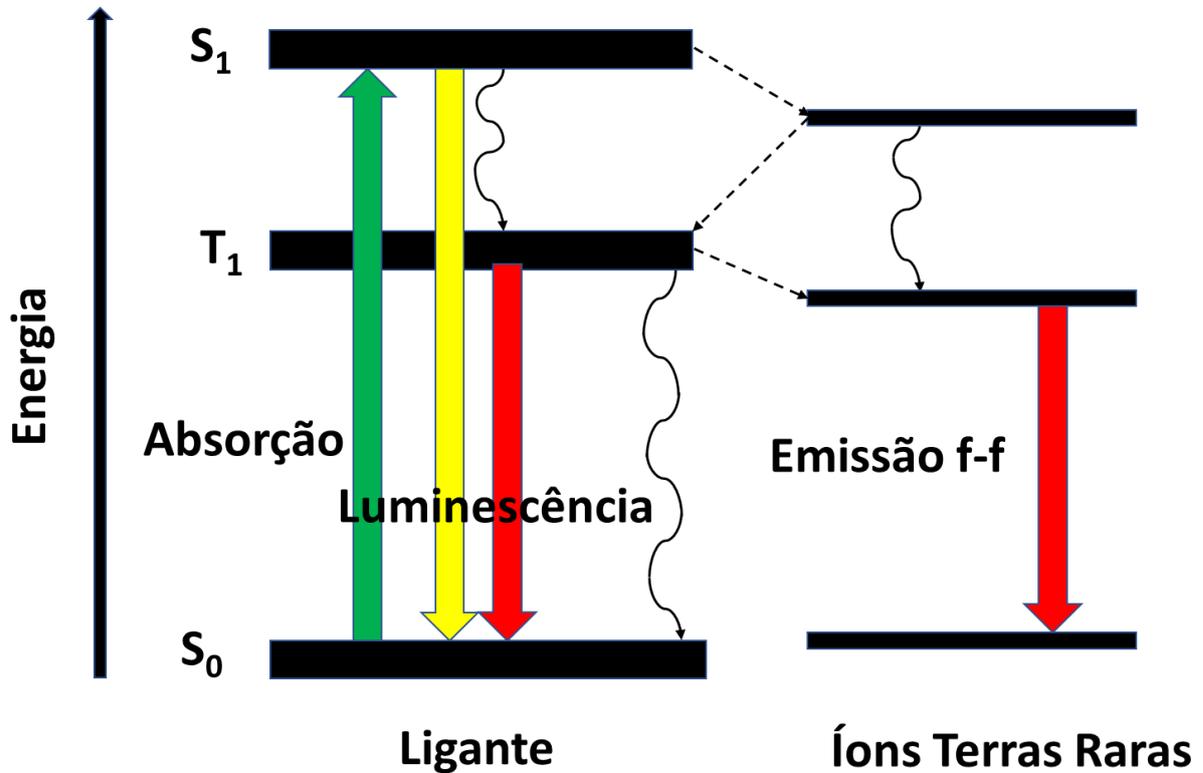
para íons trivalentes, esse efeito não ocorre e um aumento regular na configuração é observado $4f^n$ ($n = 1 - 14$). Em geral, podemos descrever a configuração eletrônica das terras raras como sendo: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ e assim, notamos que os orbitais 4f estão blindados do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d 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, portanto não são 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 seguem a regra de Laporte, portanto são proibidas, devido a isso, as transições ópticas são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, na ordem de microsegundos 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 os íons lantanídeos 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 desse fenômeno, será gerado a transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central, efeito esse conhecido como "efeito antena", demonstrado na **Figura 7**. Portanto, podemos afirmar que a eficácia da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo é dependente da natureza química do ligante coordenado ao íon lantanídeo (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Figura 7 - Efeito antena na luminescência de íons Terras Raras.



Fonte: Adaptado de: “Terras raras,” [s.d.].

3.7 PEROVSKITAS

A Perovskita é uma estrutura cristalina, que foi descoberta a partir do mineral Titanato de Cálcio ($CaTiO_3$), nos Montes Urais (Rússia) pelo mineralogista alemão Gustav Rose em 1839. Ela recebe esse nome como forma de homenagear o também mineralogista Lev Alekseyevich von Perovski. Diante disso, o termo Perovskita é utilizado para nomear uma classe de materiais de estrutura cristalina semelhante ao $CaTiO_3$. Via de regra as Perovskitas de haleto metálicos (PHMs) possuem fórmula química do tipo ABX_3 , na qual **A** é um cátion monovalente orgânico (ex. CH_3NH_3 , $CH(NH_2)_2$) ou inorgânico (ex. Rb, Cs), **B** é um íon metálico bivalente (ex. Sn, Pb, Bi) e **X** é um halogênio (ex. Cl, Br, I) (SUN; ZHOU; SONG, 2022; PINTO, 2018).

As PHMs são amplamente estudadas devido ao elevado rendimento quântico de fotoluminescência, pico de emissão estreito, alta densidade de portadores de carga (GUVENC et al., 2019), *bandgap* direto e tunelável, separação/transporte de portadores de carga e cinética de recombinação lenta, elevado coeficiente de absorção na região visível do espectro solar, além de uma elevada mobilidade de elétrons e buracos quando comparados a outros semicondutores

(CHUN et al., 2018). Tais propriedades permitem o uso das PHMs na criação de diodos emissores de luz (LEDs), fotodetectores, detectores de raios X, dispositivos de memória e geração de energia fotovoltaica. Segundo a *Clarivate Analytics* em 2018, foi estimado que esse assunto é pesquisado por mais de 1.000 institutos em todo o mundo, gerando cerca de 8.000 artigos científicos na literatura (JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019). Pesquisas recentes demonstram que a variação do Haleto presente na estrutura da PHMs confere uma alteração do *gap* de energia, ou seja, esse ajuste de composição pode modular a cor da emissão ao longo da região do espectro visível (ZHANG et al., 2020).

Há relatos que a Perovskita foi sintetizada pela primeira vez em 1882 pelo dinamarquês Haldor Topsøe. Já outros relatos indicam que em 1851 o pesquisador Jacques-Joseph Ebelmen foi o responsável por sintetizar o mineral na forma do CaTiO_3 por um método de crescimento de fluxo. Em 1893 o pesquisador Wells desenvolveu um estudo a respeito da síntese de Perovskitas incluindo haleto de Chumbo e Césio, CsPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$), amônio (NH_4) e Rubídio, RbPbX_3 . Mais tarde, por volta de 1957, o pesquisador dinamarquês C. K. Møller desenvolveu um trabalho, o qual sintetizou os cristais de CsPbCl_3 e CsPbBr_3 , revelando que esses compostos possuíam uma estrutura tetragonal distorcida, a qual sofre uma mudança de fase para um arranjo cúbico quando exposta em temperaturas elevadas. Devido a relativa simplicidade para sintetizar os cristais, outros pesquisadores desenvolveram as estruturas com outros elementos, visando a substituição do Césio, utilizando por exemplo o cátion orgânico Metilamônio (CH_3NH_3) gerando a estrutura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I, Br}$). Próximo ao final do século 20, PHMs foram sintetizadas pelo pesquisador David Mitzi, o qual concentrou seus estudos nas propriedades físicas 2D. Esse estudo serviu de base para Kohei Sanui elaborar um projeto que estudou o confinamento quântico em Perovskitas, avaliando ainda as propriedades ópticas dos cristais 2D e 3D. Esse estudo possibilitou aplicações desses materiais na óptica não linear e eletroluminescência utilizando absorção óptica e luminescência (JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019). Em relação ao estudo dos cristais 3D, é válido ressaltar que atualmente é possível obter na literatura trabalhos que demonstram uma eficiência de conversão de energia superior a 22% em aplicações da Perovskita em células solares. Esse valor era de apenas 3% nos primeiros estudos realizados por volta de 2009 (KUMAR JENA et al., 2018).

Contudo, mesmo que as propriedades das PHMs sejam empolgantes e garanta assim diversas aplicações tecnológicas, esse material é metaestável na presença de umidade, oxigênio e calor (GUVENC et al., 2019). Dessa maneira algumas opções podem ser adotadas a fim de solucionar esse problema. Uma delas seria a dopagem do sistema (no caso de uma Perovskita

coloidal), utilizando metais de transição ou Terras Raras, visando causar uma distorção da rede cristalina, aumentar o fator de tolerância de Goldschmidt, bem como reduzir a densidade de defeitos da estrutura cristalina (KUMAR JENA et al., 2018). Outra técnica passível de ser utilizada para promover estabilidade do sistema é a utilização de uma matriz vítrea de óxido inerte, de modo a envolver os cristais de Perovskita, protegendo-o assim do contato com o Oxigênio e umidade, além de protegê-los da irradiação da luz ultravioleta (YUAN et al., 2018). No presente trabalho essa última técnica será utilizada como método de proteção dos cristais.

Estudos recentes mostram que a dopagem utilizando metais de Terras Raras (TR) é uma excelente estratégia para melhorar as propriedades optoeletrônicas, além de promover estabilidade dos NCs de Perovskita. Isso se deve ao fato dos íons de TR exibirem propriedades eletrônicas e ópticas promissoras ao se combinarem com os haletos de Chumbo promovendo as transições eletrônicas f-f, mecanismo que já foi abordado anteriormente (SUN; ZHOU; SONG, 2022).

É válido ressaltar ainda que a matriz vítrea composta com NCs de CsPbX_3 possui alguns fatores limitantes, como um rendimento quântico de fotoluminescência baixo quando comparado com as soluções coloidais. Estudos visando uma otimização desse material foram realizados, onde precipitaram nanocristais de CsPbX_3 em vidros de boro-germanato. Os resultados obtidos foram satisfatórios, os quais demonstraram significativa melhoria no rendimento quântico de fotoluminescência ($\approx 80\%$, $\approx 20\%$ e $\approx 20\%$ para nanocristais de CsPbBr_3 , CsPb(Cl/Br)_3 e CsPb(Br/I)_3 respectivamente) e faixa de sintonia espectral mais ampla cobrindo toda a faixa visível (YE et al., 2019).

Diante dos fatos apresentados, é possível que a estratégia de síntese de NCs de Perovskita em matriz vítrea possa blindar os nanocristais do ataque do oxigênio e da umidade, propiciando uma estabilidade longínqua. Como ainda não há na literatura, até o presente momento, relatos de síntese de CsPbX_3 em matriz vítrea, o presente projeto busca explorar esse campo da ciência visando aplicações fotônicas a partir de materiais mais tecnológicos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Esse tópico descreve detalhadamente como a parte experimental foi construída, quais os métodos, equipamentos e parâmetros foram utilizados.

4.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ

Para determinar a composição da matriz vítrea foi necessário um estudo a respeito das características e funções dos componentes. 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. O SiO_2 assim como o B_2O_3 tem 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. O Al_2O_3 atua como formador ou modificador de 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 para a formação dos nanocristais de Perovskita. É importante ressaltar que a utilização do Neodímio como elemento dopante foi determinada por dois motivos principais. O primeiro é que esse elemento já foi utilizado em pesquisas com a Perovskita na fase coloidal, dessa maneira, indica que o elemento tenha um comportamento e propriedades interessantes para o estudo. Outro fato é que o Neodímio possui emissão na região dos comprimentos de ondas visíveis, fato que é bem importante para a pesquisa em questão.

4.2 PESAGEM DOS REAGENTES

Para preparar as amostras de matriz vítrea de Perovskita utilizou-se uma balança analítica Shimadzu AUX 220 disponível no laboratório de Física da Matéria Condensada da UFTM, demonstrada na **Figura 8**, na qual foi realizado a pesagem dos componentes nas proporções descritas na **Tabela 1**.

Figura 8 - Balança analítica Shimadzu AUX 220.



Fonte: Próprio autor, (2021).

Tabela 1- Composição da matriz vítrea

Componente	Estequiometria	Massa (gramas)	Fabricante	Grau de pureza
<i>SiO₂</i>	40	24,0320	Sigma-Aldrich	99,9%
<i>Al₂O₃</i>	1	1,0196	Vetec Química Fina	Não informado
<i>B₂O₃</i>	39	27,1440	Sigma-Aldrich	99,98%
<i>NaI</i>	10	14,9900	Sigma-Aldrich	99%
<i>PbI₂</i>	5	23,0505	Sigma-Aldrich	99%
<i>CsCO₃</i>	5	16,2910	Sigma-Aldrich	99%

Fonte: Próprio autor, (2021).

Os reagentes foram dimensionados e armazenados em um béquer individual, conforme demonstrado na **Figura 9**.

Figura 9 - Componentes da matriz.



Fonte: Próprio autor, (2021).

Após a etapa de dimensionamento, juntou-se todos os reagentes em um béquer e realizou-se uma mistura, de modo a obter um composto homogêneo (**Figura 10**).

Figura 10 - Matriz homogeneizada.



Fonte: Próprio autor, (2021).

Feito isso, separou-se 9 gramas do composto em 3 cadinhos de alumina distintos de cerâmica, sendo uma amostra padrão para controle (**Figura 11**) e as demais amostras seguiriam para o processo de dopagem.

Figura 11 - Matriz separada nos cadinhos.



Fonte: Próprio autor, (2021).

4.3 DOPAGEM DA MATRIZ

O elemento dopante (Neodímio) foi pesado e adicionado na proporção descrita na **Tabela 2** nos cadinhos que estavam separados.

Tabela 2 - Distribuição da dopagem das matrizes com Neodímio

Elemento dopante	Massa (gramas)	Porcentagem Nd_2O_3 (m/m da matriz)	Fabricante	Grau de pureza
Neodímio	0,1798	2%	Sigma-Aldrich	99,9%
Neodímio	0,4505	5%	Sigma-Aldrich	99,9%

Fonte: Próprio autor, (2021).

4.4 FUNDIÇÃO DA MATRIZ

As amostras, devidamente separadas e identificadas, seguiram para o processo de fundição. Nessa etapa utilizou-se o forno elétrico do fabricante Jung, modelo LF00613 disponível no laboratório de Física da Matéria Condensada da UFTM **Figura 12**.

Figura 12 - Forno utilizado para síntese das matrizes.



Fonte: Próprio autor, (2021).

Primeiramente o forno foi aquecido até a temperatura de 1200 °C. Ao atingir o patamar, colocou-se um bloco de grafite (**Figura 13**) no interior do forno, a fim de capturar o Oxigênio do ambiente, evitando assim que as matrizes reagissem com o mesmo.

Figura 13 - Bloco de grafite.

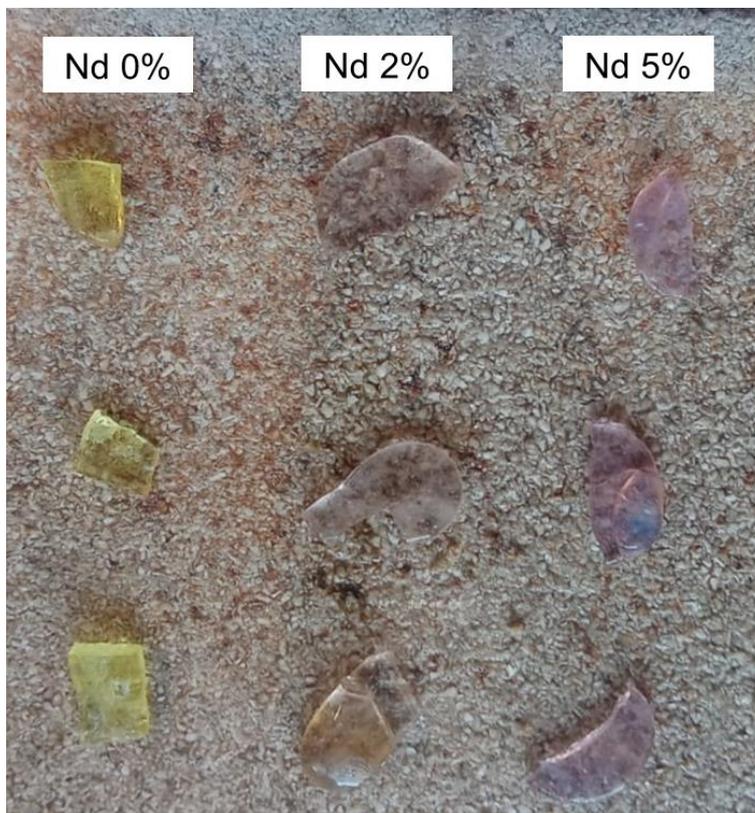


Fonte: Próprio autor, (2021).

Logo após a inserção do bloco de grafite no interior do forno, aguardou-se até o forno atingir o equilíbrio térmico com o grafite, ou seja, chegar à temperatura de 1200 °C novamente.

Com o auxílio de uma tenaz colocou-se os cadinhos no interior do forno. As matrizes foram aquecidas por um período de 10 minutos. Após o tempo de tratamento térmico, retirou-se os cadinhos do forno e verteu-se o *melt* (produto da fundição dos reagentes) em uma chapa de aço inoxidável em temperatura ambiente, similar a uma lingoteira, e prensou-se as amostras durante um resfriamento rápido até atingir a temperatura ambiente. É válido ressaltar que o resfriamento rápido é realizado para evitar a precipitação dos íons e o crescimento descontrolado dos cristais, visto que não há dessa maneira o favorecimento da nucleação. O *melt* ao ser solidificado torna-se uma estrutura amorfa (um vidro), com espessura próxima a 3 milímetros. A **Figura 14** demonstra o material formado pelo procedimento descrito.

Figura 14 – Amostras sintetizadas.



Fonte: Próprio autor, (2021).

Ao atingir a temperatura ambiente as amostras foram identificadas e separadas e seguiram para a caracterização óptica.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

4.5.1 Espectroscopia de Absorção Óptica UV-VIS NIR (AO)

Os Espectros de Absorção Óptica (AO) na faixa UV-VIS-NIR dos vidros preparados contendo nanocristais de perovskitas CsPbI₃ foram registrados com um Espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca Shimadzu, modelo UV-2600, operando entre 200-900 nm (6,19 a 1,38 eV) disponível no laboratório de Física da matéria condensada da UFTM.

O nível de absorção de um semicondutor é um importante fator, visando sua utilização em um dispositivo optoeletrônico, podendo assim ser determinado o seu band gap óptico, cujo conhecimento é fundamental para obter o limite teórico de vários parâmetros do material em estudo (ABDI-JALEBI et al., 2020).

A técnica de caracterização denominada espectroscopia ultravioleta visível no infravermelho próximo (UV Vis NIR) relaciona-se à absorção da luz na região do espectro visível. A absorção é calculada pela (**Equação 2**), onde A é a absorbância, I_0 é a intensidade da luz incidente, e I é a intensidade da luz transmitida através do corpo de prova. (ABDI-JALEBI et al., 2020).

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2)$$

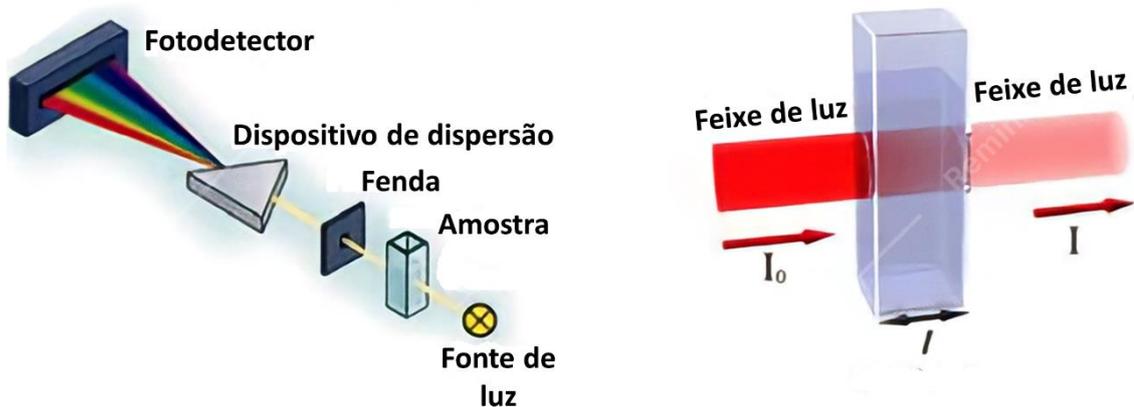
De acordo com Regina Gonçalves, (2017) ao incidir fótons com comprimentos de onda definidos na amostra a ser analisada, é provocada uma excitação dos elétrons presentes na camada de valência, que são lidas pelo detector do equipamento, quando ocorre uma transição eletrônica, o seja, um elétron é promovido de um estado de baixa energia para um estado de energia mais elevada. A energia gerada pelo processo está relacionada na **Equação 3**.

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

Para realizar o ensaio uma amostra é fixada no espectrômetro e os parâmetros de leitura são fixados. O equipamento é capaz de emitir determinados comprimentos de ondas bem definidos em um determinado período de tempo. A técnica de caracterização se baseia na quantidade de luz que é transmitida pela amostra e lida pelo detector nesse intervalo de tempo (a diferença de intensidade entre a energia incidente e energia transmitida é justamente a energia absorvida), a **Figura 15** demonstra o procedimento da técnica. Com os resultados obtidos pode

se construir o espectro do logaritmo da razão entre intensidade da luz transmitida e a intensidade da luz emitida (absorbância) *versus* o comprimento de onda. Caso o valor de absorbância seja maior que 1, deve ser revisto os procedimentos adotados, uma vez que nesse caso o valor da razão foi menor que 0,1, ou seja, houve pouca ou nenhuma luz transmitida lida no detector (SMITH F; HASHEMI, 2012).

Figura 15 - Esquema simplificado de um espectrofotômetro.



Fonte: Serqueira Oliveira, (2010).

Outros fatores que devem ser levados em consideração na execução do ensaio são os descritos por Lambert Beer (coeficiente de absorção polar; Concentração de espécies absorventes; Espessura da amostra). Esses fatores podem causar variações nos resultados obtidos pela técnica (SMITH F; HASHEMI, 2012).

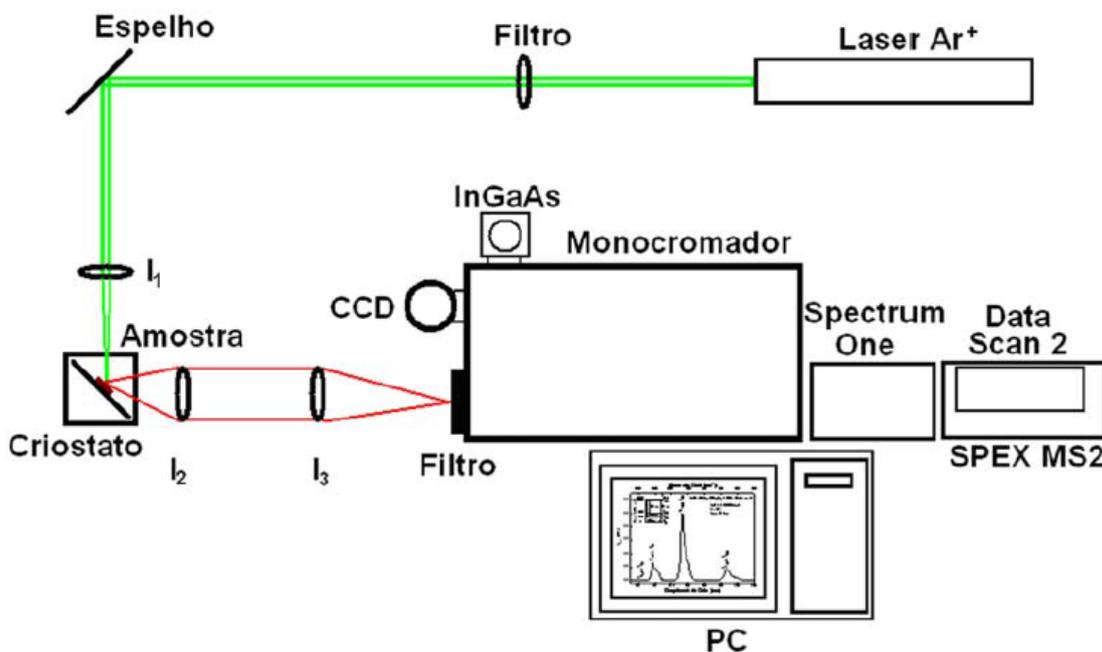
4.5.2 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Os espectros de fotoluminescência das amostras foram registrados utilizando um Espectrômetro Multicanal (Avantes, Avs-Rackmount-USB2) com comprimento de onda de excitação de 355 nm, disponível no laboratório de Física da matéria condensada da UFTM.

O procedimento tem como principal fundamento a criação do par elétron-buraco por meio da absorção da luz incidente na estrutura cristalina. Nesse caso o fóton que incide no cristal necessariamente deve possuir energia no mínimo igual à energia de gap do cristal, tendo como consequência a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Posteriormente o fenômeno denominado termalização é iniciado, que nada mais é que a relaxação do elétron para o vale da banda de condução e do buraco para o pico da banda de

valência, tendo como resultado a criação de um fônon (recombinação do par não radiativo). Em seguida os pares são recombinados por transmissão espontânea, emitindo assim um fóton com energia, podendo ou não ser equivalente à energia de gap. O fóton passará por um monocromador e seguirá para um detector, o qual será capaz de realizar a medida de sua intensidade. Por fim, com o auxílio de um *software* o espectro poderá ser construído, levando em consideração a intensidade da luz de emissão *versus* o comprimento de onda. A **Figura 16** demonstra um esquema resumido da realização da técnica (SERQUEIRA OLIVEIRA, 2010).

Figura 16 - Esquema simplificado experimental de caracterização por fotoluminescência.



Fonte: Serqueira Oliveira (2010).

Caso o vale da banda de condução tenha o mesmo valor de K que o pico da banda de valência, é denominado gap direto. Caso a afirmação anterior não seja verdadeira, é denominado gap indireto (SERQUEIRA OLIVEIRA, 2010).

4.5.3 Espectroscopia de tempo de vida em função da temperatura

A Espectroscopia de Tempo de Vida de em função da temperatura para os nanocristais de CsPbI₃ foi realizada em parceria com o Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

As amostras foram previamente pulverizadas com o auxílio de um almofariz e de um pistilo de porcelana. As análises de tempo de vida foram feitas utilizando uma fonte de excitação – laser do estado sólido cw com emissão de 532 nm, além de um fotodetector de silício Thorlabs DET36A/M e uma resistência de 8 k Ω , sendo que para modular a fonte de excitação foi utilizado um chopper mecânico sintonizado em 800 Hz foi utilizado. Para modular a temperatura (entre 295 a 620 K) foi utilizado um forno acoplado a um controlador de temperatura Lake Shore 355. Foram realizadas medidas utilizando dois filtros diferentes, um filtro passa alto de 550 nm (a fim de capturar todo o espectro) e outro filtro passa alto de 850 nm (a fim de capturar apenas o sinal da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do íon de Nd³⁺).

O tempo de vida da fluorescência corresponde ao tempo que um fluoróforo passa no estado excitado antes de emitir um fóton e retornar ao estado fundamental.

4.6 TRATAMENTO TÉRMICO

Após as amostras serem caracterizadas opticamente iniciou-se o procedimento para o tratamento térmico. O tratamento térmico foi realizado no mesmo forno utilizado para síntese da matriz.

Nesse caso o forno foi aquecido a temperatura de 500 °C. As amostras foram tratadas em temperatura constante, mas em diferentes tempos de aquecimento. Para o tratamento foi utilizado um tempo de 1, 2, 3, 24 e 72 horas, com resfriamento rápido (no tempo).

As amostras tratadas no período de 1, 2 e 3 horas foram submetidas novamente a caracterização óptica AO e PL, de modo a comparar com os resultados anteriores e avaliar a influência do crescimento dos nanocristais. Já as amostras submetidas ao tratamento de 24 e 72 horas seguiram para a caracterização da estrutura cristalina. Isso se fez necessário uma vez que a técnica de caracterização não foi sensível o suficiente para detectar os nanocristais crescidos em 3 horas, sendo necessário fornecer maior tempo de tratamento térmico, para que assim fosse obtido cristais com maior diâmetro e por consequência permitir a realização da caracterização.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

4.7.1 Difração de raios-x (DRX)

Para caracterizar as propriedades cristalográficas dos nanocristais incorporados nos vidros pela técnica de Difração de Raios-X, as amostras tratadas em 72 horas 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 do fabricante Shimadzu, empregando a radiação monocromática Cu-K α 1 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com passo angular de 0.02° na faixa de 10° a 40° e taxa de varredura de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$, disponível no laboratório de materiais magnéticos e supercondutores da UFTM. As amostras (pó) foram coladas em uma placa de vidro com o auxílio de graxa de silicone do fabricante Neon Comercial Ltda - lote 23798.

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico Wilhelm Conrad Rontgen. Sua utilização para análise da estrutura cristalina de materiais sólidos, tanto orgânicos quanto inorgânicos só foi elaborado pelo físico-químico William Henry Bragg e seu filho posteriormente (FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, 2020). Já o físico alemão Max Von Laue no início do século 20 iniciou os estudos sobre o comportamento tridimensional de difração geradas por ondas de raios X em um material cristalino (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

O conceito da técnica de caracterização se baseia na interferência construtiva de raios X monocromáticos colimados em uma superfície cristalina, o qual são difratados em direção ao detector, obedecendo a lei de Bragg (**Equação 4**), podendo obter como resultados a intensidade, a direção de cristalização, a distância interplanar entre os planos dos cristais, o parâmetro de rede do arranjo e ainda as fases presentes na estrutura (FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, 2020).

$$n\lambda = 2d \text{ sen } (\theta) \tag{4}$$

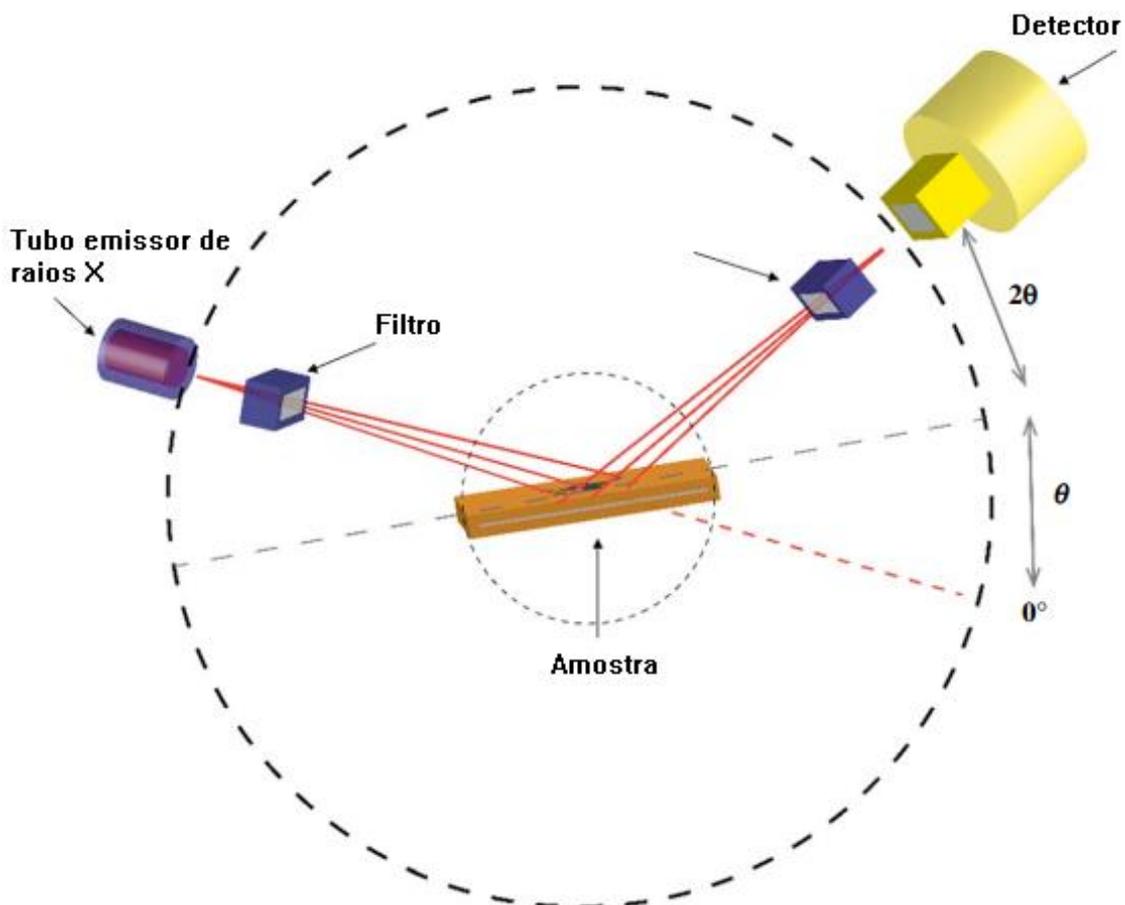
onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do raio X emitido (unidade de medida nanômetros), d é a distância interplanar na rede cristalina que difrata o feixe (unidade de medida nanômetros), e θ é o ângulo entre o raio incidente e o plano a ser caracterizado (unidade de medida graus) (EPP, 2016).

Em relação ao funcionamento da técnica, primeiramente os elétrons são emitidos por um tubo de vidro a vácuo, denominado tubo de raio catódicos. No interior do tubo há um filamento metálico, geralmente de Tungstênio, o qual é submetido a uma diferença de potencial. Essa DDP promove a passagem de corrente elétrica, e por efeito termoelétrico - efeito Joule - o filamento se aquece, emitindo assim elétrons. Esse feixe de elétrons é acelerado em direção a um alvo, onde ocorre uma interação, emitindo os denominados raios-x. Esses são filtrados (geralmente os filtros são de Cobre o Molibdênio) de modo a permitir a passagem somente de ondas com um determinado comprimento de onda desejado, obtendo assim raios X

monocromáticos. e direcionado para a amostra que está sendo analisada. Os raios X ao entrar em contato com a superfície da amostra são difratados, obedecendo a lei de Bragg. Em seguida os raios difratados são coletados por um anteparo (coletor) e são assim processados analisados pelo software do difratometro. Com esses dados são expressos os picos obtidos em um gráfico Intensidade *versus* ângulo, chamado também de difratograma. Cada pico do difratograma demonstra a reflexão dos raios-x nos planos cristalinos das fases presentes na amostra ensaiada. É importante ressaltar que a amostra a ser analisada está sofrendo uma variação angular (chamada de ângulo de varredura), a qual é determinada por um goniômetro presente no equipamento. Essa variação é controlada e definida pelo operador do equipamento.

A **Figura 17** retrata o procedimento descrito anteriormente (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

Figura 17 - - Esquema da instrumentação do DRX.



Fonte: Falsafi; Rostamabadi; Jafari, (2020).

A intensidade no difratograma é representada pelos índices de Miller (hkl) que definem as orientações de um determinado plano de átomos dentro da célula unitária. Esse índice é

denominado como o inverso das interseções fracionárias que o plano faz com os eixos cristalográficos, sendo representado assim no espaço recíproco. Por meio do índice de Miller é possível determinar por exemplo a distância interplanar e os parâmetros de rede. Para uma rede cristalina do tipo Cúbica de Faces Centradas (CFC), considerar a difração de primeira ordem, a qual n é igual a 1, tomando-se a **Equação 5** podemos substituir o fator de rede a na lei de Bragg, obtendo a **Equação 6** (SMITH F; HASHEMI, 2012).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (5)$$

$$\lambda = \frac{2a \operatorname{sen}(\theta)}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (6)$$

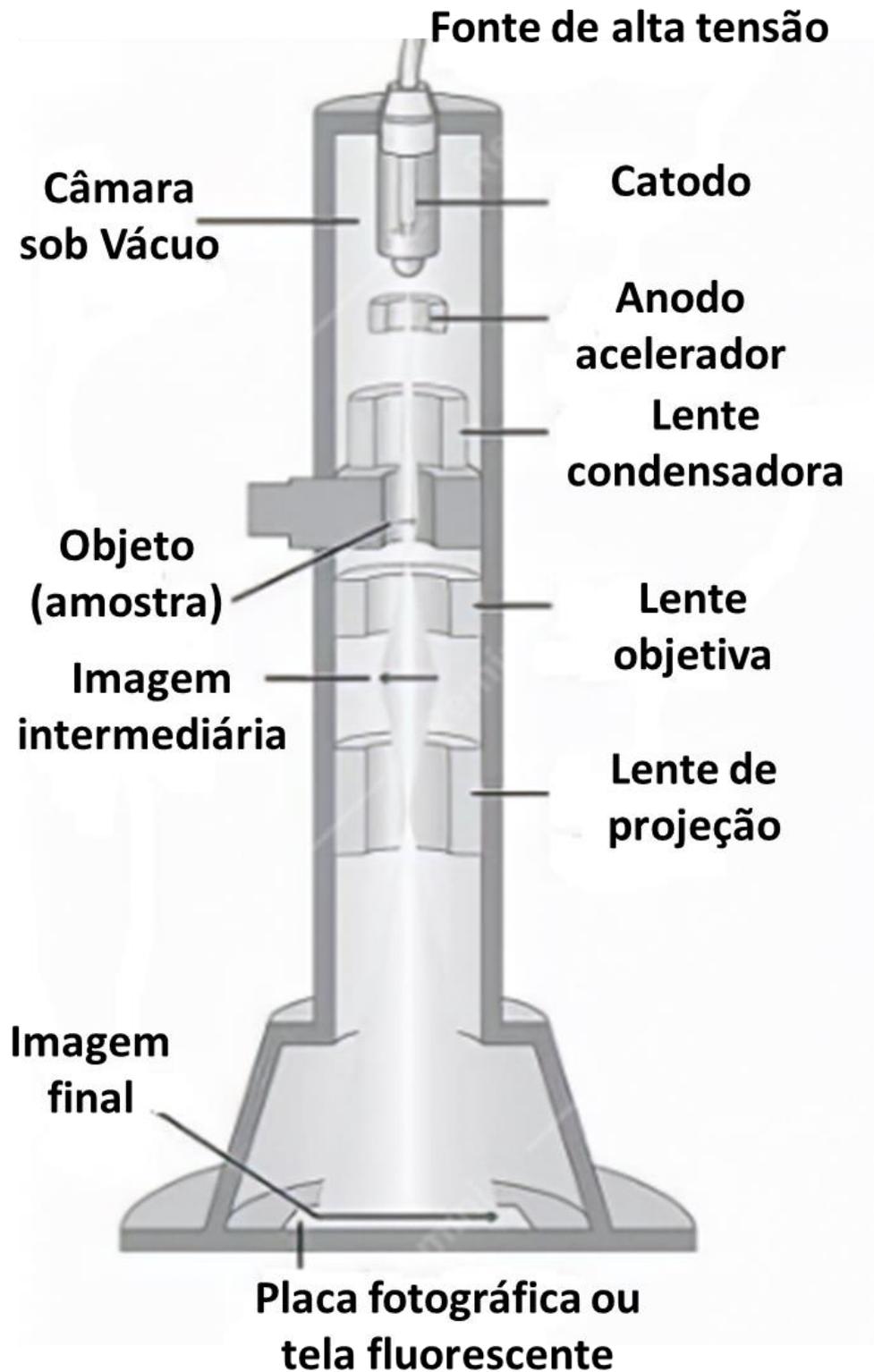
4.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para obtenção das imagens dos nanocristais crescidos na matriz vítrea foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol JEM-2100 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 por 24 horas foram previamente pulverizadas com o auxílio de um almofariz e de um pistilo de porcelana.

De forma geral, a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica utilizada para caracterizar morfológicamente a superfície de um material por meio de um feixe de elétrons de alta voltagem que atravessa a amostra. O corpo de prova deve ter nesse caso uma espessura máxima em torno de 200 nm. Os elétrons são emitidos devido ao aquecimento do filamento metálico acoplado na coluna do equipamento e em seguida são acelerados em um tubo a vácuo e convergidos por uma sequência de lentes condensadoras, objetivas e projetoras as quais serão responsáveis por focalizar os elétrons em um feixe fino, de modo a obter uma riqueza de detalhes. Esse feixe de elétrons ao atravessar a amostra faz com que os elétrons serão projetados em um detector, o qual será responsável pela formação da imagem microestrutural. 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 B; CARTER BARRY, 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. A **Figura 18** demonstra o esquema dos componentes mais importantes de um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 18 – Esquema dos componentes mais importantes de um microscópio eletrônico de transmissão.

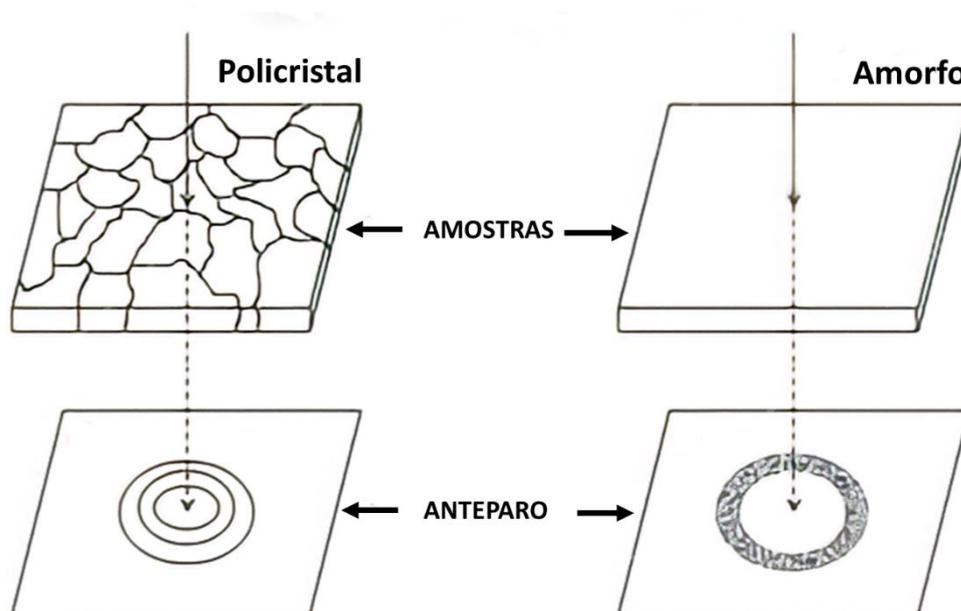


Fonte: Ramos Muller, (2013).

4.7.3 Difração de Elétrons de Área Seleccionada

A difração de elétrons de área seleccionada (do inglês *selected area electron diffraction* SAED) 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. A **Figura 19** retrata os padrões de difração de uma estrutura cristalina *versus* uma estrutura amorfa. Como análise dos resultados podemos calcular a distância interplanar dos cristais, determinar os índices de Miller e o tipo de estrutura cristalina presente na amostra (MACHADO NEVES, 2021).

Figura 19 – Comparação dos padrões de difração de amostras Cristalinas e Amorfas.



Fonte: Machado Neves, (2021).

As amostras em forma de pó foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol JEM-2100 em parceria com o Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, e os dados foram tratados pelo *software* CrysTBox.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados e discussões obtidos por meio das técnicas de caracterização ópticas (AO, PL e tempo de vida) e estruturais (DRX, TEM e SAED) utilizadas na Perovskita crescida em matriz vítrea.

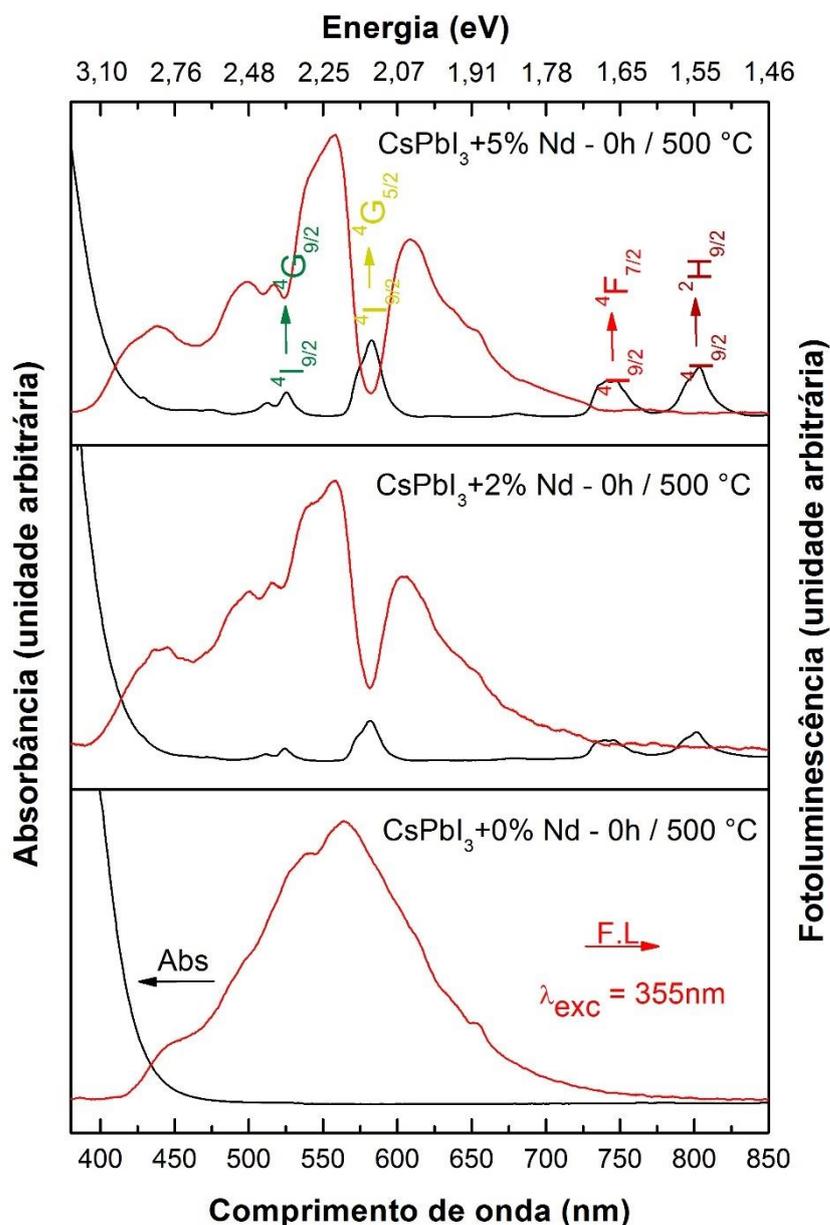
5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA E FOTOLUMINESCÊNCIA

Esse tópico possui uma importância significativa para o trabalho visto que, principalmente, por meio desses resultados serão discutidas as possíveis aplicações deste novo material. Para que fique mais claro e objetivo, esse item será subdividido em relação ao tratamento térmico utilizado.

5.1.1 Matriz vítrea não submetida ao tratamento térmico

Na **Figura 20** são apresentados os espectros de AO e PL referentes as amostras de Perovskita com 0, 2 e 5% de dopagem de Neodímio. É possível perceber que a Perovskita sem adição de Neodímio possui um pico de absorção fora do espectro visível e um pico de emissão dentro do espectro visível, comportamento que já é descrito na literatura (GUVENC et al., 2019). Porém com a adição do elemento dopante é possível perceber o aparecimento de picos de absorção da Perovskita na região visível próximo aos comprimentos de onda de 525 nm (2,36 eV), 575 nm (2,16 eV), 760 nm (1,63 eV) e 800 nm (1,55 eV). Com base na literatura, esses picos de transição energética são característicos do Neodímio (CECI-GINISTRELLI et al., 2017). Diante disso podemos afirmar que a incorporação do Neodímio ao sistema é responsável pela geração das transições energéticas radiativas e não radiativas com os cristais de CsPbI₃. Essa transferência de energia pode ser explicada por meio da relaxação cruzada, mais conhecido como efeito antena.

Figura 20 - Espectro de AO e PL dos cristais de Perovskita crescidos em matriz vítrea com dopagem de 0%, 2% e 5% de Neodímio - sem tratamento térmico.

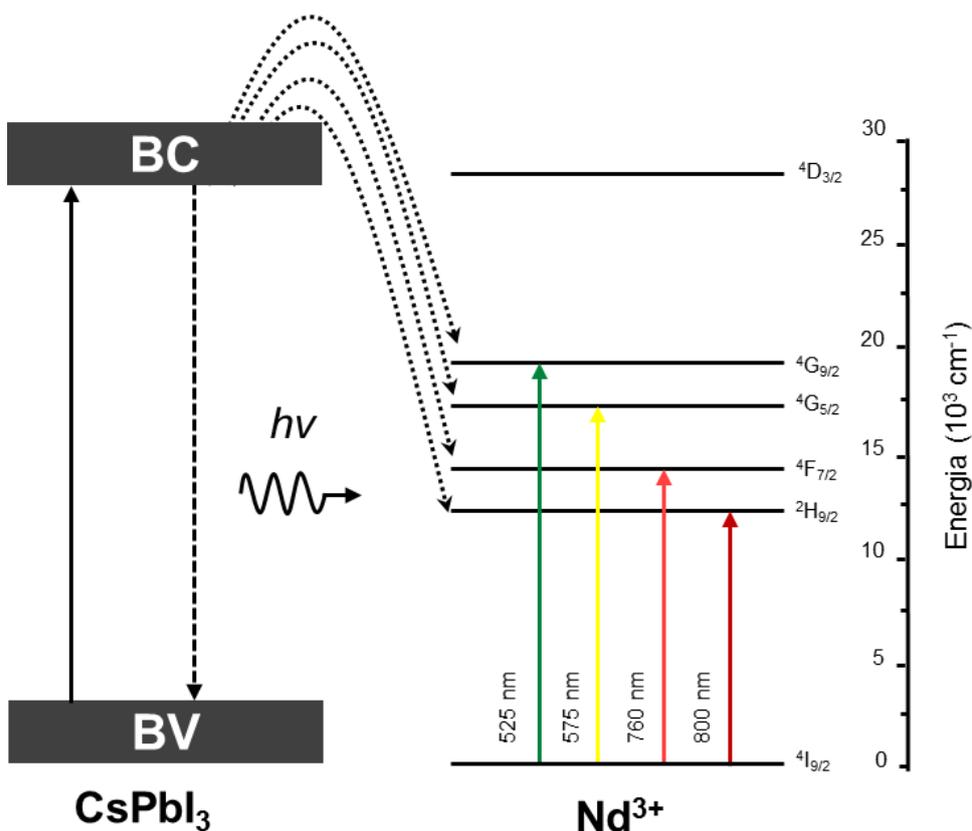


Fonte: Próprio autor, (2021).

A **Figura 21** demonstra o diagrama que representa os níveis energéticos e as respectivas transições do sistema crescido na matriz vítrea (CECI-GINISTRELLI et al., 2017). Em síntese, os cristais de Perovskita transferem energia para os íons de Neodímio. Esses vão absorver a excitação provocada pelos cristais e vão emitir energia em diferentes comprimentos de onda.

É possível perceber ainda que as bandas de absorção e emissão não sofrem influências significativas em relação ao aumento da concentração de Neodímio de 2% para 5% presente no sistema.

Figura 21 - Diagrama de transição de energia radiativas e não radiativas entre os nanocristais de Perovskita e os íons de Neodímio.



Fonte: Próprio autor, (2021).

5.1.2 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 22** são apresentados os espectros de AO e PL referentes as amostras de Perovskita com 0% de dopagem de Neodímio. Ao analisar as bandas de absorção e emissão em