



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO



Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Dissertação de Mestrado

**Investigação das propriedades ópticas de íons de  $Mn^{2+}$  com nanocristais de  $CsPbI_3$**

Autor: Vinícius Rodrigues Rocha  
Professor: Ricardo Souza da silva

UBERABA  
2024

Vinícius Rodrigues Rocha

**Investigação das propriedades ópticas de íons de  $Mn^{2+}$  com nanocristais de  $CsPbI_3$**

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

UBERABA

2024

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

R577i	<p>Rocha, Vinícius Rodrigues Investigação das propriedades ópticas de íons de <math>Mn^{2+}</math> com nanocristais de <math>CsPbI_3</math> / Vinícius Rodrigues Rocha. -- 2024. 56 p. : il., graf., tab.</p> <p>Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2024 Orientador: Prof. Dr. Ricardo de Souza Silva</p> <p>1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas. 3. Óxidos. I. Silva, Ricardo de Souza. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.</p> <p>CDU 620.3</p>
-------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Leila Aparecida Anastácio - CRB-6/2513



**Ministério da Educação**  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais  
Uberaba - MG

**ATA DE DEFESA DE Mestrado**

Programa de Pós-Graduação:	PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS				
Evento:	ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado				
Data:	06/08/2024	Início em:	14H00	Término em:	15:40
Número de matrícula aluno:	202210119				
Nome do aluno:	Vinicius Rodrigues Rocha				
Título do trabalho:	Investigação das propriedades ópticas de íons de Mn <sup>2+</sup> com nanocristais de CsPbI <sub>3</sub> .				
Área de concentração:	QUÍMICA				
Linha de Pesquisa:	QUÍMICA DOS MATERIAIS				
Projeto de pesquisa vinculado:					

Reuniu-se de forma remota, utilizando-se a plataforma Google Meet ([https://drive.google.com/file/d/1K2c5B7Xkurommr7b6X0SM-WSxJ-1W\\_Fa/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/1K2c5B7Xkurommr7b6X0SM-WSxJ-1W_Fa/view?usp=sharing)) em conformidade com as recomendações do Ofício Circular n.º 03F/2020/PROPPG/UFTM, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS, assim composta dos Professores Doutores: HANNA DEGANI MIKHAIL (UFTM), EDSON MARCELINO ALVES (INSTITUTO FEDERAL DO TOCANTINS) e RICARDO SOUZA DA SILVA (UFTM). Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). **Ricardo Souza da Silva** apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa. A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Concluída a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca se reuniu e atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

**APROVADO(A)**

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

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

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



Documento assinado eletronicamente por RICARDO SOUZA DA SILVA, Professor do Magistério Superior, em 09/08/2024, às 12:09, 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 HANNA DEGANI MIKHAIL, Professor do Magistério Superior, em 12/08/2024, às 09:32, 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 Edson Marcelino Alves, Usuário Externo, em 19/08/2024, às 22:24, 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](http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 1312240 e o código CRC 600A2AF7.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me deu oportunidades e o dom de buscar e adquirir conhecimento.

Agradeço também pelo amparo nos momentos difíceis e pela força para continuar seguindo em frente, mesmo quando não via mais sentido.

Ao meu orientador, Professor Dr. Ricardo Souza da Silva, por seu apoio, sua competência, sua dedicação e paciência, sempre se mostrando compreensível com as adversidades que eu enfrentava, mostrando humanidade e demonstrando como ser um professor.

Ao meu pai Márcio (*in memorian*), que sempre trabalhou para garantir o futuro da família, graças aos seus esforços pude estudar.

A minha mãe Denise que sempre apoiou e incentivou meus estudos, nunca chegaria onde cheguei sem o seu apoio.

A minha namorada Carolina, que foi a principal incentivadora para que eu iniciasse o mestrado, me apoiou, se fez presente e me incentivou dia a dia, estando junto e sendo minha maior companheira.

A FAPEMIG pelo apoio financeiro.

A Profa. Dr. Mário Sérgio da Luz pela colaboração científica nas medidas de Difração de Raios-X (DRX).

Ao meu primo Henrique, que ficou trabalhando no sítio sozinho nos dias que eu não pude comparecer devido ao mestrado.

Aos familiares que sempre torcem e ficam felizes com minhas conquistas.

A todos professores que tive em minha jornada, desde minha primeira professora na pré-escola, até os professores universitários, esses que são os degraus para que possamos construir nosso futuro e todos merecem ser lembrados.

Enfim, a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para a conclusão deste trabalho, seja através de suas poderosas orações ou através de incentivos e ensinamentos. Vocês foram muito importantes.

"Quem diz que não pode ser feito nunca deve interromper aquele que está fazendo"

Monkey D. Luffy

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar as propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas de íons  $Mn^{2+}$  e nanocristais de Perovskita -  $CsPbI_3$  em matriz vítrea. Para analisar as propriedades ópticas dos nanocristais, foram realizados experimentos de Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR, Espectroscopia de Fotoluminescência. Já as caracterizações estruturais foram feitas por Difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão. 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  $Mn^{2+}$  embebidos em sistemas vítreos (SBNAPC:  $SiO_2-B_2O_3-NaI-Al_2O_3-PbI_2-Cs_2CO_3$ ). A transferência de energia radiativa e não radiativa entre os nanocristais de Perovskitas e os níveis dos íons  $Mn^{2+}$ , foram observados nos espectros de fotoluminescência. Acredita-se que estes resultados possam inspirar uma investigação mais aprofundada de sistemas similares para assim permitir alcançar possíveis dispositivos ou aplicações de lasers. Além disso, a estratégia de síntese em matriz vítrea protege os 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:** Nanotecnologia; Nanocristais; Perovskita; Sistemas vítreos.

## ABSTRACT

The present work aimed to synthesize and characterize the optical, structural and electronic properties of  $\text{Mn}^{2+}$  ions and Perovskite -  $\text{CsPbI}_3$  nanocrystals in a glass matrix. To analyze the optical properties of nanocrystals, UV-Vis-NIR Optical Absorption Spectroscopy and Photoluminescence Spectroscopy experiments were carried out. Structural characterizations were carried out using X-ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy. As results, experimental evidence was observed for energy transfer from  $\text{CsPbI}_3$  nanocrystals, synthesized by the fusion method, to  $\text{Mn}^{2+}$  ions embedded in glassy systems (SBNAPC:  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaI-Al}_2\text{O}_3\text{-PbI}_2\text{-Cs}_2\text{CO}_3$ ). The transfer of radiative and non-radiative energy between the Perovskite nanocrystals and the levels of  $\text{Mn}^{2+}$  ions were observed in the photoluminescence spectra. It is believed that these results can inspire further investigation of similar systems to enable possible laser devices or applications. Furthermore, a glass matrix analysis strategy protects the nanocrystals from chemical attack in a hostile environment, ensuring long-term stability, as they are easily oxidized or inactivated in the presence of oxygen, humidity or light irradiation.

**Keywords:** Nanotechnology; Nanocrystals; Perovskite; Vitreous systems.



## Lista de figuras

<b>Figura 1</b> - Esquema representativo dos diagramas de níveis de energia dos semicondutores nanocristalinos em função do tamanho de partícula (QDs) .....	9
<b>Figura 2</b> - Imagem ilustrativa dos espectros de emissão dos QDs dependentes do tamanho e dos PQDs dependentes da composição dos nanocristais .....	10
<b>Figura 3</b> - Contraste entre um arranjo bidimensional de um sistema cristalino e um sistema amorfo.....	13
<b>Figura 4</b> - Representação de uma rede cristalina, célula unitária e vetores de parâmetro de rede .....	14
<b>Figura 5</b> - As 14 redes de Bravais agrupadas em sete sistemas cristalino .....	16
<b>Figura 6</b> - Representação da diferença de condutores, semicondutores e isolantes .....	18
<b>Figura 7</b> - Ilustração da diferença de tamanho entre nanopartículas e pontos quânticos .....	19
<b>Figura 8</b> - Representação dos tipos de densidade de estados dos portadores, quando o confinamento passa do contínuo (bulk) até um ponto quântico.....	21
<b>Figura 9</b> - Efeitos da variação do raio do nanocristal .....	22
<b>Figura 10</b> - Estrutura cúbica ideal da perovskita e as estruturas tetragonal e ortorrômbica.....	26
<b>Figura 11</b> - representação das ligações covalentes do Si com a impureza .....	28
<b>Figura 12</b> - Representação de uma impureza do tipo P em uma rede cristalina de silício .....	28
<b>Figura 12</b> - Componentes da matriz.....	30
<b>Figura 13</b> - Matriz homogeneizada .....	31
<b>Figura 14</b> - Forno utilizado para síntese das matrizes.....	32
<b>Figura 15</b> - Esquema simplificado experimental de caracterização por fotoluminescência .....	35
<b>Figura 16</b> - Divisão do estado de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnética $B_0$ em condição de ressonância .....	37
<b>Figura 17</b> - Desdobramentos finos e hiperfinos de níveis eletrônicos para $I = \frac{1}{2}$ (esquerda) e $I = 1$ (direita). Abaixo de cada esquema são apresentadas as condições de ressonância na RPE .....	38
<b>Figura 18</b> - Esquema da instrumentação do DRX.....	40

<b>Figura 19</b> - Esquema dos componentes mais importantes de um microscópio eletrônico de transmissão.....	42
<b>Figura 20</b> – (a) Difratoograma dos nanocristais de Perovskita com 0%, 5% e 10% de manganês com tratamento térmico. (b) deslocamento do pico para diferentes concentrações de $Mn^{2+}$ .....	44
<b>Figura 21</b> - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e espectros de raios-X por energia dispersiva para as amostras (a) $CsPbI_3$ , (b) $CsPbI_3$ : 5% Mn e (c) $CsPbI_3$ : 10% Mn. Em (a) e (b) a imagem individual de nanocristais indicando o plano cristalino (015) .....	45
<b>Figura 22</b> - Espectro de absorvância e fotoluminescência dos nanocristais de Perovskita com 0%, 5%, 10% e 20% de manganês, crescidos em matriz vítrea.....	46
<b>Figura 23</b> - Espectros RPE das amostras vítreas com nanocristais de $CsPbI_3$ dopadas com 0%, 5% e 10% de Mn .....	47
<b>Figura 24.</b> Concentrações entre espectros RPE de perclorato de manganês em concentrações de 2,5 e 0,01M.....	48

## SUMÁRIO

1. <b>INTRODUÇÃO</b> .....	8
2. <b>OBJETIVOS</b> .....	12
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3. <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	13
3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS SÓLIDOS.....	13
3.1.1 <b>Sólidos não cristalinos</b> .....	13
3.1.2 <b>Sólidos cristalinos</b> .....	13
3.2 CÉLULA PRIMITIVA.....	14
3.3 REDE DE BRAVAIS.....	14
3.4 ÉXCITON.....	16
3.5 ESTRUTURA DE BANDA DOS SÓLIDOS.....	17
3.6 CONFINAMENTO QUÂNTICO.....	20
3.7 SÍNTESE DA MATRIZ VÍTREA.....	22
3.8 NANOCRISTAIS INSERIDOS EM MATRIZ VÍTREA.....	23
3.9 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS.....	24
3.10 PEROVSKITA DE CSPBI <sub>3</sub> .....	25
3.11 DOPAGEM EM SEMICONDUTORES.....	27
4. <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	29
4.2 MATERIAL.....	29
4.3 SÍNTESE.....	30
5. <b>CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL</b> .....	33
5.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA.....	33
5.1.1 <b>Absorção Óptica</b> .....	33
5.1.2 <b>Fotoluminescência</b> .....	34
5.1.3 <b>Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)</b> .....	35
5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	38
5.2.1 <b>Difração de Raio-X (DRX)</b> .....	38
5.2.2 <b>Microscopia Eletrônica de Transmissão</b> .....	41
6. <b>RESULTADOS</b> .....	43
6.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	43
6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	44
6.3 ABSORÇÃO ÓPTICA E FOTOLUMINESCÊNCIA.....	46
6.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	47
7. <b>POSSÍVEIS APLICAÇÕES</b> .....	49
8. <b>CONCLUSÃO</b> .....	50
9. <b>REFERÊNCIAS</b> .....	51

## 1. INTRODUÇÃO

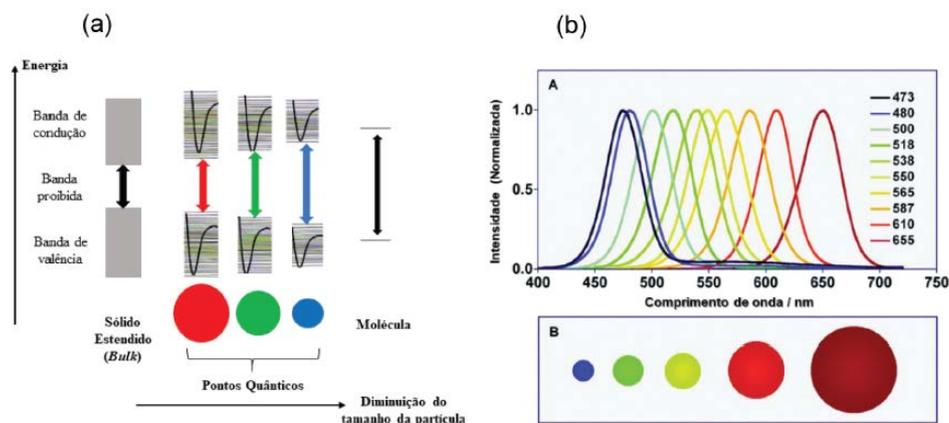
A nanociência e nanotecnologia despertam grande interesse devido a sua interdisciplinaridade com base na química, na física, na biologia e na engenharia de materiais e a possibilidade de desenvolvimento de materiais com propriedades físicas e químicas que estão ausentes nos mesmos materiais em escala micro ou macro. A etimologia nano deriva do prefixo grego *nánnos* (“excessivamente pequeno”). De acordo com o Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade *Industrial* – CONMETRO um nanômetro é definido como  $1 \times 10^{-9}$  metros.

Em 1959, Richard Feynman ministrou a palestra “There’s plenty of room at the bottom” (Há muito espaço lá embaixo) proferida na reunião da Sociedade Americana de Física, sendo esse considerado o marco inicial da nanotecnologia. A sua proposição foi que, na escala nanométrica, havia muitas coisas a serem reveladas, bem como novas e várias propriedades (FEYNMAN, 1992). Em 2023, o trio de cientistas Mounji G. Bawendi, Louis E. Brus e Alexei I. Ekimov foram laureados com o prêmio Nobel pelas descobertas e pesquisas na área de pontos quânticos.

Dentre os nanomateriais, os semicondutores nanocristalinos, também denominados de pontos quânticos (QDs, do inglês *Quantum Dots*) vêm ganhando destaque devido às suas fascinantes propriedades ópticas. Uma das propriedades mais notáveis dos QDs é a sua fluorescência, pois apresentam características únicas que os diferenciam dos demais nanomateriais, como, por exemplo, propriedades de absorção e emissão dependente do tamanho dos nanocristais, bandas de emissão e absorção estreitas (12-42 nm), elevada intensidade de luminescência, elevados rendimentos quânticos de fotoluminescência (50-90%), boa estabilidade química e boa resistência à fotodegradação (WAGNER, 2019).

O aprisionamento dos portadores de carga nas três dimensões faz com que os materiais apresentem suas propriedades ópticas fortemente dependentes do tamanho dos nanocristais, como pode ser visualizado na Figura 1 (a). O aparecimento de níveis discretos nas bandas de valência e de condução dos nanomateriais, provoca o aumento da energia de *bandgap*, que pode ser alterado de acordo com o tamanho da nanopartícula, de maneira que, quanto menor for o tamanho, maior será a *E<sub>gap</sub>* e, portanto, menor será o comprimento de onda de emissão, como mostrado na **Figura 1** (b) (MAYRINCK *et al*, 2020).

**Figura 1.** (a) Esquema representativo dos diagramas de níveis de energia de semicondutores nanocrystalinos em função do tamanho de partícula (QDs); (b) Espectros de fluorescência em função do tamanho dos pontos quânticos.



Fonte: adaptado da referência (MAYRINCK *et al*, 2020)

Os sistemas nano estruturados apresentam propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas diferentes das observadas na forma bulk devido ao confinamento quântico em até três dimensões. O estudo da nanociência leva ao desenvolvimento de materiais com aplicações para lasers constituídos de pontos quânticos, fotodetectores de infravermelho, diodos emissores de luz, células solares e até mesmo na aplicação à spintrônica. A spintrônica é a tecnologia que combina os avanços tecnológicos desenvolvidos a partir de materiais magnéticos e semicondutores, sendo as funções de novos dispositivos baseados no controle do movimento dos elétrons através do campo magnético externo que atua sobre o spin, possibilitando a utilização das propriedades de spin, eletrônicas e ópticas (SILVA, 2008).

A depender de sua orientação magnética devido à natureza quântica, o spin pode assumir duas orientações, *up* e *down*, nesse sentido, pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de introduzir pequenas quantidades de impurezas magnéticas e materiais semicondutores, denominados de semicondutores magnéticos diluídos (SMD), tendo como principal característica a presença de interações de troca entre o subsistema eletrônico e elétrons provenientes das camadas parcialmente preenchidas d- ou f- dos íons magnéticos que constituem os SMD. Essa interação de troca possibilita controle das propriedades elétricas e ópticas através de campos magnéticos externos em regimes dificilmente alcançados por outros materiais (PAVANI, 2016)

Apesar dos nanocristais semicondutores possuírem um arranjo de átomos igual ao seu bulk, podem apresentar propriedades diferentes devido ao efeito de confinamento quântico dos portadores de carga. O material bulk tem suas propriedades tanto físicas como químicas determinadas principalmente pelos átomos que o compõem e variações ocorridas nas suas dimensões não criam interferências nas suas propriedades. Dentro os nanomateriais semicondutores um que apresenta propriedades interessantes são as perovskitas.

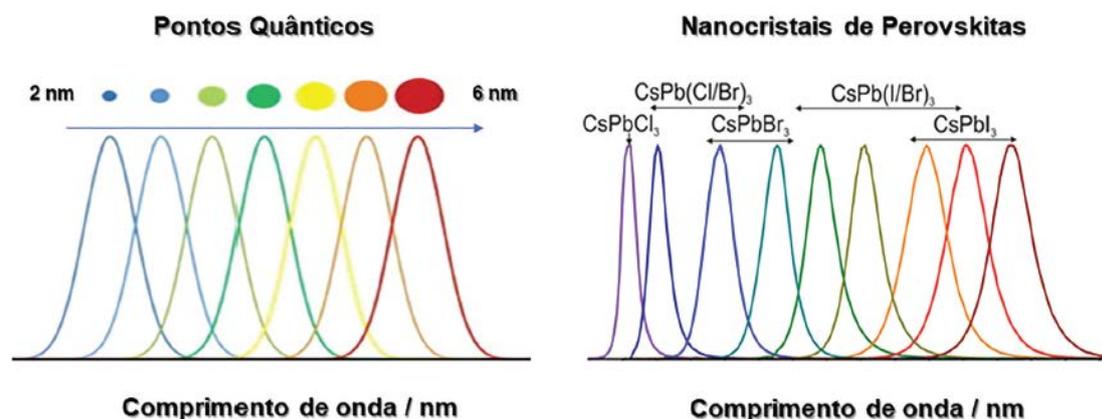
A primeira estrutura de perovskita descoberta foi o titânato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) por Alekseyevich von Perovski que recebeu em sua homenagem o nome de perovskita. Em

1978 foi relatada a estrutura e as propriedades tridimensionais de uma perovskita de haleto metálico (MHP), porém apenas a partir de 2009 ganhou atenção após os relatos e se iniciou os estudos na área (ALVES, 2023)

As perovskitas tem fórmula química do tipo  $ABX_3$ , sendo A um cátion monovalente orgânico (ex.  $CH_3NH_3$ ,  $CH(NH_2)_2$ ) ou inorgânico (ex. Rb, Cs), B é um íon metálico bivalente e X pode representar uma variedade de elementos, como os que estão localizados nos grupos VIA e VIIA da tabela periódica (PINTO, 2018).

A característica mais relevante dos pontos quânticos, em ambos os casos, tradicionais e de perovskitas, é a sua intensa fotoluminescência. Conforme observado na **Figura 2**, os QDs apresentam emissão dependente do tamanho dos nanocristais, enquanto os PQDs apresentam emissão sintonizável com a composição dos nanocristais (via troca aniônica), no qual a emissão de luz cobrindo toda a região do visível pode ser facilmente alcançada com redução do *bandgap* na ordem  $Cl > Br > I$ . Os PQDs são nanomateriais promissores em optoeletrônica devido também às suas propriedades de alto coeficiente de absorção, tempo de vida radiativo curto (1-29 ns), alto rendimento quântico de fotoluminescência sem necessidade de passivação de superfície, a não ser pela cobertura do próprio ligante de síntese (MAYRINCK, 2020)

**Figura 2.** Imagem ilustrativa dos espectros de emissão dos QDs dependentes do tamanho e dos PQDs dependentes da composição dos nanocristais



Fonte: adaptado da referência (MAYRINCK, 2020)

O presente trabalho foca na síntese e caracterização de uma classe de perovskita que vem ganhando destaque na ciência e na indústria devido às suas propriedades físicas e químicas, que são os iodetos de cério e chumbo ( $CsPbI_3$ ). Esta classe tem atraído a atenção na área devido à sua estabilidade quando comparada às perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas. A maioria das pesquisas focavam nos haletos híbridos de chumbo, como o trialeto de chumbo *methylammonium* e o trialeto de chumbo *formamidinium* ( $MAPbX_3$  e  $FAPbX_3$ ,  $X = Cl, Br, I$ ), porém essas perovskitas apresentavam instabilidade quando em contato com calor, umidade e luz ultravioleta (LIANG, 2016).

Um recurso utilizado para controlar as propriedades ópticas e magnéticas do material, além de buscar estabilidade a estrutura cristalina é a técnica de dopagem com metais de transição. Este processo de dopagem conduz a uma prestigiada classe de materiais

conhecidos como nanocristais semicondutores magnéticos diluídos (NCsSMD) (GUIMARÃES, 2017).

Uma técnica de dopagem adequada introduz elementos no material hospedeiro, estabilizando a fase cristalográfica e atingindo diferentes propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas. Neste trabalho e feito a dopagem do  $\text{CsPbI}_3$  com íons  $\text{Mn}^{2+}$ , buscando melhor estabilidade na fase material além de novas propriedades ópticas e magnéticas (YAO, 2017)

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar nanocristais de perovskita CsPbI<sub>3</sub> em matriz vítrea dopada com manganês e avaliar a transferência de energia entre os íons Mn<sup>2+</sup> e os nanocristais de Perovskita.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

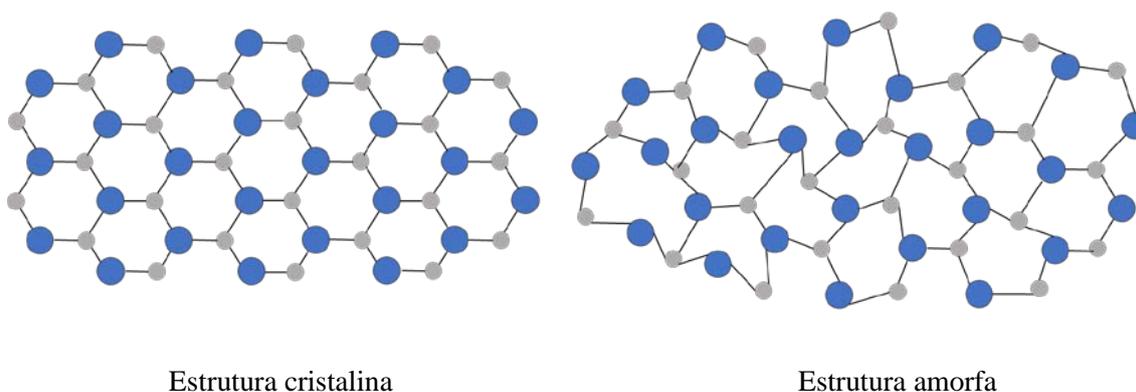
- a) Sintetizar nanocristais de CsPbI<sub>3</sub> em vidros pelo processo de fusão;
- b) Submeter o material produzido a tratamentos térmicos, de modo a favorecer o crescimento dos nanocristais de Perovskita;
- c) Realizar **caracterização da microestrutura** dos nanocristais por meio das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios-X;
- d) Realizar **caracterização das propriedades ópticas** dos nanocristais por meio das análises de Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis-NIR, Espectroscopia de Fotoluminescência;
- e) Avaliar a aplicação das Perovskitas sintetizadas;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS SÓLIDOS

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade pela qual seus átomos ou íons estão arranjados uns em relação aos outros. Um material cristalino é aquele no qual os átomos estão posicionados segundo um arranjo periódico ou repetitivo ao longo de grandes distâncias atômicas. Naqueles materiais que não se cristalizam, essa ordem atômica de longo alcance está ausente (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020). A **Figura 3** Representa a diferença de organização entre os átomos de um sólido cristalino e um sólido amorfo.

**Figura 3.** Contraste entre um arranjo bidimensional de um sistema cristalino e um sistema amorfo



Fonte: Próprio autor, 2023.

##### 3.1.1 Sólidos não cristalinos

Sólidos não cristalinos carecem de um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes, também são chamados de amorfos ou de líquidos super-resfriados (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020). O termo sólido amorfo, sólido não cristalino, sólido desordenado ou vidro não possuem significado estrutural preciso, tudo que indicam é que não possuem estrutura cristalina em escala significativa (Kittel, 2004).

Como esse trabalho visa a síntese de perovskita em matriz vítrea, se faz necessário o entendimento teórico do vidro, para compreender as propriedades da matriz. Para a formação de um vidro é necessário um rápido resfriamento, fazendo com que não tenha organização de sua estrutura cristalina, mantendo a estrutura de quando estava na forma líquida. Portanto, pode se dizer que o vidro é um sólido não cristalino, com ausência de ordem de longo alcance e que se manifesta o fenômeno de transição vítrea. O estado físico correspondente é o estado vítreo (ZARZYCKI, 1991).

Geralmente, quando a viscosidade do sistema ultrapassa  $10^{13}$  poise (unidade de medida de viscosidade no CGS) o material deixa de ser líquido e passa a ser um vidro.

Quando essa viscosidade é atingida a temperatura do sistema é denominada de  $T_g$  - Temperatura de transição vítrea (do inglês - *glass transition*) (KITTEL, 2004). Essa temperatura é definida como sendo a menor temperatura em que se observa movimento molecular (GONÇALVES, 2017)

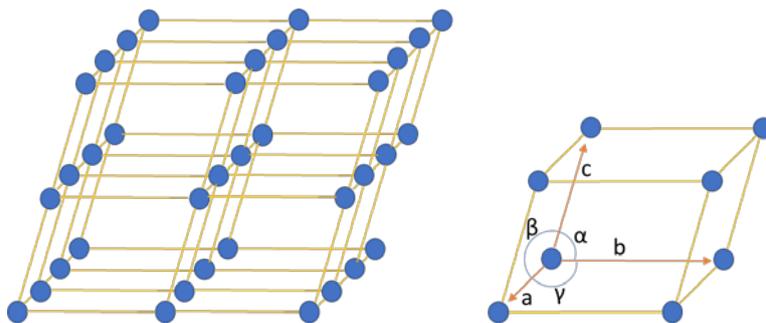
### 3.1.2 Sólidos cristalinos

Na representação de um material cristalino os átomos são reproduzidos como sendo esferas rígidas e diâmetros bem definidos, denominado de modelo atômico de esfera rígida. Por meio desse modelo podemos representar as chamadas redes cristalinas, que são um conceito de arranjo tridimensional dos átomos. Ao observar a rede cristalina teremos a repetição de um elemento, o qual é denominado célula (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020). A fim de representar os arranjos espaciais de átomos em um cristal, naturalmente, não é necessário nem prático especificar a posição de cada átomo. Será discutido duas metodologias complementares descrevendo os arranjos tridimensionais dos átomos em um cristal, sendo esses o conceito de redes e bases e o de célula unitária. Esses conceitos dependem dos princípios da cristalografia

## 3.2 CÉLULA PRIMITIVA

A célula unitária ou célula primitiva pode ser definida como sendo a menor ramificação da rede cristalina, cujo as propriedades gerais do material vão se manter. Em geral essas células serão compostas por três vetores denominados de parâmetro de rede com origem no vértice da célula unitária. Esses vetores são nomeados de **a**, **b** e **c**. A **Figura 4** representa muito bem a rede cristalina, a célula unitária e os vetores de parâmetro de rede (SMITH F; HASHEMI, 2012).

**Figura 4.a** Representação da rede cristalina b) representação da célula unitária



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

## 3.3 REDE DE BRAVAIS

Um conceito fundamental para descrever sólidos cristalinos é a rede de Bravais, sendo definida como o arranjo infinito de pontos dispostos e orientados de tal forma que parece exatamente o mesmo ponto, ou seja, ela especifica um arranjo periódico de

unidades repetidas do cristal, podendo ser átomos, moléculas, íons etc. descrevendo a geometria dessas unidades e não sua natureza.

As redes de Bravais tridimensionais é o conjunto de todos os pontos cujas posições podem ser definidas pelo vetor  $\vec{R}$ , descrita pela **Equação 1**:

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

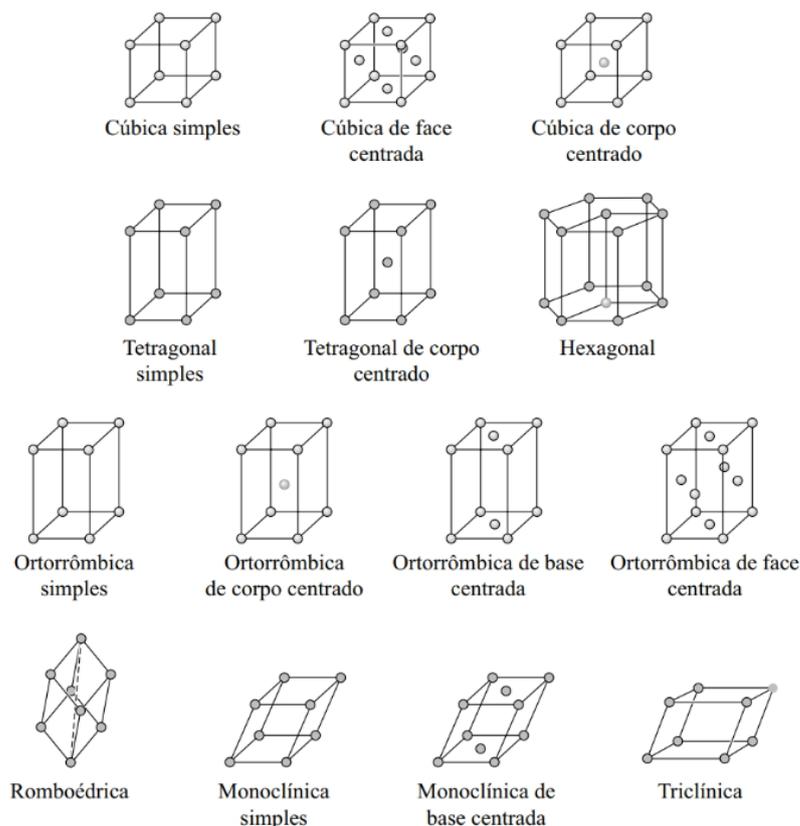
Onde  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são quaisquer vetores não-coplanares, ou seja, em planos distintos e  $n_1, n_2$  e  $n_3$  são números inteiros. O conjunto dos vetores  $\vec{a}_i$  da rede são chamados de vetores primitivos, sendo eles os responsáveis por preencher todo o espaço (KITTEL, 2004).

Esses arranjos tridimensionais únicos dos pontos de rede são conhecidos como redes de Bravais e receberam esse nome em homenagem a Auguste Bravais (1811-1863), um cristalógrafo francês. As 14 redes de Bravais estão na Figura 5. Conforme definido anteriormente, uma rede é infinita em sua extensão, por isso, uma célula unitária individual é mostrada para cada rede. A célula unitária é uma subdivisão de uma rede que ainda mantém as características gerais da rede como um todo. Os pontos de rede estão localizados nos vértices das células unitárias e, em alguns casos, estão nas faces ou no centro da célula unitária.

As 14 redes de Bravais são agrupadas em sete sistemas cristalinos, conhecidos como cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrico (também chamado trigonal), hexagonal, monoclínico e triclínico. É possível observar que para o sistema cristalino cúbico, se tem as redes de Bravais cúbica simples (CS), cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC). Esses nomes descrevem o arranjo dos pontos em rede na célula unitária. De modo similar, para o sistema cristalino tetragonal existe a rede tetragonal simples e tetragonal de corpo centrado.

O conceito de rede é puramente matemático, não mencionando átomos, íons ou moléculas. Somente quando uma base é associada a uma rede é que se torna possível descrever uma estrutura cristalina. Por exemplo, se considerando a rede cúbica de face centrada e posicionarmos a base de um átomo em cada ponto de rede, a estrutura cristalina cúbica de face centrada é reproduzida (KITTEL, 2004).

**Figura 5.** As 14 redes de Bravais agrupadas em sete sistemas cristalinos



Fonte: (KITTEL, 2004).

### 3.4 ÉXCITON

Quando um átomo recebe energia suficiente o seu elétron é excitado, saindo da sua banda de valência e vai para a banda de condução, o local onde o elétron estava é chamado de buraco e este está ligado ao elétron através de uma interação coulombiana, este par elétron-buraco é chamado de éxciton (WISE, 2000).

Devido a atração e interação por meio de forças eletrostáticas que envolve o elétron e o buraco, estes apresentam cargas elétricas opostas, sendo o elétron negativo e o buraco positivo, representação similar ao modelo atômico. Os éxcitons podem ser classificados como éxcitons de Mott-Wannier, onde os portadores de carga estão deslocalizados e estão a uma distância muito maior que o espaçamento entre cada célula unitária de um cristal, com uma energia de ligação da ordem de 0,1 eV. Esse caso é mais típico em semicondutores inorgânicos. O outro caso são os éxcitons moleculares ou éxcitons de Frenkel, quando o par elétron-buraco está a uma distância da ordem de uma célula unitária. Sua energia de ligação pode chegar a 1,5 eV (KITTEL, 2004).

Como a representação do éxciton é análoga ao modelo atômico, a distância entre o elétron e o buraco pode ser comparada ao raio de Bohr ( $a_B$ ). O raio de Bohr é o raio médio da órbita de um elétron em torno do núcleo de um átomo de hidrogênio no estado fundamental, ou seja, nível de energia mais baixo. A **equação 2** descreve o raio de Bohr, onde ( $\hbar$ ), ( $m_e$ ) e ( $e$ ) representam a constante de Planck reduzida, massa em repouso e a

carga do elétron, respectivamente. Substituindo as constantes, obtém-se o valor do raio de Bohr de 0,0529177 nm.

$$\alpha_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2} \quad (2)$$

Sendo assim o raio de Bohr do éxciton ( $a_{B\acute{E}xc}$ ) é a distância média entre os dois portadores elétron-buraco, durante o movimento deles na rede cristalina. A **equação 3** representa o raio de Bohr do éxciton.

$$\alpha_{B_E} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0 e^2} \left( \frac{1}{m_i^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) \quad (3)$$

Onde ( $\hbar$ ), ( $e$ ), ( $\epsilon_0$ ), ( $\epsilon_\infty$ ), ( $m_0$ ), ( $m_e^*$ ) e ( $m_b^*$ ) representam a constante de Planck reduzida, a carga do elétron, constante dielétrica no vácuo, constante dielétrica no meio, a massa do elétron em repouso, as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente. O elétron em meio a este potencial periódico da estrutura cristalina é acelerado em relação à rede por consequência da presença de um campo elétrico, por esse fato a massa do elétron é igual a uma massa efetiva ( $m^*$ ). Assim, a massa efetiva de uma partícula na rede cristalina é descrita pela equação 4 (KITTEL, 2004).

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (4)$$

Onde ( $E$ ) é a energia da partícula, ( $m^*$ ) é a massa efetiva, ( $\hbar$ ) é a constante de Planck reduzida e ( $K$ ) é o vetor de onda medido a partir do limite da zona de Brillouin. Portanto, a massa efetiva é uma forma de descrever o movimento de cargas nos cristais, em especial por consideraras diferentes bandas de energia, para as diferentes direções, uma vez que as massas efetivas são dependentes da energia (KITTEL, 2004).

### 3.5 ESTRUTURA DE BANDAS NOS SÓLIDOS

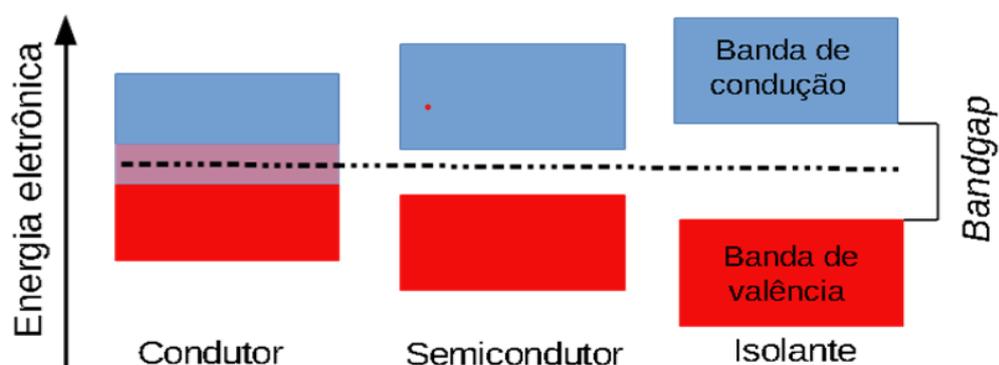
Átomos isolados possuem níveis de energia discretos que são preenchidos por elétrons e organizados em níveis (k, l, m, ...) e subníveis (s, p, d, f), sendo preenchidos apenas os níveis de energia mais baixos, com um limite de dois elétrons com spins opostos por estado, obedecendo ao princípio da exclusão de Pauli. Os eletrons mais externos são chamados de elétrons da camada de valência, sendo extremamente importantes, pois são eles que participam das ligações entre átomos e influenciam nas propriedades físicas e químicas dos sólidos (SILVA, 2008).

Quando átomos estão próximos, devido a interação com os átomos vizinhos, os níveis de energia são perturbados, ao ter muitos átomos próximos teremos muitos níveis energéticos próximos, formando uma estrutura extensa (bulk), com essas interações as funções de onda dos elétrons se sobrepõem, dando origem a conjuntos contínuos de estados possíveis e energeticamente distintos, chamadas bandas eletrônicas de energia. As regiões energeticamente proibidas dos átomos onde não existem níveis de energia possíveis, dão origem as bandas proibidas, ou gaps (EISBERG; RESNIK, 1986).

A banda de valência (BV) é a região de maior energia na qual os elétrons estão normalmente presentes em temperatura de zero absoluto. A banda de condução (BC) é a faixa de menor energia onde os elétrons estão livres. As bandas de condução e valência estão separadas por uma região conhecida como bandgap. A separação energética das BV e BC servem para classificar os materiais em condutores, isolantes, semicondutores e isolantes. Outras definições alternativas de semicondutores se baseiam na condutividade e na densidade de estados (PETER; CARDONA, 2010).

Podem-se analisar os condutores, isolantes e semicondutores a partir da representação ilustrada na **Figura 6**. A cor vermelha e azul representam as bandas de valência e condução, que nos condutores estão sobrepostas, e a diferença de energia entre as bandas aumenta nos semicondutores para os isolantes. A linha preta representa o nível de Fermi, que se altera nos três tipos de materiais em relação ao *bandgap*. Nos condutores o nível de Fermi localiza-se próximo a região de sobreposição das bandas de valência e condução. Nos semicondutores e isolantes o nível de Fermi localiza-se entre as bandas de valência e de condução (CORREIA, 2017)

**Figura 6.** Representação da diferença de condutores, semicondutores e isolantes

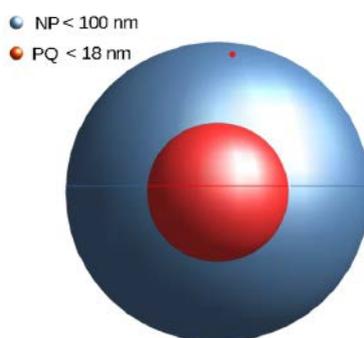


Os materiais metálicos são condutores e não apresentam separação entre a banda de valência e a banda de condução, sendo a condutividade elétrica de  $5,96 \times 10^7$  (S/m) a temperatura de 293,15 K (MATULA, 1979). Os materiais semicondutores apresentam uma separação entre a banda de valência e de condução de 0,41 eV a temperatura de 300 K (KANG; WISE, 1997). Os materiais isolantes apresentam uma separação entre a banda de valência e de condução no valor de 3,049 eV (Ali *et al.*, 2018).

Em semicondutores na forma de *bulk*, o *bandgap* a uma determinada temperatura é constante para um determinado material. No entanto, *bandgap* das nanopartículas semicondutores com tamanho comparável ao raio de Bohr do éxciton mostra uma energia dependente do tamanho. Esta faixa de tamanho corresponde ao regime de confinamento quântico, para o qual a extensão espacial da função de onda eletrônica é comparável ao tamanho da nanopartícula.

Portanto pontos quânticos são considerados nanopartículas, mas nem todas as nanopartículas são consideradas pontos quânticos. Nanopartículas também podem ser chamadas de nanocristais se possuírem um ordenamento estrutural a longo, médio e curto alcance, ou seja, serem cristalinas. Por outro lado, é possível obter nanopartículas próximo ao raio de Bohr do éxciton que são amorfas e, portanto, não são consideradas nanocristais. A ilustração da diferença de tamanho entre nanopartícula e pontos quânticos do sulfeto de chumbo está disposta na **Figura 7** (RASTRELO, 2020).

**Figura 7.** Ilustração da diferença de tamanho entre nanopartículas e pontos quânticos



**Fonte:** Rastrelo, 2020

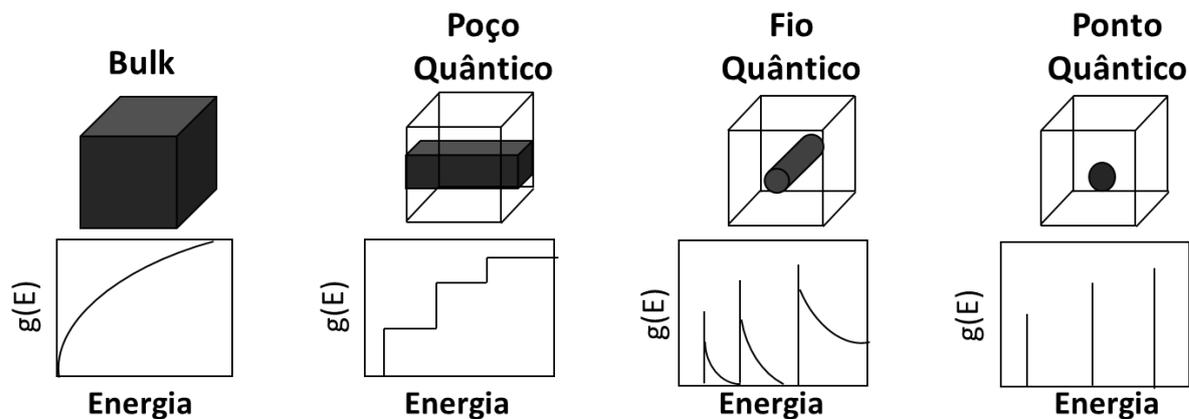
A estrutura de bandas eletrônicas de um semicondutor contém informações sobre uma série de parâmetros essenciais para a caracterização do material ou para o bom

entendimento de dispositivos feitos a partir deste. O conhecimento dos extremos de energia da banda de condução e da banda de valência, assim como os valores das massas efetivas dos elétrons e dos buracos, são grandezas fundamentais, por exemplo, para o estudo de transições ópticas. O conhecimento da estrutura de bandas e, principalmente, da banda proibida, gap, de cada material, é indispensável no estudo de heterojunções e heteroestruturas (PRIERO, 1998).

### 3.6 CONFINAMENTO QUÂNTICO

Sabe-se que o movimento de portadores quantizados gera alterações tanto no espectro energético, quanto nas propriedades dinâmicas do par elétron-buraco. Esse efeito é atingido por um sistema quando as dimensões do mesmo podem ser comparadas ao comprimento de onda de de Broglie. A partir dessa informação podemos entender as consequências do confinamento quântico gerado por barreiras de potenciais, podendo ter uma alteração na energia do sistema ao se converter a estrutura cristalina em uma escala nanométrica, em alguma das três dimensões espaciais, gerando assim um material com novas propriedades. Se somente uma das direções é comparável ao efeito de de Broglie, tem-se um comportamento como um sistema bidimensional (poços quânticos). Ao limitar os movimentos de portadores, será gerado a discretização na densidade de estados que definem as energias permitidas. Quando a limitação de movimento de portadores ocorre em duas ou em três dimensões, serão obtidos sistemas unidimensionais (fios quânticos) e zero-dimensionais (pontos quânticos). A **Figura 8**, demonstra o efeito da discretização conforme o tipo de confinamento aplicado ao sistema (CHIQUITO, 2001).

**Figura 8.** Representação dos tipos de densidade de estados dos portadores, quando o confinamento passa do contínuo (bulk) até um ponto quântico.



Fonte: Pavani, (2016).

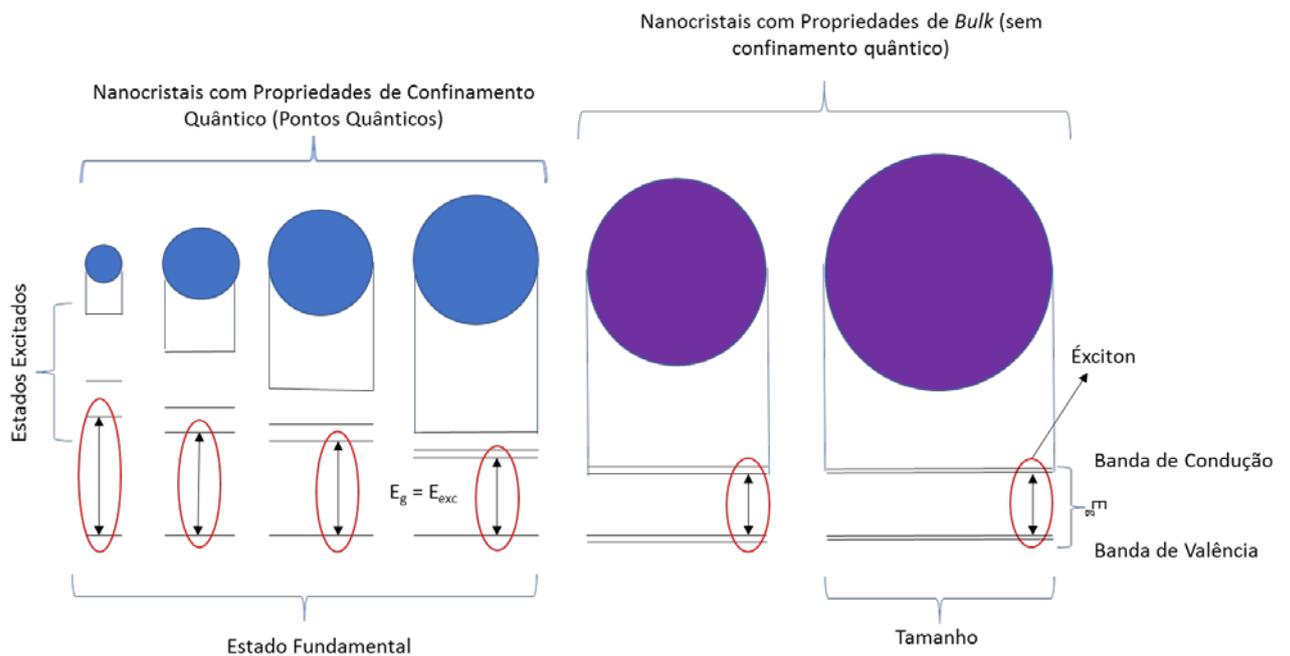
Em 1982, Efros & Efros publicaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional. Nesse trabalho foi assumido um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas ( $e$ ,  $b$ , respectivamente, para elétrons e buracos) além de uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio  $R$ , a qual foi utilizado a aproximação de função envelope. Este modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr do éxciton (par elétron-buraco) do material semiconductor *bulk* com o raio do ponto quântico (PAVANI, 2016).

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

Basicamente o confinamento quântico dos portadores no interior de uma região implica em um aumento da própria energia cinética, resultando assim que os estados permitidos de energia sejam deslocados entre si, tendo como resultado o deslocamento do gap de absorção para maiores energias (PRIERO, 1998). Portanto, quanto maior o

confinamento quântico, mais reduzido o material, maior o afastamento dos níveis de energia, ou seja, maior a energia do *gap*. Sendo assim, há um raio médio onde o NC começa a apresentar propriedades de *bulk*, logo a partir desse raio não há mais efeito do confinamento quântico. A **Figura 9** demonstra esse comportamento de acordo com a variação da energia do Éxciton em relação a variação do tamanho do NC (SILVA, 2015).

**Figura 9.** Efeitos da variação do raio do nanocristal



Fonte: Adaptado de Silva, (2015).

### 3.7 SÍNTESE DA MATRIZ VÍTREA

Para síntese da matriz vítrea, os óxidos constituintes são fundidos a uma temperatura superior a  $1000^{\circ}\text{C}$ , e posteriormente resfriados a uma taxa que suprima a nucleação e crescimento cristalino, mantendo o estado de desordem do líquido fundido (*melt*) no estado sólido. Para a alta taxa de resfriamento, o *melt* é espalhado sobre uma superfície metálica, pois essa apresenta alta condutividade térmica, favorecendo a dissipação de calor.

A composição da matriz utiliza diversos óxidos formadores e modificadores de rede que dão diversas características físico-químicas a matriz. Nesse estudo o  $\text{SiO}_2$  é utilizado como formador de rede e o carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), trióxido de boro

( $B_2O_3$ ), dióxido de chumbo ( $PbO_2$ ) e óxido de Alumínio ( $Al_2O_3$ ) são utilizados como modificadores de rede. Outros constituintes como, por exemplo, o óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), alumina ( $Al_2O_3$ ), óxido de potássio ( $K_2O$ ) ou óxido de magnésio ( $MgO$ ) podem ser usados na mistura vitrificável para modificar as propriedades do vidro, seja de natureza óptica, mecânica ou química. (SILVA, 2008)

O composto óxido de boro ( $B_2O_3$ ) forma diferentes estruturas que são conectadas aleatoriamente umas às outras para modificar a estrutura do vidro, sendo um modificador de rede para aumentar a estabilidade térmica, reduzir as temperaturas de fusão e transição vítrea. O óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) forma ou modifica a estrutura do vidro, sendo utilizado para reduzir a higroscopicidade, aumentar a resistência química e diminuir a temperatura de fusão. O dióxido de chumbo ( $PbO_2$ ) foi adicionado para aumentar o índice de refração, a resistência mecânica, além de reduzir a temperatura de transição vítrea e possibilitar o crescimento das nanopartículas com menor dispersão de tamanho (PAULA, 2006).

A reação química do carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) com o óxido de silício ( $SiO_2$ ) possibilita a formação de líquidos a baixas temperaturas em comparação a temperatura de fusão do dióxido de silício ( $SiO_2$ ). No entanto, o vidro produzido é solúvel em água. Essa solubilidade é um problema para a maioria das aplicações práticas. Uma das possíveis alternativas é adicionar outros compostos, por exemplo, o carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) para ligar o sódio à rede de silicatos e tornar assim o vidro insolúvel em água (KÖNIG; PETERSEN; YUE, 2014).

### 3.8 NANOCRISTAIS INSERIDOS EM MATRIZES VÍTREAS

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

A síntese de nanocristais em matriz vítrea tem por vantagem o baixo custo e simplicidade de produção, a qual é feito adicionando os compostos formadores de nanocristais em proporções estequiométricas nos reagentes da matriz e levando ao forno para o processo de fusão. Com o tratamento térmico a temperatura de transição vítrea, a mobilidade de íons promove a nucleação e formação de nanocristais. Dois parâmetros são de extrema importância nessa etapa: o tempo e a temperatura de tratamento, pois através deles pode-se ter um controle do tamanho dos nanocristais.

Os vidros dopados com pontos quânticos semicondutores são interessantes no estudo das propriedades físicas de estruturas de baixa dimensionalidade e de suas transições ópticas de elétrons confinados quanticamente. Devido a esse controle, o crescimento de nanocristais em vidros surgiu como uma das primeiras técnicas para a obtenção de efeitos de confinamento, muito viável principalmente pelo baixo custo de produção das amostras (SILVA *et al*, 2012).

A dopagem dos pontos quânticos com metais de transição fornece novas propriedades ópticas e magnéticas que diferenciam do material puro, aumentando assim as possibilidades de aplicações do material

A síntese por meio do método de fusão-nucleação permite que os metais dopantes sejam incorporados em diferentes nanocristais em matrizes vítreas, evitando condições que possam comprometer as nanoestruturas, tais como corrosão e umidade, além de estabilidade para aplicação em longo prazo (CAO; LI, 2011).

## SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDO

Semicondutor magnético diluído (SMD) são materiais diamagnéticos que recebem dopagem de elementos magnéticos. Uma possibilidade de SMD seria a perovskita de sulfeto de cério e chumbo ( $\text{CsPbI}_3$ ) dopada com íons de manganês, ao qual este trabalho se dedica a estudar.

O íon manganês como dopante é o exemplo mais simples e ideal para o estudo de SMD. O íon dopante  $\text{Mn}^{2+}$  é isoeletrônico do  $\text{Fe}^{3+}$  e isovalente do íon  $\text{Pb}^{2+}$  ao qual vai ser substituído na rede cristalina. Além disso, possui o valor máximo de *spin* eletrônico dos elementos da primeira série de transição, ou seja, 5/2.

Semicondutores magnéticos diluídos são promissores para novas aplicações tecnológicas pela possibilidade de junção do armazenamento e transporte de informações no mesmo material. Lembrando que para aplicações práticas é necessário que o material apresente estabilidade química, física e que a temperatura de Curie ( $T_c$ ) seja igual ou superior a temperatura ambiente (LIU; YUN; MORKOÇ, 2005).

Acredita-se que a interação entre elétron *3d* do elemento dopado e os orbitais *sp* dos semicondutores hospedeiros sejam responsáveis pelo aparecimento do ferromagnetismo. A aplicação de um campo magnético externo ou a alteração da temperatura pode perturbar a interação *sp-d* e originar propriedades eletrônicas ou magnéticas interessantes. Apesar de muitos estudos até o momento, a utilização prática de dispositivos baseados em *spin* é dificultada principalmente por causa da baixa temperatura Curie (POPOVICI, 2009).

### 3.9 PEROVSKITA DE $\text{CsPbI}_3$

As perovskitas apresentam como características alta mobilidade de elétrons ( $800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), comportamento de carga ambipolar, alto coeficiente de absorção, baixa energia de ligação dos éxcitons (menos de 10 meV) (MIYATA, 2015), longa vida útil dos

portadores excedendo 300 ns, *band gap* ajustável, baixa velocidade de recombinação de superfície, tolerância a defeitos estruturais e fácil ajuste dos limites de grão. Essas propriedades tornam as perovskita promissoras em diversas aplicações nas áreas da eletrônica como LEDs, fotodetectores e células solares (TAN, H. *et al* 2018).

As perovskitas que apresentam maior aplicação na área fotovoltaica são as organometálicas com estrutura  $ABX_3$ , sendo A um cátion monovalente de fórmula  $R-NH_3^+$  ou inorgânico como  $Cs^+$  e  $Rb^+$ , B é um metal divalente do grupo 14 da tabela periódica ( $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ) e X é um halogênio (I, Cl, Br) (RAPHAEL *et al.*, 2018).

Para a aplicação de perovskitas em células solares, os cátions que são mais utilizados são Metil-amônio ( $MA^+$ ) e Formamidínio ( $FA^+$ ), no entanto, perovskitas contendo apenas um destes cátions não são termodinamicamente estáveis em temperatura ambiente sendo necessária a adoção de procedimentos especiais de preparação e modificações de composição para a estabilização da estrutura (SYZGANTSEVA, 2017)

Visando corrigir o problema de baixa estabilidade termodinâmica, foram feitos estudos para substituir os cátions orgânicos em cátions inorgânicos, então passaram a ser incorporados o Césio ( $Cs^+$ ) e Rubídio ( $Rb^+$ ) e adotando diferentes proporções para os cátions orgânicos apresentaram melhora de estabilidade e desempenho de células solares com perovskita. A incorporação de  $Cs^+$  em específico, pode reduzir a densidade de defeitos, a taxa de recombinação de portadores e aumentar a resistência a radiação ultravioleta e a umidade, melhorando a estabilidade dos dispositivos (TOSADO, 2018)

Como alternativa as limitações descritas, estudos incorporando cátions inorgânicos como Césio ( $Cs^+$ ) e Rubídio ( $Rb^+$ ) e adotando diferentes proporções para os cátions orgânicos apresentaram melhora de estabilidade e desempenho das células solares a base de perovskita. A incorporação de  $Cs^+$  em específico, pode reduzir a densidade de defeitos, a taxa de recombinação de portadores e aumentar a resistência a radiação ultravioleta e a umidade dos filmes de PVK melhorando a estabilidade dos dispositivos (TOSADO, 2018)

Por apresentar instabilidades, são estudadas muitas formas de aumentar a estabilidade das perovskitas, seja por dopagem, substituição de cátions orgânicos por inorgânicos, síntese em matriz vítrea etc. uma forma empírica de determinar a estabilidade é através de dois fatores adimensionais, que são eles o fator octaédrico ( $\mu$ ) e o fator de tolerância de Goldschmidt (t). O fator octaédrico é a razão entre o raio iônico do cátion divalente ( $r_B$ ) e o raio do ânion ( $r_X$ ), enquanto o fator de tolerância de Goldschmidt relaciona o comprimento das ligações A-X e B-X em um modelo esférico ideal. Estes dois fatores são dados pelas **equações 6 e 7** respectivamente (OKU, 2020).

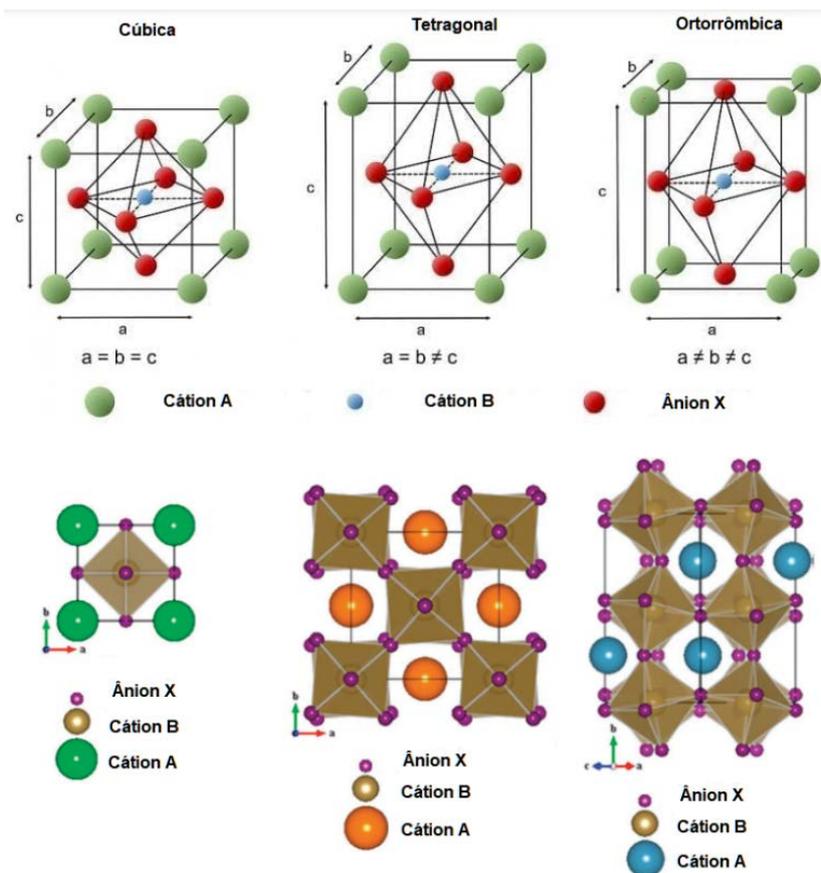
$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (6)$$

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (7)$$

Para perovskitas halogenadas, esses parâmetros estão normalmente nos seguintes intervalos:  $0,44 < \mu < 0,90$  e  $0,81 < t < 1,11$ . Embora uma estrutura perovskita 3D cúbica

ideal tenha um valor de  $t = 1$ , o material de perovskita ainda mantém uma estrutura cúbica 3D estável para o intervalo de  $0,89 \leq t \leq 1$ . Valores mais baixos de  $t \leq 0,89$  tendem a formar estruturas tetragonais ou ortorrômbicas e valores mais altos  $t \geq 1$  tendem a formar a estrutura hexagonal. Ambas as estruturas descritas são menos simétricas que a estrutura cúbica conferindo assim, instabilidade ao material (YAO, Z. *et al*, 2017)

**Figura 10:** Estrutura cúbica ideal da perovskita e as estruturas tetragonal e ortorrômbica.



Fonte: WANG; TADÉ; SHAO; 2015

Suas propriedades elétricas têm sido estudadas por suas propriedades dielétricas. A condutividade elétrica das perovskitas é variável: Perovskitas são normalmente semicondutores, porém algumas vezes, podem apresentar condutividade semelhante aos metais. As propriedades elétricas das perovskitas são determinadas por seus elétrons mais externos, que podem estar localizados em sítios atômicos específicos ou coletivos. Perovskitas contendo íons de metais de transição mostram uma grande diferença de propriedades elétricas (PEÑA; FIERRO, 2001).

Perovskitas possuem propriedades ópticas e eletrônicas únicas relacionadas ao tamanho de seus nanocristais e à composição da sua estrutura cristalina. A forte intensidade de luminescência que apresentam é uma das propriedades mais interessantes visando à aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Vários fenômenos ópticos envolvem a luminescência, e diferem entre si pela fonte energética necessária para a excitação do material luminescente. A fotoluminescência, pode ser descrita como um processo em que

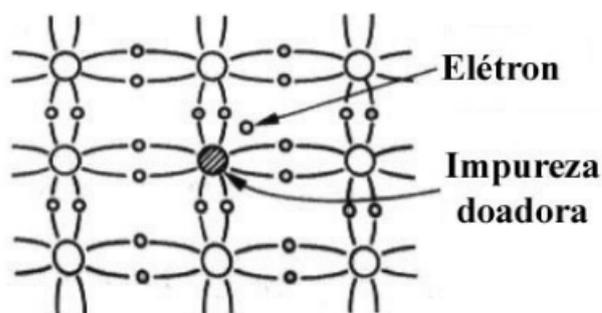
a excitação eletrônica que ocorre por meio da absorção da radiação eletromagnética incidente, e emissão de fótons de luz, geralmente na região visível do espectro eletromagnético. Com a variação dos átomos da estrutura cristalina, é possível alterar o *band gap* de nanopartículas desse material, obtendo variações na cor de emissão (MAYRINCK; FONSECA; SCHIAVON, 2020)

### 3.10 DOPAGEM EM SEMICONDUTORES

Devido as necessidades de aumentar a estabilidade do semicondutor, aumentar a condutividade, 1estabilizar a estrutura cristalina e adicionar novas propriedades ópticas e magnéticas ao nanocristal são adicionadas certas quantidades de impurezas de tipo e concentração controladas para conferir estas qualidades ao cristal. As impurezas adicionadas se acomodam de duas formas na rede cristalina, de forma substitucional, substituindo um átomo da rede cristalina ou de forma intersticial, ocupando posições entre os átomos da rede (CAMARGO, 2005).

Existem dois tipos de materiais semicondutores que dependem do tipo de impureza introduzida na rede, são os semicondutores do **tipo N** e **tipo P**. Os semicondutores do tipo N são átomos inseridos na rede cristalina de forma substitucional com maior quantidade de elétrons na camada de valência em relação aos átomos na rede, em consequência este elétron se comportará como um elétron de condução, pois com pouca energia fornecida ele será levado a banda de condução. Um exemplo seria a adição de um átomo de fósforo adicionado a estrutura do silício, como é mostrado na **figura 11** a seguir (DA SILVA, 2015):

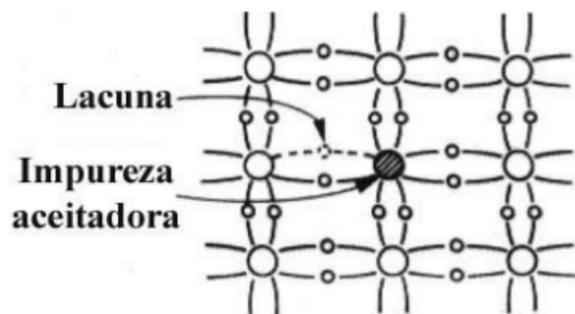
**Figura 11.** Representação das ligações covalentes do Si com a impureza.



Fonte: Camargo, 2005

Da mesma forma que é possível adicionar uma impureza com excesso de elétrons, é possível adicionar uma impureza com menor quantidade de elétrons de valência, formando assim um nível aceitador de elétron, este tipo de impureza e chamado de **Tipo P** (DA SILVA, 2015). A representação da impureza do tipo P é mostrada a seguir:

**Figura 12.** Representação de uma impureza do tipo P em uma rede cristalina de silício



Fonte: DA SILVA, 2015

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os semicondutores magnéticos diluídos foram sintetizados em uma matriz vítrea de composição  $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.1\text{Al}_2\text{O}_3.24\text{B}_2\text{O}_3.5\text{PbO}_2$ (mol%), com denominação SNABP. Nessa matriz foram sintetizadas perovskitas de  $\text{CsPbI}_3$  com diferentes concentrações de íons dopantes de  $\text{Mn}^{2+}$ .

As baixas concentrações de manganês da amostra também foram escolhidas de modo que fosse possível observar a estrutura hiperfina na ressonância magnética eletrônica e em uma concentração suficientemente baixa para inibir a formação de produtos indesejados como, por exemplo, óxidos e dióxidos de manganês. Estudos anteriores descrevem o colapso completo do sinal hiperfino em concentrações de 40% de manganês (SILVA, 2008), enquanto a concentração de 10% foi considerada o limite da solubilidade de íons manganês em nanopartículas de ZnTe (SILVA, 2015).

### 4.2 MATERIAL

A descrição dos materiais e informações das marcas e modo de operação dos equipamentos está disposta no **quadro 1**:

**Quadro 1.** Materiais utilizados no procedimento experimental

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Características</b>
Espátula	-	Espátula de aço 304 com colher
Cadinho	-	Alumina (Óxido de Alumínio) 50mmX100mmX100mm
Papel manteiga	-	-
Balança analítica	Shimadzu (Modelo AY220)	0.0001 gramas de precisão
Forno	Jung	Tipo mufla com temperatura até 1300 °C
Chapa metálica	-	Latão
Montagem experimental para medidas de fotoluminescência	Laser de diodo, 12 mW Criostato (Janis, modelo CCS-	Comprimento de onda de 405 nm
Microscopia eletrônica de transmissão	JEOL (Modelo 2100)	MET=100 e HRTEM=200 kV
Ressonância paramagnética eletrônica	Espectrômetro Bruker ST ER4102	Banda X com frequência aproximada de 9,75 GHz
Espectroscopia UV-VIS-IR	Shimadzu (Modelo UV-3600)	200-900 nm (6,19 a 1,38 eV)

O **quadro 2** mostra os reagentes utilizados na síntese da matriz vítrea em suas respectivas composições estequiométricas.

**Quadro 2.** Composição da matriz vítrea

	Estequiometria	Massa (gramas)	Fabricante	Grau de pureza
<b><i>SiO<sub>2</sub></i></b>	40	24,0320	Sigma-Aldrich	99,9%
<b><i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	1	1,0196	Vetec Química Fina	Não informado
<b><i>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	39	27,1440	Sigma-Aldrich	99,98%
<b><i>NaI</i></b>	10	14,9900	Sigma-Aldrich	99%
<b><i>PbI<sub>2</sub></i></b>	5	23,0505	Sigma-Aldrich	99%
<b><i>CsCO<sub>3</sub></i></b>	5	16,2910	Sigma-Aldrich	99%

Fonte: Próprio autor, (2023).

### 4.3 SÍNTESE

Os reagentes foram dimensionados e armazenados em um béquer individual, conforme demonstrado na **Figura 12**.

**Figura 12.** Componentes da matriz.



Fonte: Próprio autor, (2023).

Após a etapa de dimensionamento, juntou-se todos os reagentes em um béquer e realizou-se uma mistura, de modo a obter um composto homogêneo (**Figura 13**).

**Figura 13.** Matriz homogeneizada.



Fonte: Próprio autor, (2023).

Feito isso, separou-se 9 gramas do composto em 4 cadinhos de alumina distintos de cerâmica, sendo uma amostra padrão para controle e as demais amostras seguiriam para o processo de dopagem.

O manganês (Mn) foi utilizado para dopagem das matrizes, ele foi adicionado em proporções descrita no Quadro 3:

Elemento dopante	Massa (gramas)	Porcentagem <b>MnO</b> m/m da matriz)	Fabricante	Grau de pureza
Manganês	0,1798	5%	Sigma-Aldrich	99,9%
Manganês	0,4505	10%	Sigma-Aldrich	99,9%
Manganês		200%	Sigma-Aldrich	99,9%

Fonte: Próprio autor, (2023).

As amostras, devidamente separadas e identificadas, seguiram para o processo de fundição. Nessa etapa utilizou-se o forno a indução do fabricante Jung, modelo LF00613 disponível no laboratório de Física da Matéria Condensada da UFTM **Figura 14:**

**Figura 14.** Forno utilizado para síntese das matrizes.



Fonte: Próprio autor, (2023).

Para fundição da matriz, o forno foi previamente aquecido a temperatura de 1200 °C, ao atingir a temperatura, os cadinhos foram adicionados e mantidos por 10 minutos para atingir fusão da matriz homogeneizada. Ao atingir o tempo, os cadinhos foram retirados e o *melt* foi derramado sobre uma chapa metálica e prensou as amostras durante um resfriamento rápido até atingir a temperatura ambiente.

Após a síntese da matriz, foram retiradas amostras para análise e caracterização, e outras amostras foram levadas a tratamento térmico, com a finalidade de avaliar a diferença de estrutura e a incorporação do íon dopante com diferentes tempos de tratamento térmico.

O tratamento térmico foi realizado a uma temperatura de 500°C, esta temperatura é próxima da temperatura e transição vítrea, assim, ocorrendo mobilidade dos íons, ocorrendo o crescimento dos cristais de perovskita e a incorporação dos íons manganês na estrutura. O tempo de tratamento variou de 1 a 10 horas, essa variação se faz importante para avaliar o crescimento do nanocristal, quanto maior o tempo de tratamento térmico, maior a estrutura do cristal e menor o efeito de confinamento quântico.

## 5 CARACTERIZAÇÕES EXPERIMENTAIS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

#### 5.1.2 Absorção Óptica

Os Espectros de Absorção Óptica (AO) na faixa UV-VIS-NIR dos vidros preparados contendo nanocristais de perovskitas CsPbI<sub>3</sub> foram registrados com um Espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca Shimadzu, modelo UV-2600, operando entre 200-900 nm (6,19 a 1,38 eV) disponível no laboratório de Física da matéria condensada da UFTM.

O nível de absorção de um semicondutor é importante para determinar o seu band gap óptico, este é fundamental para obter o limite teórico de vários parâmetros do material em estudo (ABDI-JALEBI *et al.*, 2020).

A técnica de caracterização relaciona à absorção da luz na região do espectro visível. A absorção é calculada pela lei de Lambert Beer (**Equação 6**), onde  $A$  é a absorbância,  $I_0$  é a intensidade da luz incidente, e  $I$  é a intensidade da luz transmitida através do corpo de prova.

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (6)$$

A incidir fótons com comprimentos de onda definidos na amostra a ser analisada, é provocada uma excitação dos elétrons presentes na camada de valência, que são lidas pelo detector do equipamento, quando ocorre uma transição eletrônica, o seja, um elétron é promovido de um estado de baixa energia para um estado de energia mais elevada. A relação entre energia e comprimento de onda é relacionada na **Equação 7**.

$$E(eV) = \frac{1239,8}{\lambda(nm)} \quad (7)$$

Para realizar o ensaio uma amostra é fixada no espectrômetro e os parâmetros de leitura são fixados. O equipamento é capaz de emitir determinados comprimentos de ondas bem definidos em um determinado período. A técnica de caracterização se baseia na quantidade de luz que é transmitida pela amostra e lida pelo detector nesse intervalo

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

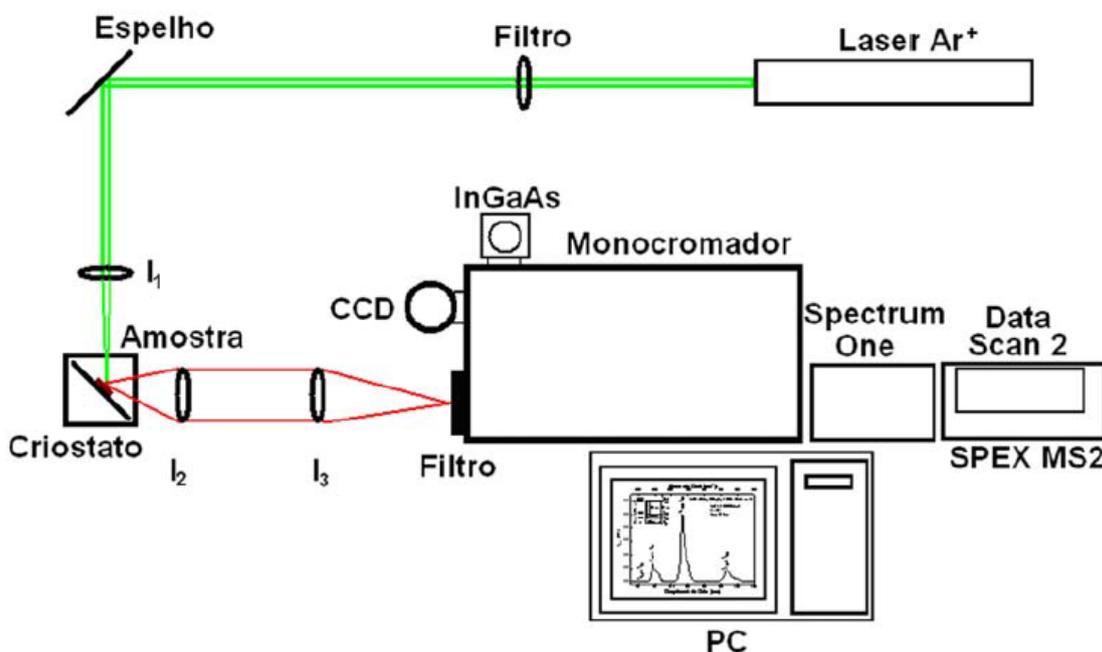
Outros fatores que devem ser levados em consideração na execução do ensaio são os descritos por Lambert Beer (coeficiente de absorção polar; Concentração de espécies absorventes; Espessura da amostra). Esses fatores podem causar variações nos resultados obtidos pela técnica (SMITH F; HASHEMI, 2012).

### 5.2.2 Espectro de Fotoluminescência (PL)

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

O procedimento tem como principal fundamento a criação do par elétron-buraco por meio da absorção da luz incidente na estrutura cristalina. Nesse caso o fóton que incide no cristal necessariamente deve possuir energia no mínimo igual à energia de *gap* do cristal, tendo como consequência a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Posteriormente o fenômeno denominado termalização é iniciado, que nada mais é que a relaxação do elétron para o vale da banda de condução e do buraco para o pico da banda de valência, tendo como resultado a criação de um fônon (recombinação do par não radiativo). Em seguida os pares são recombinados por transmissão espontânea, emitindo assim um fóton com energia, podendo ou não ser equivalente à energia de *gap*. O fóton passará por um monocromador e seguirá para um detector, o qual será capaz de realizar a medida de sua intensidade. Por fim, com o auxílio de um *software* o espectro poderá ser construído, levando em consideração a intensidade da luz de emissão *versus* o comprimento de onda. A **Figura 15** demonstra um esquema resumido da realização da técnica (SERQUEIRA OLIVEIRA, 2010).

**Figura 15.** Esquema simplificado experimental de caracterização por fotoluminescência.



Fonte: Serqueira Oliveira (2010).

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

### 5.1.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é utilizada na investigação de materiais com propriedades paramagnéticas, entre eles os compostos radicalares, metais de transição com elétrons no orbital  $d$  desemparelhados, defeitos estruturais (KAFTELEN et al., 2012), entre outros. Devido às interações hiperfinas dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica pode-se utilizar a técnica não somente para confirmar a dopagem mais saber a localização do dopante na nanopartícula, sondar a simetria e identificar a estrutura eletrônica do estado fundamental do dopante. Inclusive, inúmeros estudos de RPE em nanocristais dopados com manganês já foram relatados anteriormente, incluindo matrizes vítreas (SILVA et al., 2009), sínteses coloidais (TURYANSKA et al., 2013).

Um material paramagnético, na ausência de um campo magnético externo, apresenta elétrons desemparelhados com spins ( $\vec{s}$ ) alinhados aleatoriamente. Com a aplicação de um campo magnético estático ( $\vec{B}_0$ ) sobre esse material, os spins orientam-se em uma direção preferencial, descrevendo um movimento de precessão no sentido horário ou anti-horário em torno da direção do campo aplicado. Nesse caso, a energia do sistema será dada por:

$$E = -g_e\beta\vec{s} \cdot \vec{\beta}_0 = \pm \frac{1}{2}g_e\beta B_0 \quad (6)$$

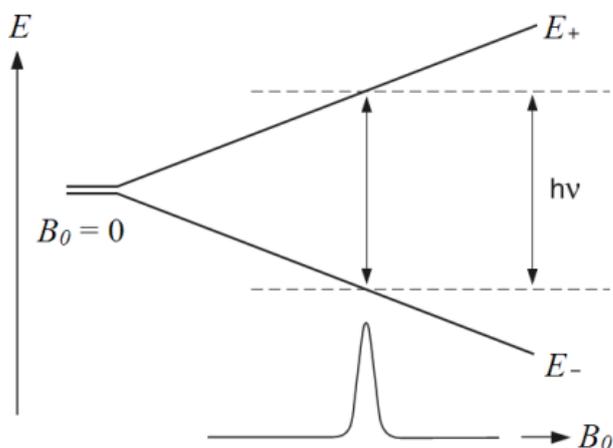
onde  $g_e$  é uma constante (fator-g) e  $\beta$  é o magnéton de Bohr para o elétron. Dessa forma, existem duas populações de spins, com uma diferença de energia dada por:

$$\Delta E = g_e\beta E_0 \quad (7)$$

Quando esse material paramagnético, na presença de um campo magnético estático ( $\vec{B}_0$ ), é submetido a uma radiação de frequência  $\nu$  e campo magnético oscilante  $\vec{B}_\perp$ , perpendicular a  $\vec{B}_0$ , os elétrons podem ter seus estados de spin desdobrados em dois, conforme mostra a Figura 16. Esse fenômeno é chamado de efeito Zeeman e ocorre quando o fator de energia  $h\nu$  satisfaz a condição de ressonância, para qual ocorre absorção de energia, dada por:

$$\Delta E = g_e\beta E_0 = h\nu \quad (8)$$

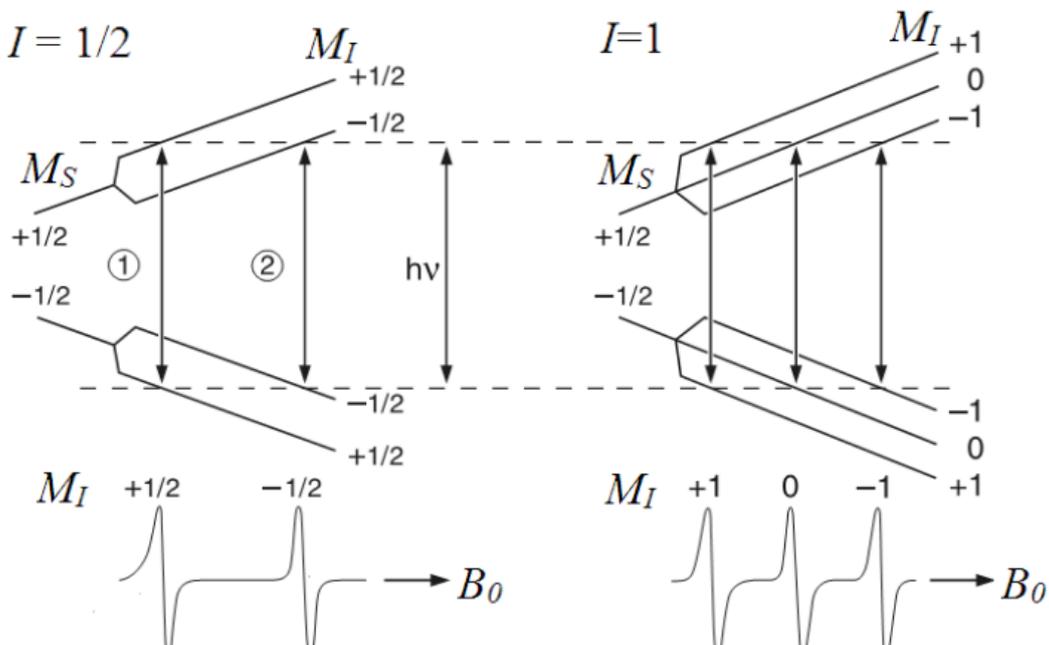
**Figura 16.** Divisão do estado de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnética  $B_0$  em condição de ressonância.



Fonte: (Gerson; Huber, 2003).

O campo magnético devido ao spin nuclear ( $I$ ) também pode contribuir para as transições Zeeman entre os estados de energia do spin eletrônico ( $S$ ). Esse fenômeno pode ser observado nos espectros de RPE e é chamado de interação hiperfina. Dessa forma, as interações decorrentes do spin eletrônico com o spin nuclear geram desdobramentos hiperfinos, em que cada subnível eletrônico é desdobrado em  $2I + 1$  subníveis nucleares. A Figura 17 exemplifica os desdobramentos das linhas de absorção ressonante para  $S = \frac{1}{2}$  -  $I = \frac{1}{2}$  e  $S = \frac{1}{2}$  -  $I = 1$ .

**Figura 17.** Desdobramentos finos e hiperfinos de níveis eletrônicos para  $I = 1/2$  (esquerda) e  $I = 1$  (direita). Abaixo de cada esquema são apresentadas as condições de ressonância na RPE



O manganês ( $Mn^{2+}$ ), sendo um íon de configuração  $d5$ , é muito sensível a distorções na presença de campo magnético. O  $Mn^{2+}$  possui um *spin* total,  $S = 5/2$ . Os seis estados de rotação rotulados como  $\pm 5/2>$ ,  $\pm 3/2>$  e  $\pm 1/2>$  são conhecidos como os três dupletos de Kramer; e na ausência de campo magnético externo, eles são separados por  $4D$  e  $2D$  respectivamente, onde  $D$  é o parâmetro de divisão de campo zero. Estes três dupletos são divididos em seis níveis de energia pela aplicação de um campo magnético externo. Transições entre esses seis níveis de energia dão origem a cinco linhas de ressonância. Cada uma dessas linhas de ressonância, por sua vez, se divide em sexteto devido à interação do *spin* do elétron com o *spin* nuclear do manganês, que é  $5/2$ . Assim, espera-se um padrão com 36 níveis resultando em 30 transições permitidas

## 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

### 5.1.1 Difração de raios-x (DRX)

Para caracterizar as propriedades cristalográficas dos nanocristais incorporados nos vidros pela técnica de Difração de Raios-X, as amostras tratadas em 72 horas foram previamente pulverizadas com o auxílio de um almofariz e de um pistilo de porcelana. Posteriormente, a análise foi realizada em um difratômetro XRD-6100 do fabricante Shimadzu, empregando a radiação monocromática  $Cu-K\alpha 1$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), com passo

angular de  $0.02^\circ$  na faixa de  $10^\circ$  a  $40^\circ$  e taxa de varredura de  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ , disponível no laboratório de materiais magnéticos e supercondutores da UFTM. As amostras (pó) foram coladas em uma placa de vidro com o auxílio de graxa de silicone do fabricante Neon Comercial Ltda - lote 23798.

O conceito da técnica de caracterização se baseia na interferência construtiva de raios X monocromáticos colimados em uma superfície cristalina, o qual são difratados em direção ao detector, obedecendo a lei de Bragg (**Equação 8**), podendo obter como resultados a intensidade, a direção de cristalização, a distância interplanar entre os planos dos cristais, o parâmetro de rede do arranjo e ainda as fases presentes na estrutura (FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, 2020).

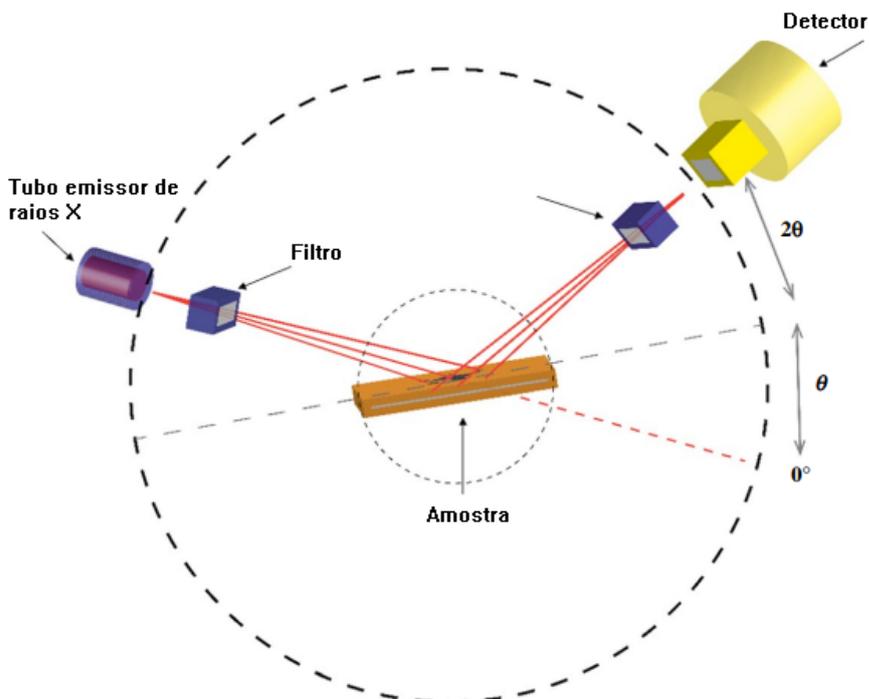
$$n\lambda = 2d \text{ sen } (\theta) \quad (8)$$

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

Em relação ao funcionamento da técnica, primeiramente os elétrons são emitidos por um tubo de vidro a vácuo, denominado tubo de raio catódicos. No interior do tubo há um filamento metálico, geralmente de Tungstênio, o qual é submetido a uma diferença de potencial. Essa diferença de potencial promove a passagem de corrente elétrica, e por efeito termoelétrico - efeito Joule - o filamento se aquece, emitindo assim elétrons. Esse feixe de elétrons é filtrado (geralmente os filtros são de Cobre o Molibdênio) de modo a permitir a passagem somente de ondas com um determinado comprimento de onda, obtendo assim raios X monocromáticos. e direcionado para a amostra que está sendo analisada. Os raios X ao entrar em contato com a superfície da amostra são difratados, obedecendo a lei de Bragg. Em seguida os raios difratados são coletados por um anteparo (coletor) e são assim processados analisados pelo software do difratometro. Com esses dados são expressos os picos obtidos em um gráfico Intensidade *versus* ângulo, chamado também de difratograma. Cada pico do difratograma demonstra a reflexão dos raios-x nos planos cristalinos das fases presentes na amostra ensaiada. É importante ressaltar que a amostra a ser analisada está sofrendo uma variação angular (chamada de ângulo de varredura), a qual é determinada por um goniômetro presente no equipamento. Essa

variação é controlada e definida pelo operador do equipamento. A **Figura 18** retrata o procedimento descrito anteriormente (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

**Figura 18.** Esquema da instrumentação do DRX.



Fonte: FALSAFI; ROSTAMABADI; JAFARI, (2020).

A intensidade no difratograma é representada pelos índices de Miller (hkl) que definem as orientações de um determinado plano de átomos dentro da célula unitária. Esse índice é denominado como o inverso das interseções fracionárias que o plano faz com os eixos cristalográficos, sendo representado assim no espaço recíproco. Por meio do índice de Miller é possível determinar por exemplo a distância interplanar e os parâmetros de rede. Para uma rede cristalina do tipo Cúbica de Faces Centradas (CFC), considerar a difração de primeira ordem, a qual n é igual a 1, tomando-se a **Equação 9** podemos substituir o parâmetro de rede  $a$  na lei de Bragg, obtendo a **Equação 10** (SMITH F; HASHEMI, 2012).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (9)$$

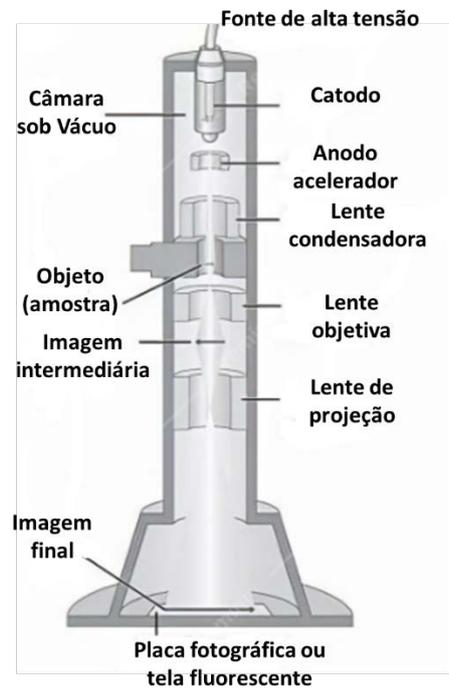
$$\lambda = \frac{2a \sin(\theta)}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (10)$$

### 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para obtenção das imagens dos nanocristais crescidos na matriz vítrea foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol JEM-2100 equipado com analisador espectroscópico de raios-X por energia dispersiva Thermo Scientific, em parceria com o Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Para essa análise as amostras tratadas por 24 horas foram previamente pulverizadas com o auxílio de um almofariz e de um pistilo de porcelana.

De forma geral, a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica utilizada para caracterizar morfológicamente a superfície de um material por meio de um feixe de elétrons de alta voltagem que atravessa a amostra. O corpo de prova deve ter nesse caso uma espessura máxima em torno de 200 nm. Os elétrons são emitidos devido ao aquecimento do filamento metálico acoplado na coluna do equipamento e em seguida são acelerados em um tubo a vácuo e convergidos por uma sequência de lentes condensadoras, objetivas e projetoras a qual serão responsáveis por focalizar os elétrons em um feixe fino, de modo a obter uma riqueza de detalhes. Esse feixe de elétrons ao atravessar a amostra os elétrons serão projetados em um detector, o qual será responsável pela formação da imagem microestrutural. Esta técnica permite adquirir imagens com resolução muito superior às obtidas com microscópios ópticos comuns, em virtude da utilização de elétrons para a formação das imagens (WILLIAMS B; CARTER BARRY, 2009). Tal característica permite examinar os mínimos detalhes da amostra como, por exemplo o tamanho e a morfologia. Por conseguinte, dependendo da resolução do equipamento, pode-se obter até mesmo à distância  $d$  entre os planos cristalográficos dos nanocristais. A **Figura 19** demonstra o esquema dos componentes mais importantes de um microscópio eletrônico de varredura.

**Figura 19.** Esquema dos componentes mais importantes de um microscópio eletrônico de transmissão.



Fonte: Ramos Muller, (2013).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

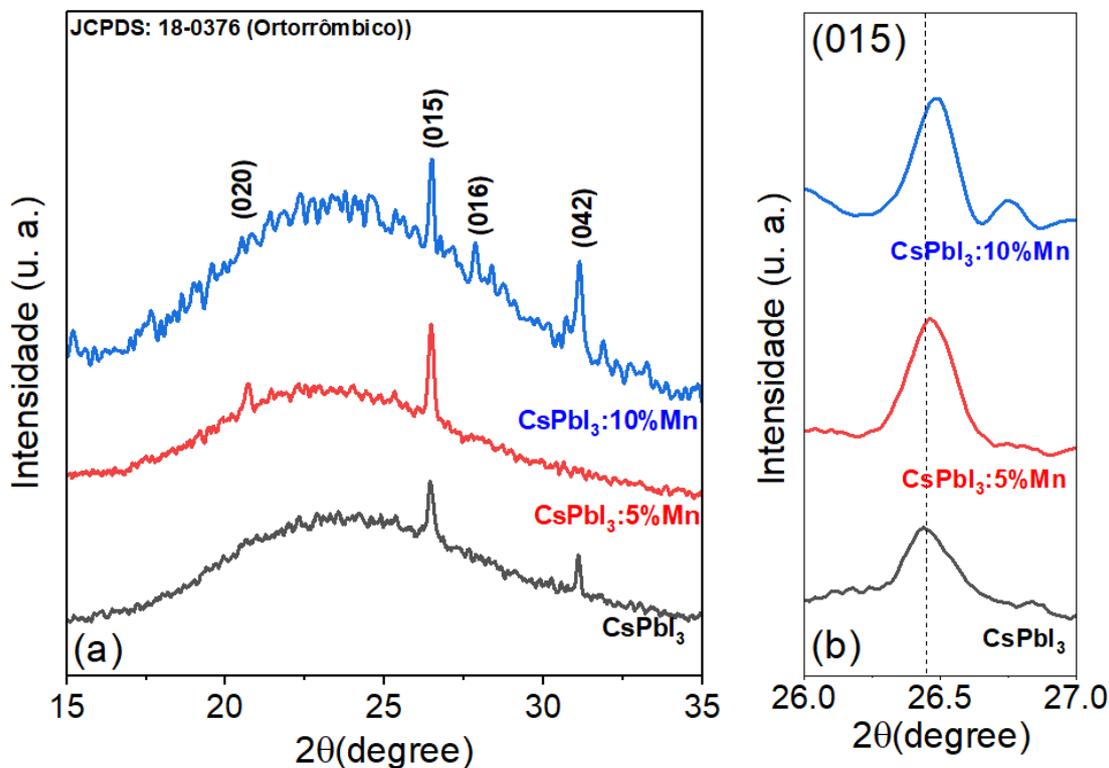
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com as técnicas de caracterizações utilizadas para investigar as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de nanocristais de CsPbI<sub>3</sub> na matriz vítrea dopada com as concentrações de 0%, 5% e 10% de Manganês (Mn). As técnicas de caracterização utilizadas para a caracterização das amostras são: Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia de Energia Dispersiva, Espectroscopia Uv-Vis-Nir e Fotoluminescência.

### 6.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os dados obtidos pela análise dos nanocristais foram tratados para a remoção de ruídos, já que o vidro por ser um material amorfo dificulta a visualização dos gráficos de DRX. Após a remoção foram plotados os gráficos utilizando o software Origin, podendo assim estudar a formação de nanocristais e a incorporação do íon dopante na estrutura cristalina.

Nos resultados obtidos por difração de raios-X (DRX), das amostras vítreas com CsPbI<sub>3</sub> dopadas com Mn<sup>2+</sup> evidenciou a provável incorporação dos íons de Mn<sup>2+</sup> na estrutura cristalina dos nanocristais de CsPbI<sub>3</sub> (SILVA, 2013). As medidas de DRX de nanocristais de CsPbI<sub>3</sub>:xMn, são mostradas na Figura 20 (a) para x = 0%, 5% e 10%. Picos de difração apresentados no gráfico dos resultados obtidos são referidos ao plano cristalino (020), (015), (016) e (042) identificada pelo padrão JCPDF No. 18-0376 uma estrutura com característica ortorrômbica. A fase amorfa dificulta a visualização dos picos de difração de nanocristais em matrizes vítreas. A incorporação de íons de Mn<sup>2+</sup> na estrutura cristalina do CsPbI<sub>3</sub> é atribuída pelo deslocamento do pico de difração (015), que apresenta uma distância interplanar de 0,29nm, para ângulos maiores conforme representa a Figura 20(b).

**Figura 20.** (a) Difratoograma dos nanocristais de Perovskita com 0%, 5% e 10% de manganês com tratamento térmico. (b) deslocamento do pico para diferentes concentrações de  $Mn^{2+}$

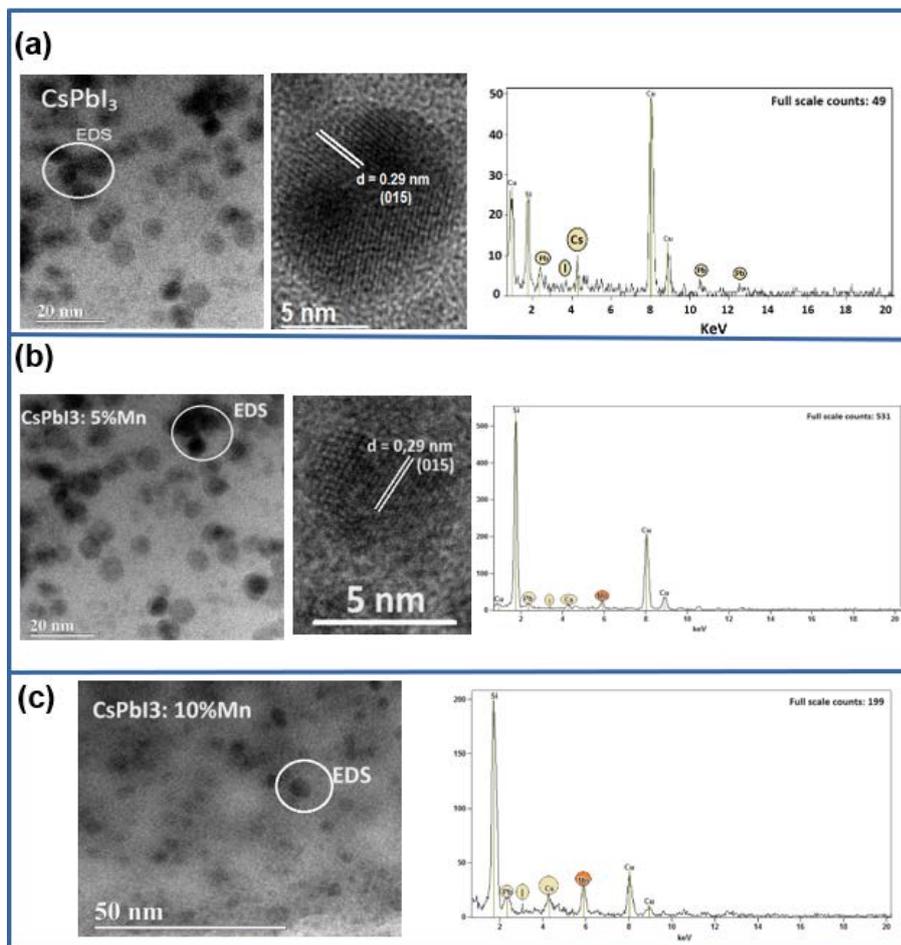


Fonte: Do autor.

## 6.2. Resultados Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para confirmar a formação de nanocristais de CsPbI<sub>3</sub> na matriz vítrea dopada com as concentrações de 0%, 5% e 10% de Mn, foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão que são apresentadas na Figura 21 para as amostras (a) CsPbI<sub>3</sub>, (b) CsPbI<sub>3</sub>: 5%Mn e (c) CsPbI<sub>3</sub>: 10%Mn. Essas amostras são referentes ao tratamento térmico realizado a 500°C por 6 horas. O tamanho médio dos nanocristais estão em torno de 5 nm. Espectros de raios-X por energia dispersiva foram realizadas indicando a presença dos elementos formadores dos nanocristais Cs, Pb, I e do elemento dopante Mn.

**Figura 21.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e espectros de raios-X por energia dispersiva para as amostras (a)  $\text{CsPbI}_3$ , (b)  $\text{CsPbI}_3$ : 5% Mn e (c)  $\text{CsPbI}_3$ : 10% Mn. Em (a) e (b) a imagem individual de nanocristais indicando o plano cristalino (015).



Fonte: Do autor

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  $\text{CsPbI}_3$  com estrutura ortorrômbica (JCPDF No. 18-0376). O plano cristalino (015) corresponde ao pico de difração observado nas medidas de DRX.

### 6.3. ABSORÇÃO ÓPTICA E FOTOLUMINESCÊNCIA

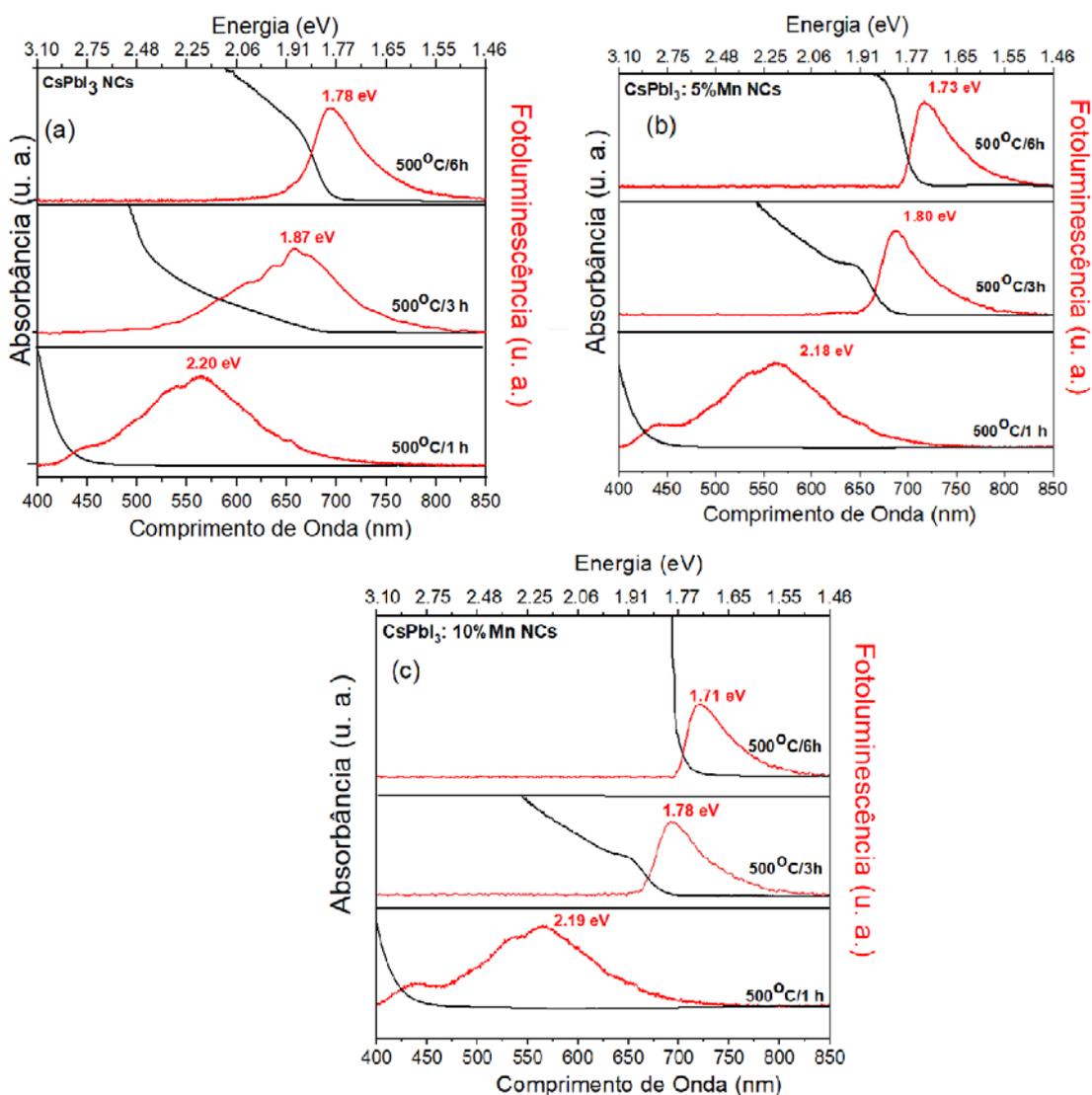
A análise dos espectros de AO e PL permite descrever o mecanismo de crescimento dos nanocristais na matriz vítrea. Alterações no formato da banda de absorção e o deslocamento das bandas para regiões de menores energias, podem indicar uma redução do confinamento quântico. Dessa maneira, espera-se que diante do tratamento térmico, que os nanocristais de  $\text{CsPbI}_3:\text{xMn}$  ( $x = 0, 5$  e  $10\%$ ) aumentem de tamanho, e o fenômeno descrito anteriormente possa ser demonstrado (DA SILVA, 2008). Um estudo conduzido por Kolobkova, Kuznetsova e Nikonorov (2021) demonstrou um deslocamento da banda de emissão dos cristais de  $\text{CsPbI}_3$  de  $580\text{ nm}$  ( $2,13\text{ eV}$ ) para aproximadamente  $700\text{ nm}$  ( $1,77\text{ eV}$ ) após o tratamento térmico da matriz vítrea.

Nas **Figura 22** são apresentados os espectros de absorção óptica e fotoluminescência da amostra de  $\text{CsPbI}_3$  dopadas com  $0\%$ ,  $5\%$  e  $10\%$  de Mn para tratamentos térmicos realizados a  $500^\circ\text{C}$  por  $1$ ,  $3$  e  $6$  horas. Quando avaliado o espectro de fotoluminescência para tempos de tratamento térmico menores, temos uma banda com espectro mais amplo, indicando a presença de vários tamanhos de nanocristais e ao realizar o tratamento, a banda se desloca para níveis de menor energia, e se torna mais estreita, indicando que os nanocristais atingiram um tamanho parecido. (BYLSMA *et al.*, 1986).

Com o tratamento térmico ocorre a diminuição do *gap* de energia, o que condiz com a literatura, já que, ao realizar o tratamento térmico, os nanocristais crescem, diminuindo o confinamento quântico e assim diminuindo o *gap* de energia. A banda de fotoluminescência é condizente com a faixa de emissão mostrada na figura 2, como foi mostrado por MAYRINCK, indicando assim a formação de um cristal de perovskita.

Quando comparada as diferentes dopagens com manganês e a estrutura pura, não é visto grandes diferenças na emissão e na absorção de energia do composto, apenas ocorrendo uma pequena mudança no *gap* de energia, o que pode ser indício que o manganês na estrutura não acrescenta novas propriedades ópticas, mesmo estando presente na estrutura.

**Figura 22.** Espectro de absorvância e fotoluminescência dos nanocristais de Perovskita com 0%, 5%, 10% de manganês, crescidos em matriz vítrea.

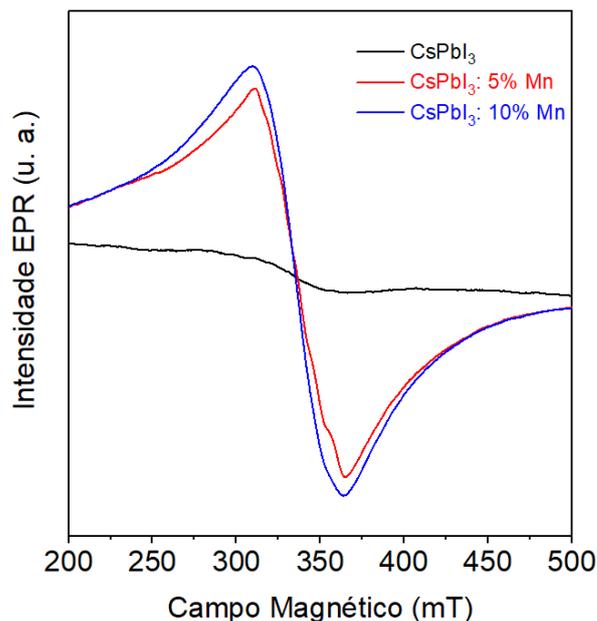


Fonte: Próprio autor, (2024).

#### 6.4. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A espectroscopia de RPE é um método muito útil para avaliar o sucesso na síntese de nanocristais semicondutores dopados com íons de manganês. A RPE foi utilizada para investigar as separações dos níveis de energia dos íons de  $Mn^{2+}$  incorporados nos nanocristais de  $CsPbI_3$  após tratamento térmico de 6 horas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Sendo estudados para concentrações de  $x = 0, 5$  e  $10\%$ , e os espectros de RPE apresentadas na Figura 23.

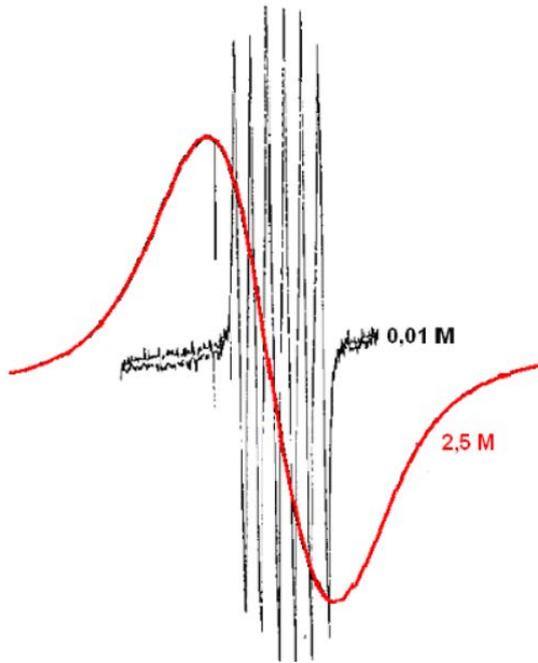
**Figura 23.** Espectros RPE das amostras vítreas com nanocristais de CsPbI<sub>3</sub> dopadas com 0%, 5% e 10% de Mn.



É possível notar um aumento da intensidade de pico a pico no sinal ERP proporcional ao aumento da concentração. Esse aumento de intensidade se deve a interação spin-spin dos íons manganês presente na estrutura.

O espectro ERP de Mn<sup>2+</sup> consiste geralmente em seis linhas de interação hiperfina devido ao acoplamento do spin do elétron  $S = 5/2$  com o spin nuclear  $I = 5/2$ . A largura das linhas é dada por dois termos, a largura devido a processos intramoleculares e a largura devido a processos de interação spin-spin entre os íons Mn<sup>2+</sup>. Em soluções diluídas ( $< 0,01$  M), as linhas são estreitas e determinadas apenas pelos processos intramoleculares, em concentrações maiores ocorre um colapso da estrutura hiperfina e o espectro aparece como uma única linha larga, como representado **na figura 24** (PAIÃO, 2005). Conclui-se que o formato das linhas se deve a alta concentração de íon dopante.

**Figura 24.** Concentrações entre espectros RPE de perclorato de manganês em concentrações de 2,5 e 0,01M.



Fonte: retirado de HINCLEY E MORGAN (1966)

## 7. POSSÍVEIS APLICAÇÕES

Com o estudo das propriedades das perovskitas sintetizadas, é possível notar interessantes propriedades tanto da perovskita pura, quanto dopada. Diante disso algumas aplicações são possíveis, sendo essas para vidros *low-E* e vidros com potencialização de placas solares.

O Vidro Low-E vem da abreviação de “*low emissivity*”, em inglês, que significa justamente “baixa emissividade”, ou seja, baixa emissão da radiação térmica. Ele é um modelo de vidro com capacidade de diminuir a radiação solar que incide em uma determinada estrutura.

Frente a isso o material desenvolvido nesse projeto pode ser um excelente candidato para ser utilizado nesse sentido, visto que com base nos resultados de caracterização óptica podemos inferir que os raios mais energéticos são absorvidos, enquanto a emissão na região do visível.

Uma outra aplicação possível para o material estudado seria a de utilizá-lo como um filtro concentrador de energia em painéis solares, transformando luz ultravioleta em radiação visível. Isso seria bastante útil uma vez que a grande maioria dos painéis solares é constituída por materiais que convertem principalmente a luz visível em energia elétrica.

## 8. CONCLUSÃO

Foram sintetizados nanocristais de  $\text{CsPbI}_3$  com dopagem de manganês nas concentrações de 0, 5 e 10% em uma matriz vítrea utilizando o método de fusão. A matriz sintetizada foi analisada com tratamento térmico, avaliando a influência do tempo de tratamento sobre sua estrutura e propriedades ópticas. Os nanocristais dopados com manganês foram analisados pelas técnicas experimentais de microscopia eletrônica de transmissão/espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e difração de raio X, espectroscopia UV-VIS-NIR, fotoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão confirmam a formação de nanocristais de  $\text{CsPbI}_3:\text{xMn}$  (0, 5 e 10%). Os Difractogramas de raios X apresentaram picos de difração característicos de nanocristais  $\text{CsPbI}_3$  e o deslocamento para ângulos maiores com o aumento da concentração de íons de  $\text{Mn}^{2+}$ .

Os espectros de absorção óptica e fotoluminescência para as amostras vítreas tratadas a  $500^\circ\text{C}$  por 1, 3 e 6 horas das amostras vítreas com nanocristais de  $\text{CsPbI}_3:\text{xMn}$ , indicam que o tratamento térmico permitiu o crescimento dos nanocristais de  $\text{CsPbI}_3:\text{xMn}$ , cujo tamanho médio aumenta em função do tempo de tratamento térmico para maiores comprimentos de onda, no qual é observado um deslocamento das bandas de emissão de 550 para 700 nm.

As descobertas deste estudo mostram que o protocolo usado para sintetizar nanocristais semicondutores magnéticos diluídos inseridos em matrizes de vítreas é bastante robusto, econômico e fornece uma maneira fácil de produzir nanocristais de  $\text{CsPbI}_3$  de uma maneira controlável. Em conclusão, este projeto mostrou que a incorporação controlada de átomos de manganês em nanopartículas de  $\text{CsPbI}_3$  que apresentam forte efeito de confinamento quântico confere interessantes e únicas propriedades ópticas e magnéticas. Suas emissões sintonizáveis de fotoluminescência na faixa de emissão do infravermelho próximo e propriedades magnéticas fornecem perspectivas excitantes para sua futura exploração em nanotecnologia.

## 9. REFERÊNCIAS

- ABDI-JALEBI, M. et al. Optical absorption and photoluminescence spectroscopy. In: PAZOKI, MEYSAM.; HAGFELDT, ANDERS.; EDVINSSON, TOMAS. (Eds.). *Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials*. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 49–79.
- ALI, A. S. *et al.* A Study Optical and Physical Properties of Soda Lime Silica Glass Doped with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Alsalam university Journal*, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 61–72, 2018.
- ALVES, E. M., 2023. Síntese e caracterização de nanocristais de perovskita de CsPbI<sub>3</sub> em matriz vítrea dopados com Ho<sup>3+</sup>, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Triângulo mineiro, Uberaba-MG, Brasil.
- ARCHER, P. I, SANTANGELO, S. A., GAMELIN, D. R. Direct Observation of sp–d Exchange Interactions in Colloidal Mn<sup>2+</sup>- and Co<sup>2+</sup>-Doped CdSe Quantum Dots. *Nano Letters* 2007, 7, 1037-1043.
- BATISTA, E. A.; SILVA, A, C, A.; LIMA, T, K.; GUIMARÃES, E, V.; SILVA, R, S.; DANTAS, N. O.; Effect of the location of Mn<sup>2+</sup> ions in the optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 850, 2021, 156611, ISSN 0925-8388,
- BYLSMA, R. B. et al. Stimulated emission and laser oscillations in ZnSe-Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se multiple quantum wells at ~ 453 nm. *Applied physics letters*, v. 47, n. 10, p. 1039-1041, 1985.
- BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. *X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications*.
- BYLSMA, R B et al. Dependence of energy gap on x and T in Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se: The role of exchange interaction. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8207–8215, 1986. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8207>
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 10. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2020.
- CAMARGO, Fabio. *Fatores que Influenciam a Resolução em Energia na Espectrometria de Partículas Alfa com Diodos de Si*. 2005. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, Campus Marquês de Paranaguá, São Paulo.
- CAO, F.; LI, L. Progress of Lead-Free Halide Perovskites: From Material Synthesis to Photodetector Application. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 11, p. 2008275, 1 mar. 2021.
- CHIQUITO, A. J. Pontos quânticos: átomos artificiais e transistores atômicos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 23, n. 2, p. 159–167, jun. 2001.
- CORREIA, EVANDRO & DANTAS, JEÂNDERSON & ANDRADE, JOSÉ. (2017). Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros

de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia. *Scientia Plena*. 13. 10.14808/sci.plena.2017.012716.

DA SILVA, R. T., Caracterização estrutural e magnética de semicondutores magnéticos diluídos nanoestruturados a base de ZnO dopado com Co, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas -MG, Brasil.

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

EISBERG, R.; RESNICK, R. Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. 4.ed. Rio de Janeiro: Campus, 1986.

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. 4p. 271–293.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems*, v.1, p.60-66, 1992.

GUIMARÃES, E. V., 2017. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS DE  $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$  EM MATRIZES VÍTREAS Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Triângulo mineiro, Uberaba-MG, Brasil.

KANG, I.; WISE, F. W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 14, n. 7, p. 1632–1646, 1997.

KITTEL, CHARLES. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2004. W. J. Mir, A. Swarnkar and A. Nag, *Nanoscale*, 2019.

KÖNIG, J.; PETERSEN, R. R.; YUE, Y. Influence of the glass–calcium carbonate mixture's characteristics on the foaming process and the properties of the foam glass. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, n. 6, p. 1591–1598, 2014.

LIU, C.; YUN, F.; MORKOÇ, H. Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 16, n. 9, p. 555, 2005.

MATULA, R. A. Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 8, n. 4, p. 1147–1298, 1979.

MAYRINCK, C. DE .; FONSECA, A. F. V. DA .; SCHIAVON, M. A.. NANOCRISTAIS DE PEROVSKITAS COLOIDAI: HISTÓRICO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES. *Química Nova*, v. 43, n. 9, p. 1264–1276, set. 2020.

MIYATA, A. *et al.* Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nat. Phys.* 11, 582–58779 (2015).

RAPHAEL, E., SILVA, M. N., SZOSTAK, R., SCHIAVON, M. A., & NOGUEIRA, A. F.. (2018). CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: UMA NOVA TECNOLOGIA

EMERGENTE. *Química Nova*, 41(1), 61–74. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170127>

S. Narayanan, N. Parikh, M. M. Tavakoli, M. Pandey, M. Kumar, A. Kalam, S. Trivedi, D. Prochowicz and P. Yadav, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021, 1201–1212.

Oku, T. Crystal structures of perovskite halide compounds used for solar cells. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 59, 264–305 (2020).

PAULA, Priscila Marques Naves de. Análises das propriedades ópticas, morfológicas e estruturais de pontos quânticos de PbS sintetizados a partir de diferentes concentrações de dopantes. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) -Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

PAVANI, Renato. Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e Bi<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> em matrizes vítreas. 2016. 70f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2016.

PAIÃO, JOSÉ ROBERTO BRAZ. Propriedades de termoluminescência, ressonância paramagnética eletrônica e absorção óptica da rodonita natural e sintética. 2005. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, University of São Paulo, São Paulo, 2005.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews*, v. 101, n. 7, p. 1981–2017, 2001.

PETER, Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. 4. ed. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2010.

PRIERO, R. E. MAROTTI. Dinâmica de femtossegundos em pontos quânticos de CdTe. Campinas: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1998.

PINTO, B. PEREIRA. ESTUDO DA DEPOSIÇÃO E MORFOLOGIA DE FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> PARA CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA. Campo Grande: Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2018.

POPOVICI, Nicoleta. Oxide thin films for spintronics application growth and characterization. 2009. Tese (Doutorado em Física), Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Lisboa, 2009.

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

SERQUEIRA OLIVEIRA, E. Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de Nd<sup>3+</sup> no sistema vítreo SNAB (SiO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoestruturado com nanocristais de CdS. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 17 dez. 2010

- SILVA, A. DOS SANTOS. Estudo de Propriedades Físicas de Nanocristais de ZnTe e Zn<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>Te (A = Mn; Co) no Sistema Vítreo. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2015.
- SILVA, R. S. et al. Luminescence in semimagnetic Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se quantum dots grown in a glass host: Radiative and nonradiative emission processes. *Chemical Physics Letters*, v. 567, p. 23–26, 19 abr. 2013.
- SILVA, R.S. *et al.* Magnetic and optical characterization of Mn-doped PbS nanocrystals supported in oxide glass matrix. 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials (ISMANAM-2007), v. 483, n. 1, p. 204–206, 2009.
- SILVA, R. S. et al. Synthesis process controlled of semimagnetic Bi<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>S<sub>3</sub> nanocrystals in a host glass matrix. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 32, p. 18730–18735, 14 ago. 2014.
- SILVA, R. S. et al. Synthesis of diluted magnetic semiconductor Bi<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> nanocrystals in a host glass matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 648, p. 778–782, 20 jul. 2015.
- SILVA, R. S., 2008. Síntese e Estudo das Propriedades Ópticas e Magnéticas de Pontos Quânticos de Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S Crescidos em Matrizes Vítreas, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brasil.
- SMITH F, WILLIAM.; HASHEMI, JAVED. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais . 5. ed. [s.l.] AMGH, 2012.
- SUN, R.; ZHOU, D.; SONG, H. Rare earth doping in perovskite luminescent nanocrystals and photoelectric devices. *Nano Select*, v. 3, n. 3, p. 531–554, 1 mar. 2022.
- SYZGANTSEVA, O. A., SALIBA, M., GRÄTZEL, M. & ROTH LISBERGER, U. Stabilization of the Perovskite Phase of Formamidinium Lead Triiodide by Methylammonium, Cs, and/or Rb Doping. *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 1191–1196 (2017).
- TAN, H. *et al.* Dipolar cations confer defect tolerance in wide-bandgap metal halide perovskites. *Nat. Commun.* 9, 3100 (2018).
- TANIGUCHI, N., “Current Status in, and Future Trends of, Ultraprecision Machining and Ultrafine Materials Processing.” In *CIRP Annals -Manufacturing Technology*, vol. 32, 1983, no2, 573–582 pp.
- TOSADO, G. A., Lin, Y.-Y., Zheng, E. & Yu, Q. IMPACT OF CESIUM ON THE PHASE AND DEVICE STABILITY OF TRIPLE CATION PB–SN DOUBLE HALIDE PEROVSKITE FILMS AND SOLAR CELLS. *J. Mater. Chem. A* 6, 17426–17436 (2018).
- TURYANSKA, L. *et al.* Paramagnetic, Near-Infrared Fluorescent Mn-Doped PbS Colloidal Nanocrystals. *Particle & Particle Systems Characterization*, v. 30, n. 11, p. 945–949, 2013.

Yao, Z. *et al.* Stability of the CsPbI<sub>3</sub> perovskite: from fundamentals to improvements. *Dalt. Trans.* 46, 11124–11144 (2017).

Wagner AM, Knipe JM, Orive G, Peppas NA. Quantum dots in biomedical applications. *Acta Biomater.* 2019 Aug;94:44-63. doi: 10.1016/j.actbio.2019.05.022. Epub 2019 May 11.

WILLIAMS B, DAVID.; CARTER BARRY, C. *Transmission Electron Microscopy*. 2. ed. [s.l.] Springer, 2009.

WISE, F. W. Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement. *Accounts of Chemical Research*, v. 33, n. 11, p. 773–780, 2000.

ZARZYCKI, J. *Glasses And Vitreous State*. 1. ed. [s.l.] Cambridge University Press, 1991.