



Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM)
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (PPGCTM)

Taner Augusto Maia

Uberaba
2024

Taner Augusto Maia

Investigação das propriedades ópticas de Perovskitas de CsPbI₃ e íons de Er³⁺ em sistema vítreo

Dissertação apresentada ao 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,

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

Uberaba

2024

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

M188i Maia, Taner Augusto
Investigação das propriedades ópticas de Perovskitas de CsPbI₃ e íons
de Er³⁺ em sistema vítreo / Taner Augusto Maia. -- 2024.
70 f. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2024
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva
Coorientador: Prof. Dr. Éder Vinícius Guimarães

1. Nanopartículas. 2. Nanotecnologia. 3. Terras-raras. 4. Minerais.
I. Silva, Ricardo Souza da. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro.
III. Título.

CDU 620.3:661.86

TANER AUGUSTO MAIS

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PEROVSKITAS DE CSPBI3 E ÍONS DE ER3+ EM SISTEMA VÍTREO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em 11/11/2024, área de concentração - Materiais Não-Metálicos, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Uberaba/MG, 11 de novembro de 2024

Banca Examinadora:

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

Dr. Robson Humberto Rosa
Instituto Federal do Triângulo Mineiro

Dr. José Fernando Condeles
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Documento assinado eletronicamente por **Robson Humberto Rosa, Usuário Externo**, em 11/11/2024, às 14:48, 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 215, de 16 de julho de 2024](#).



Documento assinado eletronicamente por **RICARDO SOUZA DA SILVA, Professor do Magistério Superior**, em 11/11/2024, às 15:06, 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 215, de 16 de julho de 2024](#).



Documento assinado eletronicamente por **JOSE FERNANDO CONDELES, Professor do Magistério Superior**, em 10/12/2024, às 09:37, 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 215, de 16 de julho de 2024](#).



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, informando o código verificador **1385930** e o código CRC **B2DBBC46**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela presença constante em minha vida.

Ao meu orientador, Professor Dr. Ricardo Souza da Silva, por sua paciência, dedicação e principalmente pela oportunidade de convivência.

Aos meus amigos de mestrado Davi e Edson, o apoio de cada um foi fundamental para que eu pudesse chegar aqui.

Aos meus eternos heróis, meu pai e minha mãe. Sempre serão minha principal motivação na vida. Mãe, obrigada pelos conselhos que sempre recebia e que fizeram total diferença em minha vida.

Aos meus irmãos e irmã que mesmo de longe sempre torcem por mim.

Ao meu amigo irmão e sócio Tássio Silva que sempre me motiva a ser uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus filhos Pedro Henrique e Maria Eduarda vocês são minha base de vida.

A minha esposa Carolina pela paciência de sempre, perdão por tanta ausência e obrigada por toda a compreensão.

RESUMO

Este trabalho, tem como objetivo sintetizar e caracterizar as propriedades ópticas de íons Er^{3+} e nanocristais de Perovskita - CsPbI_3 em matriz vítrea. A análise das propriedades ópticas dos nanocristais foi realizada por Espectroscopia de AO UV-Vis-NIR e PL. Como resultados, evidências experimentais foram observadas para a transferência de energia a partir de nanocristais de CsPbI_3 , sintetizados pelo método de fusão, para íons de Er^{3+} embebidos em sistemas vítreos (SBNAPC: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaI-Al}_2\text{O}_3\text{-PbI}_2\text{-Cs}_2\text{CO}_3$). A transferência de energia radiativa e não radiativa entre os nanocristais de Perovskitas e os níveis dos íons Er^{3+} , podem ser claramente observados nos espectros de PL, nos quais os vales da banda de emissão correspondem exatamente aos picos de absorção de energia dos íons de Érbio. Os resultados obtidos podem inspirar uma investigação mais aprofundada de sistemas similares, para que assim, permita desenvolver possíveis dispositivos ou aplicações de lasers. Além disso, a utilização de síntese em matriz vítrea propicia proteção aos nanocristais do ataque químico em ambiente hostil, garantindo estabilidade a longo prazo, uma vez que estes são facilmente oxidados ou inativados na presença de oxigênio, umidade ou irradiação de luz.

Palavras-chave: Nanocristais.Perovskita. Sistemas vítreos. Terra rara. Novos materiais.

ABSTRACT

The present study has as its main subject synthesizing and describing ions Er^{3+} optical properties and vitreous matrix in CsPbI_3 in Perovskite nanocrystals. UV-Vis Optical Absorption Spectroscopy and Photoluminescence performed the optical properties analysis of nanocrystals. As a result, observed experimental evidence for energy transfer as of nanocrystals of CsPbI_3 , synthesized by de fusion method, for Er^{3+} ions soaked in vitreous systems (SBNAPC: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaI-Al}_2\text{O}_3\text{-PbI}_2\text{-Cs}_2\text{CO}_3$). May be observed in radioactive energy transfer and non-radioactive are in the photoluminescence spectrum, between the Perovskite nanocrystals and ions Er^{3+} levels, in which emission band valleys correspond precisely to the ions of Er^{3+} energy absorption. The results presented can inspire a deeper investigation into similar systems so they can reach potential laser devices and applications. Beyond that, the vitreous matrix in syntheses ensures the nanocrystal's protection from chemical attacks in a hostile environment, assuring long-term stability once these are easily oxidated or inactivated in the presence of oxygen, humidity, or light irradiation.

Keywords: Nanotechnology; Nanocrystals; Perovskite; Synthesis of nanocrystals in glass matrix; rare-earth; new material.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Arranjo bidimensional de um sistema cristalino e amorfo.	16
Figura 2 - Representação de uma rede cristalina, célula unitária e vetores da rede.	17
Figura 3 - Classificação dos cristais em função dos sistemas cristalinos.	18
Figura 4 - Relação entre os sistemas cristalinos e de Bravais.	19
Figura 5 - Variação da viscosidade com a temperatura para materiais vítreos e cristalinos.	20
Figura 6 - Alteração no volume durante o resfriamento de um líquido. Se houver o aparecimento de cristais, o volume diminuirá de maneira brusca na temperatura T_f . Entretanto, na falta de cristalização, o líquido permanecerá em equilíbrio metaestável até atingir sua vitrificação com aumento de volume constante.	21
Figura 7 - Representação do drástico aumento da razão área de superfície / volume quando na escala em centímetros, dividido em cubos na escala em mm e por fim divididos na escala nm.	23
Figura 8 - Grandezas de Resistividade e Condutividade de materiais Isolante, Semicondutores e Condutores.	26
Figura 9 - Bandas de energia dos materiais isolantes, condutores e semicondutores. ..	28
Figura 10 - Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do PQ. Onde \circ marca o <i>gap</i> do <i>bulk</i> ; Δ o <i>gap</i> de PQs com raio de 10nm e em ∇ <i>gap</i> de PQ com raio de 3nm. As retas tracejadas correspondem a região de comunicação óptica.	29
Figura 11 - Confinamento das hetero-estruturas em relação a dimensionalidade, de um material <i>bulk</i> -3D (a) até o PQ - 0D (d), passando por um poço-1D (b) e um fio quântico-2D (c) e suas respectivas densidades de estados.	31
Figura 12 - Variação de energia do éxciton em função da dimensão da partícula para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de <i>bulk</i>	32
Figura 13 - Abundância dos íons TR na crosta terrestre.	34
Figura 14 - Níveis de energia para os TR ³⁺ . Os níveis são obtidos por experimento de absorção no qual é incidida sobre o íon no estado fundamental radiação, cuja frequência é variada continuamente.	38
Figura 15 - Distribuição eletrônica para o íon de Er ³⁺ na subcamada 4f.	40
Figura 16 - Níveis do íon trivalente de érbio desdobrado por várias interações.	40
Figura 17 - Diagrama de níveis de energia do Érbio (Er ³⁺).	41

Figura 18 - Estrutura de uma Perovskita ABO ₃ - (a) Cátion A e (b) Cátion B no centro da célula unitária.....	43
Figura 19 - Componentes composição de matriz vítrea de Perovskita.	46
Figura 20 - Balança analítica Shimadzu modelo AUX 220.	46
Figura 21 - Obtenção de mistura homogênia (pó).....	47
Figura 22 - Separação das amostras, 9 gramas em cada cadinho.....	48
Figura 23 - Forno fabricante Jung-mod: LF 00613 aquecido previamente a temperatura de 1200°C.	49
Figura 24 - Bloco de grafite utilizado para minimizar a presença de oxigênio na atmosfera do forno.	49
Figura 25 - Obtenção das amostras por fusão a 1200°C.	50
Figura 26 - <i>Melt</i> vertido e prensado em temp. ambiente.....	51
Figura 27 - Obtenção das amostras para caracterização óptica.....	51
Figura 28 - Espectros gerados por meio dos ensaios de AO e PL para as amostras de matriz vítrea de Perovskitas com as seguintes adições de Érbio, 0%, 1% e 2%.	56
Figura 29 - Espectros de absorção e emissão de nanocristais de CsPbI ₃ em matriz vítrea hospedeira para diferentes tempos de tratamento a 500°C.....	58
Figura 30 - Espectros de absorção e emissão das amostras (a) CsPbI ₃ : 1% Er e (b) CsPbI ₃ : 2% Er em matriz vítrea hospedeira para diferentes tempos de tratamento a 500°C.	60
Figura 31 - Difratoograma dos nano cristais de Perovskita com 0%, 1% e 2% de adição de elemento terra rara Érbio.	61
Figura 32 - Imagens de MET e espectroscopia por energia dispersiva para as amostras (a) CsPbI ₃ , (b) CsPbI ₃ : 1%Er e (c) CsPbI ₃ : 2% Er. Em (a) e (b) a imagem individual de nanocristais indicando o plano cristalino (015).....	63
Figura 33 - Análise da difração de elétrons de área selecionada (SAED) pelo <i>software</i> CrysTBox.	64

LISTA DE SIGLAS

AO	Absorção Óptica
DRX	Difração de Raio X
ETR	Elemento terra rara
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
PHMs	Perovskitas de haletos metálicos
PL	<i>Photoluminescence</i>
PQ	Pontos quânticos
QD	<i>Quantum Dots</i>
SAED	<i>Selected Area Electron Diffracton</i>
TR	Terra rara
UV	Ultravioleta
UV/VIS	Ultravioleta Visível

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grau de liberdade de um sistema de estado sólido.....	31
Tabela 2 - Configuração eletrônica dos ETR. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente.	35
Tabela 3 - Distribuição eletrônica do érbio na forma de átomos e na forma de íons trivalentes.	39
Tabela 4 - Composição da matriz vítrea.	47
Tabela 5 - Elemento terra rara Érbio quantificado para ser adicionado ao sistema.	48
Tabela 6 - Níveis de energia característico do elemento terra rara Érbio.....	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
	2.1 ESTRUTURA CRISTALINA	16
	2.1.1 Rede Espacial, Nós da Rede e Células Unitárias	17
	2.1.2 Redes de Bravais	17
	2.1.3 Sólidos não cristalinos	19
	2.2 NANOTECNOLOGIA	22
	2.2.1 Escala nanométrica	22
	2.2.2 Propriedades ópticas e elétricas dos materiais nanométricos	24
	2.3 NANOCRISTAIS DESENVOLVIDOS EM MATRIZ VÍTREA	25
	2.4 MATERIAIS SEMICONDUTORES	26
	2.5 PONTOS QUÂNTICOS (PQ)	28
	2.6 CONFINAMENTO QUÂNTICO	30
	2.7 TERRAS RARAS (TR)	33
	2.7.1 Histórico	33
	2.7.2 Propriedades Gerais	34
	2.7.3 Propriedades Eletrônicas dos íons TR³⁺	36
	2.7.4 Os complexos de ETR	38
	2.7.5 ETR: Érbio	39
	2.8 PEROVSKITAS	42
3	MATERIAIS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	45
	3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	45
	3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	52
	3.2.1 Espectroscopia de absorção óptica UV/VIS (AO)	52
	3.2.2 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)	53
	3.2.3 Caracterização da estrutura cristalina por meio de difração de raio X (DRX)	53
	3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	54
	3.2.5 Difração de elétrons da área selecionada (SAED)	55
4	RESULTADOS	55
	4.1 RESULTADOS ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA (AO) E FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) – AMOSTRAS SEM O TRATAMENTO TÉRMICO	55
	4.2 RESULTADOS ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA (AO) E FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) – AMOSTRAS COM O TRATAMENTO TÉRMICO	57

4.3	RESULTADOS DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	60
4.4	RESULTADOS MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	61
4.5	RESULTADOS DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (SAED).....	64
5	CONCLUSÕES	65
6	POSSIBILIDADE DE EMPREGO DO MATERIAL ANALIZADO.....	66
7	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

Devido ao padrão cada vez mais elevado das tecnologias responsáveis pela fabricação de dispositivos eletrônicos, que alimentam os aparelhos que estão no atual cotidiano da sociedade, como *smartphones*, computadores, eletrodomésticos, carros etc., o aprimoramento de novos materiais se faz necessário. Em decorrência disso, o desenvolvimento destas tecnologias baseiam-se na ciência dos materiais, que ocupa papel importante neste contexto. Para compreender a física de diferentes materiais, a ciência dos materiais utiliza-se de experimentos e modelos baseados em simulações os quais permitem a descoberta de novos materiais ou mesmo o aprimoramento dos materiais já existentes (AGRAWAL, A. CHOUDHRY, 2016).

No campo dos nanomateriais, partículas que podem ser naturais ou artificiais, onde ao menos uma de suas dimensões está compreendida na faixa de 1 a 100 nm, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para que possa ser possível a compreensão de propriedades como efeito de superfície e efeito de tunelamento quântico, consideradas superiores quando comparadas a outros materiais tradicionalmente utilizados. Assim, essa classe de material atualmente atinge papel relevante em pesquisas para o desenvolvimento de semicondutores (WANG, G. et al; 2020). O emprego de nanomateriais semicondutores aprimoram propriedades no campo das optoeletrônicos, termoelétricos, spintrônicos e piezoelétricos (KUMAGAI, Y. et al; 2018).

Neste contexto, um material cristalino, a Perovskita, aparece como um candidato promissor para esse tipo de aplicação (RATHORE, S. et al; 2023).

A Perovskita é uma estrutura cristalina revelada pelo mineralogista alemão Gustav Rose, em 1839. Conforme a química do estado sólido, as Perovskitas descrevem uma estrutura cristalina, como é por exemplo a classe do sal gema, ou seja, existem vários compostos iônicos que pertencem à mesma classe. Portanto, o termo Perovskita é utilizado para definir vários compostos que seguem a mesma estrutura desse mineral que é o titanato de cálcio (CaTiO_3). Possui fórmula geral ABX_3 , onde A e B são cátions e X é um ânion, normalmente é o íon óxido O^{2-} ou íons haletos variando do cloreto ao iodeto (Cl^- , Br^- , F^-). Possui estrutura cristalina idealmente cúbica, onde um elevado número de elementos da tabela periódica pode ocupar os sítios A e B. Graças a compatibilidade química e estrutural entre as Perovskita as propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas podem ser reestruturadas, além da possibilidade de serem produzidas em filmes finos,

visto que semicondutores convencionais não possuem essa flexibilidade. Características como ferroeletricidade, ferromagnetismo, magnetoeletricidade, luminescência e supercondutividade são encontradas na Perovskita (RAPHAEL, E. et al; 2018)

Relacionado às suas propriedades, o cátion A confere a Perovskita resistência térmica e estrutural, enquanto o cátion B é o responsável pela atividade catalítica.

Quanto ao trabalho proposto, foi utilizado as Perovskitas de haleto metálicos (CsPbX_3) ao qual o cátion inorgânico césio (CsCO_3) ocupa o sítio A, para o sítio B o chumbo foi utilizado como íon metálico bivalente (PbI_2) e por fim, o iodeto de sódio (NaI) foi empregado como haleto.

Para o aprimoramento de suas propriedades, as Perovskitas bem como outros materiais semicondutores podem ser dopados com diversos tipos de elementos/íons. A dopagem de materiais semicondutores consiste em introduzir impurezas (outros elementos da tabela periódica) em sua estrutura cristalina. Um exemplo de dopagem em semicondutores é a adição de boro na estrutura cristalina do silício, essa prática pode aumentar a condutividade do silício a um fator de 10^3 quando em proporção de 1 átomo de boro para 10^5 átomos de silício (DE CAMARGO, A. S. S.; BOTERO, 2004).

Dessa forma, a utilização de íons TR como elemento dopante possui o objetivo principal de melhorar a capacidade de transmissão de dados, agindo como amplificadores ópticos nos diversos setores das telecomunicações. O íon terra-rara érbio, por exemplo, possui nível “metaestável” de grande importância para aplicação em amplificadores ópticos, principalmente quando utilizados em matrizes vítreas (GUVENC, C. M.; YALCINKAYA, 2019).

Contudo, mesmo que as propriedades das Perovskitas se mostrem interessantes e possibilitem diversas configurações garantindo assim uma ampla área de aplicação tecnológica, esse material se comporta de maneira instável em presença de umidade, calor e oxigênio (ZHAO, Y. et al; 2018). Uma alternativa para preservar os cristais de Perovskita contra a ação indesejada desses agentes, seria a utilização de uma matriz vítrea de proteção (ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D, 1978).

Diante disso, esse trabalho tem como princípio sintetizar e caracterizar uma Perovskita a base de Chumbo, a fim de avaliar a transição eletrônica dos nanocristais com os íons do metal de Terra Rara dispersos na matriz vítrea.

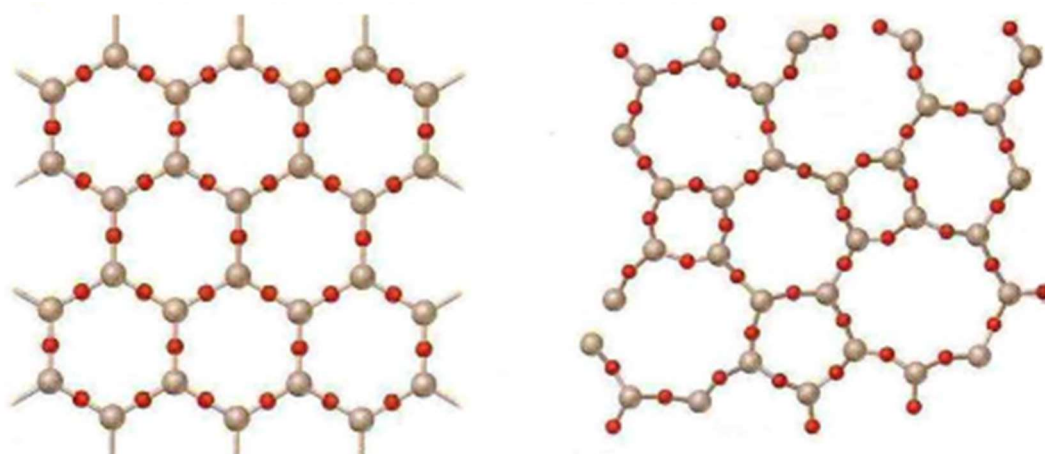
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Os materiais sólidos são classificados em função da regularidade com a qual seus átomos ou íons estão dispostos entre si. Um material é considerado cristalino desde que seus átomos estejam posicionados conforme um determinado arranjo periódico ao longo de grandes distâncias atômicas formando uma estrutura tridimensional, ou seja, possui um formato estrutural bem definido. Materiais metálicos, vários materiais cerâmicos e alguns polímeros são exemplos de materiais cristalinos (SMITH F; HASHEMI, 2012). Por outro lado, os materiais que não apresentam um arranjo atômico bem definido, sem padrão constante ao longo de grandes distâncias atômicas são denominados como materiais não cristalinos ou amorfos. Um exemplo clássico pode ser observado na **Figura 1**, onde é apresentado o diagrama bidimensional esquemático para ambas as estruturas da SiO_2 . Embora ocorra a mesma ligação de três íons de oxigênio com um íon de silício para os dois estados, não existe um arranjo ou ordem para a estrutura amorfa. Temperatura, bem como a velocidade de resfriamento a partir do líquido interferem diretamente na formação cristalina de um sólido, uma vez que para ocorrer a ordenação dos átomos, necessita-se de tempo (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020).

Em muitas das vezes as propriedades dos materiais cristalinos dependem da sua estrutura cristalina, ou seja, a forma como os átomos, íons ou moléculas estão distribuídos no espaço

Figura 1 - Arranjo bidimensional de um sistema cristalino e amorfo.



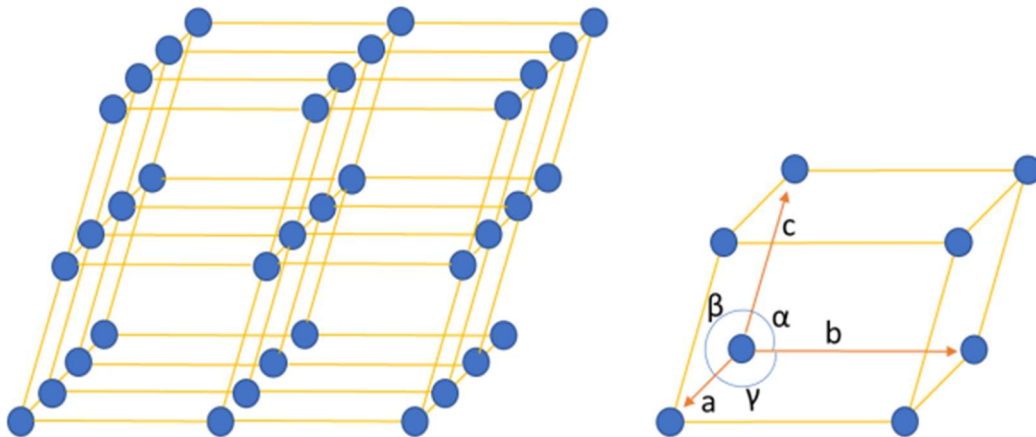
Fonte: Do autor, 2022.

2.1.1 Rede Espacial, Nós da Rede e Células Unitárias

Para os sólidos cristalinos, a organização que ocorre entre os átomos pode ser descrita conforme uma referência aos átomos dos pontos de interseção de uma rede tridimensional de linhas retas. Essa organização ou arranjo tridimensional infinito de pontos dá-se o nome de rede espacial. Em cada ponto ou nó existe um vizinho que possui as mesmas características (SMITH F. W.; HASHEMI 2012).

A ordem entre os átomos em uma estrutura cristalina é reconhecida pelo seu arranjo no espaço, portanto se faz conveniente subdividir esta estrutura em pequenas partes que se repetem, denominadas células unitárias. A célula unitária pode ser definida como sendo a menor ramificação da rede cristalina, cujo as propriedades dos materiais serão mantidas (KITTEL, 2004). As células unitárias são compostas por três vetores denominados de vetores de rede com origem no vértice da célula unitária. Esses vetores são nomeados de a , b e c . Na **Figura 2** estão representados: rede espacial, nós da rede, célula unitária bem como os vetores da rede (SMITH F. W.; HASHEMI 2012).

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



Fonte: Adaptado de SMITH; HASHEMI, 2012.

2.1.2 Redes de Bravais



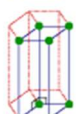


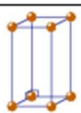

Ao variar a dimensão dos parâmetros de rede e o ângulo formado entre os vetores são obtidos 7 sistemas cristalinos distintos para uma célula unitária **Figura 3**. Esses sistemas ainda podem sofrer outra alteração quanto ao posicionamento dos

átomos no seu interior, chegando ao total de 14 arranjos, ou também conhecido com as Redes de Bravais **Figura 4**. As redes de Bravais tridimensional consiste em um conjunto de pontos com vetores de posição \vec{R} com a forma:

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

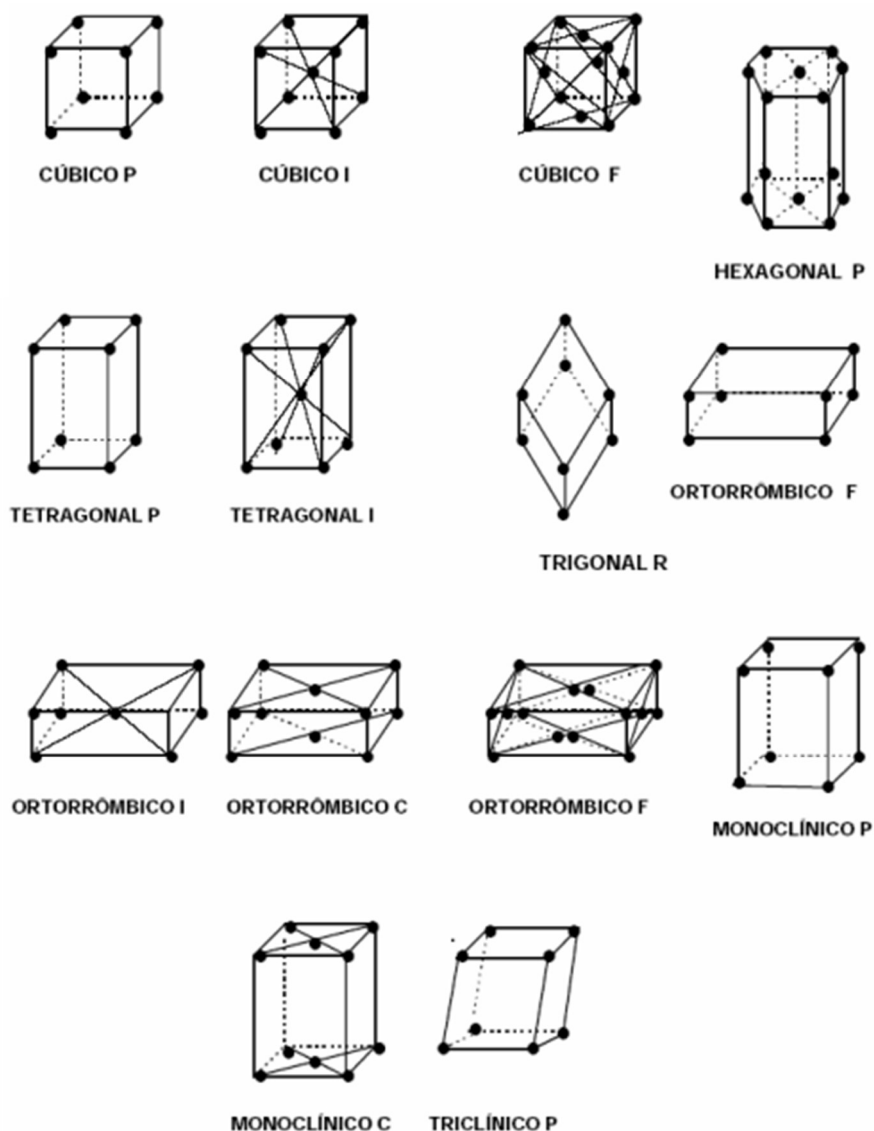
Onde $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ são três vetores não coplanares, possuem distância mínima nas suas respectivas direções em relação a origem, os fatores n_1, n_2, n_3 são números inteiros. O conjunto dos vetores \vec{a}_i da rede são chamados de vetores primitivos, sendo eles os responsáveis por preencher todo o espaço. Existem quatro tipos básicos de células unitárias, são elas: simples, de corpo centrado, de face centrada e de base centrada (ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D, 1976).

Figura 3 - Classificação dos cristais em função dos sistemas cristalinos.

	Sistema Cristalino	Geometria da célula unitária	Parâmetros da célula	Elementos de simetria
Grupo I	Cúbico		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	4 eixos simetria 3
	Tetragonal		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	1 eixo simetria 4 (ou $\bar{4}$)
Grupo II	Hexagonal		$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	1 eixo simetria 6 (ou $\bar{6}$)
	Trigonal		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1 eixo simetria 3 (ou $\bar{3}$)
Grupo III	Ortorrômbico		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	3 eixos simetria 2
	Monoclínico		$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $a \neq b \neq c$	1 eixo simetria 2 (ou $\bar{2}$)
	Triclínico		$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Sem eixo de simetria

Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2020.

Figura 4 - Relação entre os sistemas cristalinos e de Bravais.



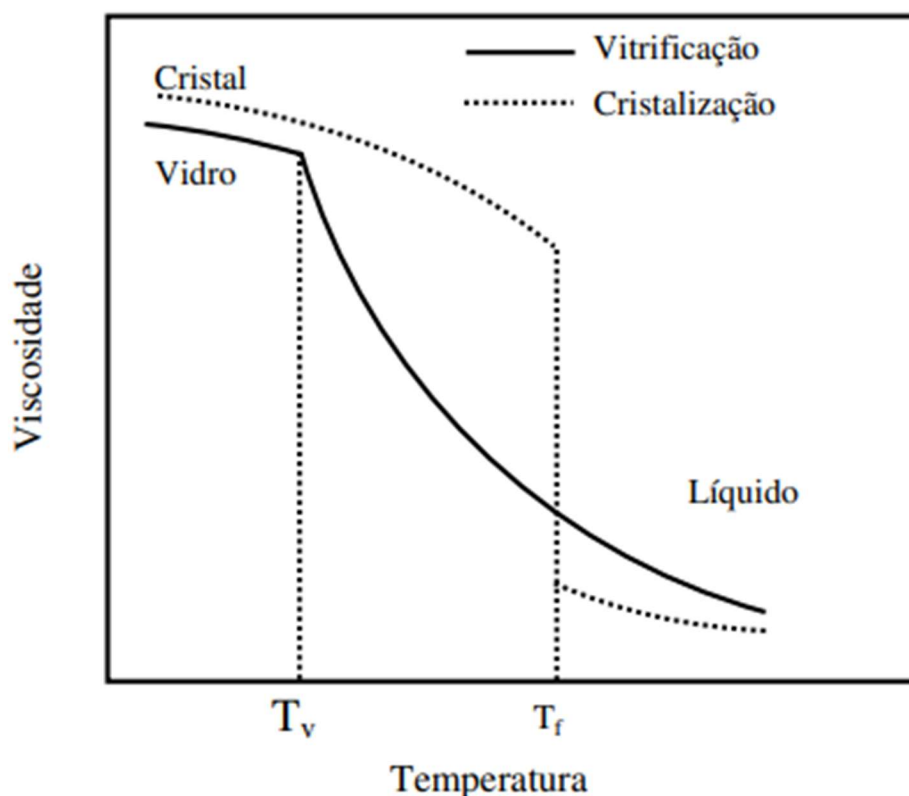
Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2020.

2.1.3 Sólidos não cristalinos

Também conhecidas como estruturas vítreas, os sólidos não cristalinos são formados por arranjos atômicos aleatórios e sem simetria ou ordenação de longo alcance. Essas estruturas são comumente encontradas em gases, em líquidos e em certos sólidos que normalmente são representados pelo vidro (ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P., 2003).

Um material apresenta estrutura amorfa se quando resfriado a partir do líquido ocorrer uma elevação contínua de sua viscosidade, **Figura 5**. Via de regra, quando o material atinge uma determinada temperatura o valor de sua viscosidade é da ordem de 10^{12} e 10^{13} P (poise, $1P = 1g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$), números muito próximos aos valores da viscosidade de materiais no estado sólido. Nesta condição, devido ao limitado movimento atômico, o rearranjo dos átomos não é possível e a cristalização do material não ocorre.

Figura 5 - Variação da viscosidade com a temperatura para materiais vítreos e cristalinos.

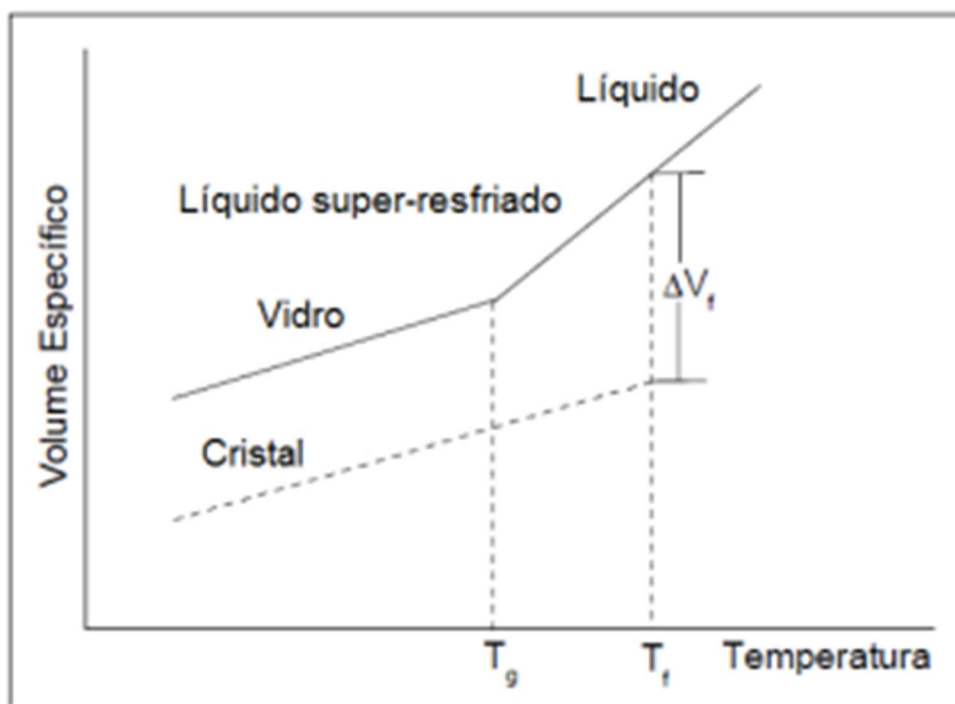


Fonte: CARAM, 2024.

Um outro parâmetro que pode ser utilizado para diferenciar o processo de obtenção da estrutura cristalina de uma estrutura amorfa é a medida da variação de volume do material líquido quando submetido ao resfriamento. Quando na cristalização do material, ocorre uma rápida variação de volume em determinada temperatura, fenômeno este denominado como temperatura de fusão, **Figura 6**. Isso ocorre devido a reorganização dos átomos para formar um cristal do material. Caso ocorra a vitrificação do material durante o processo de resfriamento, a variação de volume é constante, já que

a ordenação dos átomos não ocorre em sua totalidade (ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P., 2003).

Figura 6 - Alteração no volume durante o resfriamento de um líquido. Se houver o aparecimento de cristais, o volume diminuirá de maneira brusca na temperatura T_f . Entretanto, na falta de cristalização, o líquido permanecerá em equilíbrio metaestável até atingir sua vitrificação com aumento de volume constante.



Fonte: ARAÚJO, 1997.

Quando no resfriamento de um líquido superaquecido ocorre uma contração em seu volume e um aumento na sua viscosidade tendo como consequência um congelamento progressivo até a sua solidificação final. Ao atingir o ponto de congelamento, dois fenômenos podem ocorrer em função do resfriamento. Um resfriamento acelerado provoca a diminuição da mobilidade dos átomos, íons ou moléculas para se organizarem dando origem ao vidro. Por outro lado, um resfriamento a baixa velocidade permite que ocorra a organização dos átomos, íons ou moléculas permitindo a cristalização do material (KITTEL, 2004).

Na obtenção de vidros dopados com nanocristais, um resfriamento acelerado favorece além da formação do sistema vítreo, uma leve estabilidade dos precursores

responsáveis pela formação e desenvolvimento dos nanocristais. No resfriamento, pode ocorrer uma difusão dos precursores no vidro até a temperatura de transição vítrea, ou seja, até a temperatura que ocorre o movimento molecular (MARMOLEJO, E. M., 1995).

2.2 NANOTECNOLOGIA

O físico americano Richard Feynman há mais de 60 anos enxergou a possibilidade de manipular e controlar partículas muito pequenas. Em uma palestra ocorrida durante o encontro da Sociedade Americana de Física, Feynman sugeriu que não haveria limites físicos para, por exemplo, se escrever na cabeça de um alfinete, afirmando que havia “muito espaço lá embaixo” (MARCONE, G. P., 2016).

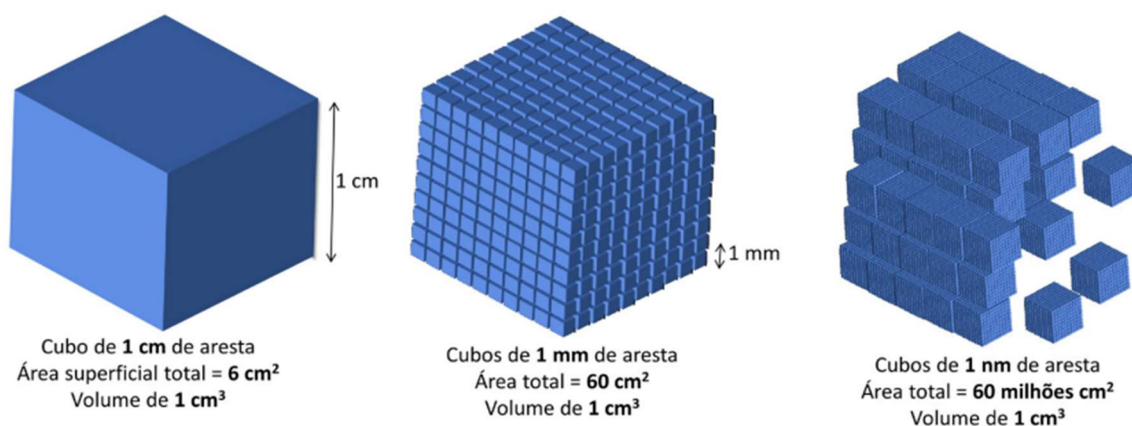
Embora a possibilidade de se trabalhar com a matéria na escala atômica fosse possível, sua comprovação experimental esbarrava na falta de equipamentos que pudessem realizar tal comprovação. Portanto, o advento de técnicas avançadas de microscopia se fazia necessário. Assim, em 1981 os cientistas Gerd Binnig e Heinrich Rohrer desenvolveram o microscópio de tunelamento por varredura (STM, do inglês scanning tunneling microscope). Desde então, muito se tem avançado no desenvolvimento de técnicas e tecnologias empregadas na formação e caracterização de diversos tipos de nanoestruturas, bem como em investigações sobre muitas de suas interessantes propriedades e potenciais aplicações, em áreas diversas como eletroeletrônica, medicina, agricultura e pecuária e meio ambiente. Neste contexto, dois termos são comumente utilizados em nosso cotidiano, são eles: nanociência e nanotecnologia (HUNT, W. H.; JOM 2004).

2.2.1 Escala nanométrica

De acordo com a norma ISO TS 27687, publicada em 2008 (ISO/TS 27687, 2008), são considerados nanomateriais que contenham partículas que possuam ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (1-100 nm). Assim, a nanociência aborda o estudo dos materiais nanométricos enquanto a nanotecnologia compreende a empregabilidade tecnológica destes materiais. Propriedades únicas dos materiais podem ser alcançadas por meio do emprego da nanotecnologia, seja no contexto molecular ou atômico. Os materiais

nanométricos podem apresentar propriedades bem superiores aos materiais da mesma composição na escala micro ou macroscópica. Essas propriedades são, em parte, devido ao aumento da área superficial do material em função do seu volume, **Figura 7**.

Figura 7 - Representação do drástico aumento da razão área de superfície / volume quando na escala em centímetros, dividido em cubos na escala em mm e por fim divididos na escala nm.



Fonte: SANFELICE; PAVINATTO; CORRÊA, 2022.

Quanto maior a relação entre a superfície / volume, maior será energia de superfície do material, tornando-o mais reativo, já que os átomos presentes na superfície do material possuem menor número de coordenação, isso decorre a uma menor estabilidade e maior reatividade em comparação com os demais átomos do interior do material. Tomando como o exemplo da **Figura 7**, temos as seguintes relações (superfície / volume) em função da superfície a :

$$a = 1 \text{ cm} \frac{A}{V} = 600m^{-1} \quad a = 1 \text{ mm} \frac{A}{V} = 6000m^{-1} \quad a = 1 \text{ nm} \frac{A}{V} = 6 \times 10^9 m^{-1}$$

Não apenas pela sua elevada área superficial, nanoestruturas com dimensões inferiores a 10nm podem se comportar como partículas de semicondutores e/ou PQ (BAKER, 2015), ou seja, átomos “artificiais” e, por este motivo, podem apresentar níveis discretos de energia, com o aumento do *band gap* do material (NARAIN, R., 2020).

Quanto a sua classificação, os materiais nanométricos são divididos em função de suas dimensões, zero-dimensão (0), uma dimensão (1D), duas dimensões (2D), três

dimensões (3D). Os PQ por exemplo, são classificados como zero-dimensão, ou seja, todas as suas dimensões se encontram na escala nanométrica (POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V., 2007).

2.2.2 Propriedades ópticas e elétricas dos materiais nanométricos

A estrutura eletrônica de cada material é responsável por suas propriedades ópticas como absorção, emissão, reflexão e transmissão. Essas propriedades ópticas, por sua vez, são dependentes mais especificamente da composição, tamanho e da morfologia de cada material. As propriedades ópticas são influenciadas pelo tamanho das partículas de cada material, sendo que, quanto maior o tamanho dessas partículas menor o espaçamento dos níveis de energia ou efeito quântico. Por outro lado, quanto menor o tamanho das partículas maior o espaçamento entre os níveis de energia.

Quando uma determinada partícula absorve luz, os elétrons presentes na banda de valência são promovidos para estados de energia mais elevados, ou seja, migram para a banda de condução e, ao retornar para seu nível de energia inicial, parte dessa energia é emitida na forma de luz, gerando os efeitos de luminescência.

Portanto, a absorção e emissão de luz em determinados comprimentos de onda dependem diretamente do tamanho e da forma desses nanomateriais devido a esses efeitos de confinamento quântico (SINGH, M, 2018) (DEOTALE, 2016).

As propriedades elétricas dos nanomateriais obedecem às mesmas regras que regem os materiais convencionais, ou seja, estão associadas ao transporte de elétrons, mais específico aos portadores de carga.

Para os nanomateriais em específico, as propriedades elétricas sofrem influência devido as dimensões e formato dos mesmos, algo semelhante ao que ocorre ao confinamento quântico, logo, quanto maior o *band gap* do material menor a sua condutividade elétrica (SHI, D.; GUO, Z.; BEDFORD, 2015). Nanomateriais semicondutores tem a tendência de apresentar menor condutividade elétrica quando comparado aos materiais na macroescala.

2.3 NANOCRISTAIS DESENVOLVIDOS EM MATRIZ VÍTREA

Alguns aspectos fundamentais do vidro fizeram dele um material único para solucionar problemas da engenharia ao longo dos milênios. Para a utilização de matriz vítrea como hospedeira para nanocristais, algo que despertou interesse da comunidade científica foi seu baixo custo e facilidade quanto a sua produção. Além disso, o vidro é conhecido por apresentar excelentes propriedades ópticas e se destaca pela possibilidade de emprego em uma gama de produtos, que vão desde dimensões na escala métrica quanto em escala nanométrica (ARAÚJO, E.B., 2005).

A técnica utilizada para a obtenção de nanocristais em matriz vítrea é relativamente simples, portanto, não depende de tecnologias avançadas. Basicamente, a técnica se resume em preparar os componentes químicos, pesar, homogeneizar, fundir e resfriar o *melt*, de forma abrupta, até a temperatura ambiente. Por meio do processo de fusão, ocorre a dissolução dos respectivos elementos formadores dos nanocristais na matriz vítrea. Com o rápido resfriamento, a cristalização da matriz vítrea não ocorre, outro ponto obtido com esse procedimento é de se evitar o crescimento desordenado dos nanocristais.

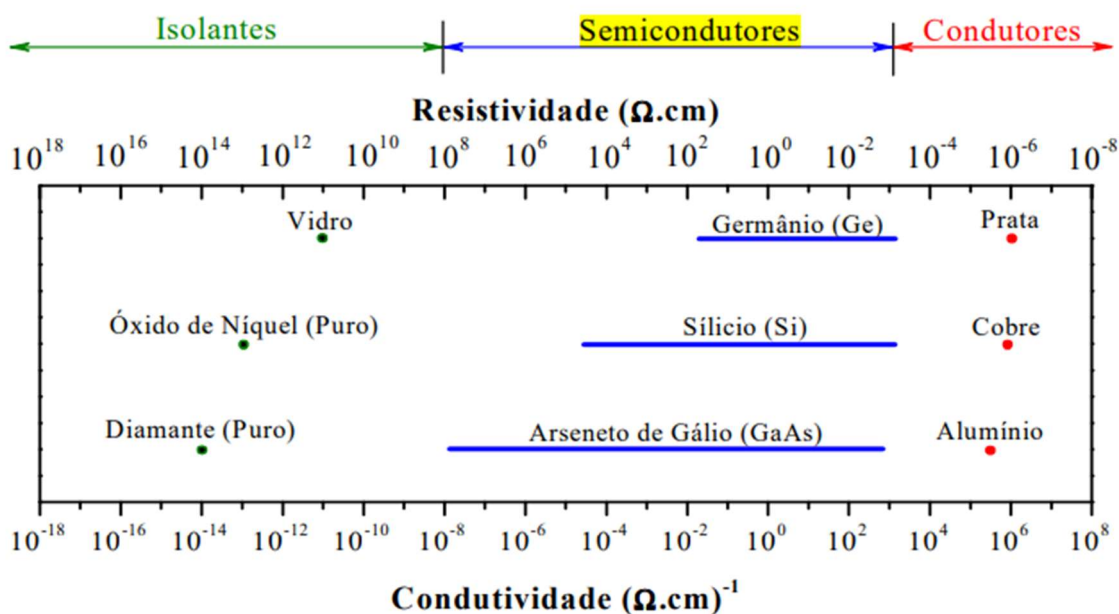
O tratamento térmico posterior é realizado a fim de favorecer o crescimento dos nanocristais, uma vez que o sistema fornece energia aos íons dos materiais semicondutores, permitindo a difusão, formação e crescimento dos nanocristais. Para este fim, parâmetros como tempo de permanência e temperatura de tratamento são determinantes para se obter um melhor controle a respeito do tamanho dos nanocristais.

Pesquisas a respeito da utilização de nanocristais em vidro são referenciadas desde a década de 30. Estudos das propriedades desses materiais foram realizados com o intuito de se identificar alterações quanto a sua coloração, estequiometria das ligas ternárias bem como o tamanho do cristal foram propriedades abordados para melhor compreensão. Além da alteração da coloração do material, outro ponto importante a ser analisado foi o deslocamento da banda para o vermelho, esse fenômeno poderia ser explicado tanto pelo crescimento dos nanocristais e por consequência diminuído o confinamento quântico ou a incorporação de elementos e alteração da estequiometria. Porém, em 1987, BORRELLI constatou por meio da DRX que a alteração da coloração estava relacionada a variação das dimensões dos nanocristais (BORRELLI, N. F., 1987).

2.4 MATERIAIS SEMICONDUTORES

Em função de sua caracterização elétrica, os materiais sólidos podem ser classificados em três grupos, sendo eles: Condutores, Semicondutores e Isolantes. A **Figura 8** abaixo descreve a condutividade elétrica e a resistividade elétrica dos principais materiais mencionados anteriormente. Importante ressaltar que quanto maior a resistividade elétrica de um determinado material, maior será a dificuldade de ocorrer passagem de corrente elétrica (SZE, S. M.; KWOK, K., 2006).

Figura 8 - Grandezas de Resistividade e Condutividade de materiais Isolante, Semicondutores e Condutores.



Fonte: Adaptado de SZE; KWOK, 2006.

Pode ser observado na **Figura 8** que os materiais classificados como isolantes possuem baixa condutividade (10^{-18} a $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), enquanto os materiais denominados condutores possuem comportamento contrário, ou seja, possuem alta condutividade elétrica ($10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Quanto aos materiais semicondutores, estes apresentam propriedades intermediárias entre isolantes e os semicondutores (10^{-8} a $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Sendo os materiais de grande relevância no contexto da eletrônica, a condutividade dos

semicondutores pode variar devido a temperatura, luz incidente, campo magnético e pela presença de impurezas contidas em sua composição (JAEGER, R. C.; BLALOCK, T. N., 2015).

Diferentemente dos condutores metálicos, os materiais semicondutores tendem a aumentar a condutividade elétrica em função do acréscimo de temperatura. Para a temperatura de 0 K (zero Kelvin), a banda de valência, encontra-se totalmente preenchida enquanto a banda de condução, totalmente vazia. Nesta condição o material possui um comportamento isolante. Em comparação aos condutores metálicos, a condutividade elétrica dos materiais semicondutores é inferior, porém o que os tornaram especiais em relação aos demais materiais é a sua capacidade de alterar suas propriedades em função de sua sensibilidade. Como exemplo, podemos citar os semicondutores intrínsecos, os quais são caracterizados por não apresentarem defeitos ou possuírem impurezas no seu retículo cristalino. Outro exemplo são os semicondutores extrínsecos que apresentam de forma intencional algum tipo de impureza em sua composição.

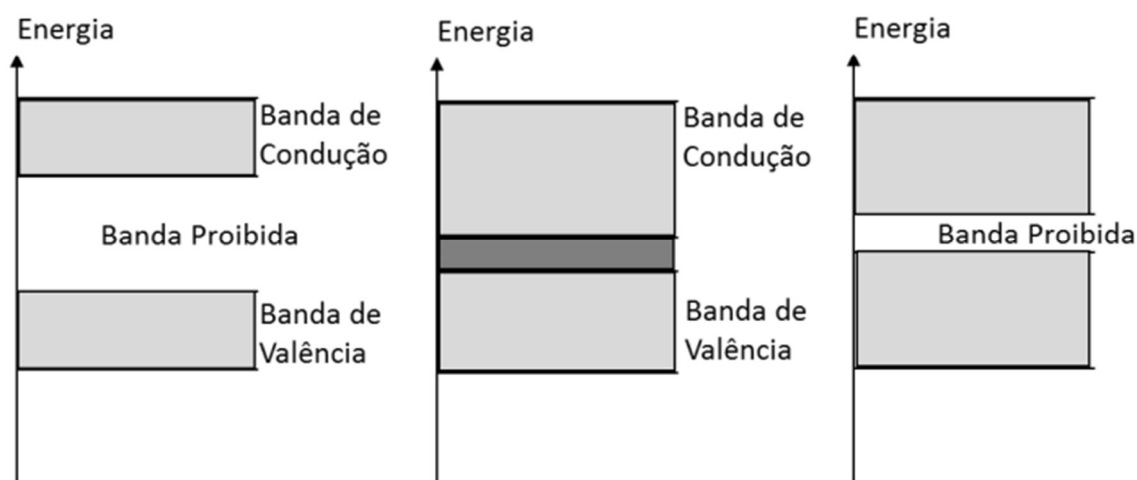
Para um melhor entendimento quanto as características físicas dos materiais semicondutores, se faz necessário uma melhor compreensão a respeito da teoria de orbital molecular, principalmente no que diz respeito ao mecanismo de condução.

Como apresentado anteriormente, os materiais sólidos apresentam estrutura cristalina, e/ou um conglomerado de átomos infinitos, essa característica resulta em uma sobreposição de orbitais adjacentes para a formação de ligações. Com a ligação de orbitais atômicos tem-se um orbital molecular ligante e outro orbital molecular antiligante. Quanto maior o carregamento de átomos ao sistema, maior a formação de orbitais moleculares devido a interferência de onda de seus orbitais atômicos, promovendo desta forma um conjunto de orbitais não-degenerados com reduzida diferença de energia dos níveis consecutivos. Nesse sistema, temos a obtenção da banda de energia, constituída pela formação de um contínuo de níveis de energia entre o orbital ligante de menor energia e o orbital antiligante de maior energia. A largura da banda pode ser determinada relacionando a interação entre átomos do sistema, sendo que, quanto maior for essa interação, maior será a diferença de energia entre os níveis e, por consequência, mais larga será a banda de energia (BACARO, et al., 2018).

As bandas de energia são afastadas por regiões proibidas de energia denominadas *gap*, sendo esse definido como a energia necessária para remover um elétron da camada de valência para a camada de condução. A unidade de medida para essa energia é

estabelecida em elétron-volts (eV). O *gap* é responsável por determinar a energia de absorção ou emissão do sistema. Materiais com valores de *gap* de no máximo 3,0 eV são considerados semicondutores, materiais com valores acima são considerados materiais isolantes. A **Figura 9** ilustra as bandas de energia para os materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Figura 9 - Bandas de energia dos materiais isolantes, condutores e semicondutores.



Fonte: Adaptado de CALLISTER; RETHWISCH, 2008.

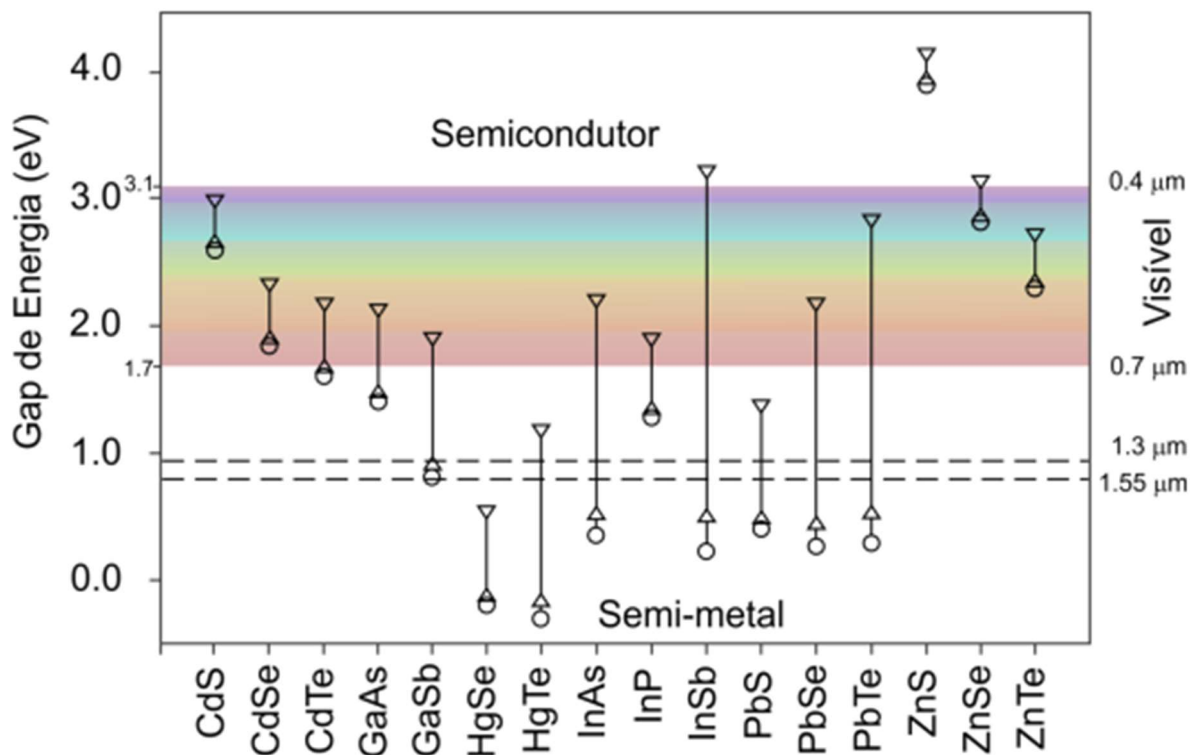
2.5 PONTOS QUÂNTICOS (PQ)

Os PQ, ou QD são materiais que nos últimos anos vem despertando grande interesse da comunidade científica principalmente em função das suas propriedades ópticas na região do visível, podendo resultar em diversas aplicações tecnológicas. Definidos como materiais semicondutores nanocristalinos, por apresentarem dimensões reduzidas, diâmetros que variam entre 1 e 10nm, estabelecem aos seus portadores (elétrons, buracos ou éxcitons) confinamento quântico em todas as direções (SILVA, 2015).

Dependendo da morfologia e do tamanho, esses PQ podem absorver e transmitir luz em toda a região do espectro eletromagnético visível (HARRISON et al., 2000), como demonstrado na **Figura 10**.

Ao denominarmos o material por um todo como *bulk*, presume-se que este terá um conjunto de propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas. Entretanto, em sua estrutura, os PQs contidos nestes materiais apresentam uma banda de valência de menor energia, e uma banda de condução de maior energia, ambas equivalentes aos conjuntos orbitais ligantes e anti-ligantes respectivamente quando comparado ao material *bulk* e como resultado, ocorre uma diminuição do gap.

Figura 10 - Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do PQ. Onde \circ marca o *gap* do *bulk*; Δ o *gap* de PQs com raio de 10nm e em ∇ *gap* de PQ com raio de 3nm. As retas tracejadas correspondem a região de comunicação óptica.



Fonte: Adaptação de HARRISON *et al*, 2000.

Na ocorrência de excitação com fótons de energia, superior ao *gap*, ocorre uma interação entre o fóton e um elétron da camada de valência. Nessa excitação, o elétron da camada de valência é promovido para a banda de condução, nessa condição, um espaço vazio e/ou buraco se origina com a saída desse elétron.

O buraco originado pela saída do elétron passa a se comportar como uma partícula positiva, interagindo com o elétron de forma a puxá-lo de volta ao seu estado original. A essa interação dá-se o nome de éxciton.

O período de vida de um éxciton é baseado na diminuição da energia absorvida, essa diminuição se origina na ocorrência de choques ou geração de vibrações (comum nos semicondutores macroscópicos), ou pela perda que ocorre durante a emissão de fótons com energia inferior ao fóton incidente e, portanto, a um comprimento de onda maior que o fóton absorvido (GAPONENK, 1998).

Para a obtenção de PQs que apresentem propriedades físicas interessantes, métodos de síntese vêm sendo utilizados, são eles: soluções coloidais (NORRIS et al., 2008), filmes finos (PACIFICI et al., 2007), implantação iônica em matriz transparente seguida por um tratamento térmico (ISHIZUMI et al., 2005), dentre outros.

Outra forma interessante para a produção de PQs e que é objeto deste trabalho, é o seu crescimento em um sistema vítreo hospedeiro utilizando o método de fusão-nucleação. Essa metodologia apresenta baixo custo e o controle do tamanho do PQs é realizado por meio da temperatura e do tempo de tratamento térmico.

2.6 CONFINAMENTO QUÂNTICO

Para um material *bulk* semiconductor, o par elétron buraco (éxciton) possui liberdade para trafegar ao longo de sua rede cristalina. Por outro lado, caso ocorra uma diminuição das dimensões do cristal, as dimensões das partículas acabam confinando a função de onda do éxciton em função da barreira de potencial de superfície, acarretando um aumento no valor do *gap* (MARTINS, 2012) (SCHMID, 2004).

O confinamento de elétrons e/ou buracos em decorrência da redução da dimensionalidade produz uma alteração considerável nas propriedades do material.

Esta condição pode ser atingida reduzindo a dimensão do elétron 2D para poço quânticos, para 1D em fios quânticos e posteriormente para 0D no ponto quântico. Nesta condição, o grau de liberdade no momento do elétron está relacionado com a sua dimensionalidade. Quanto a limitação de movimentos de portadores, temos para o poço quântico confinamento em uma direção e liberdade em duas direções, para o fio quântico, o portador possui liberdade em uma direção e confinado em duas. Conforme **Figura 11**,

no ponto quântico, o portador está confinado em todas as direções, anulando o grau de liberdade do sistema para zero dimensão (HARRISON M., 2000).

Em um sistema de estado sólido, onde D_l se refere ao grau de liberdade e D_c é o número de direções de confinamento, temos conforme a **Tabela 1** as seguintes possibilidades:

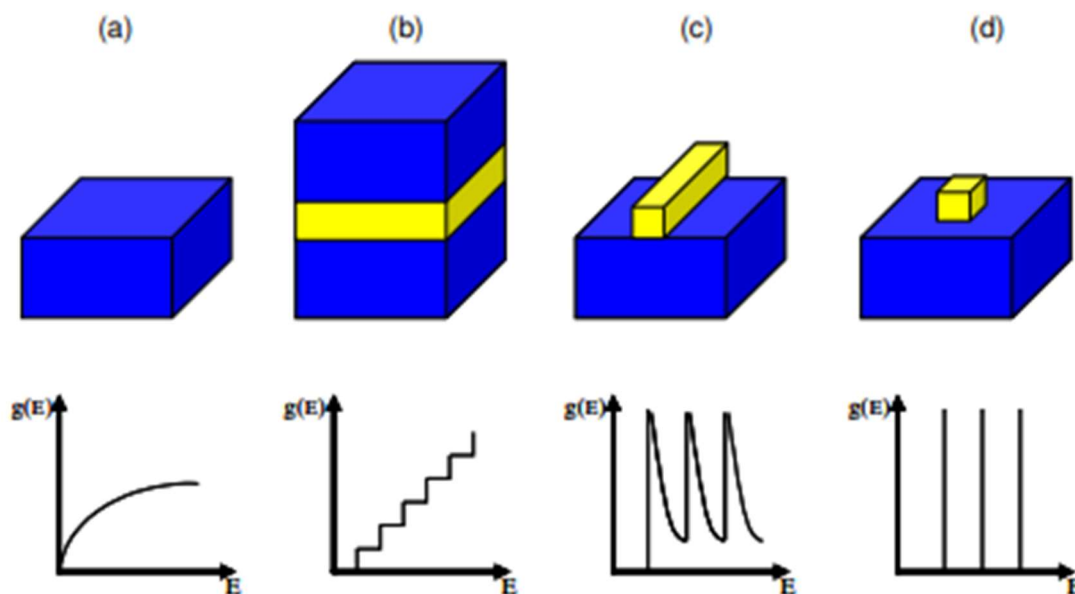
$$D_l + D_c = 3 \quad (2)$$

Tabela 1 - Grau de liberdade de um sistema de estado sólido.

<i>Sistema</i>	D_l	D_c
<i>Material Bulk</i>	3	0
<i>Poço Quântico</i>	2	1
<i>Fio Quântico</i>	1	2
<i>Ponto Quântico</i>	0	3

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Figura 11 - Confinamento das heteroestruturas em relação a dimensionalidade, de um material *bulk*-3D (a) até o PQ - 0D (d), passando por um poço-1D (b) e um fio quântico-2D (c) e suas respectivas densidades de estados.



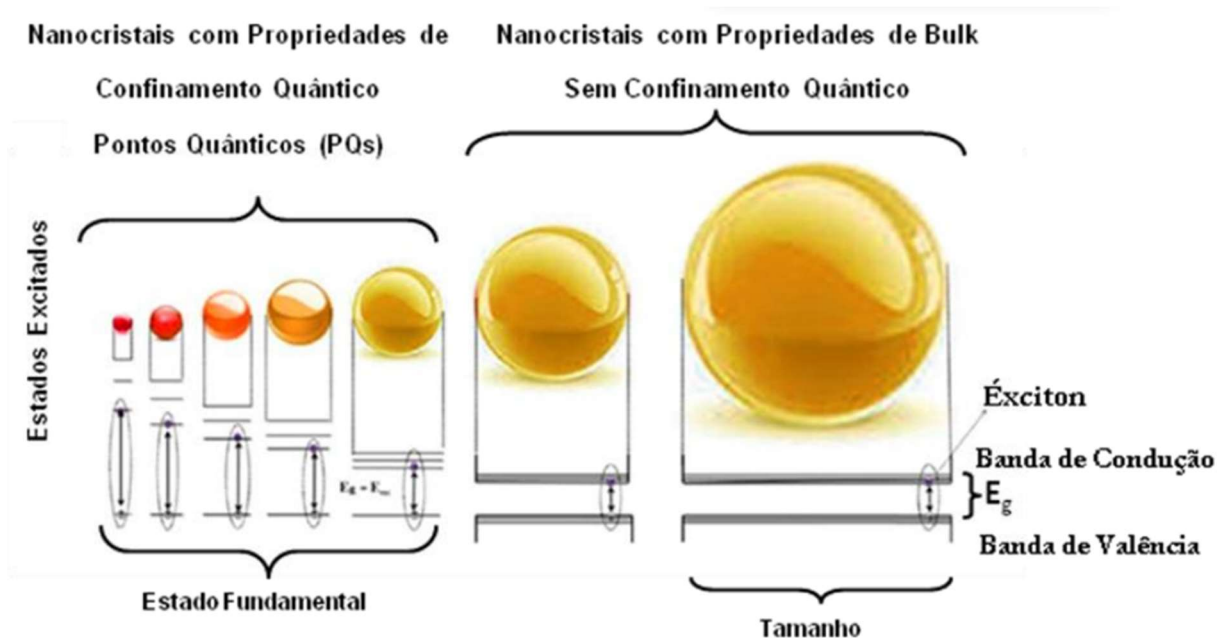
Fonte: PAVANI, 2016.

O primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional foi obtido em 1982 por EFROS & EFROS, nesse trabalho, foi gerado um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas (m_e, m_h , respectivamente para elétrons e buracos) e também uma simetria esférica para um ponto quântico de raio R , utilizando a aproximação de função envelope. O modelo proposto apresenta três casos de confinamento, comparando-se o raio de Bohr do material semiconductor *bulk* com o raio do ponto quântico (PAVANI, 2016).

- Confinamento fraco: Ponto quântico apresenta raio R maior que o raio de Bohr do elétron e do buraco;
- Confinamento médio: Ponto quântico apresenta raio R maior que o raio de Bohr do elétron, porém menor que do buraco;
- Confinamento forte: Ponto quântico apresenta raio R menor que o raio de Bohr do elétron e do buraco.

Pode ser observado na **Figura 12** a variação de energia do éxciton em função da variação dimensional da partícula para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de *bulk* sem o confinamento.

Figura 12 - Variação de energia do éxciton em função da dimensão da partícula para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de *bulk*.



Fonte: Adaptação de SILVA, 2015.

2.7 TERRAS RARAS (TR)

2.7.1 Histórico

A classificação dos óxidos de metais teve seu início em meados do século XVIII, na ocasião, os elementos eram denominados “terras” por estes serem considerados elementos sem grande relevância, ou seja, elementos simples (JUDD, B. R., 1962).

Em 1787 com a descoberta da Yterbita, mineral denso e escuro, na região de Ytérbia, Suécia tem-se o início a história dos ETR. Já em 1792, Johann Gadolin, descobriu haver neste mineral um novo elemento e o nomeou de Ítrea. Anos depois um novo elemento foi encontrado neste mineral o qual recebeu o nome de Céria. Nos dias atuais, o mineral Yterbia e/ou Yttria é conhecido como Gadolinita homenagem ao químico e mineralogista J.G. Gadolin (JUDD, B. R., 1962).

Entre os anos de 1839 e 1843, C.G. Mosander químico sueco, descobriu que a Yttria e a Céria eram uma mistura de óxidos. Para tanto, Mosander separou os elementos por meio da análise de pequenas diferenças na solubilidade e no peso molecular dos vários compostos, desta maneira, conseguiram separar os óxidos Lanthana e Didymia da Céria e os óxidos Érbia e Térbia, por meio da Yttria.

Os principais avanços oriundos da separação destes óxidos aconteceram a partir de 1859 após a utilização de um espectroscópio, que permitiu identificar diferentes padrões de emissão e absorção de elementos distintos (JUDD, B. R., 1962).

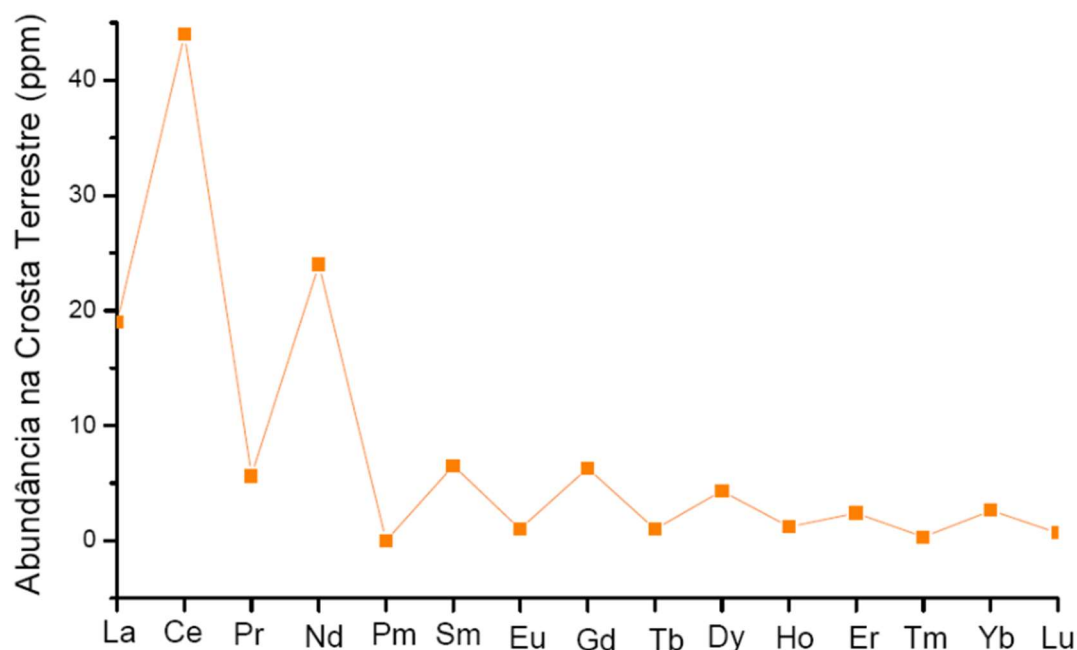
Entre os anos de 1879 e 1907, por meio da separação do óxido Didymia foram obtidos a Samária, Praseodymia, Neodímia e Európia. Para os óxidos de Érbia e Térbia, foram encontrados os óxidos Holmia, Thulia, Dysprósia, Ytérbia e Lutécia.

Por meio do trabalho do físico britânico H.G.J. Moseley onde, uma relação entre as frequências de raio X e o número atômico dos elementos foi obtida, entre os anos de 1913 e 1914, os íons de TR foram finalmente localizados e inseridos na tabela periódica. Entretanto, devido a sua complexidade na extração, só a partir da década de 50 foi possível sua obtenção de forma suficientemente pura para que ensaios para determinação de suas propriedades pudessem ser realizados.

Os ETR estão amplamente distribuídos pela crosta terrestre, o Cério é o elemento mais abundante sendo mais abundante do que o Boro, o Cobalto, o Germânio, o Chumbo, o Estanho e o Urânio. Além disso, os ETR ocorrem como constituintes de mais de

centenas de minerais e como traços em muitos outros. Neste contexto, o nome sugestivo de TR venha a ser empregado de maneira inadequado. Na **Figura 13** pode ser observado a abundância dos íons TR na crosta terrestre (RIBEIRO, C. T. M.; ZANATTA, A. R.; SARTORI, J.; NUNES, L. A., 1998).

Figura 13 - Abundância dos íons TR na crosta terrestre.



Fonte: RIBEIRO *et al*, 1998.

2.7.2 Propriedades Gerais

As TR são elementos compostos por Escândio e Ítrio, pertencentes ao grupo IIIB na tabela periódica, além de quinze membros do Lantânio ao Lutécio, da série Lantanídica. Na **Tabela 2** contém a configuração eletrônica desses elementos. Nela, os únicos elementos não derivados do Xenônio são o Escândio e o Ítrio, já o restante deles possuem a configuração deste gás nobre, seguida do preenchimento sequencial da camada 4f. Uma das propriedades mais interessante das TR são o fato de possuírem a camada 4f incompleta (com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu). As camadas mais externas, 5d e 6s, participam das ligações do elemento, e a 4f fica blindada por elas (JUDD, B. R., 1962).

Tabela 2 - Configuração eletrônica dos ETR. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente.

Elemento	Configuração
Sc (21)	[Ar]3d ¹ 4s ²
Y (39)	[Kr]4d ¹ 5s ²
La (57)	[Xe]5d ¹ 6s ²
Ce (58)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr (59)	[Xe]4f ³ 6s ²
Nd (60)	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm (61)	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm (62)	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu (63)	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd (64)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb (65)	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy (66)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Ho (67)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Er (68)	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tm (69)	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb (70)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu (71)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Fonte: JUDD, 1962.

Como é possível observar na **Tabela 2**, os elementos que possuem a camada 4f completa são apenas o Yb e Lu. Os elementos Sc, Y e La tem como orbitais parcialmente preenchidos, respectivamente, 3d, 4d e 5d, internos às camadas 4s², 5s² e 6s², mostrados na tabela acima. A maioria dos Lantanídeos apresentam estado de oxidação 3⁺, mas alguns podem apresentar também os estados de 2⁺ e 4⁺. O que torna ETR quimicamente semelhantes são as camadas externas totalmente preenchidas. É possível diferenciá-las a partir de propriedades físicas, estrutura cristalina, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f, e principalmente as propriedades óticas (JUDD, B. R., 1962).

2.7.3 Propriedades Eletrônicas dos íons TR³⁺

A blindagem sofrida dos íons TR trivalentes na camada 4f, é realizada pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Ela faz com que esses elementos não sintam de maneira relevante o campo cristalino presente no interior das matrizes e nos ligantes que estão inseridos, o que torna estes estados de energia com caráter atômico nos diferentes ambientes químicos. Ademais, esses íons possuem alto número de níveis, que podem possibilitar emissões do infravermelho até o UV, e muitos ocorrem em uma região do visível, **Figura 14**.

Em observações experimentais de transições eletrônicas entre estados 4f, os cientistas B. Judd (JUDD, B. R., 1962) e G. Ofelt (OFELT, G.S., 1962), consideram as transições nos ETR provenientes de uma variação de estados da configuração 4fⁿ e 5d. Dela surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e as transições são explicadas qualitativamente ou quantitativamente. A teoria descrita é conhecida como Judd-Ofelts. É possível obter outra visão desses fatos ao observar a absorção e emissão óptica desses íons.

Quando se trata da absorção, os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e estreitas, denominadas transições f-f. Como é descrito nas regras de seleção para o espectro atômico (QUIRINO, W. G., 2003), transições f-f isoladas dos íons lantanídeos não são permitidas. Na regra, é possível observar que em uma molécula centrossimétrica ou íon, as transições permitidas são aquelas que acompanham troca de paridade (LIANG, C.J., 2000), como a transição f-d. É importante recordar que os números quânticos secundários p e f são ímpares e s e d são pares, pois quando a simetria de um íon é retirada com um campo externo antissimétrico ou com a variação de algum estado com paridade oposta, as transições são permitidas, exemplo as f-f. A blindagem dos elétrons do orbital 4f, depois da complexação, ou seja, composto formado pela reação dos íons lantanídeos com ligantes orgânicos o espectro de absorção é fracamente perturbado.

Quando se trata de luminescência, suas emissões são provenientes de transições entre os níveis eletrônicos 4f^N. Na falta da interação entre os elétrons, ocorre o decaimento dos níveis de energia. Entretanto, em decorrência da interação Colombiana, o decaimento é removido e os níveis de energia são degenerados, chegando a números próximos de 20.000 cm⁻¹. Para as interações spin-órbita, as degenerações podem alcançar números da

ordem de 1000 cm^{-1} . Valores expressivos das constantes de acoplamento spin-órbita fazem com que os níveis individuais J estejam separados de maneira significativa. Portanto, íons lantanídeos trivalentes é caracterizado por um estado fundamental, com valores do momento orbital angular J e por um estado excitado numa energia kT normalmente superiores ao estado fundamental (WHAN, R. E.; CROSBY, G. A., 1962).

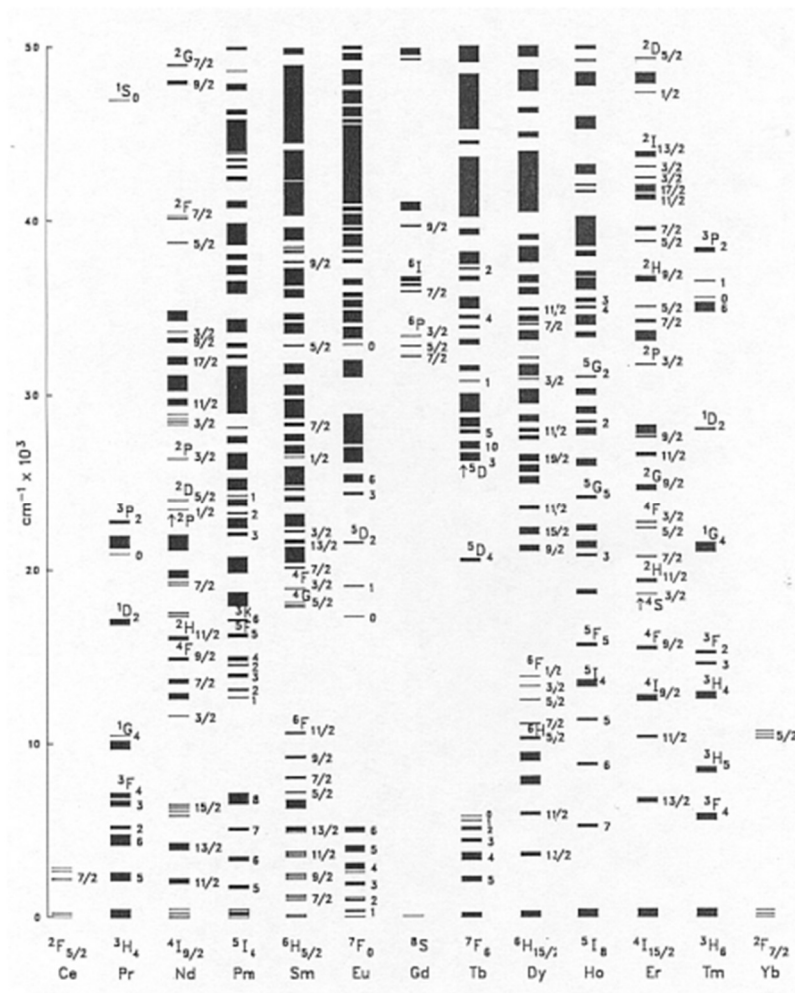
Os íons TR podem ser divididos em três classes distintas em função de suas faixas de emissão (WHAN, R. E.; CROSBY, G. A., 1962):

Emissores fortes: (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}).

Emissores fracos: (Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}). Para o Érbio, elemento dopante utilizado neste trabalho, existem duas transições características, sendo uma na região do visível, em torno de 550 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e outra em $1,55 \mu\text{m}$ ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) sendo essa a mais relevante devido a suas aplicações comerciais, como em dopantes de fibras ópticas.

Não emissores: (La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+}).

Figura 14 - Níveis de energia para os TR3+. Os níveis são obtidos por experimento de absorção no qual é incidida sobre o íon no estado fundamental radiação, cuja frequência é variada continuamente.



Fonte: Adaptado de HUANG, 2010.

2.7.4 Os complexos de ETR

A fim de solucionar os baixos valores de coeficiente de absorção dos íons lantanídeo livres, sistemas ligantes de alto coeficiente de absorção são complexados aos íons. Assim, estes ligantes em primeiro momento absorvem energia e posteriormente a transferem para o íon central por meio de relaxação cruzada, mais comumente denominada como efeito antena (ALPHA B., 1997).

2.7.5 ETR: Érbio

O Érbio, ETR pertencente à série dos lantanídeos, com número atômico 68, possui distribuição eletrônica conforme a **Tabela 3**.

Tabela 3 - Distribuição eletrônica do érbio na forma de átomos e na forma de íons trivalentes.

Configuração eletrônica dos átomos de Er	Configuração eletrônica dos íons de Er ³⁺
1s ²	1s ²
2s ² 2p ⁶	2s ² 2p ⁶
3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰
4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 4f ¹²	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 4f ¹¹
5s ² 5p ⁶	5s ² 5p ⁶
6s ²	6s ⁰

Fonte: JUDD, 1962.

Devido aos elétrons do orbital incompleto 4f^N, o seu nível metaestável possui relevância para aplicações em sistemas ópticos, pois o orbital incompleto é blindado em suas extremidades pelos orbitais 5s² 5p⁶ 6s². Esse fator, promove pouca interferência do material hospedeiro no orbital 4f^N, em função da baixa influência do campo cristalino, que é o campo elétrico formado por íons vizinhos do material hospedeiro (ALPHA B., 1997).

Pode ser observado na **Tabela 3**, que os íons 6s² e 4f¹² perdem respectivamente dois e um elétron, para sistemas vítreos onde ocorre a dopagem com érbio, este atuará na forma de íon mais estável, ou seja, Er³⁺ (SAMPAIO, J. A., 1997).

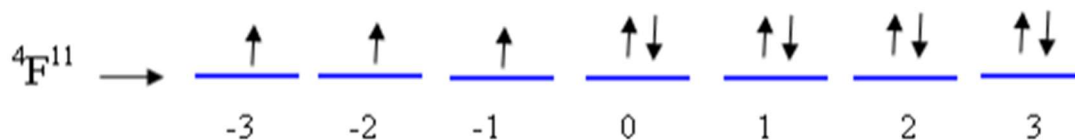
Conforme a regra de distribuição de Hund, os números quânticos principais para os íons érbio na forma trivalente são o $n = 4$ com 11 elétrons em sua camada de valência. Assim, serão compostos por três orbitais semipreenchidos conforme **Figura 14 e 15**, resultando em (GARCIA RIVERA, 2005):

- Spin Eletrônico total: $S_{\text{máx}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$
- Multiplicidade: $2S + 1 = 4$
- Momento orbital eletrônico total: $L_{\text{máx}} = 3 + 2 + 1 = 6$, correspondente a

letra *I*

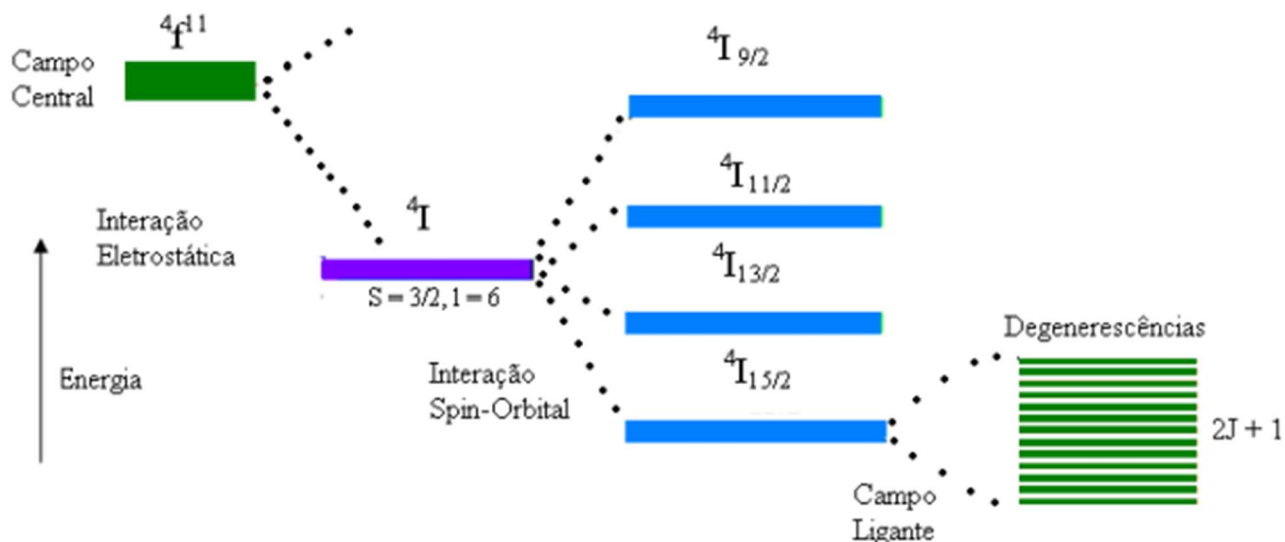
- Momento angular total igual a $15/2$ ($J = 9/2, 11/2, 13/2, 15/2$) – conforme figura 16.

Figura 15 - Distribuição eletrônica para o íon de Er^{3+} na subcamada 4f.



Fonte: Adaptado de GARCIA RIVERA, 2005.

Figura 16 - Níveis do íon trivalente de érbio desdobrado por várias interações.



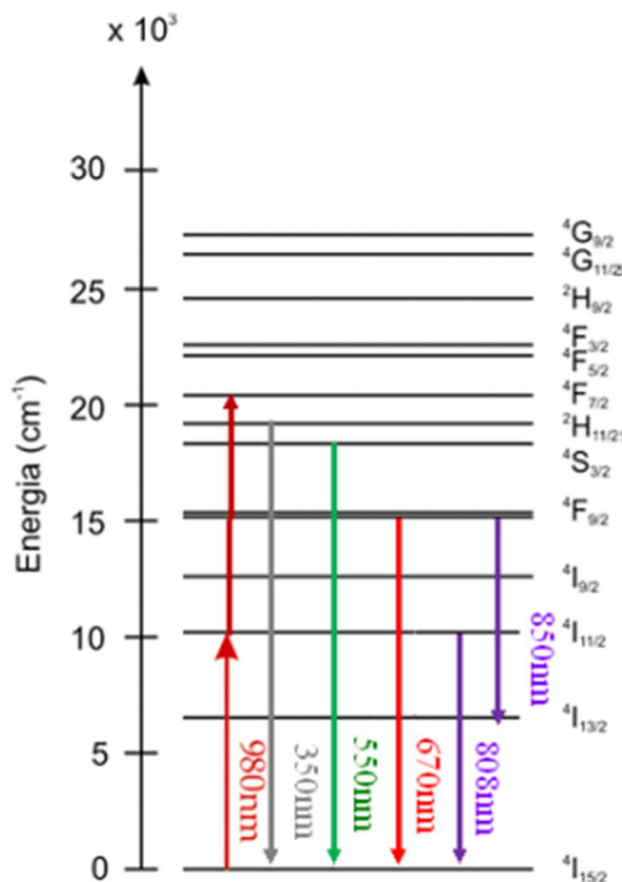
Fonte: AVILA, 2012.

A utilização do ETR érbio como dopante em materiais que tenham a finalidade de aumentar a capacidade de transmissão de dados em sistemas de transmissão é algo atualmente praticado. Neste contexto, o érbio tem a função de trabalhar como amplificadores ópticos em setores como a telecomunicações por exemplo (BJARKLEV, A, 1993).

Assim, para este trabalho, o érbio foi escolhido como uma opção interessante para ser utilizado como dopantes em sistema de matriz vítrea na presença do composto Perovskita.

Na **Figura 17** são apresentados os processos de absorção por dois fótons e as emissões relacionadas aos possíveis decaimentos (DA SILVA, D. M, 2007).

Figura 17 - Diagrama de níveis de energia do Érbio (Er³⁺).



Fonte: Adaptado de DA SILVA, 2007.

Em decorrência as transições dos estados excitados ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4F_{9/2}$ para o estado fundamental ${}^4I_{15/2}$, pode ser observado as emissões em função aos comprimentos de onda do verde (530nm e 550nm) e do vermelho (670nm) (55).

Quando ocorre a absorção de um fóton, este causará a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, posteriormente um segundo fóton vai induzir a transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$. Essas emissões são provenientes do processo de conversão ascendente, que se baseia no mecanismo de absorção do estado excitado (KAHN, H.,2010)

Na ocupação do nível ${}^4F_{7/2}$, e a partir dele irão ocorrer transições não radiativas para os níveis excitados ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4F_{7/2}$ (55). A partir destes níveis serão emitidos fótons com comprimento de onda em 530nm e 550nm. Caso ocorra o decaimento não radioativo para o estado excitado ${}^4F_{9/2}$, onde posteriormente possa ocorrer uma transição para o estado fundamental promovendo a emissão do fóton com comprimento de onda de 660nm (DOREMUS, R.H., 1994) (KOBAYASHI, R. A., 2008).

Esse processo de conversão ascendente necessariamente nem sempre é possível de ser observado, isso ocorre devido a dependência existente entre a matriz utilizada, ou seja, entre a janela de transmissão no visível e a energia do fônon (KOBAYASHI, R. A., 2008).

2.8 PEROVSKITAS

As estruturas cristalinas de um sólido consistem na designação dada ao conjunto de propriedades que resultam da maneira que estão ordenadas no espaço atômico ou molecular dos elementos que as constituem. Entre elas existe a Perovskita, descoberta a partir do mineral Titanato de Cálcio (CaTiO_3), nos Montes Urais, na Rússia. O mineralogista responsável por seu descobrimento foi Gustav Rose, que nomeou a estrutura em homenagem a outro colega de profissão, Lev Alekseyevich von Perovski. Ante ao exposto, pode-se dizer que o termo Perovskita é usado para nomear a classe de estruturas cristalinas que são semelhantes ao CaTiO_3 . De forma regular, de acordo com a **Figura 18**, as PHMs contêm uma fórmula química do tipo ABX_3 , onde A é um cátion monovalente orgânico ou inorgânico, B é um íon metálico bivalente e X um halogênio (SUN; ZHOU; SONG, 2022) (PINTO, 2018).

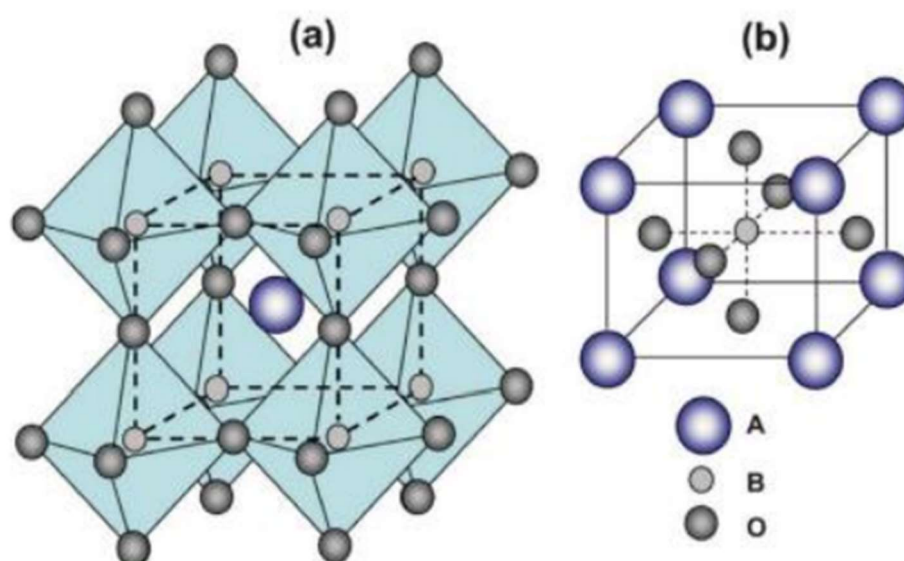
Em virtude do elevado rendimento quântico de PL, pico de emissão estreito, alta densidade de portadores de carga (GUVENC et al., 2019), separação e transporte de portadores de carga e cinética de recombinação lenta, alto coeficiente de absorção na região visível do espectro solar, para mais de uma elevada mobilidade de elétrons e buracos quando comparados a outros semicondutores, são motivos do porquê as PHMs são largamente estudadas (CHUN et al., 2018).

Essas propriedades possibilitam que as PHMs criem diodos de emissão de luz (LEDs), detectores de raio x, fotodetectores, geração de energia fotovoltaica e dispositivos de memória. Pesquisas mais recentes comprovam que a variação do haleto presente nas PHMs examina uma alteração na brecha de energia, dessa forma, o ajuste de composição pode entoar a cor da emissão ao longo do espectro visível (ZHANG et al., 2020).

Quanto a sua estabilidade, essa grandeza é influenciada pela energia eletrostática que é atingida de acordo com a posição que os cátions assumem na estrutura do material.

Deste modo, é necessário que o cátion que ocupe o sítio B tenha preferência por coordenação octoédrica, formando compostos estruturais estáveis com os sítios octaédricos. Outro fator importante, é que o cátion A tenha dimensões concordantes para ocupar o interstício gerado pelos octaedros posicionados nos vértices da célula. Para que isso seja possível, o cátion do sítio A deve possuir raio iônico superior a 0,9 Å e para o sítio B, superior a 0,51 Å (SPINICCI et., 2001).

Figura 18 - Estrutura de uma Perovskita ABO_3 - (a) Cátion A e (b) Cátion B no centro da célula unitária.



Fonte: Adaptado de SUNARSO, *et al*, 2011.

Em um contexto geral, as Perovskitas são materiais que apresentam uma extensa diversidade de composição química, já que vários materiais se encontram estáveis nesta estrutura e, portanto, permitem a substituição parcial dos cátions A ou B por outros metais com estados de oxidação distintos. Diferentes propriedades são obtidas para diferentes cátions, devido ao aumento do estado de oxidação do sítio B ou mesmo defeitos estruturais, os quais resultam em deficiência catiônica e/ou vacância de ânions de oxigênio (SUNARSO, J, 2011).

No ponto de vista histórico, é relatado que a primeira síntese de Perovskita foi realizada em 1882, pelo dinamarquês Haldor Topsøe. Porém, acredita-se também que Jacques-Joseph Ebelmen foi o pioneiro na síntese do material na forma de $CaTiO_3$, no

método de crescimento de fluxo, em 1851. Posteriormente, em 1893, o estudioso Wells realizou um estudo sobre a síntese de Perovskitas abrangendo o haleto de Chumbo e Césio, CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), amônio (NH_4) e Rubídio, RbPbX_3 . Mais a frente no tempo, em torno de 1947, o pesquisador dinamarquês C. K. Møller desenvolveu um trabalho, o qual sintetizou os cristais de CsPbCl_3 e CsPbBr_3 , que demonstrou que esses compostos continham uma estrutura tetragonal distorcida, que sofre uma mudança de fase para um arranjo cúbico quando exposta à altas temperaturas.

Em decorrência da facilidade encontrada ao sintetizar cristais, outros estudiosos desenvolveram estruturas com outros elementos, tendo em vista a substituição do Césio, fazendo o uso do cátion orgânico Metilamônio (CH_3NH_3), que concebe a estrutura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Br}$). Em torno do fim do século 20, o pesquisador David Mitzi sintetizou as PHMs, e destinou seus estudos para as propriedades físicas 2D. Esse estudo deu embasamento para Kohei Sanui, que realizou um projeto com o objetivo de estudar o confinamento quântico em Perovskitas, ao estimar propriedades ópticas de cristais 2D e 3D. O estudo permitiu a inserção desses materiais na óptica não linear e eletroluminescência, usando da AO e PL (JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019).

Quando se refere ao estudo dos cristais 3D, é importante pontuar que atualmente, pode-se obter na literatura trabalhos com excelência de conversão de energia a 22% em aplicação da Perovskita em células solares (KUMAR JENA, A, 2018).

Porém, mesmo que as propriedades das PHMs gerem altas expectativas em aplicações tecnológicas, esse material pode ser instável na presença de umidade, oxigênio e calor (GUVENC et al., 2019). Para solucionar o problema pode ser feita a dopagem do sistema, quando se fala de uma Perovskita coloidal, fazendo o uso TR ou metais de transição, com o intuito de causar uma distorção em uma rede cristalina, o que aumenta o fator tolerância de Goldschmidt, assim como pode diminuir a densidade de defeitos da estrutura cristalina (KUMAR JENA et al., 2018)). Outra solução é a utilização de uma matriz vítrea de óxido inerte, que possa envolver os cristais de Perovskita, os protegendo da irradiação da luz UV e do contato com o oxigênio e a umidade (YUAN et al., 2018).

3 MATERIAIS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As reações químicas dos materiais precursores, comumente sob a forma de pó, são normalmente empregados para a obtenção de óxidos complexos, como exemplo, titanatos, ferritas e silicatos (RAHAMAN, M. N., 2003). Neste trabalho, a síntese da PHMs, foi obtida através dos materiais precursores: CsCo_3 ; PbI_2 ; NaI .

Para a obtenção de uma matriz vítrea com as seguintes características, transparência, seca e ausência de bolhas, foi realizado um estudo no qual as características de cada componente foram compreendidas a fim de posteriormente a sinterização, fosse obtido um material o mais homogêneo possível. O óxido de silício (SiO_2) e o óxido de boro (B_2O_3) principais matérias primas para a obtenção da matriz vítrea, o óxido de alumínio (Al_2O_3) que atua como modificador e como inibidor de umidade, ou seja, diminuir a absorção de água do sistema. Na **Figura 19**, pode ser observado os componentes utilizados para obtenção de matriz vítrea de Perovskita. Para melhor entendimento, os processos e/ou metodologia serão denominados de etapa, divididos em 7 partes, sendo que a **Etapa 1** diz respeito ao preparo da matriz vítrea de Perovskita.

Para a **Etapa 1**, no preparo das amostras de matrizes vítreas de Perovskitas, foi utilizado uma balança analítica do fabricante Shimadzu modelo AUX 220 **Figura 20**, na qual foram pesados os componentes conforme descritos na **Tabela 4**. Posteriormente a pesagem e homogeneização dos materiais, a mistura de coloração amarela foi armazenada em um béquer conforme **Figura 21**.

Figura 19 - Componentes composição de matriz vítrea de Perovskita.



Fonte: Do autor, 2023.

Figura 20 - Balança analítica Shimadzu modelo AUX 220.



Fonte: Do autor, 2023.

Figura 21 - Obtenção de mistura homogênea (pó).

Fonte: Do autor, 2023.

Tabela 4 - Composição da matriz vítrea.

Componente	Estequiometri	Massa (g)	Fabricante	Pureza
a				
<i>SiO₂</i>	40	24,0320	Sigma-Aldrich	99,9%
<i>Al₂O₃</i>	1	1,0196	Vetec Química fina	N / informado
<i>B₂O₃</i>	39	27,1440	Sigma-Aldrich	99,98%
<i>Nal</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: Elaborado pelo autor, 2023.

Para a **Etapa 2**, a mistura obtida na etapa 01 foi separada em 03 cadinhos cerâmicos contendo 9 gramas de material por cadinho **Figura 22**. Um dos cadinhos foi separado para servir como amostra padrão, ou seja, essa amostra não recebeu mais inclusão de qualquer outro elemento.

Para a **Etapa 3**, na dopagem do sistema, foi utilizado como elemento dopante o Érbio, este foi pesado e adicionado ao sistema conforme proporção descrita na **Tabela 5**,

novamente foi realizada uma mistura para que houvesse a perfeita homogeneização entre os elementos.

Para a **Etapa 4**, os dois cadinhos contendo 1% e 2% de dopante Érbio e o cadinho com a amostra padrão foram levados a um forno para o processo de fundição.

Figura 22 - Separação das amostras, 9 gramas em cada cadinho.



Fonte: Do autor, 2023.

Tabela 5 - Elemento terra rara Érbio quantificado para ser adicionado ao sistema.

Elemento dopante	Massa (gramas)	Porcentagem Érbio (m/m da matriz)	Fabricante	Grau de pureza
Érbio	0,0899	1%	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Érbio	0,1798	2%	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Para a **Etapa 5**, processo de fundição, as amostras foram devidamente nomeadas e separadas. Um bloco de grafite foi posicionado no interior do forno (fabricante Jungmod: LF 00613) pré-aquecido a temperatura de 1200°C, isso foi feito para minimizar a presença de oxigênio na atmosfera do equipamento, algo interessante para evitar reações deste elemento com as amostras **Figura 23 e 24**.

Figura 23 - Forno fabricante Jung-mod: LF 00613 aquecido previamente a temperatura de 1200°C.



Fonte: Do autor, 2023.

Figura 24 - Bloco de grafite utilizado para minimizar a presença de oxigênio na atmosfera do forno.



Fonte: Do autor, 2023.

Para a **Etapa 6**, o forno atingiu novamente a temperatura de 1200° C, já que houve uma redução na temperatura em função da abertura da porta e para que houvesse um equilíbrio térmico entre a atmosfera do forno e bloco de grafite. Com a utilização dos equipamentos devidos, os cadinhos foram posicionados no interior do forno permanecendo na temperatura de 1200° C por 10 minutos **Figura 25**. Os mesmos foram retirados do forno e o resultado da fundição, um *melt*, foi vertido sobre uma chapa de aço inox em temperatura ambiente utilizada como lingote. Com o uso de um bloco metálico também de aço inox, as amostras foram prensadas até atingirem a espessuras de 2mm **Figura 26**. As amostras obtidas foram separadas em função da dopagem e posteriormente, nomeadas, **Figura 27**.

Figura 25 - Obtenção das amostras por fusão a 1200°C.



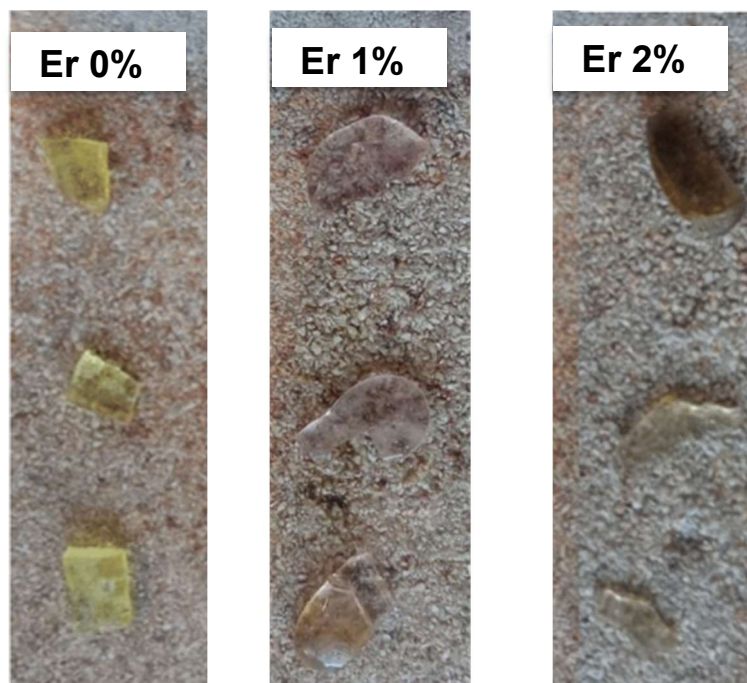
Fonte: Do autor, 2023.

Figura 26 - *Melt* vertido e prensado em temp. ambiente.



Fonte: Do autor, 2023.

Figura 27 - Obtenção das amostras para caracterização óptica.



Fonte: Do autor, 2023.

Para a *Etapa 7*, posteriormente a caracterização óptica (AO-PL) as amostras contendo 1% de Érbio e amostra padrão voltaram ao forno a fim de obtenção da síntese da matriz por meio de tratamento térmico.

Para a realização desta etapa, o forno foi pré-aquecido à temperatura de 500°C. As amostras foram tratadas em temperatura constante com três tempos de tratamento diferentes, 1, 3 e 6 horas, para todas as amostras submetidas ao tratamento térmico, o resfriamento foi abrupto, ou seja, do forno a 500°C para temperatura ambiente. As amostras tratadas termicamente passaram novamente por caracterização óptica (AO-PL).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 Espectroscopia de absorção óptica UV/VIS (AO).

Para os semicondutores, o nível de absorção é uma propriedade relevante, principalmente quando em sua aplicação em dispositivos optoeletrônico. Em função da determinação do *band gap*, outros parâmetros podem ser obtidos, os quais possibilitam a designação de um determinado material em específico (ABDI JALEBI et al., 2020).

A caracterização por espectroscopia no UV/VIS utiliza a espectroscopia de fótons, utilizando luz na faixa do visível e do UV próximo. As moléculas sofrem nesta faixa de energia transições eletrônicas moleculares. A luz é composta por um conjunto de ondas eletromagnéticas, com comprimentos de ondas distintos, que podem ser separadas com a utilização de um prisma. A essa dispersão, dá-se o nome de Espectro, sendo o equipamento utilizado na espectroscopia UV/VIS chamado de espectrofotômetro (KUMAR JENA, A, 2018).

As amostras vítreas contendo os nanocristais de Perovskitas dopadas com elemento terra rara Érbio foram caracterizadas utilizando o espectrofotômetro UV-VIS-NIR do fabricante Shimadzu, modelo UV-2600, operando entre 200-900nm (6,19 a 1,38 eV) disponível no laboratório de física da matéria condensada da UFTM.

3.2.2 Espectroscopia de fotoluminescência (PL).

A espectroscopia de PL é baseada no fenômeno de luminescência que ocorre quando o sistema atômico absorve energia de um feixe incidente, transitando os elétrons do estado fundamental para outro de maior energia (processo de excitação). O retorno desses elétrons para o nível fundamental de energia (processo de emissão) pode ocorrer de duas maneiras: decaimento radiativo e/ou decaimento não radiativo. No processo não-radiativo, a energia é dissipada pela vibração e/ou aquecimento da rede cristalina enquanto que no processo radiativo os elétrons retornam ao nível fundamental de energia emitindo fótons. A análise da luz que é emitida fornece informações sobre os níveis de energia envolvidos nessa transição que são característicos de cada elemento, tornando o espectro uma identidade única (SERQUEIRA OLIVEIRA, 2010).

O equipamento utilizado para determinação dos parâmetros de PL das amostras foi o Espectrômetro Multicanal (Avantes, Avs-Rackmount-USB2) com comprimento de onda de excitação de 355 nm, este equipamento pertence ao laboratório de Física da matéria condensada da UFTM.

3.2.3 Caracterização da estrutura cristalina por meio de difração de raio X (DRX)

A DRX via metodologia do pó é uma ferramenta importante para permitir a caracterização de materiais policristalinos, essa metodologia consiste na comparação entre padrões obtidos, com os padrões armazenados em um banco de dados. O constante emprego da técnica de DRX deve-se à facilidade, tanto na preparação das amostras como na interpretação dos resultados obtidos. Essa técnica, trabalhando em conjuntos a métodos computacionais, permite grande número de análises, como por exemplo: direção de cristalização, distância interplanar entre os planos dos cristais, fases presentes no cristal e ainda parâmetro de rede do cristal (FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, 2020).

Para obtenção das propriedades cristalográficas das amostras vítreas de Perovskita dopadas com Érbio, foi utilizado um difratômetro XRD-6100 do fabricante Shimadzu, empregando a radiação monocromática Cu- α 1 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com passo angular de

0,02° na faixa de 10° a 40° com taxa de varredura de 0,5° min⁻¹. Este equipamento pertence ao laboratório de materiais magnéticos e supercondutores da UFTM.

Com o auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana, as amostras foram moídas a pó. Posteriormente, foram coladas a uma placa de vidro por meio de graxa de silicone do fornecedor Neo Comercial Ltda – lote 23798.

3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta importante para a caracterização de materiais já que é possível não só visualizar a morfologia como também permite identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, entre outros.

O fundamento do MET consiste na geração de um feixe de elétrons, o qual é transmitido através de uma amostra suficientemente fina (transparente ao feixe). Os feixes resultantes da interação com a amostra, combinados através da lente objetiva vão trazer informação interna do material analisado como morfologia, estrutura cristalina, defeitos etc. O instrumento usa como fonte de iluminação elétrons devido a seu pequeno comprimento de onda que é inversamente proporcional a energia do feixe incidente na amostra, por exemplo, 0,0025 nm a 200 kV e 0,0017 nm a 300 kV, permitindo observar estruturas com resolução inclusive na escala atômica.

Para a realização das imagens das amostras de Perovskitas dopadas com Érbio, crescidos em matriz vítrea, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol JEM-2100 acoplado a ele um analisador espectroscópio de raios-X por energia dispersiva Thermo Scientific. As imagens e/ou análises foram realizadas em conjunto com o Instituto de Física da Universidade federal de Goiás. As amostras para este fim foram moídas a pó com o auxílio de um almofariz e de um pistilo de porcelana.

3.2.5 Difração de elétrons da área selecionada (SAED)

Técnica realizada por meio do microscópio eletrônico de transmissão, a SAED consiste na caracterização da estrutura cristalina bem como a composição do material analisado.

Para os padrões de difração, a diferença entre uma estrutura amorfa e uma estrutura cristalina não é visualizada facilmente, já que existe uma mescla entre as duas figuras de difração possíveis, entretanto, se faz possível o cálculo das distâncias interplanares dos cristais, determinação do índice de Miller e o tipo de estrutura cristalina presente na amostra. Para que isso seja possível, se faz necessário que o ângulo de incidência entre o feixe e a amostra sejam modificados. Esta inclinação faz com que todos os planos da amostra apresentem um ângulo de Bragg com relação ao feixe, havendo, desta forma, a difração dos elétrons apenas onde existir planos cristalinos, ou seja, onde se aplicar a lei de Bragg (PADILHA e AMBROZIO, 1986).

4 RESULTADOS

Os resultados do estudo realizado por meio das técnicas de caracterização óptica AO; PL e estruturais DRX; TEM e SAED são apresentados nessa seção.

4.1 RESULTADOS ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA (AO) E FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) – AMOSTRAS SEM O TRATAMENTO TÉRMICO.

Os resultados apresentados neste tópico são de grande relevância para uma possível definição de aplicabilidade do material pesquisado.

Analisando os espectros da **Figura 28**, referentes as amostras de Perovskitas com 0%, 1% e 2% de dopagem de Érbio. É possível observar que a amostra padrão, ou seja, sem a dopagem de Érbio possui banda de absorção fora da região do visível e banda de emissão dentro da região do visível, esse comportamento foi descrito em literatura (GUVENC et al.,2019).

Para os espectros contendo a presença de Érbio 1% e 2%, foi possível observar a presença de bandas de absorbância na região do visível próximos, conforme os comprimentos de ondas em função dos níveis de energia dispostos na **Tabela 6**.

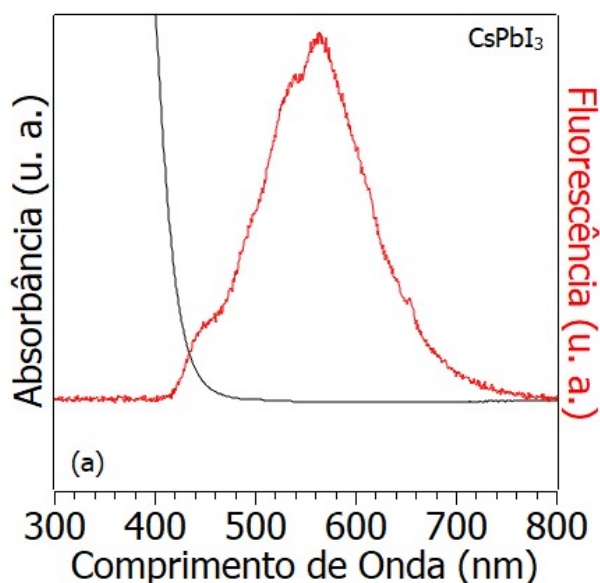
Tabela 6 - Níveis de energia característico do elemento terra rara Érbio.

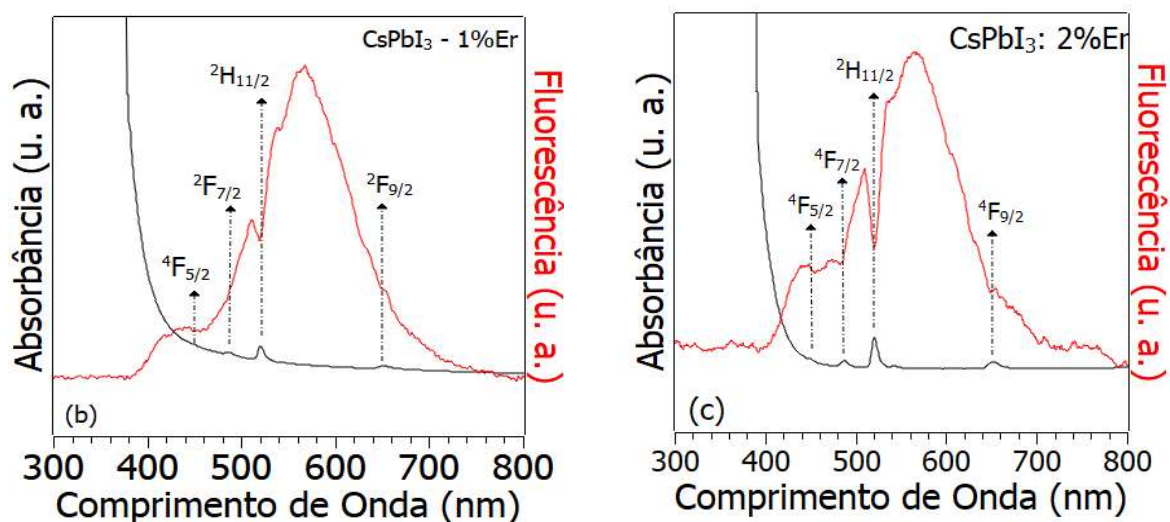
Níveis de energia	$\lambda(\text{nm})$
$^4\text{F}_{5/2}$	449
$^4\text{F}_{7/2}$	490
$^2\text{H}_{11/2}$	530
$^4\text{F}_{9/2}$	651

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Conforme a literatura, essas bandas de transição energética são características do elemento terra rara Érbio (CARNALL, W.; 1968) (LIU, S, 2008). Portanto, é possível afirmar que a incorporação do elemento terra rara Érbio ao sistema é responsável pela geração das transições energéticas de caráter radioativas e não radioativas com os cristais de Perovskita por meio de relaxação cruzada, ou comumente conhecido como efeito antena.

Figura 28 - Espectros gerados por meio dos ensaios de AO e PL para as amostras de matriz vítrea de Perovskitas com as seguintes adições de Érbio, 0%, 1% e 2%.





Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

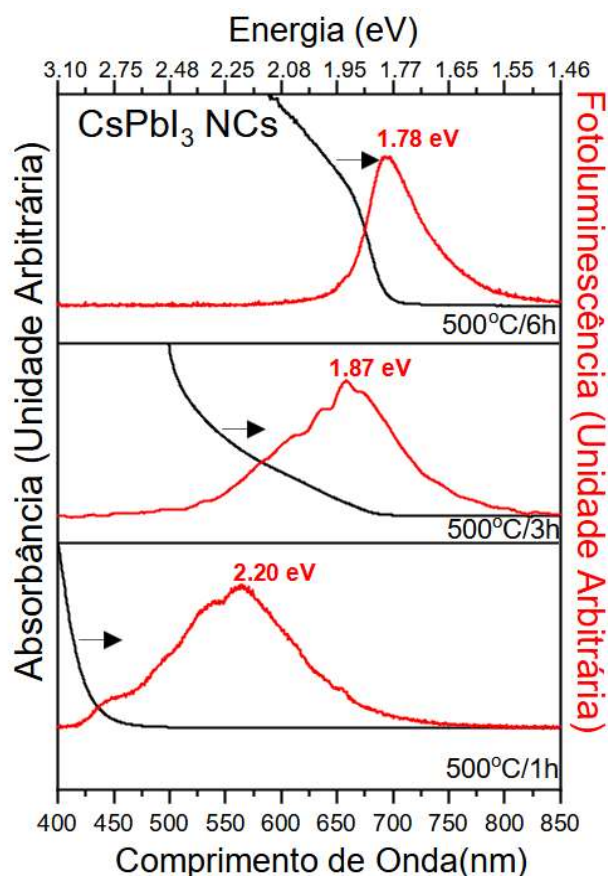
4.2 RESULTADOS ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA (AO) E FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) – AMOSTRAS COM O TRATAMENTO TÉRMICO.

Existe a possibilidade de mensurar alterações do confinamento quântico dos materiais em função do deslocamento ou mesmo na mudança do formato das bandas de energia dos espectros gerados por AO e PL (DA SILVA, 2008). A proposta para a utilização do tratamento térmico das amostras é justamente entender se haverá aumento do tamanho dos cristais de Perovskita e por consequência observar a possibilidade de alterações de suas propriedades ópticas em função da variação do confinamento quântico.

Espectros de AO e PL foram obtidos para nanocristais de CsPbI₃ em vidros dopados com Er para tratamentos térmicos realizados a 500°C por 1, 3 e 6 horas.

De acordo com a **Figura 29**, onde são apresentados os espectros de absorção e emissão da amostra CsPbI₃. Mudanças nas bandas de absorção e emissão são observadas com o aumento do tempo de tratamento térmico, ocorrendo o deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda (menores energias). Os picos característicos da banda de emissão são bem definidos com deslocamento de 565 nm para 694 nm (2,20 eV para 1,78 eV) dando fortes indícios do crescimento dos nanocristais de CsPbI₃.

Figura 29 - Espectros de absorção e emissão de nanocristais de CsPbI₃ em matriz vítrea hospedeira para diferentes tempos de tratamento a 500°C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

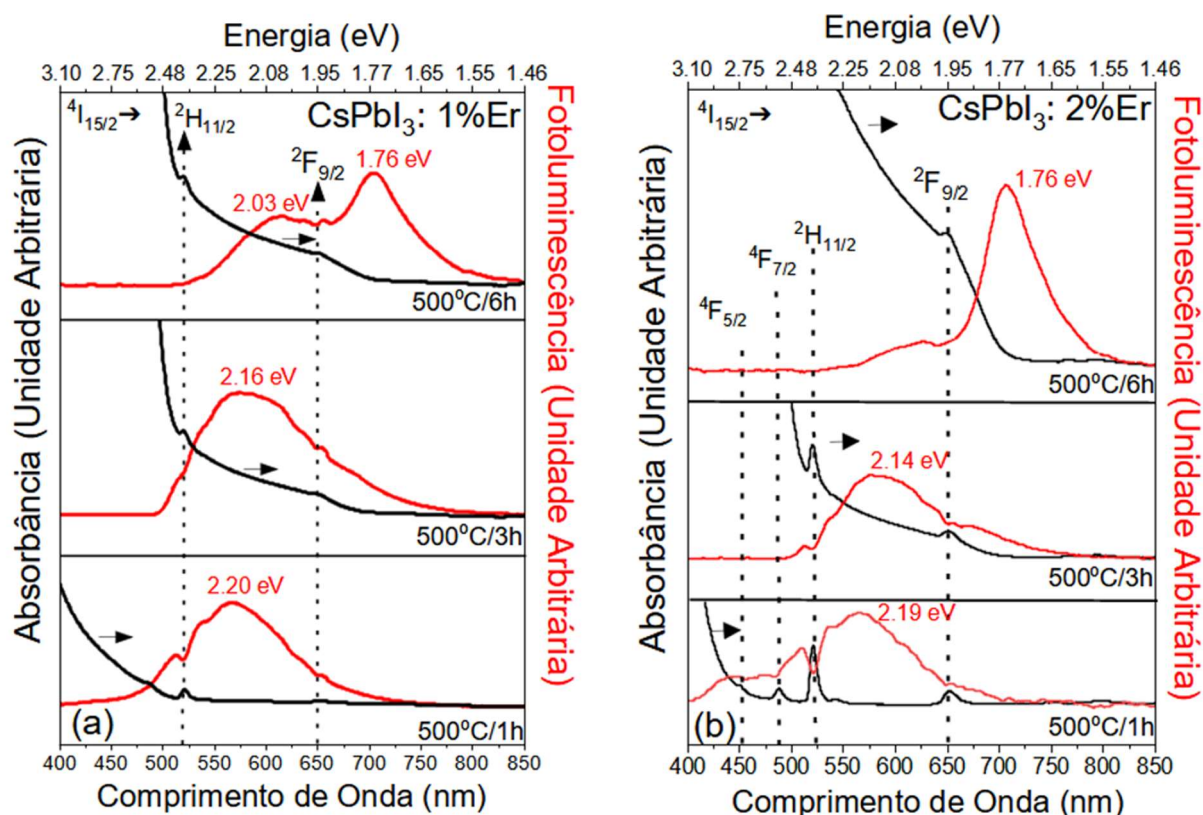
Analisando a **Figura 30**, onde são apresentados os espectros de absorção e emissão para as amostras (a) CsPbI₃: 1% e (b) CsPbI₃: 2% Er. Para os espectros contendo Érbio, foi possível observar a presença de bandas de absorbância na região do visível próximos, conforme os comprimentos de onda em função dos níveis de energia dispostos na **Tabela 06**.

A intensidade das bandas características dos íons de Er³⁺ aumentam com o aumento da concentração de Er³⁺. A mudança nas bandas de absorção e emissão dos espectros observadas nas amostras CsPbI₃: 1% Er e CsPbI₃: 2% Er em comparação com a **Figura 29** ficam evidentes com o aparecimento dos vales nos espectros de PL que coincidem com as bandas de absorção dos íons de Er³⁺, dando indícios da ocorrência de um processo de transferência de energia entre nanocristais de CsPbI₃ e os íons de Er³⁺. O deslocamento das bandas de absorção e emissão com o aumento do tempo de tratamento a 500° C são observados, evidenciando o aumento do tamanho dos nanocristais.

Neste espectro é observado para as amostras de CsPbI₃ com 1 e 2% Er³⁺ tratadas a 500 °C por 6 horas dois picos, sendo em 610 nm (2,03 eV) e em 704 nm (1,76 eV). Esses picos são atribuídos na literatura a diferentes fases cristalinas, sendo, a fase ortorrômbica em 610 nm e a fase cúbica em 704 nm (Yingying Tang, 2020) (Yong Wang, M., 2019). Dessa forma, as propriedades ópticas dos nanocristais de CsPbI₃ com 1 e 2% Er³⁺ ficam definidas em função do tipo da fase cristalina do semiconductor CsPbI₃ no qual a dopagem da amostra com íons de Érbio favorecem o aparecimento dessas fases.

Quando na substituição de Pb²⁺ por outros cátions, como Mn²⁺, por exemplo, a dopagem fornece uma possibilidade de aumentar o parâmetro t aumentando a razão do raio efetivo e , portanto, a estabilidade correspondente (Tyler J., 2022). Os menores raios iônicos do Er³⁺ (89 pm) quando comparados ao Pb²⁺ (119 pm), implicam em valores de indicadores t e μ de 0,886 e 0,533, respectivamente, sugerindo um aumento na estabilidade da Perovskita. Assim, inferimos que o pico em 1,76 eV (704 nm) para NCs com 2% Er³⁺ (amostra recozida em 6 horas) pode ser explicado pelo aumento da fase α , que corresponde a uma diminuição nas fases δ -CsPbI₃ e (β -CsPbI₃). Isso explica o incremento na intensidade dos picos de PL observados nas amostras de CsPbI₃ com 1 e 2% Er³⁺ tratadas a 500 °C por 6 horas. Assim, há uma competição entre PL das fases tetragonal e cúbica em amostras com 1% e 2% de Er³⁺ recozidas por 6 horas. É interessante observar que o OA dos íons Er³⁺ estão na mesma região espectral que as fases ortorrômbica e tetragonal e, portanto, os íons Er³⁺ podem levar a um processo de transferência de energia para a fase cúbica. Para amostras recozidas por 6 horas, pode-se ver que o estado eletrônico 4F^{9/2} dos íons Er³⁺ está entre as bandas de emissão das fases β e α dos NCs CsPbI₃. Assim, o processo de transferência de energia das fases β para α dos NCs CsPbI₃ pode ser melhorado com o aumento da concentração de íons Er³⁺.

Figura 30 - Espectros de absorção e emissão das amostras (a) CsPbI₃: 1% Er e (b) CsPbI₃: 2% Er em matriz vítrea hospedeira para diferentes tempos de tratamento a 500°C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

4.3 RESULTADOS DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

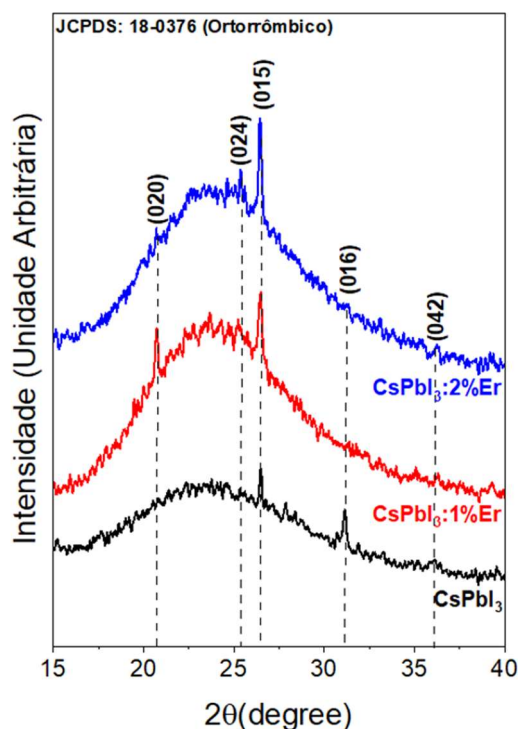
Os dados obtidos por meio do ensaio de DRX foram compilados utilizando o *software* Origin, essa ferramenta possibilitou a plotagem de um difratograma de intensidade / ângulo de difração. Para a análise dos dados, foi utilizado o programa X'Pert HighScore Plus acoplado ao banco de dados Card PDF-2-ICDD.

Analisando a **Figura 31**, pode ser observado a presença de 2 picos, o primeiro menos intenso no ângulo de 21° associado ao plano (020) e o segundo com maior intensidade no ângulo de 27° associado ao plano (015) com distância interplanar de 0,285nm, correspondente a estrutura ortorrômbica JCPDS-180376 (SUN et al., 2018).

Vale ressaltar, que a adição do elemento dopante Érbio 1% e 2% nas amostras de Perovskita não altera de maneira significativa a configuração do difratograma obtido. Caso

houvesse a incorporação do Érbio pelos cristais de Perovskita, ocorreria a variação do difratograma. Portanto, essa colocação vai de encontro aos resultados apresentados pelos ensaios ópticos, os quais não indicaram a presença do Érbio ligado aos cristais de Perovskita.

Figura 31 - Difratograma dos nano cristais de Perovskita com 0%, 1% e 2% de adição de elemento terra rara Érbio.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

4.4 RESULTADOS MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Para confirmar a formação de nanocristais de Perovskita em matriz vítrea dopadas com as concentrações de 0%, 1% e 2% de Er, foram realizadas medidas de MET conforme apresentado nas **Figura 32** a-b e **Figura 33** a-b, para as amostras (a) CsPbI₃, (b) CsPbI₃: 1%Er, (c) CsPbI₃: 2%Er. Espectros de raio-X por energia dispersiva foram realizados indicando a presença dos elementos formadores dos nanocristais Cs, Pb, I e do elemento dopante Er.

Os dados das imagens obtidas pela técnica de MET foram compilados pelo *software* ImageJ. Por meio deste *software*, foi possível obter a distância interplanar dos cristais bem como seu tamanho.

Pode ser observado na **Figura 32** b que o cristal apresenta uma geometria a qual pode ser considerada como ortorrômbica. Com a utilização do *software* ImageJ, foi obtido o valor médio aproximado do tamanho do cristal de 8 nm. Ao comparar o valor obtido com o valor proposto em literatura que é de aproximadamente 12 nm, podemos atribuir essa diferença a intensidade do confinamento quântico do material pesquisado neste trabalho, algo já mencionado e ilustrada na **Figura 12**. Outra grandeza fornecida pelo uso do *software* foi a distância interplanar, sendo o valor médio obtido de 0,29 nm, resultado coerente ao obtido por meio do DRX onde a estrutura cristalina foi relacionada a uma estrutura ortorrômbica de índice de Miller (015).

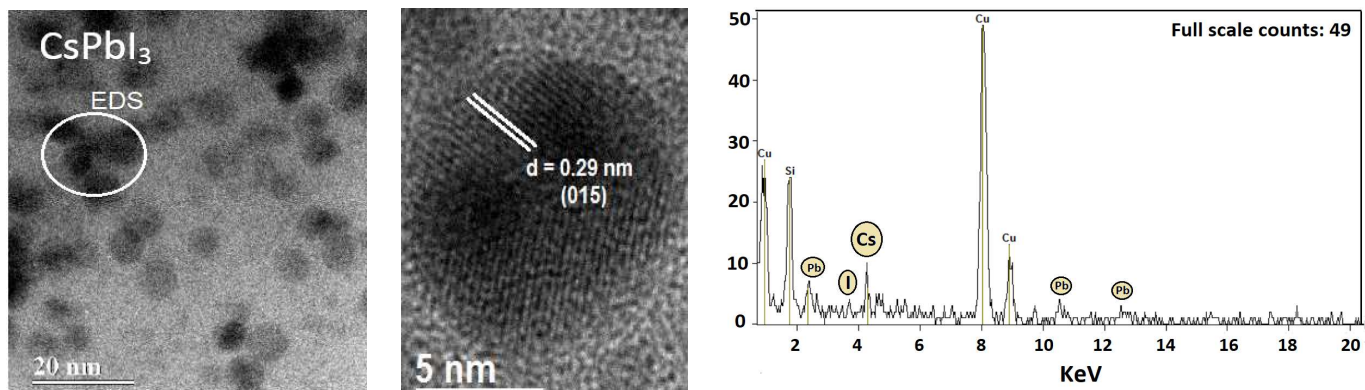
Analisando as **Figuras 32** a e **33** a, pode ser observado que o material apresenta uma morfologia na qual os cristais estão bem distribuídos na matriz, ou seja, existe uma uniformidade.

Quanto a análise da amostra contendo a presença de 1% do elemento Érbio, não foi observado alteração quanto a distribuição dos cristais, tamanho e distância interplanar. Algo que também foi observado na realização do DRX, fato qual reforça a afirmação que o ETR Érbio não está presente no cristal de Perovskita.

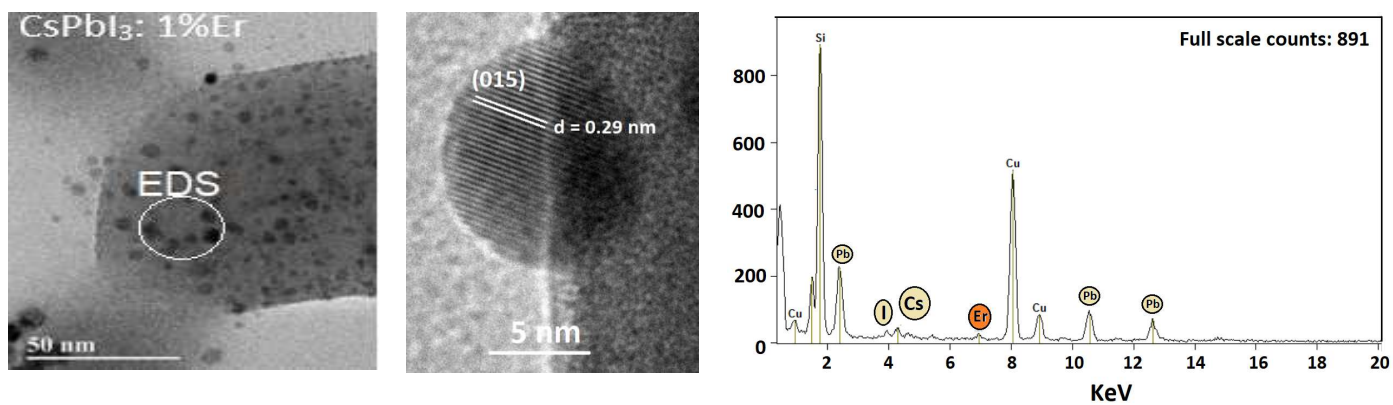
A análise das imagens e a estimativa do espaçamento (d) entre os planos cristalinos foram feitas utilizando o programa ImageJ, a partir do qual se encontrou uma distância entre os planos da rede de aproximadamente 0,29 nm, característicos do plano cristalino (015), correspondente a NCs de CsPbI₃ com estrutura ortorrômbica (JCPDF No. 18-0376). O plano cristalino (015) corresponde ao pico de difração observado nas medidas de DRX.

Figura 32 - Imagens de MET e espectroscopia por energia dispersiva para as amostras (a) CsPbI_3 , (b) CsPbI_3 : 1%Er e (c) CsPbI_3 : 2% Er. Em (a) e (b) a imagem individual de nanocristais indicando o plano cristalino (015).

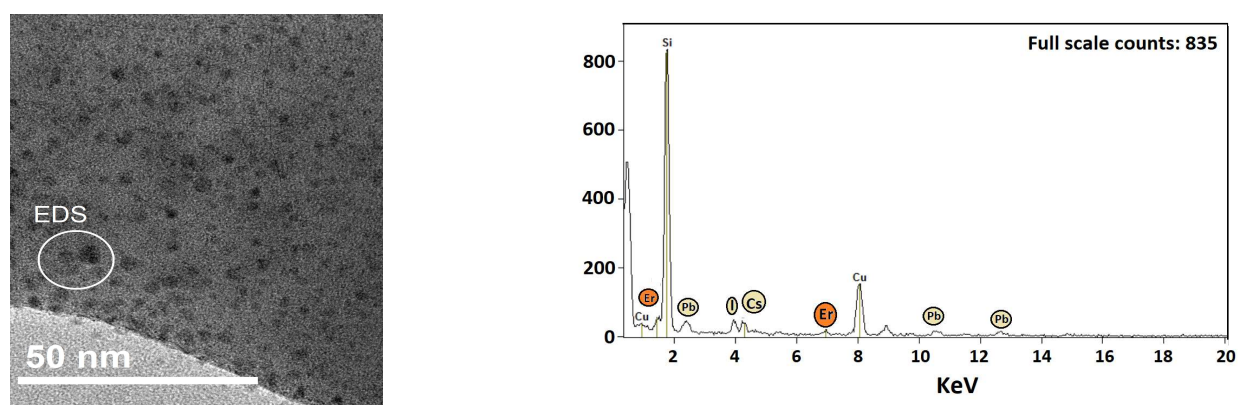
a)



b)



c)



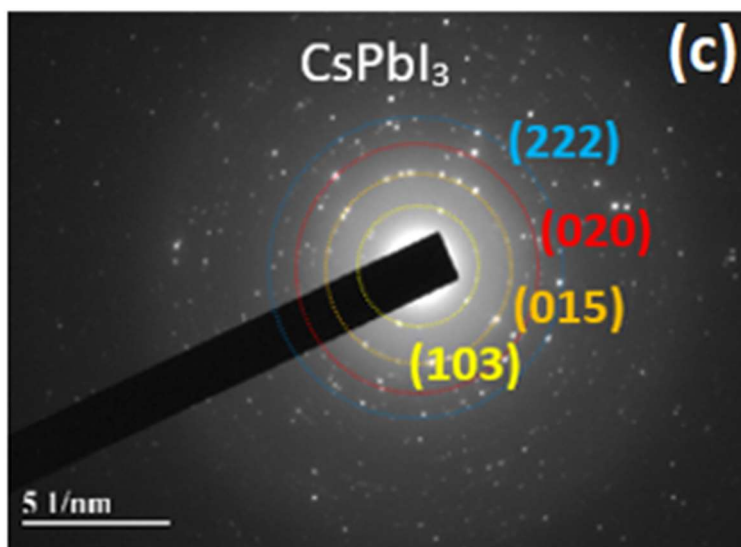
Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

4.5 RESULTADOS DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA (SAED)

Com a utilização do *software* CrysTBox - *Crystallographic Toolbox*, disponibilizado pelo instituto de Física da Academia de Ciências da República Tcheca (FZU), foi possível compilar os dados obtidos. Foram obtidos os dados de distância interplanar, 0,285 – 0,290 nm, sendo este resultando coerente ao resultado encontrado por meio de DRX e MET. Além disso, foi possível obter como retorno um plano cristalino com índice de Miller (020) e (015), valores que convergem com os resultados de ensaios apresentados anteriormente.

Para a amostra padrão com 0% de Érbio e amostra com 1% de Érbio, os índices de Miller obtidos foram os mesmos apresentados pelos ensaios de DRX e MET.

Figura 33 - Análise da difração de elétrons de área selecionada (SAED) pelo *software* CrysTBox.



Fonte: Próprio autor (2023)

5 CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento do presente trabalho, foi possível a obtenção da síntese em meio vítreo dos nanocristais de Perovskita por processo térmico, propriedades ópticas, morfológicas e estruturais foram obtidas após fusão e tratamento térmico. A incorporação ao sistema do ITR Érbio por meio de dopagem apresentou resultados interessantes os quais sugerem a presença de transição eletrônica entre os nanocristais de Perovskita e os íons de Érbio. Os resultados obtidos por micrografia apresentam os íons de Érbio presentes na matriz vítrea do sistema, ou seja, não fazendo parte da estrutura da Perovskita. Junto a isso, pode ser atribuído ao sistema a presença do efeito antena já que houve a ocorrência de transição eletrônica entre os NCs e os íons de Érbio. Conforme os resultados obtidos por meio da MET, pode ser observado um regime de forte confinamento quântico dos nanocristais de CsPbI₃ em matriz vítrea dopadas com ETR Érbio, já que o tamanho médio encontrado foi de 8nm onde o definido por literatura é de 12nm.

Os resultados obtidos pela difração de raios-X indicam a formação de uma estrutura cristalina do tipo ortorrômbica com distância interplanar de 0,285nm associada ao plano (015).

Ao analisar os espectros AO e PL em função do percentual de dopagem do ETR Érbio (1 e 2%), é possível concluir que ocorre um aumento na intensidade das bandas características devido ao aumento da concentração da dopagem realizada.

Diante aos resultados apresentados é possível concluir que o tratamento térmico realizado nas amostras com 0, 1 e 2% de Er resultou no deslocamento das bandas de energia em direção ao vermelho visível, indicando uma alteração no sistema quanto ao fornecimento de energia e redução do confinamento quântico.

Conforme os resultados apresentados neste trabalho, foi possível constatar as alterações ocorridas nas propriedades ópticas de Perovskita de CsPbI₃ em sistema vítreo dopada com ETR érbio.

Ressaltamos que os resultados apresentados podem ser de grande importância para possíveis aplicações no seguimento tecnológico em obtenção de sistemas optoeletrônicos.

6 POSSIBILIDADE DE EMPREGO DO MATERIAL ANALIZADO

Conforme observado neste trabalho, em função dos ensaios de caracterização óptica AO-PL, pode ser considerada a possibilidade da utilização deste material na construção de LED multicolores. Visto que, a presença do íon Er^{3+} como elemento dopante a Perovskita em matriz vítrea, possibilitou a emissões em regiões do verde, amarelo e vermelho, fato qual se fez possível devido ao fenômeno de relaxação cruzada ou efeito antena.

7 REFERÊNCIAS

AGRAWAL, A.; CHOUDHARY, A. Perspectiva: informática de materiais e big data: realização do "quarto paradigma" da ciência em ciência dos materiais. **APL Materials**, [S.I.], v. 4, n. 053208, mai. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4946894>

WU, X.; LI, J.; ZHU, D.; MA, W.; WANG, G.; CHEN. *et al.* Rapid synthesis of a Bi@ZIF-8 composite nanomaterial as a near-infrared-II (NIR-II) photothermal agent for the low-temperature photothermal therapy of hepatocellular carcinoma. **Nanoscale**, [S.I.], v. 12, ago. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0NR03907A>.

KUMAGAI, Y.; BURTON, L.; WALSH, A.; OBA, F. *Modelling of electronic and optical properties of Cu₂SnS₃ quantum dots for optoelectronics applications.* **Physical Review Applied**, Varsóvia, Polônia, v. 6, n. 014009, jul. 2016. DOI: <https://doi.org/10.2478/msp-2018-0103>.

RATHORE, S.; LEONG, W. L.; SINGH, A. *Mechanical properties estimation of 2D–3D mixed organic-inorganic perovskites based on methylammonium and phenylethylammonium system using a combined experimental and first-principles approach.* **Journal of Alloys and Compounds**, [S.I.], v. 936, n. 168328, mar. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168328>.

RAPHAEL, E.; SILVA, M. N.; SZOSTAK, R.; SCHIAVON, M. A.; NOGUEIRA, A. F. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. **Química Nova**, [S.I.], v. 41, n. 1, p. 61-74, 2018. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170127>.

DE CAMARGO, A. S. S.; BOTERO, E. R.; NUNES, L. A. O.; LENTE, M. H.; SANTOS, I. A.; ADREETA, E. R. M. *et al.* Materiais Cerâmicos ferroelétricos como hospedeiros para íons laser ativos: características estruturais, microestruturais e espectroscópicas. **Cerâmica**, [S.I.], v. 50, p. 368-377, dez. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132004000400013>.

GUVENC, C. M.; YALCINKAYA, Y.; OZEN, S.; SAHIN, H.; DEMIR, M. M. *Gd³⁺-Doped α -CsPbI₃ Nanocrystals with Better Phase Stability and Optical Properties.* **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.I.], v. 40, n.123, p. 24865–24872, 17 set. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05969>.

ZHAO, Y.; TAN, H.; YUAN, H.; YANG, Z.; FAN, J.Z.; KIM, J. *et al.* Perovskite seeding growth of formamidinium-lead-iodide-based perovskites for efficient and stable solar cells. **Nature Communications**, [S.I.], v. 9, n. 1607, 23 abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04029-7>.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics.* **American Journal of Physics**, [S.I.], v. 46, 1 jan. 1978. DOI: <https://doi.org/10.1119/1.11117>.

SMITH F, WILLIAM.; HASHEMI, JAVED. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais** . 5. ed. [s.l.] AMGH, 2012.

KITTEL, CHARLES. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2004.

CALLISTER JR; W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 23 ed. Rio de Janeiro: LTC, 23 out. 2020.

MARMOLEJO, E. M. **Síntese e caracterização do sistema vítreo 0,3 La₂S₃ – 0,7 Ga₂S₃**. 1995. Dissertação (mestrado em física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1995. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132002000100008>.

MARCONE, G. P. de S. **Nanotecnologia e Nanociência: aspectos gerais, aplicações e perspectivas no contexto do Brasil**. Perspectivas da Ciência e Tecnologia. [S.l.], v. 7, n. 2, 2016.

HUNT, W. H.; JOM 2004, 56, 13. *Perspect. da Ciência e Tecnol.* 2015, 7, 1 DOI: 10.5151/9786555502527-01

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO/TS 27687: 2008: **Nanotechnologies: Terminology and definitions for nano-objects nanofibre and nanoplate**. [S.l.], ago. 2008

BAKER, J. **50 ideias de Física Quântica que você precisa conhecer**. 1. ed. São Paulo: Planeta, 2015.

NARAIN, R. **Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications**. Alberta, Canadá: Elsevier Editora Ltda, 2020.

POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V.; **Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science**. *Materials Science and Engineering C*, Nice, França, v. 27, p. 990-993, set. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>

SINGH, M.; GOYAL, M.; DEVLAL, K. **Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials**. *Journal of Taibah University for Science*, Londres, v. 12, p. 470-475, mai. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/16583655.2018.1473946>.

SHI, D.; GUO, Z.; BEDFORD, N. **Nanomaterials and Devices**. [S.I.]: Elsevier, 2015.

ARAÚJO, E. B. Vidro: **uma breve história, técnicas de caracterização e aplicação na tecnologia**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 325-329, 1997

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

BUHRO, W. E.; COLVIN, V. L. **Semiconductor Nanocrystals: Shape matters.** *Nature Materials*, v. 2, n. 3, p. 138–139, 1 maio 2003.

SZE, S. M.; KWOK, K. Ng. **Physics of Semiconductor Devices.** [Nova Jersey]: John Wiley & Sons, 10 abr. 2006.

JAEGER, R. C.; BLALOCK, T. N. **Microeletronic Circuit Design.** Nova York: McGraw Hill Education, 5. ed. 2015

BACARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. **Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala.** *Química Nova*, [S.I.], v. 41, n. 3, p. 326–339, mar. 2018.

SILVA, A. S. **Estudo de Propriedades Físicas de Nanocristais de ZnTe e Zn 1-x A x Te (A = Mn; Co) no Sistema Vítreo P2O5 ZnO Al2O3 BaO PbO.** 2015. Tese (Pós-graduação em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. DOI: <https://doi.org/10.14393/ufu.te>

HARRISON M. T.; KERSHAW S. V.; BURT M. G.; ROGACH A. L.; KORNOWSKI A.; EYCHMÜLLER A. et al. **Colloidal nanocrystals for telecommunications:** complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dot. *Pure and Applied Chemistry*, [S.I.], vol. 72, n. 1-2, p. 295-307, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200072010295>

GAPONENKO, S.V. **Optical Properties of Semiconductor nanocrystals.** Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

NORRIS, D.J.; EFROS, A.L.; ERWIN, S.C. **Doped nanocrystals.** *Science*, [S.I.], v. 319, n. 5871, p. 1776-1779, 28 mar. 2008. DOI: [10.1126/science.1143802](https://doi.org/10.1126/science.1143802).

PACIFICI, D.; LEZEC, H. J.; ATWATER, H. A. **All-optical modulation by plasmonic excitation of CdSe quantum dots.** *Nature Photonics*, [S.I.], v.1, n. 402, p. 402-406, jul. 2007. DOI: [10.1038/nphoton.2007.95](https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.95)

ISHIZUMI, A.; MATSUDA, K.; SAIKI, T.; WHITE, C. W.; KANEMITSU, Y. **Photoluminescence properties of single Mn-Doped CdS nanocrystals studies by scanning near-field optical microscopy.** *Applied Physics Letters*, [S.I.], v. 87, n. 133104, 20 set. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2058228>.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. **Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico.** *Química Nova*, [S.I.], v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.

SCHMID, G (Ed). **Nanoparticles: from theory to application.** Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, mar. 2006.

PAVANI, R. **Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de Bi 2 Te 3 e Bi 2-x Mn x Te 3 em matrizes vítreas.** 2016. Dissertação (Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais) - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2016

JUDD, B. R. **Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions**. Physical Review, [S.I.], v.127, n. 3, p.750-761, ago. 1962. DOI: 10.1103/PhysRev.127.750.

RIBEIRO, C. T. M.; ZANATTA, A. R.; SARTORI, J.; NUNES, L. A. O. **Espectroscopia óptica de vidros fluorindatos dopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺**. **Espectroscopia óptica de vidros fluorindatos dopados com íons Er³⁺ e Yb³⁺**. Química Nova, [S.I.], v. 21, n. 4, p. 521–525, jul. 1998. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000400028>

OFELT, G.S. **Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions**. The Journal of Chemical Physics. [S.I.], v. 37, n. 3, p.511-520, 1 ago. 1962. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.

QUIRINO, W. G. **Espectroscopia óptica de vidros tetrafosfatos dopados com Yb³⁺**. 2003. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2003.

LIANG, C.J.; HONG, Z.R.; LIU, X.Y.; ZHAO, D.X.; ZHAO, D.; LI, W.L., et al. **Thin Solid Films**. [S.I.], v. 359. n. 1, p. 14-16, 24 jan. 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00713-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00713-0)

WHAN, R. E.; CROSBY, G. A. **Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates**. Journal of Molecular Spectroscopy, [S.I.], v. 8, n. 1-6, p. 315-327, 1962. B. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(62\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(62)90031-0).

ALPHA B.; BALLARDINI R.; BALZANI V.; LEHN J.M.; PERATHONER S.; SABBATICI N. **Luminescence processes in (Tb contains bpy x bpy x bpy)/sup 3 +/cryptate: a low-temperature solid-state study**. Photochem. and Photobiol, [S.I.], v. 52-2, p.299-304, 1997.

SAMPAIO, J. A. **Investigação de vidros aluminato de cálcio Dopados com íons Terras-Raras**. 1997. Tese (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.1997.133313>.

GARCIA RIVERA, V. A. **Fabricação e caracterização de guias de onda para amplificadores ópticos curtos com vidros germano-teluritos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2005. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1600852>.

BJARKLEV, A. **Optical fiber amplifiers: design and system applications**. [S.I.]: Artech House Publishers, 1993.

DA SILVA, D. M. **Produção e caracterização de materiais vítreos de germano com nanopartículas metálicas e íons de érbio para ampliações em fotônica**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São

Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/D.3.2007.tde-08012008-092018>.

KAHN, H. **Técnicas de Caracterização de Materiais**: difração de raios-X. USP — Escola Politécnica, São Paulo, 2010.

DOREMUS, R.H. **Glass Science**. 2. ed. [S.l]: John Wiley & Sons, 1994.

KOBAYASHI, R. A. **Caracterização de nanoestruturas de prata em vidros teluretos para aplicação em fotônica**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/D.3.2008.tde-01102008-120124>.

SUN, R.; ZHOU, D.; SONG, H. **Rare earth doping in perovskite luminescent nanocrystals and photoelectric devices**. *Nano Select*, [S.l], v. 3, n. 3, p. 531–554, 1 mar. 2022.

PINTO, B. P. **Estudo da deposição e morfologia de filmes finos de tio₂, pbi₂ e ch_{3nh₃pbi₃}** para células solares de perovskita. 2018. Dissertação (Pós-graduação em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2018.

GUVENC, C. M. et al. **Gd³⁺-Doped α -CsPbI₃ Nanocrystals with Better Phase Stability and Optical Properties**. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 123, n. 40, p. 24865–24872, 10 out. 2019

CHUN, D. H. et al. **Halide perovskite nanopillar photodetector**. *ACS Nano*, v. 12, n. 8, p. 8564–8571, 28 ago. 2018

ZHANG, Z.; SHEN, L.; ZHAO, L.; YANG, H.; XIANG, W.; LIANG, X. et al. **Coexisting CsPbCl₃:CsPbI₃ perovskite nanocrystal glasses with high luminescence and stability**. *Chemical Engineering Journal*, [S.l], v. 385, n. 123415, p. 1–25, 1 abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123415>

SPNICCI, R.; DELMASTRO, A.; RONCHETTI, S.; TOFANARI, A. **Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric LaMnO₃ perovskite towards methane combustion**. *Materials Chemistry and Physics*, [S.l], 78, p. 393-399, 2003

SUNARSO, J.; LIU, S.; LIN, Y.S.; DINIZ DA COSTA, J.C. **High performance BaBiScCo hollow fibre membranes for oxygen transport**. *Energy and Environmental Science*, Londres, v. 4, n. 7, p. 2516-2519, 2011. Acesso em: 18 jan. 2024.

KUMAR JENA, A.; KULKARNI, A.; SANEHIRA, Y.; IKEGAMI, M.; MIYASAKA, T. **Stabilization of α -CsPbI₃ in Ambient Room Temperature Conditions by Incorporating Eu into CsPbI₃**. *Chemistry of Materials*, [S.l], v. 30, n. 19, p. 6668–6674, 16 set. 2018. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b01808. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01808>.

YUAN, S. et al. **In Situ Crystallization Synthesis of CsPbBr₃ 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, 11 maio 2018.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. Nova York: CRC Press, 2003.

ABDI-JALEBI, M.; DAR, M. I.; SADHANALA, A.; JOHANSSON, E. M. J.; PAZOKI, M. **Optical absorption and photoluminescence spectroscopy**. In: PAZOKI, M. HAGFELDT, A.; EDVINSSON, T. (Eds.). *Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials: a volume in micro and nano technologies* [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 49–79.

SERQUEIRA, E. O. **Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de Nd³⁺ no sistema vítreo SNAB (SiO₂ - Na₂CO₃ - Al₂O₃ - B₂O₃) nanoestruturado com nanocristais de CdS**. 2010. Tese (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15604>.

FALSAFI, S. R.; ROSTAMABADI, H.; JAFARI, S. M. **X-ray diffraction (XRD) of nanoencapsulated food ingredients**. In: JAFARI, S. M. (Ed.). *Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients*. [S.l.]: Academic Press, 2020. v. 4, p. 271–293.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1986.

CARNALL, W.; FIELDS, P. R.; RAJNARK, K. **Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides in Solutions**. II. Pm³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gb³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, and Ho³⁺. *The Journal of Chemical Physics*, [S.l.], v. 49, n. 10, p. 4412-4423, 15 nov. 1968.

LIU, S.; ZHAO, G.; LI, W.; YING, H.; WANG, J.; HAN, G. **Optical absorption emission properties of Er³⁺ doped mixed alkali borosilicate glasses**. *Optical materials*, [S.l.], v. 30, p.1393-1398, 2008.

DA SILVA, A. G. **Propriedades ópticas e elétricas de pontos quânticos semicondutores de InAs**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

YINGYING TANG, ARNON LESAGE, PETER SCHALL, **CsPbI₃ nanocrystal films: towards higher stability and efficiency**. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8 17139-17156, <https://doi.org/10.1039/D0TC04475J>.

YONG WANG, M. IBRAHIM DAR, LUIS K. ONO, TAIYANG ZHANG, MIAO KAN, YAWEN LI, LIJUN ZHANG, XINGTAO WANG, YINGGUO YANG, YIXIN ZHAO. **Thermodynamically stabilized β -CsPbI₃-based perovskite solar cells with efficiencies >18%**. *SCIENCE* 365 (2019) 591-595, <https://10.1126/science.aav8680>

TYLER J. MILSTEIN JOO YEON D. ROHLAURA M. JACOBYMATTHEW J. CRANEDAVID E. SOMMERSCOTT T. DUNHAM, DANIEL R. GAMELIN, **Ubiquitous Near-Band-Edge Defect State in Rare-Earth-Doped Lead-Halide Perovskites.** *Chem. Mater.* 2022, 34, 8, 3759–3769, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00132>.

SUN, J. K.; HUANG, S.; LIU, X. Z.; XU, Q.; ZHANG, Q. H.; JIANG, W. J. et al. **Polar Solvent Induced Lattice Distortion of Cubic CsPbI₃ Nanocubes and Hierarchical Self-Assembly into Orthorhombic Single-Crystalline Nanowires.** *Journal of the American Chemical Society*, [S.l.], v. 140, n. 37, p. 11705–11715, 19 set. 2018.